

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175173 A1

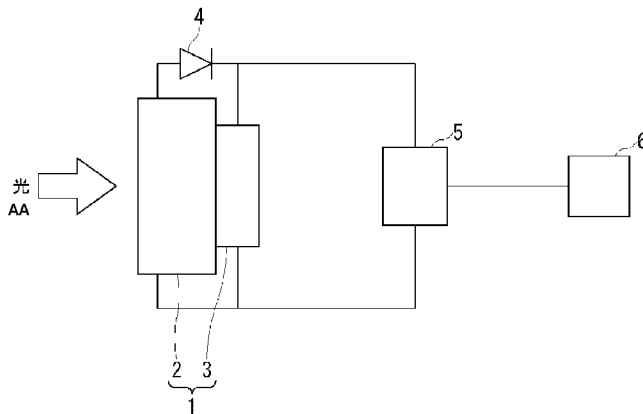
- (51) 国際特許分類:
H02J 7/35 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H02S 40/38* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061013
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 18 日(18.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-093381 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社 (TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2358522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 大図 秀行(OOZU, Hideyuki). 中村 美保 (NAKAMURA, Miho). 佐々木 亮人 (SASAKI, Akito).
- (74) 代理人: 特許業務法人 東京国際特許事務所 (TOKYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 1 7 番 1 6 号 宮田ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NATURAL ENERGY POWER GENERATION SYSTEM

(54) 発明の名称: 自然エネルギー発電システム



AA Light

(57) Abstract: A natural energy power generation system having an electricity storage function comprises: a power generation module having at least one power generation unit for converting natural energy to electricity; and an electricity storage module having at least one electricity storage device for storing part of the electricity converted by the power generation unit. In the natural energy power generation system, the power generation module and the electricity storage module are connected in parallel with each other, and the output power from the electricity storage module is added to the output power from the power generation module, thereby making it possible to stabilize the output power as the natural energy power generation system. The above configuration makes it possible to provide a natural energy power generation system, such as a photovoltaic power generation system, capable of stabilizing the output of a power generation module harnessing natural energy.

(57) 要約: 自然エネルギーを電力に変換する発電部を少なくとも1つ有する発電モジュールと、前記発電部により変換された電力の一部を蓄電する蓄電装置を少なくとも1つ有する蓄電モジュールと、を備えた蓄電機能を有する自然エネルギー発電システムにおいて、前記発電モジュールと前記蓄電モジュールと

は並列に接続され、前記発電モジュールからの出力電力に蓄電モジュールからの出力電力を加えることにより、自然エネルギー発電システムとしての出力電力の安定化が可能であることを特徴とする。上記構成によれば、自然エネルギーを利用した発電モジュールの出力を安定化させることができる自然エネルギー光発電システムを提供できる。

WO 2014/175173 A1

明 細 書

発明の名称：自然エネルギー発電システム

技術分野

[0001] 後述する実施形態は、概ね、自然エネルギー発電システムに関する。

背景技術

[0002] 風車を有する風力発電システムや太陽電池などの発電モジュールを有する光発電システムは、クリーンなエネルギーシステムとして注目を集めている。従来からの光発電システムとしては、シリコン系太陽電池（単結晶シリコン、多結晶シリコン）、化合物系太陽電池、シリサイド系太陽電池、色素増感太陽電池、など様々なものが実用化されている。これら太陽電池は、太陽光などの光を受光して発電するものである。

[0003] 太陽電池の出力電圧は、時間の経過とともに大きく変動する。これは日照量の変動に起因するものである。日照量の変動は、天気がわずかに曇るだけでも大きな変動を生じるものである。この出力変動を防止するためには、例えば特開2012-253848号公報（特許文献1）に示されるように、パワーコンディショナーを使用して出力電圧の変動を抑制していた。パワーコンディショナーを使用することにより、出力電圧の安定化は図れる。しかしながら、この方式では常にパワーコンディショナーが稼働せねばならず、パワーコンディショナーの負荷が大きい難点があり、特に出力電圧が大きくなるに従って負荷が大きくなる問題点があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-253848号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、発電モジュールでの出力電圧を安定化させることが可能な自然エネルギー発電システムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 実施形態に係る自然エネルギー発電システムは、自然エネルギーを電力に変換する発電部を少なくとも1つ有する発電モジュールと、前記発電部により変換された電力の一部を蓄電する蓄電装置を少なくとも1つ有する蓄電モジュールと、を備えた蓄電機能を有する自然エネルギー発電システムにおいて、前記発電モジュールと前記蓄電モジュールとは並列に接続され、前記発電モジュールからの出力電力に蓄電モジュールからの出力電力を加えることにより、自然エネルギー発電システムとしての出力電力の安定化が可能であることを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施形態に係る自然エネルギー発電システムの構成を例示するための模式図である。

[図2]実施形態の蓄電モジュールの構成を例示するための模式図である。

[図3]比較例1に係る発電システムの出力電圧を示す図である。

[図4]実施例4に係る発電システムの出力電圧を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について例示をする。なお、各図面中、同様の構成要素には同一の符号を付して詳細な説明は適宜省略する。

[0009] 図1は、本実施の形態に係る光発電システムの構成を例示するための模式図である。図1中、符号1は自然エネルギー発電システム（光発電システム）であり、2は発電モジュール、3は蓄電モジュール、4はダイオード、5はパワーコンディショナー、6は負荷、である。

[0010] まず、実施形態に係る光発電システムは、発電モジュール2と蓄電モジュール3とを備えた蓄電機能を有する光発電システムである。

[0011] 発電モジュール2は、自然エネルギーを電力に変換する発電部を少なくとも1つ有したものである。自然エネルギーとしては、太陽光または風力が挙げられる。つまり、発電部は、光起電力効果または風力起電力効果を利用し

て、自然エネルギーを電力に変換するものである。太陽光は日照量の変化、風力は風量の変化が起き易い。

[0012] 発電部としては、例えば、太陽電池（光電池などとも称される）などで構成することができる。発電部を太陽電池とする場合には、太陽電池の種類に特に限定はない。なお、発電部を太陽電池とする場合は、一枚の透明基板（ガラス板など）上に形成された太陽電池パネルを一つの発電部とカウントするものとする。例えば、発電部は、シリコン系の太陽電池、化合物系の太陽電池、有機系の太陽電池などで構成することができる。

[0013] シリコン系の太陽電池としては、例えば、結晶シリコンやアモルファスシリコンを用いたものを例示することができる。

[0014] 結晶シリコンを用いたものとしては、単結晶シリコンを用いたもの（単結晶シリコン型）、多結晶シリコンを用いたもの（多結晶シリコン型）、微細な結晶のシリコンを用いたもの（微結晶シリコン型）などを例示することができる。

[0015] また、結晶シリコンとアモルファスシリコンとを積層したもの（ハイブリッド型）としたり、吸収波長域が異なる複数のシリコン層を積層したもの（多接合型）としたり構成することもできる。

[0016] 化合物系の太陽電池としては、例えば、 InGaAs （インジウム・ガリウム・ヒ素）、 GaAs （ガリウム・ヒ素）、カルコパイライト系と呼ばれるI-III-VI族化合物などを用いたものを例示することができる。

[0017] 有機系の太陽電池としては、例えば、有機色素を用いて光起電力を得る太陽電池（色素増感太陽電池）、有機薄膜半導体を用いて光起電力を得る太陽電池（有機薄膜太陽電池）などを例示することができる。

[0018] なお、発電部は、例示をしたものに限定されるものではなく、光起電力効果を利用して、太陽光などの光のエネルギーを電力に変換できるものであれば好適に使用可能である。また、発電部は、風力発電、つまりは風力を電力に変換できるもので構成されてもよい。また、発電モジュール2は複数の発電モジュールを直列に接続してもよい。また、複数の発電モジュールを組合

せる際に、太陽光発電モジュールと風力発電モジュールとを組合せて構成してもよい。

[0019] 次に、蓄電モジュール3について説明する。発電モジュールは、前記発電部により変換された電力の一部を蓄電する蓄電装置を少なくとも1つ有したものである。蓄電装置としては、後述するキャパシタ型蓄電モジュールが好ましい。また、蓄電モジュール3は複数の蓄電モジュールを直列に接続してもよい。

[0020] また、発電モジュール2と蓄電モジュール3とは並列に接続されている。また、複数の発電モジュールを直列に接続した場合は、直列に接続した複数の発電モジュールを一つの発電モジュールとして、蓄電モジュールに並列に接続するものとする。また、複数の蓄電モジュールを直列に接続した場合は、直列に接続した複数の蓄電モジュールを複数の蓄電モジュールとして、発電モジュールに並列に接続するものとする。また、直列接続した複数の発電モジュールを一つの発電モジュールとして、直列接続した複数の蓄電モジュールを一つの蓄電モジュールとして、発電モジュールと蓄電モジュールとを並列接続してもよい。

[0021] 実施形態の自然エネルギー発電システムは、発電モジュール2と蓄電モジュール3とは並列に接続されており、発電モジュールからの出力電力に蓄電モジュールからの出力電力を加えることにより、自然エネルギー発電システムとしての出力電力の安定化が可能であることを特徴とするものである。

[0022] 蓄電モジュールは発電モジュールの出力電圧の一部を蓄電することができる。また、蓄電モジュールは蓄電した電気の一部を発電モジュールの出力電圧に加えることができる。蓄電モジュールに電気を蓄え、その一部を出力電圧に加えることにより、自然エネルギー発電システムの出力電圧を安定化させることができる。

[0023] 発電モジュールの出力電力の一部、特に出力電圧の高い部分を蓄電し、出力電圧が低い部分に蓄電した電気の一部を供給することにより、自然エネルギー発電システムの出力電圧が上下に大きく変動するのを防ぐ、出力電圧の

安定化を図ることができる。このため、日照量のわずかな変動により、太陽電池などの発電モジュールの出力電圧が上下に変動しても、その上下の変動幅を小さくし、安定した出力電圧を得ることができる。また、風力発電に関しても風量の変動により発電モジュールの出力電圧が上下に変動しても、その上下の変動幅を小さくし、安定した出力電圧を得ることができる。

[0024] また、発電モジュール2と蓄電モジュール3との間にはダイオード4を設けることが好ましい。また、発電モジュール2と蓄電モジュール3との間にダイオード4を設けることにより、蓄電モジュール3からの電流が発電モジュール2に流れ込む逆流現象を防ぐことができる。逆流防止のダイオード4を設けることにより、蓄電モジュール2の電力を効率的に加えることもできる。

[0025] また、図1では、発電モジュールの裏面に蓄電モジュールを張り付けた構造を示している。自然エネルギー発電システムのコンパクト化を図る場合は、発電モジュールの裏面に蓄電モジュールを設置する構造が好ましい。なお、実施形態の自然エネルギー発電システムは、このような構造に限定されるものではなく、発電モジュールと蓄電モジュールとが並列に接続されていればよい。

[0026] また、自然エネルギー発電システム1は、パワーコンディショナー5に接続されている。また、パワーコンディショナー5には負荷6が接続されている。負荷6は、パソコンやテレビなどの小電力設備、家庭や工場などの中・大規模設備、スマートグリッドなどの総合設備など電力を使用する設備であれば特に限定されるものではない。

[0027] また、パワーコンディショナーは、自然エネルギー発電システムから供給される電力を負荷6で使用できるように変換するシステムである。太陽電池などの自然エネルギー発電システムから供給される電力は直流である。一方、負荷6で使用される電気は一般に交流である。パワーコンディショナーは、自然エネルギー発電システムから供給される直流を負荷6で使用できる交流に変換する装置である。従来の自然エネルギー発電システムは日照量や風

量のわずかな変動により出力電圧が大きく上下する直流電圧になっている。
パワーコンディショナーによって安定した交流電圧に変換するために、パワーコンディショナーの複雑化や大型化が避けられなかった。このため、パワーコンディショナーの大型化、高価格化を招いていた。

[0028] これに対して、本実施形態に係る自然エネルギー発電システムは、発電モジュールと蓄電モジュールとを並列に接続したユニット構造を有しているため、自然エネルギー発電システムの出力電圧の安定化を図ることができる。このため、パワーコンディショナーによる直流から交流への変換作業、目的とする出力電圧への変換などの作業負担を軽減することができる。このため、同じ出力を求める場合は、パワーコンディショナーの小型化を図ることができる。また、直流から交流への変換する負担を減らせるので、高出力化（ワット時Whを大きくする）することができる。そのため、使い易い自然エネルギー発電システムを提供することができる。

[0029] また、実施形態の自然エネルギー発電システムは、出力の安定化を図ることにより、発電モジュールの出力の平均値をA（単位：W（ワット））としたとき、自然エネルギー発電システムの出力を $A \pm 0.25A$ （W）の範囲内に抑制することができる。これは、平均出力A（W）に対し、 $\pm 25\%$ の範囲に出力のばらつきを抑えることを可能とすることを意味するものである。

[0030] 一般的なシリコン系太陽電池では、日照量の変動による出力のばらつきは平均出力A（W）に対し、 $\pm 30\%$ を超えた大きなばらつきが発生する。実施形態の自然エネルギー発電システムであれば出力のばらつきを $\pm 25\%$ の範囲内に抑制することができる。つまり、発電モジュールの出力の平均値A（W）に対し、最小出力が $0.7A$ 以下または最大出力が $1.3A$ 以上とばらついているときでも自然エネルギー発電システムとしての出力電力の安定化が可能であること示すものである。

[0031] また、縮小率が 40% 以上であることが好ましい。縮小率とは、縮小率（ $\%$ ）＝ $\left[\left(\text{自然エネルギー発電の最大出力変動幅} - \text{合成出力の最大出力変動} \right) \right]$

幅) / 自然エネルギー発電の最大出力変動幅] $\times 100$ 、により求められるものである。合成出力とは、実施形態の自然エネルギー発電システムの出力のことである。縮小率は 100% に近いほど平滑化 (出力の安定化) が行われていることを示す。

[0032] また、前記発電モジュールの出力の平均値を A (W) としたとき、前記蓄電装置の蓄電容量 (J) は、 300 (秒) $\times A$ (W) 以上であることが好ましい。蓄電装置の蓄電容量は、複数の蓄電モジュールを直列に接続した場合は、その合計値を蓄電モジュールの蓄電容量とする。また、蓄電装置の蓄電容量 (J) が 300 (秒) $\times A$ (W) 以上であると、自然エネルギー発電システムの出力を $A \pm 0.25 A$ (W) の範囲にすることができる。さらに蓄電容量 (J) を 350 (秒) $\times A$ (W) 以上とすることにより、自然エネルギー発電システムの出力を $A \pm 0.20 A$ (W) の範囲にすることができる。また、縮小率も 50% 以上にすることが可能になる。

[0033] 次に、蓄電モジュール 3 について説明する。蓄電モジュールについては、上記蓄電容量を有すればその構造については特に限定されるものではないが、好ましい蓄電モジュールとしては次のものが挙げられる。

[0034] 蓄電モジュールの蓄電装置は、多孔質電極層として酸化タングステン粉末を具備することが好ましい。また、酸化タングステン粉末は六方晶結晶構造を有する三酸化タングステン粉末であることが好ましい。

[0035] 前述のように、蓄電モジュールは蓄電と放電とをほぼ同時に行うことが要求される。このためには、電気を貯め易くかつ電気を放出し易い、充放電の高速化 (いわゆる瞬発力のある) が可能な蓄電装置が望まれる。多孔質電極層として、酸化タングステン粉末を具備することにより、蓄電と放電とを効率的に行うことが可能となる。

[0036] また、酸化タングステン粉末は六方晶結晶構造を有する三酸化タングステン粉末であることが好ましい。なお、三酸化タングstenは化学量論比が WO_3 に近似していればよく $WO_{2.6 \sim 3.0}$ の範囲であれば、機能的には三酸化タングstenであるとみなすことができる。

- [0037] 酸化タングステンは、単斜晶、三斜晶、六方晶など様々な結晶構造をとる。実施形態の蓄電モジュールでは、酸化タングステン粉末一粒の中に六方晶結晶構造を有する部分（一部または全部）があることが好ましい。
- [0038] 酸化タングステン粉末、特に三酸化タングステン（ WO_3 ）粉末に六方晶結晶構造を具備させることにより、 Li イオンの受け渡しを効率的にし、電極反応を向上させることができる。六方晶結晶構造三酸化タングステンは、結晶構造内部に WO_6 八面体の6員環から構成される Li のイオンの拡散チャンネルとなるトンネル構造を有することから、結晶内での Li の拡散が高速になり、充放電反応時の内部抵抗を低減できる。また、 Li の拡散の高速化により、実施形態に係る酸化タングステン（ WO_3 ）粉末を用いた各種電池（蓄電池、色素増感太陽電池、キャパシタ、 Li イオン二次電池）は充放電の高速化（短時間での放電、短時間での充電）が可能となる。
- [0039] 内部抵抗を測定する方法としては、直流法で求めることができる。この測定法は放電を定電流で行い、放電時の電流密度を2水準以上で行うことにより内部抵抗を算出する方法である。具体的には放電時の電流密度と放電開始電圧との関係から内部抵抗を算出する。
- [0040] 本実施形態によれば、 WO_3 を電極として組み込んだコンデンサや電池のセルに構成した状態で、内部抵抗を測定することができる。更に、上記拡散チャンネルは Li を収納できるスペースにもなるため、単斜晶 WO_3 と比較して2倍程度の Li を収納できる。収納できる Li 量を Li_xWO_3 の形で表記した場合、単斜晶では $x < 0.67$ であるのに対し、六方晶構造では $0 < 1.34$ とすることができる。そのため、酸化タングステン粉末は体積率50%以上、さらには90～100%が六方晶結晶構造を有することが好ましい。六方晶結晶構造を50体積%以上にできれば、 Li 量を示す x 値を0.67以上にすることができる。なお、 Li_xWO_3 における x 値の上限は特に限定されるものではない。
- [0041] また、酸化タングステン粉末中の六方晶結晶の比率は、XRD回折ピークの強度値から求めることができる。ここで、XRD回折法により、六方晶と

同定するためには少なくとも5本の回折ピークの一致が必要で、低角度側から(100)、(001)、(110)、(101)、(200)である。
2 θ としては典型的にはそれぞれ $14.01 \pm 0.10^\circ$ 、 $27.80 \pm 0.10^\circ$ 、 $24.39 \pm 0.10^\circ$ 、 $24.86 \pm 0.10^\circ$ 、 $28.23 \pm 0.10^\circ$ となる。

[0042] これらのピーク強度と、六方晶以外の結晶系のピーク強度とを比較することにより六方晶の比率を求めることができる。六方晶以外の結晶としては単斜晶、立方晶などが挙げられる。特に、約 370°C 以上、さらには 500°C 以上の高温下にさらすと単斜晶になりやすい。

[0043] また、単斜晶であれば、(002)、(020)、(200)、(022)、(202)の5本のピークが検出される。例えば、六方晶と単斜晶とが両方存在する場合は、それぞれの最強ピーク比を求めることにより、六方晶の体積比を求めることができる。この体積比率を求めるには、六方晶、単斜晶の各々の結晶系の最強ピーク3本のXRD回折強度値の平均をとり、予め両結晶系で測定した検量線に基づき計算することができる。ここで、六方晶としては(100)、(001)、(200)の3本、単斜晶としては(002)、(020)、(200)の3本のピークを用いて算出することにする。

[0044] なお、XRD分析は、Cuターゲット、管電圧40kV、管電流40mAにて行うものとする。

[0045] また、酸化タングステン粉末をラマン光分析したとき、 $690 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ または／および $780 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ に強度ピークが検出されることが好ましい。また、 $780 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ のピークはシャープなピークであることが好ましい。シャープなピークとしては半値幅が 50 cm^{-1} 以下のものが好ましい。半値幅が 50 cm^{-1} 、さらには 40 cm^{-1} 以下であると、結晶性が良好であることを示す。結晶性が良いということは結晶格子の歪や欠陥などがないことを意味する。結晶性の向上により、Liの受け渡しをより効率的に実施できる。また、 $950 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ に強度ピークが検出されないことが好

ましい。950±10 cm⁻¹の強度ピークは、酸化タングステン粉末(WO₃)の水和物が存在することを示す。水和物が存在すると、用途によっては電極材料として不適となる場合がある。

[0046] また、結晶性が不十分であったり、水和物が混在したりしていると蓄電容量を減少させる原因となる。また、用途(電池の種類)によっては充放電サイクル特性が低下する要因となるおそれがある。言い換えると、結晶性が良好で、水和物が混在しない酸化タングステン(WO₃)粉末であることが好ましい。このような結晶性と水和物の有無を調べる手段としてラマン光分光法が好適である。

[0047] なお、ラマン分光分析は、次の方法で実施される。装置には、Photon Design社製PDP-320が使用される。測定条件は、測定モードを顕微ラマン、測定倍率100倍、ビーム径1 μm以下、光源Ar⁺レーザー(波長514.5 nm)、レーザーパワー0.5 mW(at tube)、回折格子Single 600 gr/mm、クロススリット100 μm、スリット100 μm、検出器CCD/Roper 1340 channelとする。この条件で100~1500 cm⁻¹までを分析する。試料形態は酸化タングステン粒子のまま測定できる。

[0048] また、酸化タングステン粉末は、BET比表面積が1 m²/g以上であることが好ましい。BET比表面積が1 m²/g未満の場合、粒径が必要以上に大きくなることから前述のような体積率50%以上を六方晶にすることが難しくなるおそれがある。そのため、BET比表面積が3 m²/g以上が好ましい。なお、酸化タングステン粉末のBET比表面積の上限は特に限定されるものではないが、60 m²/g以下であることが好ましい。六方晶結晶構造を有する酸化タングステン(WO₃)粉末の場合、固体内のLiの拡散速度が速いことから比較的粒径が大きく、低比表面積でも内部抵抗を小さくできる。

[0049] また、実施形態にかかる六方晶構造を有する酸化タングステン(WO₃)粉末の場合、粉末内に細孔を有するものであってもよい。この場合、粒径と比表面積は必ずしも整合性を有しないおそれがある。すなわち、見かけ上の粒

径が大きい場合でも、内部に細孔を有する場合には比表面積が大きくなる場合がある。なお、電極層の膜厚の関係から粒径としては、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0050] また、酸化タングステン粉末の表面に金属酸化物を設けてもよい。表面に設けられる金属酸化物は、酸化タングステン粉末表面の一部でもよいし、表面全部であってもよい。酸化タングステン粉末を使って多孔質電極層を形成する場合がある。このとき、金属酸化物被膜を設けておくこと酸化タングステン粉末同士の結合力を高めることができる。結合力を高めると多孔質電極層の酸化タングステン粉末同士の結合部分の低抵抗化を成し得ることができる。また、金属酸化物としては、酸化インジウム、酸化イットリウム、酸化チタニウム、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ツリウム、酸化マンガン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ランタン、 ITO 、酸化スカンジウム、酸化サマリウム、酸化ネオジム、酸化ガドリニウム、などが挙げられる。この中では、酸化インジウム、酸化イットリウムが好ましい。

[0051] また、蓄電モジュールの一例として、キャパシタ型蓄電装置を図2に例示した。図中、符号10はキャパシタ型蓄電装置であり、11は電極層（負極側電極層）、12は負極層、13はセパレータ層、14は正極層、15は電極層（正極側電極層）である。

[0052] 電極層11および電極層15は、アルミ箔などの導電性金属で構成される。電極層11上に負極層12を設ける。負極層12は、実施形態に係る電池用電極材料を用いる。このとき、電池用電極材料として酸化タングステン粉末からなる多孔質電極層とすることが好ましい。また、多孔質電極層は膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上であり、空隙率が20～80体積%であることが好ましい。

[0053] 次に、セパレータ層13を配置する。セパレータ層13は、負極層12と正極層14とを一定の間隔で配置して隙間を設け、電解液を含浸した層である。セパレータ層13は、例えばポリエチレン多孔質膜からなるものであり、 Li イオンを含む電解液を含浸することが好ましい。また、図2において

セパレータ層 13 の下側には正極層 14 および電極層 15 を具備している。

[0054] 正極層 14 は LiCoO_2 などの Li 複合酸化物から成る多孔質層で形成される。また、 Li 複合酸化物としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 およびこれらの混合組成を有するものが挙げられる。また、電極層 15 は集電体層となる。

[0055] また、電解液としては、有機溶媒やイオン液体など様々なものが適用できる。有機溶媒としてはプロピレンカーボネートやエチレンカーボネート、 γ -ブチラクトンなどが挙げられる。また、イオン液体としてはエチルメチルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホネートなどが挙げられる。

[0056] キャパシタ型蓄電装置は、このような積層構造を有するものである。また、この積層構造を複数枚積層することにより蓄電容量を向上させることもできる。また、蓄電容量を向上させるために長尺の積層構造を巻回して構成してもよい。また、キャパシタにする場合は、このような積層構造を収納容器（金属缶など）に収納するものとする。

[0057] また、前記六方晶結晶構造を有する酸化タングステン粉末を製造するには、液相反応を使用した合成方法が好ましい。酸化タングステン粉末を製造するにはプラズマ炎を使用した合成方法もあるが、 500°C 以上の高温にさらすと六方晶が単斜晶へと変化し易くなるため好ましくない。そのため、液相反応を使い、製造工程中の熱処理温度も 500°C 未満と低熱反応を利用することが好ましい。液相での成長を更に促進するために加圧下での、水熱反応を利用した製造方法も可能である。

[0058] また、液相反応を利用した製造方法としては、様々な方法があるが、一例として次の方法が挙げられる。出発原料として、タングステン酸 (H_2WO_4) を用い、水酸化ナトリウム (NaOH) などのアルカリ性溶液、炭酸水素アンモニウム (NH_4HCO_3) などの酸性溶液を用いて pH を調製する。その後、オートクレーブ容器中で熱処理を行って(水熱反応)反応を促進させ製造する方法である。また、金属タングステンを過酸化水素水で溶解させ、アンモニア、塩酸などを用いて pH を調整することにより酸化タングステンを

析出させることもできる。こうして得られた反応生成物を 200°C 以上、 400°C 以下の温度で熱処理を施すことにより水和物含有量を低減化された六方晶 WO_3 を得ることができる。ここで、 400°C 以下にするのは、単斜晶への相変化を避けるためである。

[0059] 出発原料としては、 Na_2WO_4 、 Li_2WO_4 、 $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、ATP (パラタングステン酸アンモニウム) などを使用することも有効である。また、出発原料として2種以上のタングステン酸を用いてもよい。また、液相反応後は、濾過、水洗、乾燥工程を行うものとする。液相反応を行い適当な熱処理を施せば、六方晶結晶構造を有する酸化タングステン (WO_3) 粉末を得ることができる。また、得られた酸化タングステン粉末は十分に乾燥させるものとする。

[0060] また、 Li_xWO_3 粉末を製造する場合は、六方晶結晶構造を有する酸化タングステン (WO_3) 粉末を、 Li イオンを含有する溶液中に浸漬させる方法が有効である。また、六方晶結晶構造を有する酸化タングステン (WO_3) 粉末を多孔質電極層 (厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上で空隙率が $20\sim 80$ 体積%) に形成してから Li イオンを含んだ溶液中に浸漬させる工程を行ってもよい。

[0061] 上記のような蓄電装置であれば、蓄電容量を大きくすることができ、その上で充放電の高速化を達成することができる。また、多孔質電極層の内部抵抗を $20\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、さらには $15\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下と低抵抗化することができる。内部抵抗が減少することにより、充放電の高速化を達成することができる。そのため、自然エネルギー発電システムの出力電力の安定化を図ることができる。

[0062] また、近年は、いわゆる蓄電池を併設した蓄電機能付き太陽電池も増加している。これは太陽電池が日照量の変化に弱く、蓄電池から頻繁に電気を供給しないと負荷 (電気機器) に電気が供給されずシャットダウン状態になってしまうためである。蓄電池は充放電を繰り返すと充電容量が低下してしまう。風力発電に関しても同様に風量の変化に弱く、蓄電池から頻繁に電気を供給しないと負荷 (電気機器) に電気が供給されずシャットダウン状態にな

ってしまう。

[0063] 本実施形態に係る自然エネルギー発電システムは、出力電力の安定化を図れるため、蓄電池の稼働回数も低減させることができる。そのため、蓄電池を併設した自然エネルギー発電システムとして、実施形態の自然エネルギー発電システムを用いることにより蓄電池の使用回数を減らすことができる。その結果、蓄電池を併設した光発電システムの長寿命化を図ったり、蓄電池自体を小型化したりすることも可能である。

[0064] (実施例)

(太陽光発電モジュール)

第一の発電モジュールとして、出力電力210Wのシリコン系太陽電池を用意した。また、第一の発電モジュール2基を直列に接続した発電モジュールを第二の発電モジュールとした。

[0065] (蓄電モジュール)

六方晶結晶構造を有する三酸化タングステン粉末を用意した。試料1に係る三酸化タングステン粉末はBET比表面積を 2 g/m^2 とし、試料2に係る三酸化タングステン粉末はBET比表面積を 5 g/m^2 とし、試料3に係る三酸化タングステン粉末はBET比表面積を 10 g/m^2 とし、試料4に係る三酸化タングステン粉末はBET比表面積を 15 g/m^2 とした。なお、三酸化タングステン粉末の組成は、いずれも $\text{WO}_{2.6\sim 3.0}$ の範囲内であった。

[0066] 次に各三酸化タングステン粉末に対し、XRD分析およびラマン光分析を実施した。XRD分析により、三酸化タングステン中の六方晶結晶構造の割合(体積%)を調査した。

[0067] XRD分析法を実施した場合、六方晶であれば(100)、(001)、(200)、(101)、(200)の5本のピークが検出される。また、単斜晶であれば、(002)、(020)、(200)、(022)、(202)の5本のピークが検出される。

[0068] また、六方晶と単斜晶が混合した構成相を有する場合は、六方晶の最強ピークと単斜晶の最強ピークの比で求めることができる。また、六方晶として

は(100)、(001)、(200)の3本のピークの平均値(平均ピーク強度)、単斜晶としては(002)、(020)、(200)の3本のピークの平均値(平均ピーク強度)を求めた。予め測定した検量線を用いて測定した。

[0069] また、ラマン光分析法を実施することにより、結晶構造や水和物の有無を確認することができる。具体的には、六方晶では $690 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ または $\sim$ および $780 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に強度ピークが検出される。また、単斜晶では $720 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ または $\sim$ および $800 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に強度ピークが検出される。この中では、六方晶の $690 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、単斜晶の $720 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ が判別し易いので、この2つのピークの有無で判断することが好ましい。また、水和物の場合、 $950 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に強度ピークが検出される。

[0070] その結果を表1に示す。

[0071] [表1]

試料No.	BET比 表面積 (g/m^2)	XRD分析		ラマン光分析			
		構成相	六方晶 比率 (体積%)	$690 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピーク の有無	$720 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピーク の有無	$780 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピーク の半値幅	$950 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピーク の有無
試料1	2	六方晶 + 単斜晶	90	有	有	55	無
試料2	5	六方晶	100	有	無	50	無
試料3	10	六方晶	100	有	無	45	無
試料4	15	六方晶	100	有	無	40	無

[0072] 表1に示す測定結果から明らかな通り、試料1は六方晶と単斜晶が混在したものであった。また、試料2～4は六方晶が100%であった。また、試料1～4のいずれもラマン光分析で $950 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピークが観察されず、水和物が存在しないことが確認された。

[0073] 次に、三酸化タングステン粉末(WO_3)粉末に、導電助剤としてのアセチレンブラックと、結着材としてのPolyvinylidene Difluoride(ポリフッ化ビニリデン)とを混合しペーストを作製した。こ

のペーストを厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミ箔（負極側電極層 11）上に印刷し、乾燥し、負極電極シート（負極層 12）とした。正極として LiCoO_2 粉末を用い、上記負極と同様な方法でペーストを作製し、厚さ $15\ \mu\text{m}$ のアルミ箔（正極側電極層 15）上に塗布、乾燥後、正極電極シート（正極層 14）を作製した。また、 WO_3 粉末とアセチレンブラックの混合比（質量比）は、 WO_3 粉末：アセチレンブラック＝100：10とした。また、 WO_3 粉末とアセチレンブラックの合計した負極材料の目付け量は $12\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となるように調整し、乾燥後の膜厚は $20\ \mu\text{m}$ 、空隙率が 50% となるように形成した。また、正極材料の目付け量としては負極材料の電気容量に対して十分に余裕のある量を設けた。

[0074] また、セパレータ層（セパレータ層 13）としてポリエチレン多孔質膜（膜厚 $20\ \mu\text{m}$ ）を用いた。これら、電極、セパレータ層を $10\ \text{cm}$ 角に切断し 14 層積層した上で電流取り出しのためのタブを溶接した。この積層体をラミネートタイプのセルに組み込み電解液を含浸した後に脱泡、密閉し、キャパシタ型蓄電装置（試料 1A～4A）を作製した。電解液には EC/DEC 溶液に電解質として LiPF_6 を溶解させた溶液を用いた。なお、EC は Ethylene Carbonate、DEC は Diethyl Carbonate の略である。

[0075] 上記キャパシタ型蓄電装置を用いて、充放電特性を調査した。まず、電気容量を測定するため充放電装置を用いて $1.5\ \text{V}$ から $3.0\ \text{V}$ までの電圧範囲で充放電試験を行った。充電は初めに定電流モードで行い $3.0\ \text{V}$ に到達した時点で $3.0\ \text{V}$ の定電圧モードに移行し、電流量が一定の値に減少するまで充電を継続した。充電終了後一定電流で放電を行い、放電時の電気容量からキャパシタ型蓄電装置の電気容量を求めた。電気容量の値としては放電時のエネルギー容量値（J）を用いた。

[0076] 次に、内部抵抗の測定を直流法により実施した。定電流での放電を電流量を $1\ \text{mA}$ 、 $5\ \text{mA}$ の 2 水準で変化させた条件で実施し、各々の放電開始電圧と負荷電流量との関係から内部抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）を求めた。

[0077] 表 2 に初期の電気容量（蓄電容量）および内部抵抗値を示す。

[0078] [表2]

試料No.	負極材料	蓄電容量 (J)	内部抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
試料1A	試料1	75000	13
試料2A	試料2	77000	10
試料3A	試料3	80000	8
試料4A	試料4	80000	7

[0079] 試料 1 A ～ 4 A に係る蓄電装置を有する蓄電モジュールは、蓄電容量が高く、内部抵抗は低かった。内部抵抗が低いことから充放電の高速化が可能である。

[0080] （実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 2）

次に前記第一の発電モジュールまたは第二の発電モジュールに、試料 1 A ～ 4 A の蓄電モジュールを並列に接続して表 3 に示す実施例 1 ～ 7 に係る自然エネルギー発電システムを作製した。なお、発電モジュールと蓄電モジュールの間には蓄電モジュールから発電モジュールへの逆流防止のためのダイオードを設置した。

[0081] なお、比較例 1 ～ 2 には蓄電モジュールを設置しないものを用意した。比較例 1 は第一の発電モジュールのみ、比較例 2 は第二の発電モジュールのみとしたものである。

[0082] 実施例および比較例に係る自然エネルギー発電システムに関して、出力電力のばらつきを調査した。出力電力のばらつきは、60分間太陽光を照射し、自然エネルギー発電システムの出力電力の平均値（W）を求めた。また、ばらつきは平均値に対して、最も大きなズレ（最大の変動値）を％で示した。また、縮小率（％）も求めた。縮小率（％）は、単位時間60分とし、60分間における縮小率（％）＝〔（第一の発電モジュール（または第二の発電モジュール）の最大出力変動幅－実施例にかかる自然エネルギー発電シス

テムの最大出力変動幅)／実施例にかかる自然エネルギー発電システムの最大出力変動幅]×100、として求めた。その結果を表3に併せて示す。

[0083] [表3]

試料No.	自然エネルギー発電システム		出力電力		
	発電モジュール	蓄電モジュール	平均値 (W)	ばらつき (%)	縮小率 (%)
実施例1	第一	試料1A	160	24	41
実施例2	第一	試料2A	160	18	44
実施例3	第一	試料3A	160	15	53
実施例4	第一	試料4A	160	12	63
実施例5	第二	試料2A ×2個直列	320	20	38
実施例6	第二	試料3A ×3個直列	320	12	63
実施例7	第二	試料4A ×4個直列	320	8	75
比較例1	第一	無	160	30	0
比較例2	第二	無	320	32	0

[0084] 上記表3に示す結果から明らかな通り、実施例1～7に係る自然エネルギー発電システムは出力電力のばらつきが低減されることが判明した。また、図3に比較例1の出力電力グラフを示す一方、図4に実施例4の出力電力グラフを示した。図4に示したように実施例4の自然エネルギー発電システムは同じ発電モジュールを使用しているにも拘わらず出力電力の安定化が実現していることが明白である。

[0085] 特に、蓄電容量が大きな蓄電モジュールを使用することにより、ばらつきを低減できることが判明した。また、蓄電容量を大きくするために複数の蓄電モジュールを直列に接続する方法も有効であった。また、蓄電容量(J)が300(秒)×A(W)以上、さらには350(秒)×A(W)以上、と大きくすることにより光発電システムの出力電力のばらつきを抑制することができた。これは実施形態に係るキャパシタ型蓄電装置が充放電の高速化に対応できるためである。

[0086] それに対し、比較例 1 および比較例 2 のように蓄電モジュールとのユニット構造を取らない場合は、出力電力のばらつきは大きかった。

[0087] 以上のように実施形態に係る自然エネルギー発電システムは、日照量の変化に強い光発電システムとすることができる。また、安定化した後の出力電力をパワーコンディショナーに供給できるため、パワーコンディショナーの負担を減らすことができる。

[0088] (風力発電モジュール)

第三の発電モジュールとして、出力電力 400W の風力発電設備を用意した。また、第四の発電モジュールとして、出力電力 600W の風力発電設備を用意した。

[0089] (蓄電モジュール)

前述の試料 1 A ~ 4 A を用意した。

[0090] (蓄電池モジュール)

第三の発電モジュール用に蓄電容量 400Wh の鉛蓄電池を用意する一方、第四の発電モジュール用に蓄電容量 600Wh の鉛蓄電池を用意した。

[0091] (実施例 8 ~ 11 および比較例 3 ~ 4)

次に前記第三の発電モジュールまたは第四の発電モジュールに、試料 1 A ~ 4 A の蓄電モジュールを並列に接続して表 4 に示す実施例 8 ~ 11 に係る自然エネルギー発電システムを作製した。なお、発電モジュールと蓄電モジュールの間には蓄電モジュールから発電モジュールへの逆流防止のためのダイオードを設置した。

[0092] なお、比較例 3 ~ 4 には蓄電モジュールを設置しないものを用意した。比較例 3 は第三の発電モジュールのみ、比較例 4 は第四の発電モジュールのみとしたものである。

[0093] また、実施例および比較例に係る自然エネルギー発電システムにそれぞれ蓄電池モジュールを接続した。

[0094] 実施例および比較例に係る自然エネルギー発電システムに関して、出力電力のばらつきを調査した。出力電力のばらつきは、60分間風力発電を行い

、自然エネルギー発電システムの出力電力の平均値（W）を求めた。また、ばらつきは平均値に対して、最も大きなズレ（最大の変動値）を％で示した。

[0095] また、縮小率（％）も求めた。縮小率（％）は、単位時間60分とし、60分間における縮小率（％）＝〔（第三の発電モジュール（または第四の発電モジュール）の最大出力変動幅－実施例にかかる自然エネルギー発電システムの最大出力変動幅）／実施例にかかる自然エネルギー発電システムの最大出力変動幅〕×100、として求めた。その結果を下記表4に併せて示す。

[0096] [表4]

試料No.	自然エネルギー発電システム		出力電力		
	発電モジュール	蓄電モジュール	平均値 (W)	ばらつき (%)	縮小率 (%)
実施例8	第三	試料1A ×4個直列	295	24	55
実施例9	第三	試料2A ×4個直列	305	21	60
実施例10	第四	試料3A ×6個直列	415	18	62
実施例11	第四	試料4A ×6個直列	423	17	68
比較例3	第三	無	292	42	0
比較例4	第四	無	405	53	0

[0097] 以上のように本実施形態に係る自然エネルギー発電システムは、風量変化に強い自然エネルギー発電システムとすることができる。また、安定化した後の出力電力をパワーコンディショナーに供給できるため、パワーコンディショナーの負担を低減することができる。

[0098] 次に実施例8～11および比較例3～4にそれぞれ蓄電池システムを接続した。3時間の風力発電を行い、その間に蓄電池システムからの放電が何回行われたかの確認を行った。その結果を表5に示す。

[0099]

[表5]

試料No.	蓄電池システムからの 放電回数(回)
実施例8	8
実施例9	5
実施例10	3
実施例11	2
比較例3	15
比較例4	18

[0100] 以上のように本実施形態に係る自然エネルギー発電システムによれば、蓄電池システムからの放電回数も減らすことが可能になる。この結果、蓄電池システムの使用回数が減るので自然エネルギー発電システム全体として長期信頼性を維持することも可能である。

[0101] 以上、本発明のいくつかの実施形態を例示したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更などを行うことができる。これら実施形態やその変形例は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。また、前述の各実施形態は、相互に組み合わせて実施することができる。

符号の説明

[0102] 1…自然エネルギー発電システム（光発電システム、風力発電システム）
 2…発電モジュール
 3…蓄電モジュール
 4…ダイオード
 5…パワーコンディショナー

6…負荷

1 0…キャパシタ型蓄電装置

1 1…電極層（負極側電極層）

1 2…負極層

1 3…セパレータ層

1 4…正極層

1 5…電極層（正極側電極層）

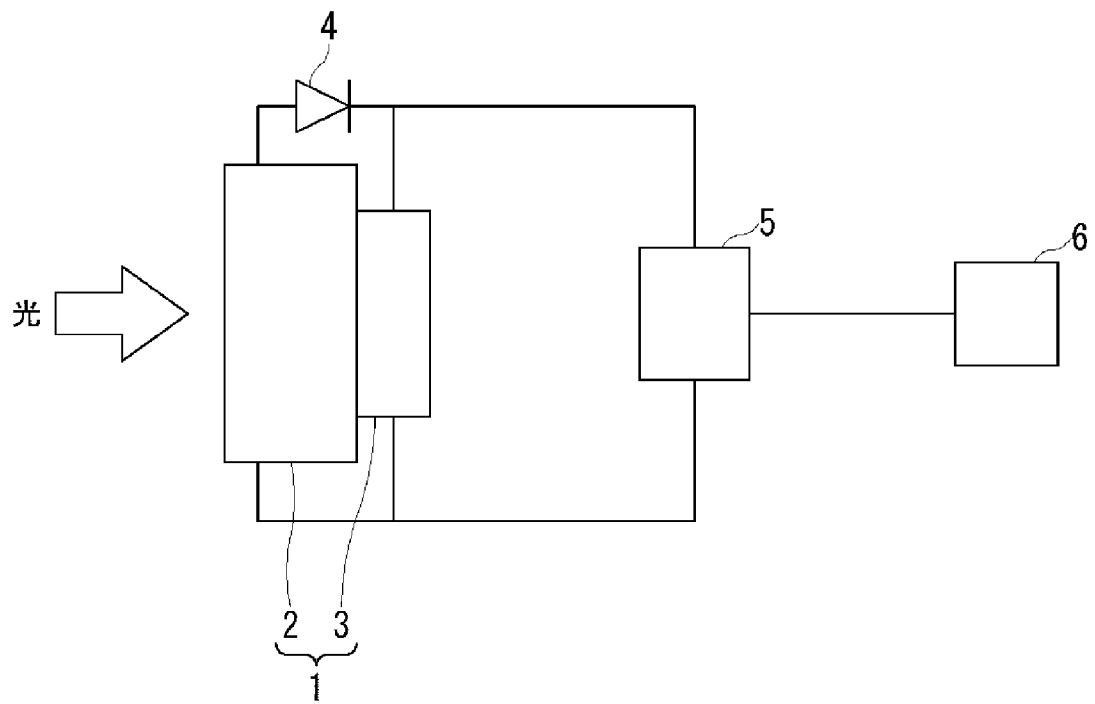
請求の範囲

- [請求項1] 自然エネルギーを電力に変換する発電部を少なくとも1つ有する発電モジュールと、前記発電部により変換された電力の一部を蓄電する蓄電装置を少なくとも1つ有する蓄電モジュールと、を備えた蓄電機能を有する自然エネルギー発電システムにおいて、
- 前記発電モジュールと前記蓄電モジュールとは並列に接続され、前記発電モジュールからの出力電力に蓄電モジュールからの出力電力を加えることにより、光発電システムとしての出力電力の安定化が可能であることを特徴とする自然エネルギー発電システム。
- [請求項2] 安定化とは、発電モジュールの出力の平均値を A (W) としたとき、自然エネルギー発電システムの出力を $A \pm 0.25 A$ (W) の範囲にできることを特徴とする請求項1記載の光発電システム。
- [請求項3] 発電モジュールの出力の平均値 A (W) に対し、最小出力が $0.7 A$ 以下または最大出力が $1.3 A$ 以上とばらついているときでも自然エネルギー発電システムとしての出力電力の安定化が可能であることを特徴とする請求項1ないし請求項2のいずれか1項に記載の自然エネルギー発電システム。
- [請求項4] 前記発電モジュールの出力の平均値を A (W) としたとき、前記蓄電装置の蓄電容量 (J) は、 300 (秒) $\times A$ (W) 以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の自然エネルギー発電システム。
- [請求項5] 蓄電装置は、多孔質電極層として酸化タングステン粉末を具備することを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の自然エネルギー発電システム。
- [請求項6] 酸化タングステン粉末は六方晶結晶構造を有する三酸化タングステン粉末であることを特徴とする請求項5記載の自然エネルギー発電システム。
- [請求項7] 前記多孔質電極層は、膜厚が $1 \mu m$ 以上であり、空隙率が $20 \sim 80$

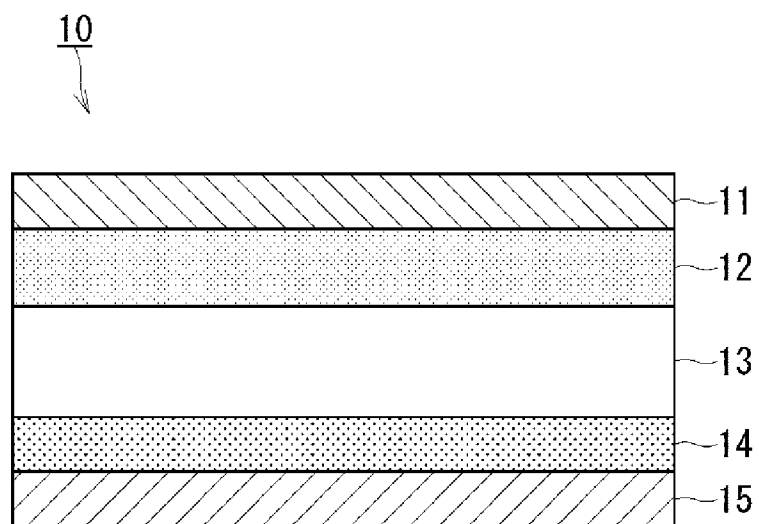
体積％であることを特徴とする請求項 5 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の自然エネルギー発電システム。

[請求項 8] 自然エネルギーは、太陽光、風力のいずれか 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の自然エネルギー発電システム。

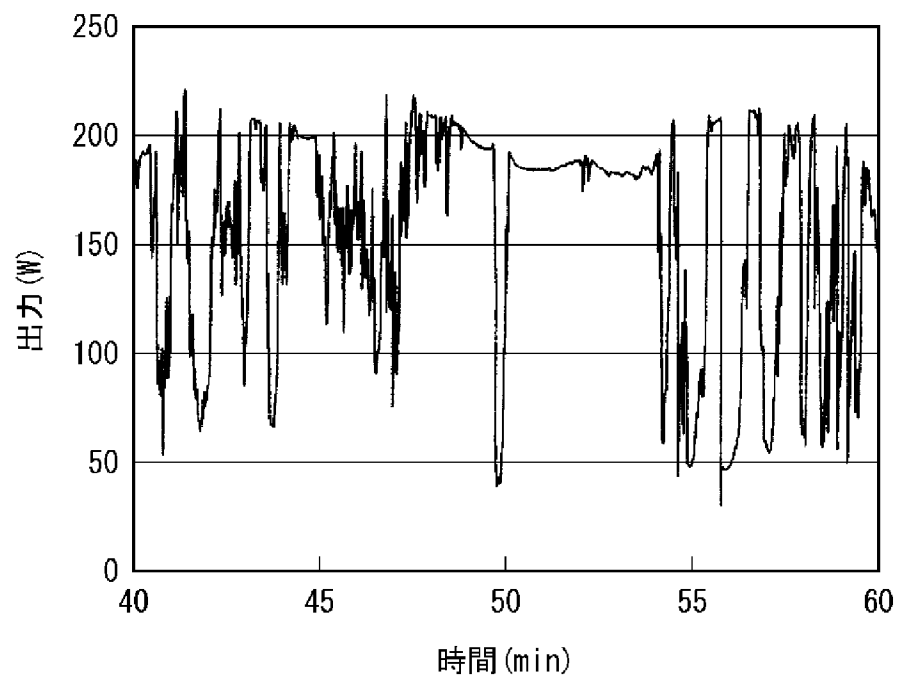
[図1]



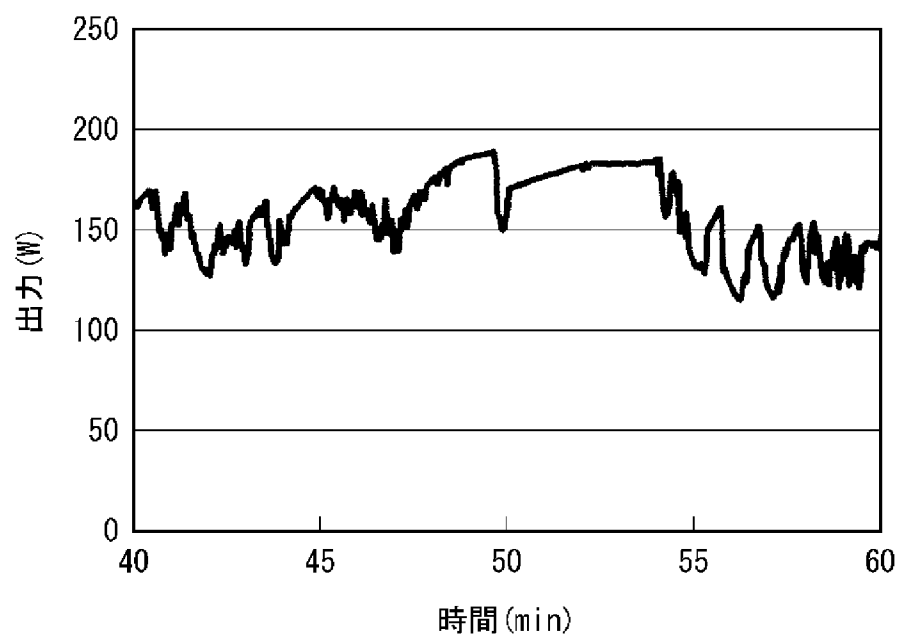
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H02J7/35(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H02S40/38(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H02J7/35, H01M4/13, H01M4/48, H02S40/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-048544 A (Sharp Corp.), 28 February 2008 (28.02.2008), paragraphs [0001], [0022] to [0043]; fig. 1 to 5 & US 2009/0302681 A1 & EP 1986306 A1 & WO 2007/086472 A1 & CN 101375482 A	1-4, 8 5-7
Y	Aishui YU, Naoaki KUMAGAI, Zhaolin LIU, Jim Y. LEE, Electrochemical lithium intercalation into WO ₃ and lithium tungstates Li _x WO _{3+x/2} of various structure, J Solid State Electrochem, 1998.10, vol.2 No.6, page.394-400	5-7
Y	JP 2009-181921 A (Ohara Inc.), 13 August 2009 (13.08.2009), abstract; claim 2; paragraph [0009] & US 2009/0197182 A1 & EP 2086038 A1	5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 June, 2014 (09.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061013

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-273143 A (Toshiba Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), paragraphs [0019] to [0023], [0138] to [0166]; fig. 5 & US 2007/0231702 A1 & US 2011/0033751 A1 & EP 1840987 A1 & CN 101047270 A & KR 10-2007-0098667 A	5-7
Y	JP 2008-041402 A (Toshiba Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), paragraphs [0161] to [0174] & US 2008/0176142 A1 & EP 2057710 A1 & WO 2008/015987 A1 & KR 10-2008-0106421 A & CN 101427416 A & KR 10-2011-0093927 A	5-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H02J7/35(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H02S40/38(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H02J7/35, H01M4/13, H01M4/48, H02S40/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2008-048544 A（シャープ株式会社）2008.02.28, 段落【0001】, 【0022】－【0043】, 第1－5図 & US 2009/0302681 A1 & EP 1986306 A1 & WO 2007/086472 A1 & CN 101375482 A	1 - 4, 8 5 - 7
Y	Aishui YU, Naoaki KUMAGAI, Zhaolin LIU, Jim Y. LEE, Electrochemical lithium intercalation into W03 and lithium tungstates LixW03+x/2 of various structur, J Solid State Electrochem, 1998.10, vol.2 No.6, page.394-400	5 - 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

赤穂 嘉紀

5 T

3 4 5 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 8

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-181921 A (株式会社オハラ) 2009.08.13, 【要約】, 【請求項2】, 段落【0009】 & US 2009/0197182 A1 & EP 2086038 A1	5 - 7
Y	JP 2007-273143 A (株式会社東芝) 2007.10.18, 段落【0019】 - 【0023】, 【0138】 - 【0166】, 第5図 & US 2007/0231702 A1 & US 2011/0033751 A1 & EP 1840987 A1 & CN 101047270 A & KR 10-2007-0098667 A	5 - 7
Y	JP 2008-041402 A (株式会社東芝) 2008.02.21, 段落【0161】 - 【0174】 & US 2008/0176142 A1 & EP 2057710 A1 & WO 2008/015987 A1 & KR 10-2008-0106421 A & CN 101427416 A & KR 10-2011-0093927 A	5 - 7