全天雲画像を用いた太陽光発電の出力変動予測技術の開発

子安拓夫（愛知工業大学工学研究科）

1. 目的

太陽光発電(以下，「PV」という)の急峻な変動に伴う系統電圧の調整や LFC 容量拡大のための発電機の計画的な運用のためには，1～3 時間後の PV 出力の変動を予測することが重要である。しかしながら，電力系統の需給運用において，PV に起因する 20 分程度の短周期の変動を予測する手法や計測技術等は確立されていない。

本稿では PV 発電サイトで瞬時に，かつ容易にデータ収集可能な予測法として天空画像を用いる太陽光発電出力予測システムを提案し，その可能性について検討した。その結果，画像データから対象となる雲の移動状況の推定を行い，さらに，明度値から日射強度を推定することにより，数分先の出力変動予測の可能性を確認したので報告する。

2. 雲の移動状況推定及び日射強度予測手法

2.1 雲の移動状況推定

日射強度の変動要因となる雲の状況を把握するため，雲画像の色彩変化に注目した。具体的には，太陽を基点として雲移動方向 θ(探査方向)の色彩変化 $Col(x)$を求める。雲が太陽に近づく方向はおおよそ把握できている。本検討では定量的推定を目的に，探査方向 θ に対して彩度及び明度解析を行うことで，雲の移動方向を明確にした。方位角 90°～180°における解析範囲の例を図 1 の黄色の扇形域にて示す。

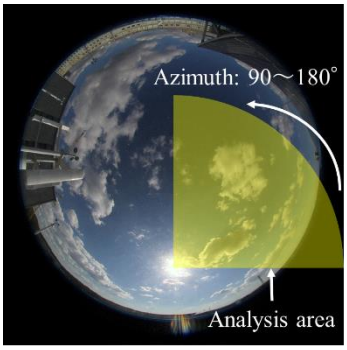


図 1　3D マッピングの解析範囲

2.2 日射強度予測手法

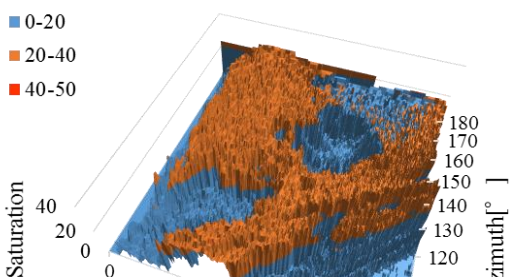
全天雲画像の解析から算出した明度と実測日射強度との関係について調べた結果，相関係数 0.90 で，強い相関性を示すことを確認した。これより，明度と日射強度の間の関係式を最小二乗法により導出した。式中の I_b は推定日射強度，Y は明度を示す。

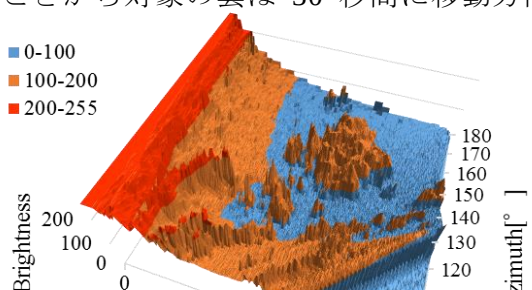
$$I_b = 0.0019 \times Y \qquad (1)$$

上式より日射強度の下限値を推定することができることから[(1)]，雲が到達する数分前より推定日射強度を算出し，実測日射強度の変化量 ΔR と比較，検討した。

3. 解析結果

例として本学 12 号館屋上で撮影された 2014 年 11 月 18 日の雲画像を用いて解析を行った。図 1 の 3D マッピング結果を図 2 に示す。図より，距離 4450m，方位角 140°～160°の間に雲による色彩変化が確認できる。そこで，その範囲において相互相関で比較したところ，155°が最も高い数値を示したことから対象の雲は 30 秒間に移動方向





(a)彩度解析　　(b)明度解析

図 2　色彩処理による 3D マッピング結果

155°から太陽に近づいたと推定することができる。愛知工業大学(AIT) で得られた雲画像を用いて地点 AIT の日射強度を予測した。予測対象期間の日射強度を図 3 に示し，予測結果を表 1(a)に示す。また，本手法の汎用性を確認するため，中部電力技術開発本部(CR)の画像を用いて地点 CR の日射強度を予測した。予測結果を表 1(b)に示す。両地点とも予測誤差は 4%未満となっており，比較的精度よく予測できている[(2)]。

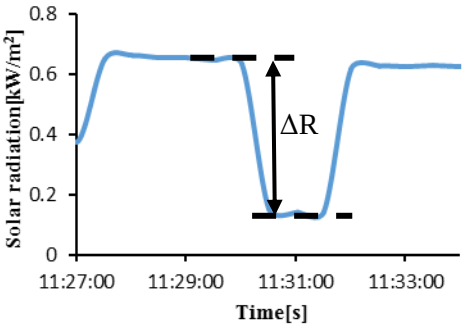


図 3　地点 AIT における実測日射強度
(2014 年 11 月 18 日)

表 1　雲の移動状況推定及び日射強度の変化量予測結果

(a)地点 AIT

Time (sudden chhange at 11:30:30)	X_p [m]	X_c [m]	v [m/s]	⊿R [kW/m²] Observed	⊿R [kW/m²] Estimated	Error [%]
11:27:00	4531	1279	—	0.22	0.21	5.6
11:27:30	4000	1132	17.7	0.50	0.48	3.7
11:28:00	3522	1008	15.9	0.51	0.50	3.1
11:28:30	3013	1083	16.9	0.50	0.49	2.9
11:29:00	2561	1197	15.1	0.50	0.49	2.4
		Average	16.4	0.45	0.43	3.5

※　X_p ……Distance from sun to cloud[m]
　　X_c ……Scale[m]
　　v ……Velocity[m/s]

(b)地点 CR

Time (sudden chhange at 11:52:30)	X_p [m]	X_c [m]	v [m/s]	⊿R [kW/m²] Observed	⊿R [kW/m²] Estimated	Error [%]
11:47:00	3925	1792	—	0.55	0.57	3.1
11:47:30	3476	2571	15.0	0.56	0.58	3.0
11:48:00	2987	3159	16.3	0.56	0.58	3.5
11:48:30	2567	3329	14.0	0.57	0.60	3.7
11:49:00	2284	3341	9.4	0.57	0.59	3.1
11:49:30	2163	3279	4.0	0.58	0.60	3.7
11:50:00	1957	3167	6.9	0.58	0.60	3.1
11:50:30	1683	3459	9.2	0.60	0.62	3.1
11:51:00	1186	3453	16.5	0.58	0.60	3.7
		Average	11.4	0.57	0.59	3.3

4. まとめ

ローカル電圧の調整や需給調整を考慮した時間帯における日射強度変動予測手法の確立のため，全天雲画像データを用いて日射強度の変動量予測手法を提案した。その結果，変動要因である雲の詳細な状況が把握でき，明度値から日射強度を推定することで日射強度予測の有効性が確認できた。

参考文献

[1] T.Koyasu, et. al, ICEE, 15A-385 (2015)
[2] T.Koyasu, et. al, ICRERA, 120 (2016)

直流給電を用いた空調機器の開発

河原大地（愛知工業大学工学研究科）

1. 目的

近年, 温室効果ガスの排出削減を目標としグリーン家電普及促進事業などが実施され, 家電機器における省エネ対策が注目されている。そこで家電製品について注目すると, 液晶テレビ，LED 照明などのデジタル家電が増加し始めている。これらデジタル家電は, 交流系で入力された電力を機器内部にて直流系に変換して利用しているものが多い。このため，機器に入力される電力を直流系に変換することにより，変換機器の台数を削減でき省エネルギー化が図れるものと期待される。一方で，家庭におけるエネルギー消費を大きく占める空調機器においても，機器内部に変換器が用いられているため，直流給電を実施した場合にも同様な効果が期待できる。そこで著者は，これまで家庭用機器において交流給電と直流給電の違いによる消費電力の比較, 回路の損失についての検討を行ってきた[1]･[2]。本論文では，太陽光発電装置と系統連系装置(PCS)が導入されたシステムにおける直流給電を用いた空調機について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

図 1 に本論文で検討した試験回路図を示す。このシステムは太陽光発電装置(PV), 太陽光発電装置からの出力を昇圧する接続ユニット(Connection unit)，単相出力の系統連系装置(PCS)，空調機(Air conditioner)で構成されている。空調機には交流電源 100[V]を供給しており、PCS の出力側は単相交流 200[V]の系統に接続している。また、PCS と接続ユニットには最大電力点追従機能が備わっており, PV からの電力を最大に出力することができる。空調機は，圧縮機と熱交換器，変換器の 3 つで構成されているものを使用し，この変換器には家庭用コンセントから交流電力、PV から直流電力の二種類の電力が入力できるものとしている。これらの構成要素を用いて，直流給電方式を考慮したシステムを構築し，試験を行った。本システムは，(1)電力系統と連携しつつ PV から空調機のみに電力を供給する運用, (2)PV において余剰電力が発生した場合, 空調機へ電力を供給しつつ, 余剰分を PCS によって電力系統へ逆潮流する運用，(3)空調機が動作していない場合, PV において発電された電力を PCS によって電力系統に逆潮流する運用，以上 3 種類の動作を行う。

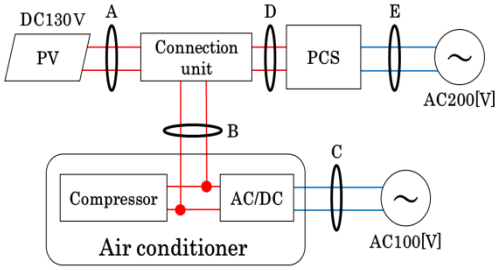


図 1.　試験回路図.

本論文における試験での計測点を図 1 に示す。同図に示すように、PV によって発電される電力量を計測する点を A，空調機に供給される直流電力量を計測する点を B、空調機が消費する交流電力量を計測する点を C，PCS への入力電力量を計測する点を D、

PCS が系統連系している箇所の電力量を計測している点を E とする。このシステムを用いて、先述した各 3 種類のシステム状態における特性について検討を行った。

3. 実験結果

3.1 システム動作(1)の結果

システム動作(1)の結果を図 2 に示す。同図より，直流電力が供給されていない時間を見ると，空調機の消費電力が約 600[W]だということが確認できる。さらに空調機に直流電力が供給しているとき、交流電力が減少している。このことから、空調機に PV からの直流電力が供給される際，不足分を電力系統からの交流電力でまかなっていることがわかる。

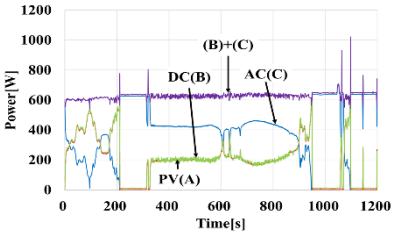


図 2.　システム動作(1)における電力特性

3.2 システム動作(2)の結果

システム動作(2)の結果を図 3 に示す。同図より，直流電力が供給されていない時間を見ると，空調機の消費電力が約 350[W]であることが確認できる。また動作(1)同様，空調機に PV からの直流電力が供給される際，交流電力がその分減少しており，空調機に PV からの直流電力が供給された際，不足分を電力系統からの交流電力でまかなっていることがわかる。また，PV による発電電力は約 200[W]であり，100[s]前後で PCS から約 150[W]ほど系統へ出力していることが確認できる。このことから，PV によって発電された電力の一部を系統に逆潮流していることが分かる。

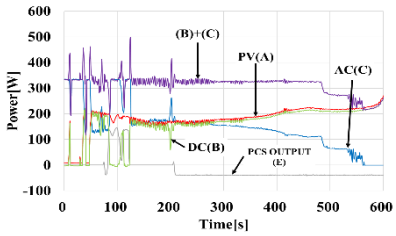


図 3.　システム動作(2)における電力特性

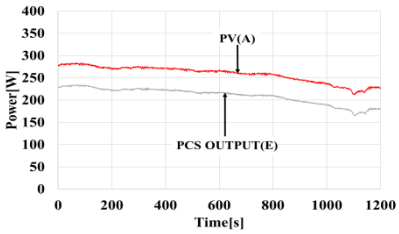


図 4.　システム動作(3)における電力特性

3.3 システム動作(3)の結果

システム動作(3)の結果を図 4 に示す。同図より，PV からの直流電力が，PCS によって連系している電力系統へ出力されていることが確認できる。この電力量において約 50[W]ほどの差が出ているが，これは PCS が PV からの直流電力を内部で消費しているからだと考えられる。

4. まとめ

本論文では，太陽光発電装置(PV)と系統連系装置(PCS)が導入された直流給電システムにおける空調機について検討を行った。その結果，直流給電システムにおける空調機は省エネ化が期待できるものとなった。

参考文献

[1] 酒井智康・雪田和人　他：「需要家における AC 給電と DC 給電に関する一検討(第 2 報)」，平成 26 年度電気設備全国大会（2013）

[2] 河原大地・雪田和人　他：「空調機における給電方式の検討」，平成 28 年度　電気

平成 28 年度　新エネルギー技術開拓拠点（グリーンエネルギーのための複合電力技術の開拓）
若手シンポジウム

学会 B 部門大会(2016)

太陽光発電の出力変動抑制システムのための DC-DC コンバータ

○仙田　智章
（愛知工業大学大学院工学研究科電気電子工学専攻）

1. 目的

太陽光発電システムを系統に導入したことによる，既存設備への影響が懸念されている。対策として，蓄電装置を利用し，出力変動を打ち消すように制御する出力変動抑制システムが研究されている[1]。我々は，蓄電装置にリチウムイオンキャパシタ(LIC)を利用し，PCS 内の DC リンクに接続する変動抑制システムを想定し，それに用いる双方向コンバータを検討してきた。本稿では，双方向コンバータの動作について，LIC を充電する方向と放電する方向で，それぞれシミュレーションを行ったため報告する。

2. シミュレーションの方法

2-1 放電方向

図 1 に放電方向への電力変換のシミュレーション回路を示す。DC リンク側は負荷抵抗 R_L と C_o の並列で，LIC は V_i で代用した。用いた回路定数を表 1 に示す。INV はフルブリッジインバータ，DB はダイオードブリッジを表している。LIC 側の INV は位相シフト PWM 方式で動かし，DC リンク側の電圧が 40V になるようにフィードバック制御している。R_L は I_p が $20A_{rms}$ になるように設定した。INV を駆動する位相シフト PWM 信号発生器の変調度 D とトランス一次側電流のピーク値 $I_{p_(peak)}$を，L_{ac} と L_{dc} を変化させてシミュレーションした。

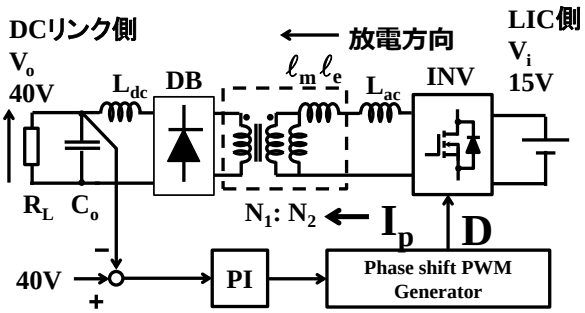


図 1 放電方向のシミュレーション回路

表 1 図 1 の回路定数

V_i [V]	15
V_o [V]	40
ℓ_e [μH]	0.48
ℓ_m [μH]	162
C_o [mF]	4000
f_{sw} [kHz]	5
T_d [μs]	1
N_1:N_2	15:50

2-2 充電方向

図 2 に放電方向のシミュレーション回路を示す。図 2 では LIC を静電容量 C_o，負荷抵抗 R_L の並列で，DC リンクは Vi で代用している。PWM 信号発生器を通してフルブリッジインバータ（INV）を制御する。PWM 発生器は図 3 で示す図をそれぞれ用いた。トランスの二次側のコンデンサ C_o を 10mF,負荷抵抗 R_L を 0.45Ω とした。R_L の値は，R_L に流れる電流が LIC の定格電流となるようにした。図 2 の INV を図 3 (a) の方式で駆動した場合と図 3 (b) の方式で駆動した場合とで，Q_4 にかかる電圧をシミュレーションにより比較する。また，図 3 (a) の方式はデッドタイムを 1μs とした。

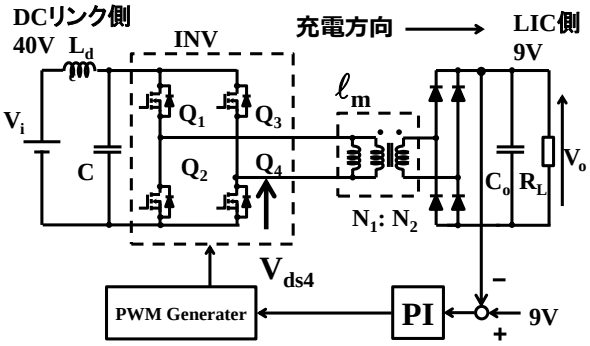
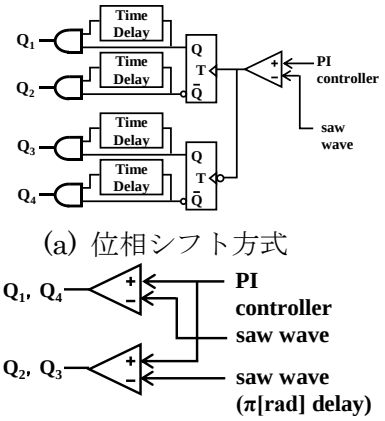


図 2 放電方向のシミュレーション回路

3. 結果と検討

3-1.放電方向

図 4 に放電方向のシミュレーション結果を示す。D が 99%を超えてしまっているため，L_{ac} が 5μH かつ L_{dc} が 18μH よりも大きいときはシミュレーションしていない。図 4(a)から，L_{dc}，L_{ac} が上昇すると，$I_{p_(peak)}$が低下することがわかる。図 4(b)から，L_{dc}，L_{ac} が上昇すると，D が上昇することがわかる。電圧降下を補償する際に D が上昇することを考慮して，上限を設ける必要がある。



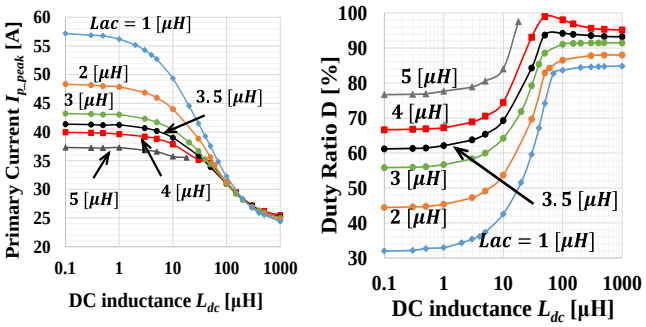
(a) 位相シフト方式

(b)ハイまたはローサイドが同時オフしない方式

図 3 PWM 信号発生器

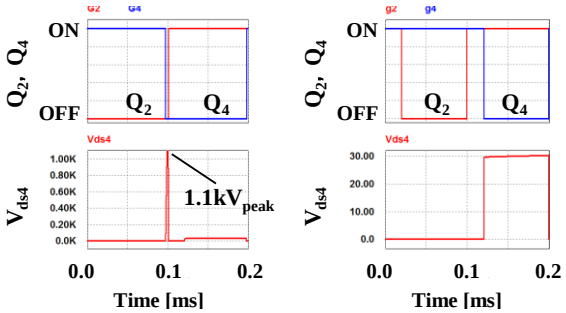
3-2.充電方向

図 3(a) を用いた場合を図 5 (a) に，図 3(b) を用いた場合を図 5(b) にそれぞれ示す。図 5(a) より，V_{ds4} の最大値が 1.1kV になっていることがわかる。この時は，Q_2 と Q_4 のローサイドの素子がオフになっている期間であり，L_{dc} に流れていた電流で C が充電されるために電圧が上昇する。図 5(b)では，常に Q_2 と Q_4 のどちらかがオンになっているためサージ状の電圧は見られない。シミュレーションにより，位相シフト PWM 方式ではサージ状の電圧が見られることと，提案方式ではサージ状の電圧が見られないことが明らかになった。



(a) $I_{p_(peak)}$　　(b) D

図 4 放電方向のシミュレーション結果



(a) 図 3(a)を用いた場合　　(b) 図 3(b)を用いた場合

図 5 V_{ds4} のシミュレーション結果

4. まとめ

本稿では，双方向コンバータの動作について，LIC を充電する方向と放電する方向で，それぞれシミュレーションを行った。放電方向では，D とトランス一次側電流のピーク値 $I_{p_(peak)}$を，L_{ac} と L_{dc} を変化させてシミュレーションした。その結果，L_{dc} が 100μH 以上では，L_{ac} の増加による $I_{P_(peak)}$の低下の効果が低いこと，L_{dc}，L_{ac} の上昇により，変調率 D が上昇することが明らかとなった。放電方向では，INV に位相シフト方式を用いた場合と，ハイサイド同士またはローサイド同士が同時にオフにならない方式について，Q_4 の V_{ds} をシミュレーションして比較・検討した。位相シフト方式では，スイッチング素子の両端電圧にサージ状の電圧が見られた。これは，位相シフト方式ではデッドタイムの期間に，リアクトル電流が C のみに流れる経路が形成されて，C の電圧が上昇するためである。一方，ハイサイド同士またはローサイド同士が同時にオフにならない方式では，スイッチング素子の両端電圧にサージ状の電圧が見られなかった。

References

[1] 奥田，木村
「太陽光発電システムの出力変動抑制技術」，東芝レビュー，vol.65，No.9，p10-14，2010

磁界共振結合型ワイヤレス給電における海水の影響と評価

佐光祐哉（愛知工業大学大学院工学研究科）

1. 目的

日本近海の海底には，次世代のエネルギー資源であるメタンハイドレートや，レアアースを多く含んでいる金属鉱床・マンガン団塊などが多く存在している。これらの海底資源の早期開発には，時間を浪費することの無い探査システムが必要である。現状では海底探査機への電力は，バッテリもしくはケーブルにより供給している。バッテリでは稼働時間に限りがあり，ケーブルでは行動の自由度が限られてしまい比較的狭い範囲でしか行動できない。そのため，深海探査において電力供給の技術改革が求められている。そこで，ワイヤレス給電を用いることで長時間の稼働することができ，かつ広い範囲で行動が可能になると考えられる。

ワイヤレス給電における水・海水の影響に関する検討は幾つか報告されている[1]-[3]。しかし，そのほとんどは空気中の伝送路上に水・海水が存在する場合での検討であり，磁束の回り込みの影響を考慮していない。そこで，本研究では磁束の回り込みによる影響を考慮して,給受電コイルを海中に沈めた状態で伝送特性を評価する。

2. 実験構成

実験に用いる共振器を図 1 に示す。共振器にはヘリカルコイルと可変コンデンサを直列に接続したものを用いる。コイルの直径は 160mm であり，線種: PEW(Polyester copper wire)，線形: φ0.8mm で作製する。可変コンデンサは静電容量:15～260pF を使用する。コイルは水に濡れると伝送効率が大きく低下するため，旭化成製ジップロックにより防水対策を施す。海水を想定し塩分濃度を 3.5%に調節し，水槽を満たす。

図 1　共振器

3. 伝送特性と海水の影響

3.1 共振周波数による影響

共振周波数は空気中にて可変コンデンサにより 3.39, 1.70, 0.85MHz に調節する。コイルの巻数はそれぞれ 7, 15, 30 巻とする。図 2 の様にベクトルネットワークアナライザ（Hewlett-Packard 社製 8753E）に共振器を接続し，コイルを海中に沈め, S パラメータを取得する。測定は給電側と受電側のコイルの距離が 20～400mm まで 20mm 間隔で行う。伝送効率は取得した S_{21} を式(1)に代入することで求められる。共振周波数は取得した S_{11} から求められる。S_{21} とは Port 1 に波を入力したときに Port 2 に伝達される割合のことである。

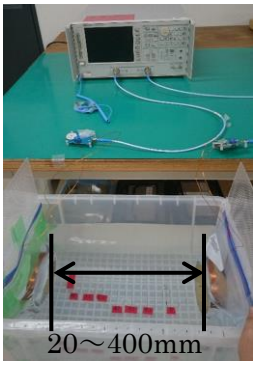


図 2　実験風景

$$\eta = |S_{21}|^2 \times 100\ [\%] \cdots (1)$$

図 3 に伝送効率を示す。いずれの周波数においてもコイル間の距離が 80～100mm で伝送効率が最大となった。共振周波数が 0.85, 1.70MHz では コイル間の距離が広くなると伝送効率は急激に低下したが，3.39MHz では緩やかに低下し伝送距離が伝びても 20%程度の効率を保っていた。

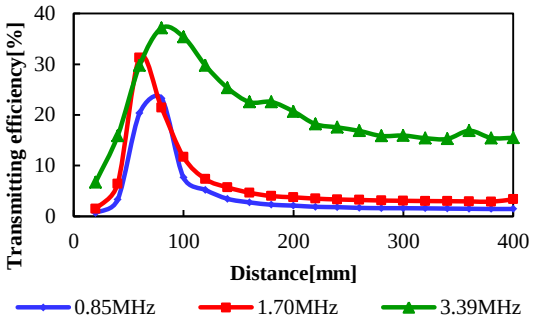


図 3 共振周波数を変えた時の伝送特性

3.2 空気層の厚みによる影響

図 4 の様にスペーサを用いて 0～50mm まで 10mm 間隔で空気層の厚みを調節し，伝送特性の優れた厚みを見つける。共振周波数は 3.39MHz に調節し，コイル間の距離を 0～400mm まで 20mm 間隔で測定する。3.1 項と同様に伝送効率を求める。

コイルと防水ケースとの間に空気層を設けることで伝送効率を改善することができ，適切な空気層を設けることが有効であると述べられている [1]。

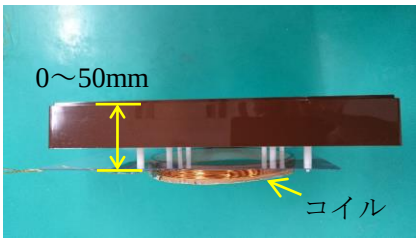


図 4　空気層の厚み

図 5 に一部抜粋した伝送効率のデータを示す。コイル間の距離が 300mm 以降の結果を見ると，空気層の厚みが 10, 20mm の時は空気層の厚みが無いときと同等の伝送効率であった。空気層の厚みが 30mm で伝送効率が最も高くなり，その後，空気層をさらに厚くすると徐々に伝送効率が低下する結果になった。この結果からコイルと防水ケース間の空気層の厚みを 30mm 程度設けることが有効である。

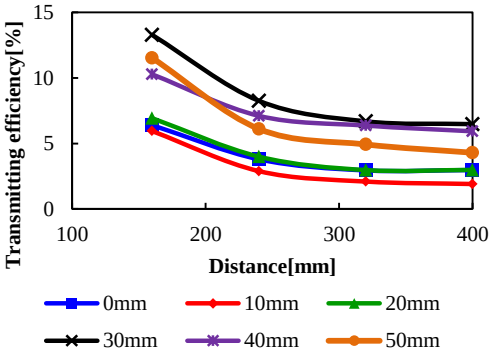


図 5 空気層を変えた時の伝送効率

4. まとめ

磁束の回り込みによる影響を抑えるため海中で磁界共振結合型ワイヤレス給電を行い，伝送特性から海水による影響の評価をした。共振周波数は 3.39MHz を用いることでコイル間の距離が伸びても約 20%の効率を得られた。また，コイルと防水ケース間の空気層の厚みは 30mm 設けることが有効であると言える。

References

[1] 堀田昌志，延 彰憲，春山隆行，結城 享，羽野光夫：「共鳴型無線給電システムへの水や誘電体の影響」，産業応用工学論文誌, Vol.2, No.2, pp.23-31 (2014)

[2] 粟井郁雄，澤原裕一，山口和也，堀田昌志，石崎俊雄：「水中のワイヤレス給電に関わる幾つかの新しい現象」信学論 B, Vol. J96-B, No. 11, pp. 1284-1293, (2013)

[3] 篠原俊也，村上龍之介，稲森真美子，森本雅之：「海水中でのワイヤレス電力伝送」，電気学会産業応用部門大会, Y-111(2016)

化学気相蒸着法を用いたリチウムイオン二次電池用負極材料 SiO-アセチレンブラック複合材料へのパイロカーボンコーティングと電気化学特性評価

（愛知工業大学　工学研究科）●藤原大輔、糸井弘行、大澤善美

1. 目的

現在リチウムイオン二次電池の負極活物質に使用されている天然黒鉛(理論容量: 372 mAh/g)などの黒鉛系材料は、取り出せる容量の限界まで取り出しているため、これ以上の高容量化を期待することができない。そこで注目したのが、SiO(理論容量: 約 2600 mAh/g)である。しかし、充放電を繰り返すと、SiO は著しい体積変化を起こし電極から剥離してしまうためサイクル特性が悪い。また、導電性が乏しく、コンバージョン反応が起こるため初期クーロン効率が低いなどの問題点があげられる。これまでの検討結果で、流通式 CVD 法を用いて熱分解炭素を少量 SiO の表面に蒸着させることで初期容量・初期クーロン効率が改善することが分かった(Fig.1)。しかし、容量の劣化は激しくサイクル特性の改善には至ってない。そこで本研究では、CVD SiO に対しアセチレンブラックを重量比 9:1 で混合し導電性の改善を行った。また、化学気相蒸着法を用いて試料表面に対してパイロカーボンをコーティングすることで体積変化を抑制しサイクル特性の改善を目的とし、構造評価と電気化学的特性評価を行い、負極特性を比較・検討を行った。

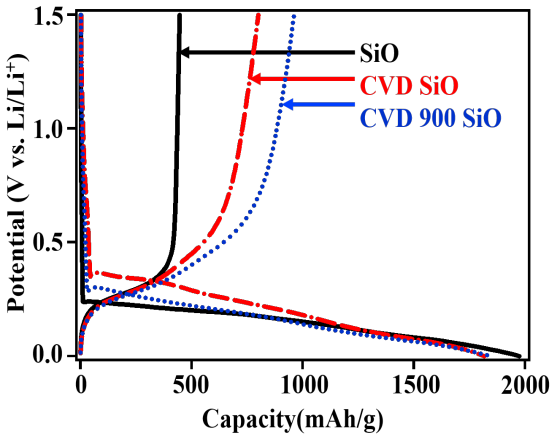


Fig.1 First charge/discharge curves of each sample.

2. 実験の方法

SiO(大阪チタニウムテクノロジーズ、平均粒径 5 μm)に、CVD 法を用いて原料ガス C_3H_8(30 %)-N_2 にて熱分解炭素を約 5 mass%蒸着させた。濾紙容器を作成し、CVD 処理した SiO(CVD SiO)とアセチレンブラック(AB)と重量比 9:1 で混合した試料(9CVD SiO+1AB)を作製し封入したのちに、Ar 雰囲気中にて 900 °C で 4 時間炭素化を行った。パルス CVI 法にて、反応温度 900 °C 原料ガスとして C_3H_8(30 %)-N_2 を用いて熱分解炭素を蒸着させ、構造評価と電気化学的特性評価を行った。電気化学的特性評価としては、電解液には 1M $LiPF_6$(EC:DMC=1:1 v/v%) を使用し、典型的な三極式セルを用いた。

3. 結果と検討

Fig.2 の XRD 測定より、9CVD SiO+1AB は C(002)Si(111)面を観察することができず

n.d.と表記した。この理由としてC(002)面は、試料中に含まれる炭素の割合が少量だったため又、Si(111)面は熱を与えた時間が短かったので不均化反応が十分に進行しなかったためと考えられる。パルスCVI処理を行うと、黒鉛層間に由来するC(002)ピークとシリコンのSi(111)ピークが観測できる。これは、パルスCVI法により蒸着した炭素量が多くなったためである。Si(111)ピークが観察されたことより、熱を与える時間が長くなり不均化反応が進行したことが示唆される。

次に電気化学特性評価の結果として、Fig.3に初期充放電曲線を示し、Fig.4に1サイクル目を100%の容量とした際の10サイクルまでの容量維持率を示した。

Fig.3より天然黒鉛の理論容量である372 mAh/gよりも大きな約1100 mAh/gの容量が得られたことが分かる。これは、導電助剤であるABがCVD SiOとの良好な導電パスを形成したためだと考えられる。炭素を蒸着させていくと初期容量が減少したが、これは、炭素の割合が多くなりSiOの割合が少なくなったためである。

Fig.4より10サイクル後の容量維持率を最大で25 %改善することができた。これは、パルスCVI処理で蒸着した熱分解炭素の膜がSiOの体積変化による、SiO粒子あるいは、SiOとAB間の剥離を抑制したためとと推定している。

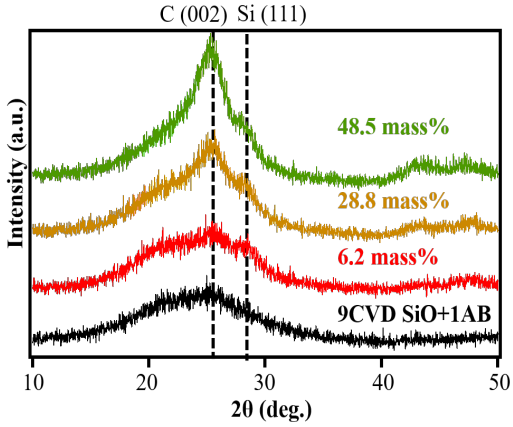


Fig.2 XRD patterns of each number of pulses.

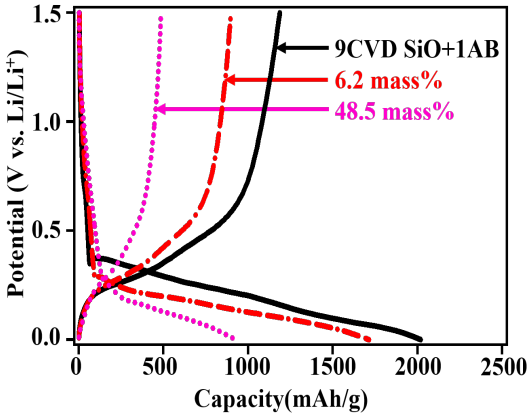


Fig.3 First charge/discharge curves of each sample.

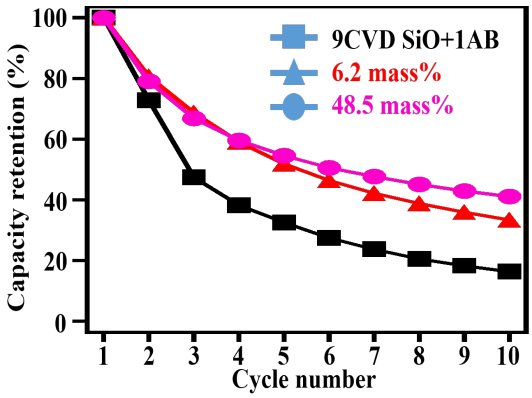


Fig.4 Capacity retention of each sample.

4. まとめ

導電助剤であるABをCVD SiOに混合することで1186 nAh/gと高い容量を取り出すことができた。更に、パルスCVI法を用いてパイロカーボンを混合粉体の表面にコーティングすることでサイクル特性を改善することができた。

化学蒸着法によるリチウムイオン電池用負極炭素材料へのシリコンコーティングと構造評価および電気化学特性評価

（愛工大院）　○恩徳拓哉　糸井弘行　大澤善美

1. 緒言

リチウムイオン二次電池の負極材料に対して、さらなる高容量化が要望されており、本研究では大幅な容量増加が期待できる Si に着目した。しかし、Si は充放電時における著しい体積変化に伴い微粉化し、電極から剥離してしまうことからサイクル特性が悪いという問題点を有する。炭素をコア材料としてシリコンを薄膜状にコーティングすることで負極全体での体積変化による影響が小さくできるのではないかと期待される。ここでは、ろ紙炭素化物/シリコン複合体について検討した結果を報告する。

2. 実験

基質には、ろ紙(東洋濾紙株式会社製)を 900 °C で炭素化させたものを用いた。シリコンコーティングの CVD 条件は温度を 800 °C とし、原料ガスにはテトラクロロシラン($SiCl_4$):水素(H_2)(6:94 vol.%)として総流量 5 cc/sec で行った。また、カーボンコーティングの CVD 条件は温度を 900 °C とし、原料ガスにはプロパン(C_3H_8):窒素(N_2)(30:70 vol.%)として総流量 5 cc/sec で行った。電気化学特性評価として三極式セルにて電解液に 1 mol/L $LiPF_6$ EC:DMC(1:1 vol.%)、対極および参照極には金属リチウム、作用極に試料を用いて定電流定電圧法により充放電測定を行った。測定条件としては電流密度 60 mA/g、電位範囲 3 mV-3 V (vs. Li/Li^+)、保持時間を 24 h として、10 サイクルで行なった。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Si をコーティングした試料の XRD パターンを示す。Fig. 1 より 28 º 付近に Si(111)面に由来するピークが観察された。この結果からコーティングによって結晶性の高い Si が蒸着していると考えられる。また、SiC 等の析出は見られなかった。Fig. 2 に Si をコーティングした試料のラマンスペ

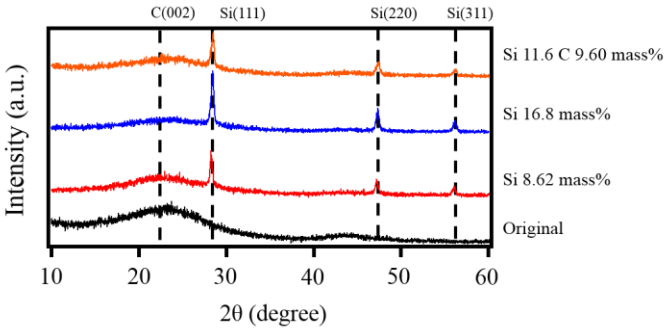


Fig. 1 XRD patterns of original carbon and samples coated with silicon and/or pyrocarbon.

クトルを示す。Fig. 2 からも、結晶性 Si の析出が確認された。

Fig. 3 にコーティングを行った試料の充放電曲線を示す。Si をコーティングさせた試料では初期充電容量が 616 mAh/g(Si 8.62 mass%), 859 mAh/g(Si 16.8 mass%) となり、天然黒鉛よりも高い容量を示した。Si をコーティングした試料の充電カーブには 0.4 V 付近に Si 特有のプラトーが観察された。また、Si とカーボンをコーティングした試料は初期クーロン効率 80 %を示し、Si のみをコーティングした試料の約 65 %より改善された。これは Si 表面に蒸着したカーボンが SEI の生成を抑制したためだと考えられる。

Fig. 4 に Si のみをコーティングした試料の充放電前後のラマンスペクトル、Fig. 5 に Si およびカーボンをコーティングした試料の充放電前後のラマンスペクトルをそれぞれ示す。充放電後の試料では Si 由来のラマンスペクトルが低波数側にシフトしており、Si のアモルファス化が示唆された。

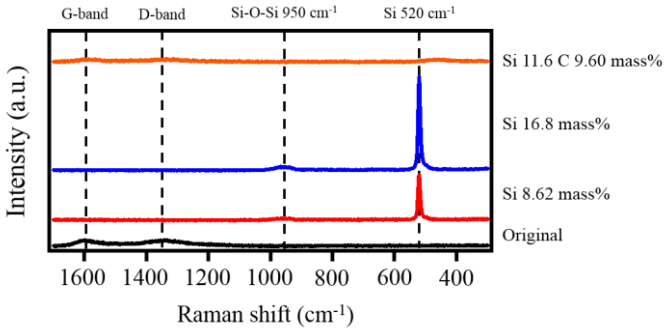


Fig. 2 Raman spectra of original carbon and samples coated with silicon and/or pyrocarbon.

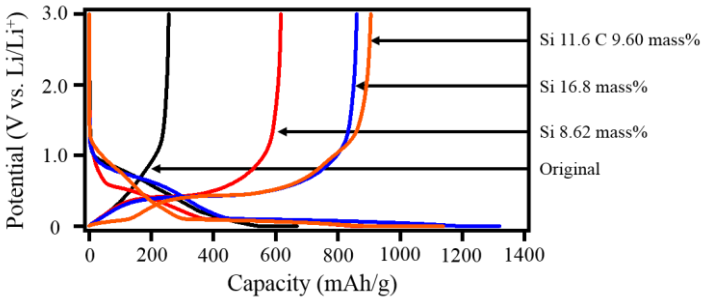


Fig. 3 First charge/discharge curves of original carbon and samples coated with silicon and/or pyrocarbon.

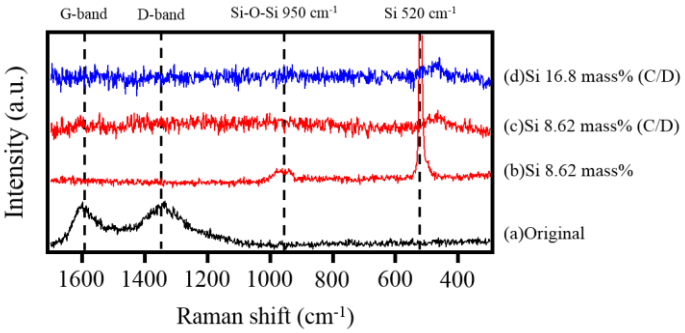


Fig. 4 Raman spectra of original carbon and silicon coated samples (c) and (d) were measured after 10 th charge/discharge cycles.

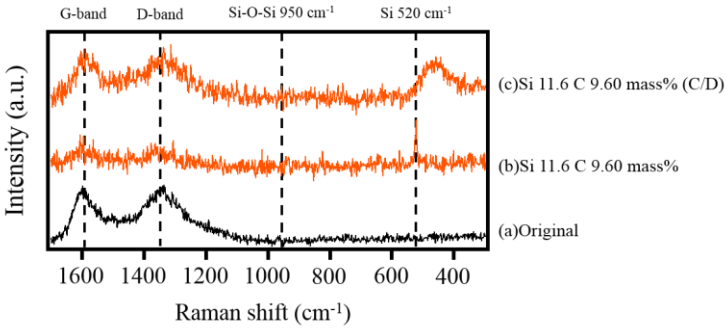


Fig. 5 Raman spectra of original carbon and samples coated with silicon and pyrocarbon, (c) was measured after 10 th charge/discharge cycles.

活性炭のミクロ細孔内で形成した導電性高分子の酸化還元反応を利用した電気化学キャパシタ電極の高性能化

（愛工大・院工）・林　真也、糸井　弘行、大澤　善美

1.　緒言

活性炭をはじめとする多孔質炭素材料を電極材料とした電気二重層キャパシタは、急速充放電と寿命特性に優れた電気エネルギー貯蔵デバイスである。しかしながら、リチウムイオン電池などの二次電池と比較すると、電気二重層キャパシタのエネルギー密度は 10 分の 1 以下程度である。そこでキャパシタのエネルギー密度を増加させる方法の一つとして、これまでにエネルギー密度の高い導電性ポリマーと様々な炭素材料との複合化が検討されてきた。しかし導電性ポリマーはエネルギー密度を増加させるものの、導電性が低いために出力特性に乏しく、さらに寿命特性も低いことが課題となっている。そこでこれらの問題を解決するため、導電性ポリマーと炭素材料との最適な複合化が必要とされている。

本研究では、導電性の低いポリアニリン（PANI）を導電性の高い活性炭の 2 ナノメートル以下の細孔であるミクロ孔内部で生成させることで、極めて高い接触面積による出力特性の向上を検討した。この手法では生成する PANI がミクロ孔壁に保護されるため、充電過程の PANI の膨張を緩和し、優れた寿命特性が同時に期待できる。

2. 実験手順

本研究では活性炭（AC）として KOH 賦活炭（MSP20N、表面積：2070 m^2/g）を用いた。試料の調製は、AC を 150 ℃、6 h の条件で真空加熱乾燥して吸着水を取り除き、乾燥後の AC の重量を測定した。次に、吸着後の試料におけるアニリン（ANI）が 5、10、20、30、40wt%になるように正確に量り取り、AC と共に密閉して ANI を吸着させた（24 h, 25 ℃）。試料は AC/ANI (*X* %)（*X* は試料中の ANI の重量パーセント）と表記する。ANI の重合と電気化学測定は 3 極式セルを使用し、電解液に 1 M H_2SO_4 を用いた。作用極は試料中の AC と導電補助材であるアセチレンブラック（デンカブラック、デンカ(株)）、バインダーであるポリテトラフルオロエチレン（デュポン(株)）の重量比が 18：1：1 となるように混合してシート状に成形し、SUS メッシュに圧着して作製した。対極は AC を用いて作用極と同様の操作で作製し、参照電極には銀-塩化銀電極（飽和 KCl）を用いた。AC に吸着させた ANI の電解重合は、10 mV/s の掃引速度で–0.1～1.0 V の電位範囲における 15 サイクルのサイクリックボルタンメトリー（CV）により行った。電気化学特性評価は電解重合後のセルをそのまま用い、1 mV/s の掃引速度で–0.1～0.8 V の電位範囲で CV 測定を行った。

3. 結果

Fig. 1 に CV による AC/ANI (20%)の電解重合の結果を示す。最初の 1 サイクル目の 0.7～1.0 V（vs. Ag/AgCl）付近に ANI の重合に起因する大きな酸化電流が確認され、サイクル数の増加と共にこの電流値は減少することが分かる。一方で生成した PANI の酸化還元反応に起因するピークが 0.5～0.8 V と 0.2～0.5 V 付近にそれぞれ確認でき、サイクル数の増加と共にピーク電流値が増加した。ANI の吸着量に関らず、全ての試料において約 15 サイクルで PANI の酸化還元反応によるピーク強度が最大値に達するため、約 15 サイクルで ANI の重合が完結することが分かる。

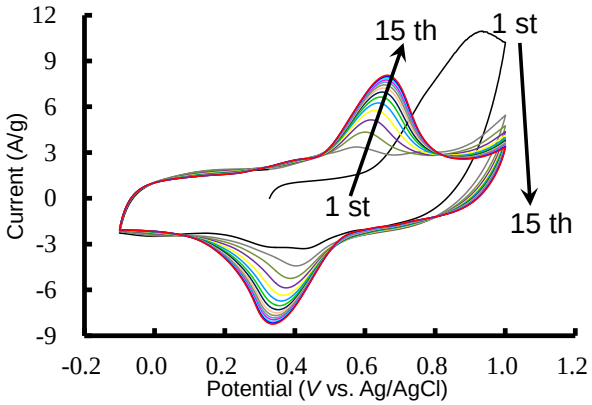


Fig. 1 Cyclic voltammograms of AC/ANI (20%) measured in 1 M H_2SO_4 at a scan rate of 10 mV/s (25 ˚C).

本発表では、これらの電極材料の出力特性及びサイクル特性の結果をはじめ、AC/ANI の電気化学特性評価について詳細に報告する。