



BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、安全性が高く、寿命が長い二次電池を備える二次電池システムを提供するものである。二次電池システム(100)は、炭素電極からなる正極(13)と、負極(14)と、ヨウ化物イオンを含む水系の正極電解液を保持する正極槽(11)と、負極電解液を保持する負極槽(12)と、を有する二次電池(10)と、二次電池(10)の電池状態を計測する計測器(20a, 20b)と、二次電池(10)の電池状態に基づいて電極電位制御を行う制御装置(30)と、を備え、電池状態は、正極(13)及び負極(14)の間の端子電圧、正極(13)及び負極(14)の間を流れる電流量、又は、正極電解液又は負極電解液に含まれる成分の量に基く状態であり、電極電位制御は、正極(13)の電位を負極(14)の電位以下にする制御、又は、正極(13)の電位を負極(14)の電位に近づける制御である。

明 細 書

発明の名称：二次電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、水系電解液を用いた二次電池を備える二次電池システムに関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境問題が深刻さを増しており、化石燃料に依存しない持続可能な社会の構築が急務となっている。2015年6月に開催されたG7サミットでは、2050年までに二酸化炭素の全排出量を2010年比で最大70%削減するとの目標が示された。この目標を達成するために、再生可能エネルギーの普及は、今後更に促進されていくものと見込まれる。

[0003] 現在、再生可能エネルギーとしては、風力や太陽光による自然エネルギー発電が主力である。しかしながら、風力発電や太陽光発電の出力は、天候や季節によって左右されるという特性がある。そのため、電力供給を安定化し、電力の需給差の縮小を図るために電力貯蔵用の二次電池の開発が進められている。従来、電力貯蔵用の二次電池としては、電池構造や運転方式が異なる種々の形態が開発されている。例えば、ナトリウム・硫黄電池、鉛蓄電池、レドックスフロー電池等が代表的である。

[0004] ナトリウム・硫黄電池は、エネルギー密度が高く、電池の寿命が長いといった特徴を有している。そのため、ナトリウム・硫黄電池は、ピークシフトや自然エネルギー発電における系統連係等の用途に利用されている。また、鉛蓄電池は、100年以上の歴史に裏打ちされた高い信頼性を有しており、蓄電容量当たりのコストが低く、大容量化にも適している。そのため、鉛蓄電池は、家庭や事業所における夜間電力利用や、電力平準化の用途等に広く利用されている。

[0005] 一方、ナトリウム・硫黄電池や鉛蓄電池は、幾つかの課題も有している。例えば、ナトリウム・硫黄電池は、可燃性のナトリウムや硫黄を用いる電池

であり、電池の動作温度も300℃と高温である。そのため、電池が発火したり、亜硫酸ガス等を生じたりする虞から高度な安全性対策を要している。また、鉛蓄電池は、体積エネルギー密度が低いため、大容量化するにあたって広大な設置面積を必要とする。しかも、鉛蓄電池は、RoHS指令等によって電気電子機器への使用制限が課されている鉛を用いるため、将来的に規制対象に組み込まれる可能性がある。

[0006] 一方、レドックスフロー電池は、活物質を含む電解液を貯蔵タンクから電極槽に循環させて充放電する運転方式を採っており、大容量化に適した電池である。また、レドックスフロー電池は、一般に水系電解液を使用する電池であるので、発火の虞が低く、安全性が高い点で優位性を持っている。レドックスフロー電池としては、主にバナジウムイオン等の金属イオンを活物質とした形態について実用化が進められているが、体積エネルギー密度が十分には高くないため、ハロゲン系を活物質とする新たな形態の開発も進められている。

[0007] レドックスフロー電池をはじめとする二次電池は、酸化還元反応によって電極が劣化し、電極自体の劣化に起因して出力や容量の低下を生じ得ることが知られている。そこで、従来、電気化学的な処理によって電極の劣化を抑制する技術が検討されている。

[0008] 例えば、特許文献1には、充電終了時において、正極活物質中の5価のバナジウムイオンが85%以下になるように運転を行うバナジウムレドックスフロー電池の運転方法や、負極活物質中の2価のバナジウムイオンが85%以下になるように運転を行うバナジウムレドックスフロー電池の運転方法について記載されている。この技術によると、ガス発生が抑制され、電極の劣化が防止されるとされている。

[0009] また、特許文献2には、表皮効果を伴う短いパルス幅のパルス電流を出力して、鉛蓄電池の電極上にサルフェーション現象によって生ずる硫酸鉛皮膜の表層部を集中的に分解する技術が記載されている。

[0010] また、特許文献3には、電解液中のリチウム塩の濃度を1.0M未満とし

た二次電池の充電時において、正極及び負極に、負極から正極への向きに流れる充電電流と、充電電流が流れる方向とは逆方向に流れる逆パルス電流とを、交互に繰り返して与える技術が記載されている。この技術によると、リチウムの析出を抑制し、負極表面に析出したリチウムを定期的に溶解させることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2003-142141号公報

特許文献2：特許第3902212号公報

特許文献3：特開2014-209470号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] レドックスフロー電池をはじめとする水系電解液を使用した二次電池においては、過充電等によって炭素電極に過電圧が印加されると、炭素電極自体の酸化が進み、電極反応効率が低下する。特に、活物質としてヨウ素を利用し、含ヨウ素イオン種を水系電解液中に含む二次電池は、安全性やエネルギー密度の点では優れるものの、電極反応効率の低下が顕著であることが確認されている。

[0013] 特許文献1に開示されるように、二次電池の実用上の充電深度の範囲を制限し、過充電や過放電が生じない定格電圧を設定すれば、電極の劣化を抑制することは可能である。しかしながら、二次電池の充電容量等を確保する観点からは、より汎用性が高い技術が望まれる。また、特許文献1に開示されるような技術では、一度劣化した電極が回復しないので、充放電を繰り返すことによって電極の劣化が不可逆的に重度化し、二次電池の寿命が短くなる虞が高いといえる。

[0014] 一方、特許文献2や特許文献3に開示されるように、電極に対してパルス電流を印加すれば、劣化した電極を回復できる可能性がある。しかしながら

、常時ないし周期的にパルス電流を印加する手法では、電力を消耗するだけでなく、電極反応効率にも影響を生じる虞が高い。そのため、安全性が高い水系電解液を使用したレドックスフロー電池等において、電極の劣化が重度化するのを効果的に抑制し、二次電池を長寿命化することを可能にする技術が求められている。

[0015] そこで、本発明は、安全性が高く、寿命が長い二次電池を備える二次電池システムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 前記課題を解決するために本発明に係る二次電池システムは、炭素電極からなる正極と、負極と、ヨウ化物イオンを含む水系の正極電解液を保持する正極槽と、負極電解液を保持する負極槽と、を有する二次電池と、前記二次電池の電池状態を計測する計測器と、前記二次電池の電池状態に基づいて電極電位制御を行う制御装置と、を備え、前記電池状態は、前記正極及び前記負極の間の端子電圧、前記正極及び前記負極の間を流れる電流量、又は、前記正極電解液又は前記負極電解液に含まれる成分の量に基く状態であり、前記電極電位制御は、前記正極の電位を前記負極の電位以下にする制御、又は、前記正極の電位を前記負極の電位に近づける制御である、ことを特徴とする。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、安全性が高く、寿命が長い二次電池を備える二次電池システムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一実施形態に係る二次電池システムの構成を模式的に示す図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る二次電池システムが備える制御装置の概略構成を示すブロック図である。

[図3]炭素電極を対象とした赤外分光測定の結果を示す図である。

[図4]二次電池（ヨウ素亜鉛電池）の充電曲線を示す図である。

[図5]充電時の平均電圧を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

[図6]放電時の平均電圧を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

[図7]充電時の設定電圧を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

[図8]放電時の設定電圧を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

[図9]充電時の端子電圧に基いた電極電位制御の電圧挙動について説明する図である。

[図10]放電時の端子電圧に基いた電極電位制御の電圧挙動について説明する図である。

[図11]端子電圧に基いた電極電位制御を実行する二次電池システムの運転方法の一例を示すフローチャートである。

[図12]充電容量を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

[図13]充電容量を指標とする電極電位制御を実行する二次電池システムの運転方法の一例を示すフローチャートである。

[図14]クーロン効率を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

[図15]クーロン効率を指標とする電極電位制御を実行する二次電池システムの運転方法の一例を示すフローチャートである。

[図16]本発明の他の実施形態に係る二次電池システムの構成を模式的に示す図である。

[図17]本発明の他の実施形態に係る二次電池システムが備える制御装置の概略構成を示すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の一実施形態に係る二次電池システムについて説明する。な

お、以下の各図において共通する構成については同一の符号を付し、重複した説明を省略する。

[0020] 図1は、本発明の一実施形態に係る二次電池システムの構成を模式的に示す図である。

図1に示すように、本実施形態に係る二次電池システム100は、二次電池10と、電圧センサ20a（計測器）と、電流センサ20b（計測器）と、制御装置30と、パルス電源装置（電位制御手段）40と、を備えている。

[0021] 二次電池10は、電源PSや、充電された電力を供給する不図示の負荷系統と引出線を介して接続されている。二次電池10は、遮断器S1の開放時に電源PSからの給電を受けて充電されるようになっている。また、遮断器S1の閉鎖時に充電されている電力を負荷系統に放電するように構成されている。

[0022] 二次電池10は、正極槽11と、負極槽12と、正極13と、負極14と、セパレータ15と、を有している。二次電池10の内部は、セパレータ15によって、正極槽11と、負極槽12と、に仕切られている。正極槽11には、正極13が設置されており、負極槽12には、負極14が設置されている。

[0023] 正極槽11は、正極電解液を保持しており、正極13は、正極電解液に浸漬されている。また、負極槽12は、負極電解液を保持しており、負極14は、負極電解液に浸漬されている。正極13及び負極14のそれぞれは、引出線を介して電源PS、パルス電源装置40等と接続されている。

[0024] 正極13は、炭素製の炭素電極からなる。正極13の材料は、具体的には、人造黒鉛や天然黒鉛等のグラファイト、熱分解グラファイト、ガラス状炭素、多孔質ガラス状炭素、カーボンペースト等の炭素材料である。炭素電極の形状は、炭素材料の種類に応じて、フェルト、不織布、ペーパー、メッシュ、多孔体、平板等の適宜の形態とされる。炭素電極は、酸化還元電位や化学反応性の点で適切な電位窓を有し、比較的安価であり、電極面積を広く採

れる等の特徴を有するため採用されている。

[0025] 正極電解液は、溶媒としての水と、正極活物質としてのヨウ素と、を含む水系電解液である。すなわち、正極電解液は、ヨウ化物イオン (I^-) を少なくとも含む水溶液である。正極電解液に溶解させるヨウ素源としては、例えば、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化水素、ヨウ化リチウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化ストロンチウム等が利用される。

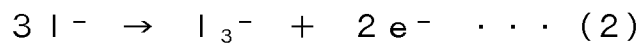
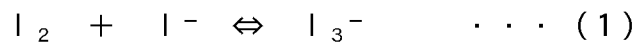
[0026] 負極 14 は、酸化還元電位的及び化学的に適切な電位窓を有する適宜の材料によって構成される。負極 14 の材料は、具体的には、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、金、白金、これらの合金等の金属材料や、亜鉛等によるめっきを施した金属材料や、炭素材料等である。金属材料による電極は、メッシュ、多孔体、パンチングメタル、エキスパンドメタル、平板等の適宜の形態とされる。また、炭素材料による電極は、フェルト、不織布、ペーパー、メッシュ、多孔体、平板等の適宜の形態とされる。負極 14 としては、負極活物質を効率的に析出させる観点から、多孔性の材料による電極が好ましく用いられる。

[0027] 負極電解液は、溶媒としての水と、負極活物質と、を含む水系電解液である。負極活物質は、標準酸化還元電位が正極活物質よりも低い適宜の物質とされる。負極活物質の具体例としては、亜鉛、クロム、鉄、スズ、バナジウム、鉛等の金属材料や、ベンゾキノンをはじめとするキノン系材料等が挙げられる。特に好ましく用いられる負極活物質は、亜鉛である。亜鉛は、標準酸化還元電位が -0.76 V と低く、安価であるためである。また、例えば、塩化亜鉛の溶解度は 30 mol/L 以上であり、溶解性に優れるためである。負極電解液に溶解させる亜鉛源としては、例えば、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛、臭化亜鉛、フッ化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛等が利用される。

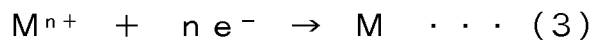
[0028] セパレータ 15 は、イオン伝導性を有する材料からなる。水系電解液中に存在するプロトン等のカチオンは、セパレータ 15 を通過して正極電解液と

負極電解液との間を移動する。セパレータ 15 の材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、フッ素樹脂、その他陽イオン交換膜等が挙げられる。

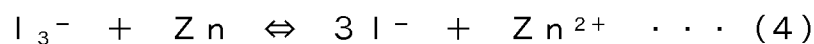
[0029] 正極活物質としてのヨウ素は、正極槽 11 において、次の反応式 (1) で表される平衡の関係を生じる。そして、二次電池 10 の充電時には、次の反応式 (2) にしたがって酸化される。また、二次電池 10 の放電時には、反応式 (2) の逆反応によって還元される。



[0030] 一方、負極活物質 (M) は、二次電池 10 の充電時には、次の反応式 (3) に例示されるように還元される。また、二次電池 10 の放電時には、反応式 (3) の逆反応によって酸化される。



[0031] 二次電池 10 が、ヨウ素亜鉛電池である場合、正極活物質としてのヨウ素と、負極活物質としての亜鉛は、次の反応式 (4) にしたがって可逆的に酸化還元反応する。ヨウ素の標準電極電位は、約 0.54 V、亜鉛の標準電極電位は、約 -0.76 V であるため、正極 13 と負極 14 との間の端子電圧は、理論上、約 1.30 V となる。



[0032] 正極 13 を構成する炭素電極は、過電圧を印加されると、電極自体が酸化されて劣化する。具体的には、二次電池 10 において、正極 13 の端子電位が約 1.5 V (vs. Ag/AgCl) に達すると、炭素電極の酸化が顕在化する。そのため、二次電池システム 100 においては、後記するとおり、正極 13 の電位を降下させる電極電位制御を行うことによって、炭素電極からなる正極 13 を回復処理し、酸化によって劣化した炭素電極を再還元させる。

[0033] 正極 13 の電位を降下させる電極電位制御は、二次電池 10 の電池状態に基いて行われる。なお、電池状態という用語は、二次電池 10 の全体として

の性能や、電極、電解液等の性能についての初期状態からの変化を意味する。具体的には、正極１３及び負極１４の間の端子電圧の変化、正極１３及び負極１４の間を流れる電流量の変化、又は、電解液に含まれる成分の量の変化等を意味する。すなわち、端子電圧、電流量、電解液に含まれる成分の量等が電池状態を把握するための指標となる。

[0034] 二次電池システム１００において、二次電池１０は、電圧センサ２０ａと、電流センサ２０ｂと、を付随して備えている。電圧センサ２０ａ及び電流センサ２０ｂのそれぞれは、電池状態を計測する計測器として機能する。詳細には、電圧センサ２０ａは、正極１３及び負極１４の間の端子電圧を計測し、検出した端子電圧を制御装置３０に出力する。また、電流センサ２０ｂは、正極１３及び負極１４の間を流れる電流量を計測し、検出した電流値を制御装置３０に出力する。

[0035] 図２は、本発明の一実施形態に係る二次電池システムが備える制御装置の概略構成を示すブロック図である。

[0036] 図２に示すように、二次電池システム１００が備える制御装置３０は、電池情報取得部３１と、電池状態判定部３２と、制御出力部３３と、記憶部３４と、電池状態演算部３５と、タイマ部３６と、を有している。制御装置３０は、例えば、ＣＰＵ（Central Processing Unit）、ＲＡＭ（Random access memory）、ＲＯＭ（Read Only Memory）等によって構成される。ＣＰＵは、ＲＯＭに格納されているデータやプログラムをＲＡＭを作業領域として実行し、二次電池システム１００の運転に関わる制御を行う。二次電池システム１００において、制御装置３０は、電圧センサ２０ａや電流センサ２０ｂが計測した二次電池１０の電池状態に基いてパルス電源装置（電位制御手段）４０を起動し、正極１３の電位を降下させる電極電位制御を行うように構成されている。

[0037] 具体的には、電池情報取得部３１は、電圧センサ２０ａや電流センサ２０ｂ等の計測器からの出力を受け付け、検出された端子電圧や電流値等を電池状態判定部３２に出力する。また、二次電池１０の初期充放電時には

、電圧センサ 20 a や電流センサ 20 b からの出力を受け付け、検出された端子電圧や電流値等を初期値として記憶部 34 に出力して記憶させる。電池状態判定部 32 は、二次電池 10 の動作中に得られた電池状態を表す計測値と、初期充放電時に得られた初期値と、を比較して二次電池 10 の電池状態を判定し、その結果を制御出力部 33 に出力する。

[0038] また、電池状態演算部 35 は、取得された計測値や初期値を適宜補正して、電池状態を判定するための物理量を演算し、電池状態判定部 32 に出力する。例えば、正極 13 及び負極 14 の間を流れる電流量の積算値と、記憶されている電流－充電容量、電圧－充電容量のテーブル等とに基いて、二次電池 10 の充電率や所定充電率における端子電圧を割り出す。タイマ部 36 は、二次電池 10 の充電や放電が開始された以後の時間を計時し、充電時又は放電時における任意の設定時間に応じた電池状態の演算を可能にする。制御出力部 33 は、判定された電池状態に基いて制御信号を生成し、パルス電源装置（電位制御手段）40 に出力して、パルス電源装置（電位制御手段）40 を起動させる。

[0039] パルス電源装置（電位制御手段）40 は、図 1 に示すように、正極 13 と負極 14 とに接続されている。パルス電源装置 40 の正極（+）と負極（-）は、二次電池 10 の負極 14 側及び正極 12 側にそれぞれ反対極性となるように接続されている。そのため、遮断器 S2 が閉じられた状態でパルス電源装置 40 が作動すると、電極電位が制御されて正極 13 の電位が降下するようになっている。

[0040] ここで、電極電位に伴う炭素電極の劣化と回復について説明する。

[0041] 図 3 は、炭素電極を対象とした赤外分光測定の結果を示す図である。

図 3 において、横軸は、波数（ cm^{-1} ）、縦軸は、吸光度（任意単位）を示す。図中のスペクトルは、上から順に、酸化還元反応させていない未処理の炭素電極（未処理）における吸収スペクトル、電気化学的に酸化させた後の炭素電極（酸化後）における吸収スペクトル、電気化学的に酸化させた後に電気化学的に還元した炭素電極（酸化＋還元後）における吸収スペクトルで

ある。なお、これらのスペクトルは、ヨウ化ナトリウム水溶液に浸漬させた状態で酸化処理や還元処理した後に、空气中で乾燥させた炭素電極における赤外分光測定結果にあたる。炭素電極は、カーボンペーパー製であり、電極の酸化は電極電位を過電圧の領域、電極の還元は電極電位を反対極性の領域にそれぞれ掃引することによって行っている。

[0042] 図3に示すように、酸化させた後の炭素電極（酸化後）では、波数 1100 cm^{-1} の付近にC—O伸縮に帰属される強いシグナルが生じている。また、波数 $3100\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の付近にO—H伸縮振動に帰属されるシグナルが生じている。O—H伸縮振動としては、具体的には、非会合の状態のO—H伸縮振動や、水素結合を形成している状態のO—H伸縮振動を示すブロードなピークが現れている。

[0043] これに対して、酸化させた後に還元した炭素電極（酸化＋還元後）では、波数 1100 cm^{-1} の付近のシグナル、及び、波数 $3100\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の付近のシグナルのいずれについても吸光度が低下しており、酸化還元反応させていない炭素電極（未処理）と同等の強度になっている。酸化によって生じた水酸基などは、炭素電極の電位を降下させると消失している。なお、波数 $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ の付近のシグナルは、水の変角振動である。また、波数 $2300\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ の付近のシグナルは、被検試料に混入した二酸化炭素の逆対称伸縮振動である。

[0044] 次の表1に、酸化還元反応させていない未処理の炭素電極（未処理）、電気化学的に酸化させた後の炭素電極（酸化後）、及び、電気化学的に酸化させた後に電気化学的に還元した炭素電極（酸化＋還元後）のそれぞれについて、電流量を測定した結果を示す。酸化電流値と還元電流値は、炭素電極を水系電解液に浸漬し、参照電極との間に測定に適した定電圧を印加して測定している。酸化電流値についての電位は 0.50 V （v s. Ag/AgCl）、還元電流値についての電位は 0.40 V （v s. Ag/AgCl）である。炭素電極は、グラッシーカーボン製であり、水系電解液は、 20 mmol/L のヨウ化ナトリウムと、 1 mol/L の過塩素酸ナトリウムとを溶解

させた水溶液である。

[0045] [表1]

	未処理 [mA]	酸化後 [mA]	酸化＋還元後 [mA]	電流向上率 (比:還元後/酸化後)
酸化電流値	0.110	0.025	0.116	4.6
還元電流値	-0.200	-0.021	-0.280	13

[0046] 表1に示すように、酸化させた後の炭素電極（酸化後）では、酸化還元反応させていない未処理の炭素電極（未処理）と比較して、酸化電流値が約1／4に低下し、還元電流値が約1／10に低下している。これに対して、酸化させた後に還元した炭素電極（酸化＋還元後）では、酸化電流値及び還元電流値のいずれについても、酸化還元反応させていない未処理の炭素電極（未処理）と同等に回復している。

[0047] 図3や表1に示す結果は、酸化劣化した炭素電極が電極電位を降下させることによって回復することを示している。すなわち、過電圧が印加される等して炭素電極自体が酸化されたとしても、ガス化が顕著に進む以前に還元すれば、炭素電極の性能を可逆的に回復させることが可能であることを意味する。二次電池システム100においては、この結果に示されるように、正極13の電位を降下させる電極電位制御を行い、酸化された炭素電極を再還元する回復処理を施すことによって、炭素電極の劣化の重度化を抑制し、二次電池10の長寿命化を図る。

[0048] ここで、二次電池システム100の具体的な運転方法について説明する。

[0049] 二次電池システム100において、制御装置30は、二次電池10が充電されている充電時、二次電池10が放電している放電時、及び、二次電池10が充電も放電もされていない休止時のいずれかにおいて電極電位制御を実行する。電極電位制御としては、正極13及び負極14の間の端子電圧に基いた電極電位制御、正極13及び負極14の間を流れる電流量に基いた電極電位制御、及び、正極電解液や負極電解液に含まれる成分の量に基いた電極電位制御がある。

[0050] はじめに、正極13及び負極14の間の端子電圧に基いた電極電位制御に

ついて説明する。端子電圧に基いた電極電位制御においては、具体的には、二次電池 10 の充放電時の平均電圧、二次電池 10 の任意の充電率に対応した設定電圧、二次電池 10 の開放端子電圧等を電池状態の指標として用いる。

[0051] 図 4 は、二次電池（ヨウ素亜鉛電池）の充電曲線を示す図である。

図 4 において、横軸は、充電時間（min）、縦軸は、端子電圧（V）を示す。図 4 では、二次電池システム 100 が備える二次電池 10 としてヨウ素亜鉛電池を例にとり、充電時の端子電圧の挙動の実例を示している。ヨウ素亜鉛電池の正極は、グラッシーカーボン製の炭素電極であり、正極電解液は、1 mol/L のヨウ化ナトリウムを溶解させた水系電解液であり、負極電解液は、0.5 mol/L の塩化亜鉛と、2.5 mol/L の塩化アンモニウムとを溶解させた水系電解液である。

[0052] 図 4 に示すように、ヨウ素亜鉛電池の充電時において、正極及び負極の間の端子電圧は、充電を開始して数分以内に 1.4 V 付近まで急上昇し、その後、80 分以上の時間を掛けて 1.6 V 付近まで緩やかに上昇する。そして、1.6 V 付近を超えるまで充電されると、二次電池 10 の端子電圧が急激に増大する。二次電池 10 の端子電圧は、充電時にこのような挙動を呈し、また、放電時に類似した反対の挙動を呈する。そのため、充電率（充電深度（SOC ; State of charge））が 90 % を超える過充電領域や、充電率が 10 % 未満となる過放電領域を除いた範囲における電池状態を指標とするのが好ましい形態となる。

[0053] 図 5 は、充電時の平均電圧を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

図 5 において、横軸は、二次電池の充電率 [%]、縦軸は、端子電圧 [V] を示す。また、実線は、二次電池 10 の充電曲線、網掛けされた領域は、電極電位制御の作動条件を満たす領域を表す。

[0054] 図 5 に示すように、二次電池 10 の充電時の平均電圧を指標とする電極電位制御では、制御装置 30 は、電圧センサ 20 a（計測器）によって計測さ

れた正極 13 及び負極 14 の間の端子電圧（計測値）（ E ）と、二次電池 10 の初期充電時における平均端子電圧（初期値）（ E_A ）と、の差分（ $E - E_A$ ）が閾値（ ΔE ）以上となったときに電極電位制御を行う。すなわち、 $E \geq E_A + \Delta E$ の領域で電極電位制御を作動させる。

[0055] 初期充電時における平均端子電圧（初期値）（ E_A ）は、二次電池 10 の初期充電時において、電圧センサ 20a が所定の時間間隔で経時的に計測した端子電圧を加算平均することにより設定される。加算平均は、過充電領域や過放電領域を除いた充電率の範囲で演算することが好ましい。但し、端子電圧の上昇率が安定しており、誤差を生じ難い範囲であれば、その他の任意の範囲としてもよい。初期値（ E_A ）は、二次電池 10 が劣化していない初回から数サイクル付近の充電時に取得すればよいが、このときの炭素電極の電流密度は、 $30 \sim 50 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の範囲、特に $40 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 程度にすることが好ましい。

[0056] 図 6 は、放電時の平均電圧を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

図 6 において、横軸は、二次電池の充電率 [%]、縦軸は、端子電圧 [V] を示す。また、実線は、二次電池 10 の放電曲線、網掛けされた領域は、電極電位制御の作動条件を満たす領域を表す。

[0057] 図 6 に示すように、二次電池 10 の放電時の平均電圧を指標とする電極電位制御では、制御装置 30 は、電圧センサ 20a（計測器）によって計測された正極 13 及び負極 14 の間の端子電圧（計測値）（ E ）と、二次電池 10 の初期放電時における平均端子電圧（初期値）（ E_A ）と、の差分（ $E_A - E$ ）が閾値（ ΔE ）以上となったときに電極電位制御を行う。すなわち、 $E \leq E_A - \Delta E$ の領域で電極電位制御を作動させる。

[0058] 初期放電時における平均端子電圧（初期値）（ E_A ）は、二次電池 10 の初期放電時において、電圧センサ 20a が所定の時間間隔で経時的に計測した端子電圧を加算平均することにより設定される。加算平均は、過充電領域や過放電領域を除いた充電率の範囲で演算することが好ましい。但し、端子電

圧の降下率が安定しており、誤差を生じ難い範囲であれば、その他の任意の範囲としてもよい。初期値 (E_A) は、二次電池 10 が劣化していない初回から数サイクル付近の放電時に取得すればよいが、このときの炭素電極の電流密度は、 $30 \sim 50 \text{ mA/cm}^2$ の範囲、特に 40 mA/cm^2 程度にすることが好ましい。

[0059] 図 7 は、充電時の設定電圧を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

図 7 において、横軸は、二次電池の充電率 [%]、縦軸は、端子電圧 [V] を示す。また、実線は、二次電池 10 の充電曲線、網掛けされた領域は、電極電位制御の作動条件を満たす領域を表す。

[0060] 図 7 に示すように、二次電池 10 の充電時の設定電圧を指標とする電極電位制御では、制御装置 30 は、電圧センサ 20a (計測器) によって計測された正極 13 及び負極 14 の間の端子電圧 (計測値) (E) と、二次電池 10 の初期充電時における任意充電率に対応した端子電圧 (初期値) (E_B) と、の差分 ($E - E_B$) が閾値 (ΔE) 以上となったときに電極電位制御を行う。すなわち、 $E \geq E_B + \Delta E$ の領域で電極電位制御を作動させる。

[0061] 初期充電時における任意充電率に対応した端子電圧 (初期値) (E_B) は、初期充電時において、電圧センサ 20a が任意の充電率 (s) における端子電圧を計測することにより設定される。端子電圧を計測する充電率 (s) は、過充電領域や過放電領域を除いた充電率の範囲で設定することが好ましく、例えば、50% の充電率における端子電圧を初期値 (E_B) にすることができ。但し、端子電圧の上昇率が安定しており、誤差を生じ難い範囲であれば、その他の任意の範囲としてもよい。初期値 (E_B) は、二次電池 10 が劣化していない初回から数サイクル付近の充電時に取得すればよいが、このときの炭素電極の電流密度は、 $30 \sim 50 \text{ mA/cm}^2$ の範囲、特に 40 mA/cm^2 程度にすることが好ましい。

[0062] 図 8 は、放電時の設定電圧を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

図 8 において、横軸は、二次電池の充電率 [%]、縦軸は、端子電圧 [V] を示す。また、実線は、二次電池 10 の放電曲線、網掛けされた領域は、電極電位制御の作動条件を満たす領域を表す。

[0063] 図 8 に示すように、二次電池 10 の放電時の設定電圧を指標とする電極電位制御では、制御装置 30 は、電圧センサ 20a（計測器）によって計測された正極 13 及び負極 14 の間の端子電圧（計測値）（ E ）と、二次電池 10 の初期充電時における任意充電率に対応した端子電圧（初期値）（ E_B ）と、の差分（ $E_B - E$ ）が閾値（ ΔE ）以上となったときに電極電位制御を行う。すなわち、 $E \leq E_B - \Delta E$ の領域で電極電位制御を作動させる。

[0064] 初期放電時における任意充電率に対応した端子電圧（初期値）（ E_B ）は、初期放電時において、電圧センサ 20a が任意の充電率（ s ）における端子電圧を計測することにより設定される。端子電圧を計測する充電率（ s ）は、過充電領域や過放電領域を除いた充電率の範囲で設定することが好ましく、例えば、50%の充電率における端子電圧を初期値（ E_B ）にすることができる。但し、端子電圧の降下率が安定しており、誤差を生じ難い範囲であれば、その他の任意の範囲としてもよい。初期値（ E_B ）は、二次電池 10 が劣化していない初回から数サイクル付近の放電時に取得すればよいが、このときの炭素電極の電流密度は、30～50 mA/cm²の範囲、特に 40 mA/cm²程度にすることが好ましい。

[0065] 図 9 は、充電時の端子電圧に基いた電極電位制御の電圧挙動について説明する図である。また、図 10 は、放電時の端子電圧に基いた電極電位制御の電圧挙動について説明する図である。

図 9 及び図 10 において、横軸は、二次電池の充放電時間、縦軸は、端子電圧 [V] を示す。また、実線は、電極電位制御の一例による電圧挙動、二点鎖線は、電極電位制御の他の例による電圧挙動、網掛けされた領域は、電極電位制御の作動条件を満たす領域を表す。

[0066] 図 9 に示すように、二次電池 10 の充電時においては、突発的にインパルス電圧が発生し、炭素電極からなる正極 13 に過電圧が印加されることがあ

る。図において、インパルス電圧は、或る不特定の時間（ T ）に発生し、初期充電時における平均端子電圧（初期値）（ E_A ）や、初期充電時における任意充電率に対応した端子電圧（初期値）（ E_B ）に対して、端子電圧を急激に増大させている。充電時の平均電圧や設定電圧を指標として行う、端子電圧に基いた電極電位制御は、このような過電圧が印加されたときに起動される。

[0067] 充電時の端子電圧についての閾値（ ΔE ）は、具体的には、電位差に換算して0.5 V以上の値に設定することが好ましく、1.0 V以上の値に設定することがより好ましい。閾値（ ΔE ）をこの程度に設定すれば、電極電位制御の作動の頻度が過多にならないので、二次電池10の充放電が妨げられ難くなる。また、閾値（ ΔE ）は、電位差に換算して3.0 V以下の値に設定することが好ましい。閾値（ ΔE ）をこの程度に設定すると、比較的高い過電圧に対しても適切に電極電位制御を作動させることができる。

[0068] また、図10に示すように、二次電池10の放電時においては、炭素電極の酸化による劣化に起因して出力が低下していくことがある。図において、二次電池10の端子電圧は、初期充電時における平均端子電圧（初期値）（ E_A ）や、初期充電時における任意充電率に対応した端子電圧（初期値）（ E_B ）から、放電時間の経過に伴って降下している。放電時の平均電圧や設定電圧を指標として行う、端子電圧に基いた電極電位制御は、このような電圧降下が生じたときに起動される。

[0069] 放電時の端子電圧についての閾値（ ΔE ）は、具体的には、電圧降下率に換算して5%以上となる値に設定することが好ましく、20%以上となる値に設定することがより好ましい。閾値（ ΔE ）をこの程度に設定すれば、電極電位制御の作動の頻度が過多にならないので、二次電池10の充放電が妨げられ難くなる。また、閾値（ ΔE ）は、電圧降下率に換算して100%以下となる値に設定することが好ましく、50%以下となる値に設定することがより好ましい。閾値（ ΔE ）をこの程度に設定すると、炭素電極の劣化により出力が低下したときに、直ちに電極電位制御を作動させることができる。

。

[0070] 電極電位制御は、正極 13 の電位を負極 14 の電位以下にする制御（図 9 及び図 10 の二点鎖線参照）、又は、正極 13 の電位を負極 14 の電位に近づける制御（図 9 及び図 10 の実線参照）によって行うことができる。正極 13 の電位を負極 14 の電位以下にする制御によると、二次電池 10 の極性は反転し、正極 13 及び負極 14 の間の端子電圧（セル電圧）は 0 V 以下となって炭素電極の還元が進む。また、正極 13 の電位を負極 14 の電位に近づける制御によると、炭素電極自体の酸化還元反応の平衡が還元側に移動し、炭素電極が還元され易くなって炭素電極の還元が進む。

[0071] 電極電位制御による炭素電極の回復処理は、正極 13 の電位を降下させた状態を所定の処理時間（ t ）にわたって維持することにより行う（図 9 及び図 10 参照）。正極 13 の電位を負極 14 の電位以下にする制御においては、処理時間（ t ）は、0.01 秒以上 1000 秒以下が好ましく、0.1 秒以上 100 秒以下がより好ましい。一方、正極 13 の電位を負極 14 の電位に近づける制御においては、処理時間（ t ）は、0.1 秒以上 1000 秒以下が好ましく、1.0 秒以上 100 秒以下がより好ましい。処理時間（ t ）がこの程度あれば、炭素電極を確実に還元させることが可能である。また、この程度の短い処理時間（ t ）であれば、炭素電極自体の酸化還元反応の逆反応が過度に進行することが無いので、二次電池 10 の動作が妨げられ難くなる。

[0072] 正極 13 の電位を負極 14 の電位以下にする制御においては、目標端子電圧は、電位差に換算して 0.0 V 未満の反転極性となる範囲で任意の端子電圧としてよい。一方、正極 13 の電位を負極 14 の電位に近づける制御においては、目標端子電圧は、電位差に換算して 1.0 V 以下とすることが好ましく、0.1 V 以下とすることがより好ましい。目標端子電圧をこの程度とすれば、正極 13 の電位を負極 14 の電位以下にする制御と比較して、長い処理時間（ t ）は掛かるものの、炭素電極を穏和に還元させることができる。

[0073] 図 1 1 は、端子電圧に基いた電極電位制御を実行する二次電池システムの運転方法の一例を示すフローチャートである。

図 1 1 においては、充電時の平均電圧を指標とする運転方法、放電時の平均電圧を指標とする運転方法、充電時の設定電圧を指標とする運転方法、及び、放電時の設定電圧を指標とする運転方法を一括して示している。

[0074] 二次電池システム 1 0 0 が備える制御装置 3 0 には、電極電位制御の作動を判定するための指標として、初期充電時又は初期放電時において求められた初期値が予め記憶される。すなわち、平均電圧を指標とする二次電池システム 1 0 0 においては、初期充電時又は初期放電時における平均端子電圧（初期値）（ E_A ）が記憶部 3 4 に記憶される。また、設定電圧を指標とする二次電池システム 1 0 0 においては、初期充電時又は初期放電時における任意充電率に対応した端子電圧（初期値）（ E_B ）が記憶部 3 4 に記憶される。

[0075] 二次電池システム 1 0 0 において、制御装置 3 0 は、操作者の指示や運転プログラムにしたがって、二次電池 1 0 の既定のセル動作（充電又は放電）を開始する（ステップ S 1 0 0）。充電時であれば、二次電池 1 0 が電源から給電されて、正極 1 3 で正極活物質の酸化反応が進行する。一方、放電時であれば、二次電池 1 0 が外部負荷と接続されて、正極 1 3 で正極活物質の還元反応が進行する。

[0076] 電池情報取得部 3 1 は、二次電池 1 0 が既定のセル動作（充電又は放電）をしている間に、二次電池 1 0 の電池状態の情報を取得する（ステップ S 1 0 1）。具体的には、電圧センサ 2 0 a が正極 1 3 及び負極 1 4 の間の端子電圧を計測する。そして、電池情報取得部 3 1 は、電圧センサ 2 0 a が計測した端子電圧（計測値）（ E ）を取得する。

[0077] 次いで、電池状態判定部 3 2 は、二次電池 1 0 の電池状態に基いて電極電位制御を行うか否かを判定する（ステップ S 1 0 2）。具体的には、計測された端子電圧（計測値）（ E ）と、初期充放電時に記憶された端子電圧（初期値）（ E_A ／ E_B ）と、の差分が閾値（ ΔE ）以上となっているか否かを判定する。

- [0078] 制御装置30は、ステップS102において、計測された端子電圧（計測値）（ E ）と、初期充放電時に記憶された端子電圧（初期値）（ E_A / E_B ）と、の差分が閾値（ ΔE ）以上となっていると（ステップS102；YES）、炭素電極の劣化が有るとしてステップS103に進む。
- [0079] 制御出力部33は、ステップS103において、パルス電源装置（電位制御手段）40による電極電位制御を開始し、正極13の電位を負極14の電位以下にする制御、又は、正極13の電位を負極14の電位に近づける制御を行う。そして、炭素電極からなる正極13を還元する回復処理が行われる（ステップS104）。
- [0080] 次いで、制御出力部33は、回復処理の時間が既定の処理時間（ t ）を経過しているか否かを判定する。（ステップS105）。
- [0081] 制御装置30は、ステップS105において、回復処理の時間が既定の処理時間（ t ）を経過していないと（ステップS105；NO）、回復処理が完了していないとしてステップS104に戻る。
- [0082] 一方、制御装置30は、ステップS105において、回復処理の時間が既定の処理時間（ t ）を経過していると（ステップS105；YES）、回復処理が完了したとしてステップS106に進む。そして、制御装置30は、二次電池10の既定のセル動作（充電又は放電）を再開する（ステップS106）。
- [0083] 電池情報取得部31は、二次電池10が既定のセル動作（充電又は放電）を再開した後に、二次電池10の電池状態の情報を再取得する（ステップS107）。具体的には、電圧センサ20aが正極13及び負極14の間の端子電圧を計測する。そして、電池情報取得部31は、電圧センサ20aが計測した端子電圧（計測値）（ E ）を再取得する。
- [0084] 次いで、電池状態判定部32は、回復処理の成否を確認するために、二次電池の電池状態について再判定する（ステップS108）。具体的には、計測された端子電圧（計測値）（ E ）と、初期充放電時に記憶された端子電圧（初期値）（ E_A / E_B ）と、の差分が閾値（ ΔE ）以上となっているか否か

を判定する。

[0085] 制御装置30は、ステップS108において、計測された端子電圧（計測値）（ E ）と、初期充放電時に記憶された端子電圧（初期値）（ E_A/E_B ）と、の差分が閾値（ ΔE ）以上となっていないと（ステップS108；NO）、炭素電極が回復されたとしてステップS100に戻る。そして、制御装置30は、二次電池10が既定のセル動作（充電又は放電）をしている間に、電池状態の情報の取得（ステップS101）と、電極電位制御を行うか否かの判定（ステップS102）とを継続する。

[0086] 一方、制御装置30は、ステップS108において、計測された端子電圧（計測値）（ E ）と、初期充放電時に記憶された端子電圧（初期値）（ E_A/E_B ）と、の差分が閾値（ ΔE ）以上となっていると（ステップS108；YES）、炭素電極の回復が不可能であるとしてステップS109に進む。

[0087] 次いで、制御装置30は、炭素電極の回復が不可能であるとの警告を二次電池システム100の操作者に通知する（ステップS109）。そして、制御装置30は、ステップS110において、二次電池10の既定のセル動作（充電又は放電）を停止し、二次電池システム100の運転を終了する。

[0088] 一方、制御装置30は、ステップS102において、計測された端子電圧（計測値）（ E ）と、初期充放電時に記憶された端子電圧（初期値）（ E_A/E_B ）と、の差分が閾値（ ΔE ）以上となっていないと（ステップS102；NO）、炭素電極の劣化が無いとしてステップS111に進む。

[0089] 次いで、制御装置30は、二次電池10について入出力があるか否かを判定する（ステップS111）。具体的には、充電時であれば、二次電池10に対して電源からの入力があるか否かを判定する。一方、放電時であれば、外部負荷に対する出力が有るか否かを判定する。

[0090] 制御装置30は、ステップS111において、二次電池10につき入出力が無いと（ステップS111；NO）、ステップS113に進む。

[0091] 一方、制御装置30は、ステップS111において、二次電池10につき入出力が有ると（ステップS111；YES）、ステップS112に進む。

- [0092] 次いで、電池状態判定部 32 は、二次電池 10 の充電率が既定の目標値に達しているか否かを判定する（ステップ S 112）。具体的には、電池状態演算部 35 が、二次電池 10 が既定のセル動作（充電又は放電）を開始した以後の電流量を積算することにより充電容量を求める。そして、電池状態判定部 32 は、充電時であれば、二次電池 10 の充電率が、例えば、定格容量の 100% に達しているか否かを判定する。一方、放電時であれば、二次電池 10 の充電率が、例えば、定格容量の 0% に達しているか否かを判定する。
- [0093] 制御装置 30 は、ステップ S 112 において、二次電池 10 の充電率が既定の目標値に達していないと（ステップ S 112 ; NO）、ステップ S 100 に戻る。
- [0094] 一方、制御装置 30 は、ステップ S 112 において、二次電池 10 の充電率が既定の目標値に達していると（ステップ S 112 ; YES）、ステップ S 113 に進む。
- [0095] そして、制御装置 30 は、ステップ S 113 において、二次電池 10 の既定のセル動作（充電又は放電）を停止し、二次電池システム 100 の運転を終了する。
- [0096] 二次電池システム 100 において、制御装置 30 は、二次電池 10 が既定のセル動作（充電又は放電）をしていない休止時に、端子電圧に基いた電極電位制御を実行してもよい。すなわち、負荷や電源に接続されていない状態の二次電池 10 の開放端子電圧を指標とすることも可能である。開放端子電圧は、電圧センサ 20a によって計測してもよいし、モニタリングセルを併設して計測してもよい。
- [0097] 二次電池 10 の開放端子電圧を指標とする電極電位制御において、制御装置 30 は、計測される正極 13 及び負極 14 の間の開放端子電圧（計測値）と、二次電池 10 の初期充放電時における任意充電率に対応した開放端子電圧（初期値）と、の差分が閾値以上となったときに電極電位制御を行う。
- [0098] 初期充放電時における任意充電率に対応した開放端子電圧（初期値）は、

初期充電時又は初期放電時において、任意の充電率における開放端子電圧を計測することにより設定される。開放端子電圧を計測する充電率は、過充電領域や過放電領域を除いた充電率の範囲で設定することが好ましい。初期値は、二次電池 10 が劣化していない初回から数サイクル付近の充放電時に取得すればよい。

[0099] 開放端子電圧についての閾値は、具体的には、電圧降下率に換算して 5 % 以上となる値に設定することが好ましく、10 % 以上となる値に設定することがより好ましい。閾値をこの程度に設定すれば、電極電位制御の作動の頻度が過多にならないので、二次電池 10 の充放電サイクルの効率が炭素電極の劣化によって大きく損なわれることが無い。また、閾値は、電圧降下率に換算して 70 % 以下の値に設定することが好ましく、50 % 以下の値に設定することがより好ましい。閾値をこの程度に小さく設定すると、炭素電極が不可逆的な劣化に至るのを確実に防ぐことができる。

[0100] なお、開放端子電圧を指標とする電極電位制御において実現する目標端子電圧は、前記の端子電圧に基いた電極電位制御と同様である。但し、開放端子電圧を指標とする電極電位制御は、二次電池 10 の休止時に行われるため、回復処理の処理時間 (t) は、任意の時間としてよい。

[0101] 以上の端子電圧に基いた電極電位制御を行う二次電池システム 100 によると、安全性が高い水系電解液を用いた二次電池 10 について炭素電極が回復処理されるため、炭素電極の劣化が重度化するのが抑制され、二次電池 10 が長寿命化する。また、炭素電極の電極反応効率が低下し難くなるのに加えて、二次電池 10 を分解すること無く炭素電極を回復させることが可能になる。そのため、運転コストや保守管理コストを削減することができる。

[0102] 特に、端子電圧に基いた電極電位制御は、二次電池 10 の充電率や電流密度に依存しないので、二次電池 10 の充電時、放電時、休止時のいずれにおいても、適時に炭素電極を回復させることが可能である。平均電圧を指標とする電極電位制御によると、炭素電極の回復処理の時期を正確に管理することができる。また、設定電圧を指標とする電極電位制御によると、炭素電極

の回復処理の時期を任意の時期に自在に設定することができるし、平均電圧を把握するために高充電率まで充電する必要が無くなる。また、開放端子電圧を指標とする電極電位制御によると、二次電池 10 の休止時に、炭素電極を信頼性高く回復させることができる。

[0103] 次に、正極 13 及び負極 14 の間を流れる電流量に基いた電極電位制御について説明する。電流量に基いた電極電位制御においては、具体的には、二次電池 10 の充電容量、二次電池 10 のクーロン効率等を電池状態の指標として用いる。クーロン効率は、二次電池に投入した電荷量のうちで取り出せる電荷量の割合として定義される。

[0104] 図 12 は、充電容量を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

図 12 において、横軸は、二次電池の充電容量 [Ah]、縦軸は、端子電圧 [V] を示す。また、実線は、二次電池 10 の初期充電時の充電曲線、破線は、初期充放電後の任意充電時の充電曲線、網掛けされた領域は、電極電位制御の作動条件を満たす領域を表す。

[0105] 図 12 に示すように、二次電池 10 の充電容量を指標とする電極電位制御において、制御装置 30 は、二次電池 10 の初期充電時における充電容量（初期値）（ C_1 ）と、電流センサ 20b（計測器）によって計測された電流量から求められる充電容量（計測値）（ C ）と、の差分（ $C_1 - C$ ）が閾値（ ΔC ）以上となったときに電極電位制御を行う。すなわち、充放電サイクルによって充電容量が低下した $C \leq C_1 - \Delta C$ の領域で電極電位制御を作動させる。

[0106] 初期充電時における充電容量（初期値）（ C_1 ）は、二次電池 10 の初期充電時において、電圧センサ 20a が計測した端子電圧が、予め設定した定格電圧の上限（ E_{max} ）に達したときの容量として求められる。定格電圧は、過充電領域や過放電領域を除いた充電率の範囲で設定することが好ましい。初期値（ C_1 ）は、二次電池 10 が劣化していない初回から数サイクル付近の充電時に取得すればよいが、このときの炭素電極の電流密度は、30～50 m

A/cm^2 の範囲、特に $40 mA/cm^2$ 程度にすることが好ましい。

[0107] 充電容量についての閾値 (ΔC) は、具体的には、容量に換算して5%以上の値に設定することが好ましく、20%以上の値に設定することがより好ましい。閾値 (ΔC) をこの程度に設定すれば、二次電池10の充放電サイクルの効率が炭素電極の劣化によって大きく損なわれることが無い。また、閾値 (ΔC) は、容量に換算して100%以下の値に設定することが好ましく、50%以下の値に設定することがより好ましい。閾値 (ΔC) をこの程度に小さく設定すると、電極電位制御が充放電サイクル毎に適切な間隔で作動するので、炭素電極が不可逆的な劣化に至るのを確実に防ぐことができる。

[0108] なお、充電容量を指標とする電極電位制御において実現する目標端子電圧は、前記の端子電圧に基いた電極電位制御と同様である。但し、充電容量を指標とする電極電位制御は、二次電池10の休止時に行われるため、回復処理の処理時間 (t) は、任意の時間としてよい。

[0109] 図13は、充電容量を指標とする電極電位制御を実行する二次電池システムの運転方法の一例を示すフローチャートである。

[0110] 二次電池システム100が備える制御装置30には、電極電位制御の作動を判定するための指標として、初期充電時において求められた初期値が予め記憶される。すなわち、初期充電時における電流量の積算から求められる充電容量(初期値) (C_1) が記憶部34に記憶される。

[0111] 二次電池システム100において、制御装置30は、操作者の指示や運転プログラムにしたがって、二次電池10の既定のセル動作(充電)を開始する(ステップS200)。このとき、タイマ部36は、セル動作(充電)を開始した以後の時間の計時を開始する。

[0112] 電池情報取得部31は、二次電池10が既定のセル動作(充電)をしている間に、二次電池10の電池状態の情報を取得する(ステップS201)。具体的には、電流センサ20bが正極13及び負極14の間を流れる電流量を計測する。そして、電池情報取得部31は、電流センサ20bが計測した

電流量（計測値）を取得する。

[0113] 次いで、電池状態判定部32は、二次電池10の端子電圧が既定の目標値に達しているか否かを判定する（ステップS202）。具体的には、電圧センサ20aが計測した正極13及び負極14の間の端子電圧が、定格電圧の上限（ E_{max} ）（図12参照）に達しているか否かを判定する。

[0114] 制御装置30は、ステップS202において、二次電池10の端子電圧が既定の目標値に達していないと（ステップS202；NO）、ステップS200に戻る。

[0115] 一方、制御装置30は、ステップS202において、二次電池10の端子電圧が既定の目標値に達していると（ステップS202；YES）、ステップS203に進む。

[0116] 制御装置30は、ステップS203において、二次電池10の既定のセル動作（充電）を停止する。そして、電池状態演算部35は、計測された電流量（計測値）から求められる二次電池10の充電容量（計測値）（C）を演算する（ステップS204）。例えば、電流量（計測値）をセル動作（充電）を開始した後の時間について積算し、電流－充電容量のテーブルを参照して充電容量（計測値）（C）を求める。

[0117] 次いで、電池状態判定部32は、二次電池10の電池状態に基いて電極電位制御を行うか否かを判定する（ステップS205）。具体的には、初期充電時における充電容量（初期値）（ C_1 ）と、計測された電流量（計測値）から求められる充電容量（計測値）（C）と、の差分（ $C_1 - C$ ）が閾値（ ΔC ）以上となっているか否かを判定する。

[0118] 制御装置30は、ステップS205において、初期充電時における充電容量（初期値）（ C_1 ）と、計測された電流量（計測値）から求められる充電容量（計測値）（C）と、の差分（ $C_1 - C$ ）が閾値（ ΔC ）以上となっていないと（ステップS205；NO）、炭素電極の劣化が無いとして二次電池システム100の運転を終了する。

[0119] 一方、制御装置30は、ステップS205において、初期充電時における

充電容量（初期値）（ C_1 ）と、計測された電流量（計測値）から求められる充電容量（計測値）（ C ）と、の差分（ $C_1 - C$ ）が閾値（ ΔC ）以上となっていると（ステップS205；YES）、炭素電極の劣化が有るとしてステップS103に進む。

[0120] なお、図13におけるステップS103～105は、前記の端子電圧に基いた電極電位制御と同様にして行われる（図11参照）。制御装置30は、ステップS105において、回復処理の時間が既定の処理時間（ t ）を経過していると（ステップS105；YES）、回復処理が完了したとして二次電池システム100の運転を終了する。

[0121] 以上の充電容量を指標とした電極電位制御を行う二次電池システム100によると、安全性が高い水系電解液を用いた二次電池10について炭素電極が回復処理されるため、炭素電極の劣化が重度化するのを抑制され、二次電池10が長寿命化する。また、炭素電極の電極反応効率が低下し難くなるのに加えて、二次電池10を分解すること無く炭素電極を回復させることが可能になる。そのため、運転コストや保守管理コストを削減することができる。

[0122] 特に、充電容量を指標とした電極電位制御は、二次電池10の充電が完了した休止時に行われるので、二次電池10に充電することができない余剰の電力を利用して炭素電極の回復処理を行うことも可能である。

[0123] 図14は、クーロン効率を指標とする電極電位制御の作動条件について説明する図である。

図14において、横軸は、二次電池のクーロン効率 [%]、縦軸は、端子電圧 [V] を示す。また、実線は、二次電池10の初期放電時の放電曲線、破線は、初期充放電後の任意放電時の放電曲線、網掛けされた領域は、電極電位制御の作動条件を満たす領域を表す。

[0124] 図14に示すように、二次電池10のクーロン効率を指標とする電極電位制御において、制御装置30は、二次電池10の初期放電時におけるクーロン効率（初期値）（ η_1 ）と、電流センサ20b（計測器）によって計測され

た電流量（計測値）から求められるクーロン効率（計測値）（ η ）と、の差分（ $\eta_1 - \eta$ ）が閾値（ $\Delta \eta$ ）以上となったときに電極電位制御を行う。すなわち、充放電サイクルを繰り返すに伴ってクーロン効率が低下した $\eta \leq \eta_1 - \Delta \eta$ の領域で電極電位制御を作動させる。

[0125] 初期放電時におけるクーロン効率（初期値）（ η_1 ）は、二次電池 10 の初期放電時において、電圧センサ 20a が計測した端子電圧が、予め設定した定格電圧の下限（ E_{min} ）に達したときの容量から求められる。初期充電時に定格電圧の上限（ E_{max} ）に達したときの容量（図 12 参照）に対する、初期放電時の容量の割合に相当している。定格電圧は、過充電領域や過放電領域を除いた充電率の範囲で設定することが好ましい。初期値（ η_1 ）は、二次電池 10 が劣化していない初回から数サイクル付近の充放電時に取得すればよいが、このときの炭素電極の電流密度は、 $30 \sim 50 \text{ mA/cm}^2$ の範囲、特に 40 mA/cm^2 程度にすることが好ましい。

[0126] クーロン効率についての閾値（ $\Delta \eta$ ）は、具体的には、クーロン効率に換算して 5% 以上の値に設定することが好ましく、20% 以上の値に設定することがより好ましい。閾値（ $\Delta \eta$ ）をこの程度に設定すれば、二次電池の充放電サイクルの効率が炭素電極の劣化によって大きく損なわれることが無い。また、閾値（ $\Delta \eta$ ）は、クーロン効率に換算して 100% 以下の値に設定することが好ましく、50% 以下の値に設定することがより好ましい。閾値（ $\Delta \eta$ ）をこの程度に小さく設定すると、電極電位制御が充放電サイクル毎に適切な間隔で作動するので、炭素電極が不可逆的な劣化に至るのを確実に防ぐことができる。

[0127] なお、クーロン効率を指標とする電極電位制御において実現する目標端子電圧は、前記の端子電圧に基いた電極電位制御と同様である。但し、クーロン効率を指標とする電極電位制御は、二次電池 10 の休止時に行われるため、回復処理の処理時間（ t ）は、任意の時間としてよい。

[0128] 図 15 は、クーロン効率を指標とする電極電位制御を実行する二次電池システムの運転方法の一例を示すフローチャートである。

- [0129] 二次電池システム１００が備える制御装置３０には、電極電位制御の作動を判定するための指標として、初期充電時において求められた初期値が予め記憶される。すなわち、初期充電時及び初期放電時における電流量の積算から求められるクーロン効率（初期値）（ η_1 ）が記憶部３４に記憶される。
- [0130] 二次電池システム１００において、制御装置３０は、操作者の指示や運転プログラムにしたがって、二次電池１０の既定のセル動作（充電）を開始する（ステップＳ２００）。このとき、タイマ部３６は、セル動作（充電）を開始した以後の時間の計時を開始する。
- [0131] 二次電池システム１００において、制御装置３０は、二次電池１０の既定のセル動作（充電）（ステップＳ２００）、二次電池１０の電池状態の情報の取得（ステップＳ２０１）、二次電池１０の端子電圧が既定の目標値に達しているか否かの判定（ステップＳ２０２）、二次電池１０の既定のセル動作（充電）の停止（ステップＳ２０３）を、前記の充電容量を指標とする電極電位制御と同様にして行う（図１４参照）。このとき、例えば、電流量（計測値）をセル動作（充電）を開始した以後の時間について積算し、電流－充電容量のテーブルを参照して充電容量（計測値）を求める。
- [0132] 次に、制御装置３０は、操作者の指示や運転プログラムにしたがって、二次電池１０の既定のセル動作（放電）を開始する（ステップＳ３００）。このとき、タイマ部３６は、セル動作（放電）を開始した以後の時間の計時を開始する。
- [0133] 電池情報取得部３１は、二次電池１０が既定のセル動作（放電）をしている間に、二次電池１０の電池状態の情報を取得する（ステップＳ３０１）。具体的には、電流センサ２０ｂが正極１３及び負極１４の間を流れる電流量を計測する。そして、電池情報取得部３１は、電流センサ２０ｂが計測した電流量（計測値）を取得する。
- [0134] 次に、電池状態判定部３２は、二次電池１０の端子電圧が既定の目標値に達しているか否かを判定する（ステップＳ３０２）。具体的には、電圧センサ２０ａが計測した正極１３及び負極１４の間の端子電圧が、定格電圧の

下限 (E_{min}) (図 14 参照) に達しているか否かを判定する。

[0135] 制御装置 30 は、ステップ S 302 において、二次電池 10 の端子電圧が既定の目標値に達していないと (ステップ S 302 ; NO)、ステップ S 300 に戻る。

[0136] 一方、制御装置 30 は、ステップ S 302 において、二次電池 10 の端子電圧が既定の目標値に達していると (ステップ S 302 ; YES)、ステップ S 303 に進む。

[0137] 制御装置 30 は、ステップ S 303 において、二次電池 10 の既定のセル動作 (放電) を停止する。そして、電池状態演算部 35 が計測された電流量 (計測値) から求められる二次電池 10 のクーロン効率 (計測値) (η) を演算する (ステップ S 304)。例えば、電流量 (計測値) をセル動作 (放電) を開始した以後の時間について積算し、電流-充電容量のテーブルを参照して放電容量 (計測値) を求める。そして、充電容量 (計測値) に対する放電容量 (計測値) の割合に相当する電荷量からクーロン効率を演算する。

[0138] 次いで、電池状態判定部 32 は、二次電池 10 の電池状態に基いて電極電位制御を行うか否かを判定する (ステップ S 305)。具体的には、初期放電時におけるクーロン効率 (初期値) (η_1) と、計測された電流量 (計測値) から求められるクーロン効率 (計測値) (η) と、の差分 ($\eta_1 - \eta$) が閾値 ($\Delta \eta$) 以上となっているか否かを判定する。

[0139] 制御装置 30 は、ステップ S 305 において、初期放電時におけるクーロン効率 (初期値) (η_1) と、計測された電流量 (計測値) から求められるクーロン効率 (計測値) (η) と、の差分 ($\eta_1 - \eta$) が閾値 ($\Delta \eta$) 以上となっていないと (ステップ S 305 ; NO)、炭素電極の劣化が無いとして二次電池システム 100 の運転を終了する。

[0140] 一方、制御装置 30 は、ステップ S 305 において、初期放電時におけるクーロン効率 (初期値) (η_1) と、計測された電流量 (計測値) から求められるクーロン効率 (計測値) (η) と、の差分 ($\eta_1 - \eta$) が閾値 ($\Delta \eta$) 以上となっていると (ステップ S 305 ; YES)、炭素電極の劣化が有ると

してステップS 1 0 3に進む。

[0141] なお、図 1 5 におけるステップS 1 0 3～1 0 5は、前記の端子電圧に基いた電極電位制御と同様にして行われる（図 1 1 参照）。制御装置 3 0は、ステップS 1 0 5において、回復処理の時間が既定の処理時間（ t ）を経過していると（ステップS 1 0 5；Y E S）、回復処理が完了したとして二次電池システム 1 0 0の運転を終了する。

[0142] 以上のクーロン効率を指標とした電極電位制御を行う二次電池システム 1 0 0によると、安全性が高い水系電解液を用いた二次電池 1 0について炭素電極が回復処理されるため、炭素電極の劣化が重度化するのを抑制され、二次電池 1 0が長寿命化する。また、炭素電極の電極反応効率が低下し難くなるのに加えて、二次電池 1 0を分解すること無く炭素電極を回復させることが可能になる。そのため、運転コストや保守管理コストを削減することができる。

[0143] 特に、クーロン効率を指標とした電極電位制御は、二次電池 1 0の放電が完了した休止時に行われるので、二次電池 1 0に充電することができない余剰の電力を利用して炭素電極の回復処理を行うことも可能である。

[0144] 次に、正極電解液や負極電解液に含まれる成分の量に基いた電極電位制御について説明する。電解液に含まれる成分の量に基いた電極電位制御においては、具体的には、活物質濃度、水素イオン濃度（ pH ）等を電池状態の指標として用いる。

[0145] 二次電池システム 1 0 0において、制御装置 3 0は、二次電池 1 0が充電されている充電時、二次電池 1 0が放電している放電時、及び、二次電池 1 0が充電及び放電されていない休止時のいずれかにおいて、活物質濃度を指標とする電極電位制御を実行してもよい。活物質濃度としては、例えば、正極電解液や負極電解液に含まれるヨウ素量や、負極電解液に含まれる負極活物質の量等が挙げられる。電解液中の活物質の総量に対する酸化体や還元体の量の割合は、二次電池 1 0の端子電圧に依存して変動し、電池状態を反映する指標となる。

[0146] 酸化体や還元体の量を計測する計測器としては、電気伝導度計測器、紫外可視吸光分析器、イオンクロマトグラフ、ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) 分析器、ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) 分析器、比色分析器等が挙げられる。これらの計測器は、二次電池10に内部に設置してもよいし、二次電池10に付随して設置し、電解液を採取して計測する構成としてもよい。

[0147] 活物質濃度を指標とする電極電位制御を実行する二次電池システム100の運転において、計測器は、二次電池10が既定のセル動作（充電又は放電）をしているとき、又は、二次電池10が既定のセル動作（充電及び放電）を休止しているときに正極電解液に含まれる活物質の酸化体又は還元体の量を計測する。そして、制御装置30は、全活物質量に対する酸化体又は還元体の量の割合が閾値以上となったときに電極電位制御を行う。

[0148] 活物質濃度の指標としては、正極電解液に含まれるヨウ素酸化物の量及び全ヨウ素量が特に好ましい。炭素電極が酸化されるとき、電解液中では、ヨウ素が酸化されて次亜ヨウ素酸イオン (IO^-)、過ヨウ素酸イオン (IO_3^-) 等を生じているためである。これらヨウ素量を指標とするときは、全ヨウ素量に対するヨウ素酸化物の量の割合が閾値以上となっているか否かを判定すればよい。

[0149] 活物質の割合についての閾値は、具体的には、ヨウ素質量に換算して0.001%以上の値に設定することが好ましい。閾値をこの程度に設定すれば、電極電位制御の作動の頻度が過多にならないので、二次電池10の充放電サイクルの効率が炭素電極の劣化によって大きく損なわれることが無い。

[0150] 二次電池システム100において、制御装置30は、二次電池10が充電されている充電時、二次電池10が放電している放電時、及び、二次電池10が充電及び放電されていない休止時のいずれかにおいて、水素イオン濃度 (pH) を指標とする電極電位制御を実行してもよい。電解液のpHは、二次電池10の端子電圧に依存して変動し、電池状態を反映する指標となる。

- [0151] pHを計測する計測器としては、水素電極、ガラス電極、半導体センサ等を備える各種のpHセンサが挙げられる。これらの計測器は、二次電池10に内部に設置してもよいし、二次電池10に付随して設置し、電解液を採取して計測する構成としてもよい。
- [0152] pHを指標とする電極電位制御を実行する二次電池システム100の運転において、計測器は、二次電池10が既定のセル動作（充電又は放電）をしているとき、又は、二次電池10が既定のセル動作（充電及び放電）を休止しているときに正極電解液又は負極電解液のpHを計測する。そして、制御装置30は、pHが閾値以下となったときに電極電位制御を行う。
- [0153] pHを計測する電解液としては、正極電解液が特に好ましい。炭素電極が酸化されるとき、正極電解液は、酸性化が進んでいるためである。
- [0154] pHについての閾値は、具体的には、pH3.0以上5.0以下の範囲に設定することが好ましく、pH4.0に設定することが特に好ましい。電解液がpH4付近まで酸性化していると炭素電極の酸化も始まっている虞が高い。そのため、このようなpHで電極電位制御を作動させることにより、炭素電極が不可逆的な劣化に至るのを確実に防ぐことができる。
- [0155] なお、正極電解液や負極電解液に含まれる成分の量に基いた電極電位制御において実現する目標端子電圧や、充電時及び放電時に行う回復処理の処理時間（t）は、前記の端子電圧に基いた電極電位制御と同様である。但し、二次電池10の休止時に行う回復処理の処理時間（t）は、任意の時間としてよい。
- [0156] 以上の正極電解液や負極電解液に含まれる成分の量に基いた電極電位制御を行う二次電池システム100によると、安全性が高い水系電解液を用いた二次電池10について炭素電極が回復処理されるため、炭素電極の劣化が重度化するのを抑制され、二次電池10が長寿命化する。また、炭素電極の電極反応効率が低下し難くなるのに加えて、二次電池10を分解すること無く炭素電極を回復させることが可能になる。そのため、運転コストや保守管理コストを削減することができる。

[0157] 特に、正極電解液や負極電解液に含まれる成分の量に基いた電極電位制御は、二次電池 10 の充電率や電流密度に依存しないので、二次電池 10 の充電時、放電時、休止時のいずれにおいても、適時に炭素電極を回復させることが可能である。活物質濃度を指標とする電極電位制御によると、炭素電極の劣化の検知と併せて、活物質濃度から充電率の推定を行うことも可能である。また、水素イオン濃度（pH）を指標とする電極電位制御によると、炭素電極の劣化の検知と併せて、金属の酸腐食の防止を図ることも可能である。

[0158] 次に、本発明の他の実施形態に係る二次電池システムについて説明する。

[0159] 図 16 は、本発明の他の実施形態に係る二次電池システムの構成を模式的に示す図である。

[0160] 図 16 に示すように、本実施形態に係る二次電池システム 200 は、二次電池 110 と、正極電解液タンク 16 と、正極電解液ポンプ 17 と、負極電解液タンク 18 と、負極電解液ポンプ 19 と、電圧センサ 20a（計測器）と、電流センサ 20b（計測器）と、制御装置 130 と、パルス電源装置（電位制御手段）40 と、を備えている。

[0161] 二次電池 110 は、前記の二次電池 10 と同様に、正極槽 11 と、負極槽 12 と、正極 13 と、負極 14 と、セパレータ 15 と、を有している。二次電池 110 は、正極電解液タンク 16、正極電解液ポンプ 17、負極電解液タンク 18 及び負極電解液ポンプ 19 を付随して備えることにより、フロー型電池とされている点で、前記の二次電池 10 と異なっている。

[0162] 正極槽 11 は、配管を介して正極電解液タンク 16 と接続されている。配管によって、正極槽 11 から正極電解液タンク 16 に至り、正極電解液タンク 16 から正極槽 11 に戻る循環路が形成されている。そして、この配管上には、正極電解液ポンプ 17 が設置されている。正極電解液ポンプ 17 は、正極槽 13 と正極電解液タンク 16 との間で正極電解液を循環させることができる。

[0163] 負極槽 12 は、配管を介して負極電解液タンク 18 と接続されている。配

管によって、負極槽 12 から負極電解液タンク 18 に至り、負極電解液タンク 18 から負極槽 12 に戻る循環路が形成されている。そして、この配管上には、負極電解液ポンプ 19 が設置されている。負極電解液ポンプ 19 は、負極槽 12 と負極電解液タンク 18 との間で負極電解液を循環させることができる。

[0164] 二次電池 110 では、正極電解液タンク 16 及び負極電解液タンク 18 のそれぞれに、活物質の酸化体或いは還元体が貯蔵される。そして、正極電解液ポンプ 17 と負極電解液ポンプ 19 とを稼働させることによって、活物質が正極槽 11 及び負極槽 12 のそれぞれに供給されて電極反応を生じ、蓄電電力の放電或いは蓄電電力の充電が行われる。

[0165] 正極 13 を構成する炭素電極は、過電圧を印加されると、電極自体が酸化されて劣化する。そのため、二次電池システム 200 においては、前記の二次電池システム 100 と同様に、正極 13 の電位を降下させる電極電位制御を行うことによって、炭素電極からなる正極 13 を回復処理する。

[0166] 図 17 は、本発明の他の実施形態に係る二次電池システムが備える制御装置の概略構成を示すブロック図である。

[0167] 図 17 に示すように、二次電池システム 200 が備える制御装置 130 は、前記の制御装置 30 と同様の構成に加えて、駆動制御部 37 をさらに有している。駆動制御部 37 は、正極電解液ポンプ 17 や負極電解液ポンプ 19 を起動或いは停止する指示や、ポンプの回転速度等を制御する制御信号を出力して、正極電解液ポンプ 17 及び負極電解液ポンプ 19 の駆動を制御する。

[0168] 二次電池システム 200 において、制御装置 130 は、電池状態に基づいて電極電位制御が行われるときに、正極電解液ポンプ 17 の稼働を停止するように構成される。すなわち、正極 13 の電位を降下させるときに、正極電解液の循環を中止し、放電反応が進行するのを抑制する。

[0169] 制御装置 130 の駆動制御部 37 は、具体的には、二次電池 10 の電池状態に基づいて電極電位制御を行うか否かが判定され（ステップ S102 参照）

、炭素電極の劣化が有ると判定されたとき（ステップS102；YES参照）、正極電解液ポンプ17に稼働を停止する制御信号を出力する。

[0170] 次いで、制御出力部33は、パルス電源装置（電位制御手段）40による電極電位制御を開始し、正極13の電位を負極14の電位以下にする制御、又は、正極13の電位を負極14の電位に近づける制御を行う。そして、正極電解液の循環が中止された状態で、炭素電極からなる正極13を還元する回復処理が行われる。

[0171] 以上の二次電池システム200によると、安全性が高い水系電解液を用いた二次電池10について炭素電極が回復処理されるため、炭素電極の劣化が重度化するのを抑制され、二次電池10が長寿命化する。また、炭素電極の電極反応効率が低下し難くなるのに加えて、二次電池10を分解すること無く炭素電極を回復させることが可能になる。そのため、運転コストや保守管理コストを削減することができる。二次電池110は、フロー型電池であるので、電解液タンクを大型化し、電解液量を増加させることによって、蓄電容量の大容量化を図ることができる。

[0172] 特に、二次電池110は、電極電位制御が行われるときに、正極電解液ポンプ17の稼働を停止させることが可能であるので、炭素電極の回復処理を行っている間に蓄電電力が放電されるのを抑制することができる。そのため、二次電池110の充電時や放電時においても、蓄電容量を維持しつつ、炭素電極を再還元させることができる。

[0173] なお、以上の本発明の実施形態に係る二次電池システム100，200は、本発明の技術的範囲を超えない限りにおいて、種々の変更や、構成要素の置換をされたものとすることができる。

[0174] 例えば、前記の実施形態に係る二次電池システム100，200は、電位制御手段としてパルス電源装置40を備えている。しかしながら、電極電位制御を行う電位制御手段は、パルス電源に制約されず、正極13の電位を降下させる種々の手段を用いることができる。例えば、低電流直流電源を好適に用いることができる。また、電源PSを極性反転回路を介して反対電流と

して流してもよいし、正極 13 を所定の基準電位に接地させてもよい。また、パルス電源装置（電位制御手段）40、電源 PS、外部抵抗は、その他の適宜の回路で接続させてよい。

[0175] また、図示される二次電池システム 100、200 は、計測器として電圧センサ 20a と、電流センサ 20b と、を備えている。しかしながら、電極電位制御を実行し得る限りにおいて、電圧センサ 20a 及び電流センサ 20b のうちの一方を備えていてよい。また、正極電解液や負極電解液に含まれる成分の量を計測する計測器に置換されていてもよい。

[0176] また、図示される制御装置 30、130 は、計測器として電圧センサ 20a と、電流センサ 20b とを備え、図示される装置構成によってパルス電源装置（電位制御手段）40 等を制御するものとされている。しかしながら、電極電位制御を実行し得る限りにおいて、他の計測器からの入力を受け、適宜の装置構成によって任意の電位制御手段を制御するものとしてよい。また、二次電池 10 の充電容量の算出法は、前記の方法に制約されず、公知の種々の演算方法、内部抵抗等を利用した推定方法等の適宜の手法を利用してよい。

[0177] また、前記の実施形態に係る二次電池システム 100、200 は、単一の二次電池 10、110 を備えている。しかしながら、二次電池システムは、複数の二次電池を任意に直並列させた組電池を備えるものとしてもよい。組電池を備える二次電池システムにおいては、任意の単一個の二次電池について電池状態を計測し、その電池状態に基いて複数の二次電池の電極電位制御を行ってもよい。また、複数の二次電池について電池状態を計測し、それらを代表する平均値等を用いて複数の二次電池の電極電位制御を行ってもよい。特に、充電容量やクーロン効率を指標とする電極電位制御については、組電池中の全二次電池についての充電容量やクーロン効率を把握して判定を行うことが好ましい。

[0178] また、前記の実施形態に係る二次電池システム 100、200 は、二次電池 10 の休止時の電極電位制御を、二次電池 10 の既定のセル動作（充電又

は放電)の後に実行するものとされている。しかしながら、休止時の電極電位制御は、二次電池システムを運転していないメンテナンス時に作動させてもよい。例えば、充放電サイクルが350～700回繰り返される毎に、炭素電極の回復処理を実施してもよい。

符号の説明

- [0179] 100 二次電池システム
- 10 二次電池
 - 11 正極槽
 - 12 負極槽
 - 13 正極
 - 14 負極
 - 15 セパレータ
 - 20a 電圧センサ (計測器)
 - 20b 電流センサ (計測器)
 - 30 制御装置30
 - 40 パルス電源装置 (電位制御手段)

請求の範囲

- [請求項1] 炭素電極からなる正極と、負極と、ヨウ化物イオンを含む水系の正極電解液を保持する正極槽と、負極電解液を保持する負極槽と、を有する二次電池と、
- 前記二次電池の電池状態を計測する計測器と、
- 前記二次電池の電池状態に基いて電極電位制御を行う制御装置と、を備え、
- 前記電池状態は、前記正極及び前記負極の間の端子電圧、前記正極及び前記負極の間を流れる電流量、又は、前記正極電解液又は前記負極電解液に含まれる成分の量に基く状態であり、
- 前記電極電位制御は、前記正極の電位を前記負極の電位以下にする制御、又は、前記正極の電位を前記負極の電位に近づける制御である、
- 二次電池システム。
- [請求項2] 前記正極電解液を貯蔵する正極電解液タンクと、
- 前記負極電解液を貯蔵する負極電解液タンクと、
- 前記正極槽と前記正極電解液タンクとの間で前記正極電解液を循環させる正極電解液ポンプと、
- 前記負極槽と前記負極電解液タンクとの間で前記負極電解液を循環させる負極電解液ポンプと、
- をさらに備える、
- 請求項1に記載の二次電池システム
- [請求項3] 前記制御装置は、前記電極電位制御が行われるときに前記正極電解液ポンプの稼働を停止する、
- 請求項2に記載の二次電池システム
- [請求項4] 前記計測器は、前記二次電池の充電時又は放電時に前記端子電圧を計測し、
- 前記制御装置は、計測された前記端子電圧と、前記二次電池の初期

充放電時における平均端子電圧と、の差分が閾値以上となったときに前記電極電位制御を行う、

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の二次電池システム。

[請求項5] 前記計測器は、前記二次電池の充電時又は放電時に前記端子電圧を計測し、

前記制御装置は、計測された前記端子電圧と、前記二次電池の初期充放電時における任意充電率に対応した端子電圧と、の差分が閾値以上となったときに前記電極電位制御を行う、

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の二次電池システム。

[請求項6] 前記計測器は、前記二次電池の休止時に開放端子電圧を計測し、

前記制御装置は、計測された前記開放端子電圧と、前記二次電池の初期充放電時における任意充電率に対応した開放端子電圧と、の差分が閾値以上となったときに前記電極電位制御を行う、

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の二次電池システム。

[請求項7] 前記計測器は、前記二次電池の充電時に前記電流量を計測し、

前記制御装置は、前記二次電池の初期充電時における充電容量と、計測された前記電流量から求められる充電容量と、の差分が閾値以上となったときに前記電極電位制御を行う、

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の二次電池システム。

[請求項8] 前記計測器は、前記二次電池の充電時及び放電時に前記電流量を計測し、

前記制御装置は、前記二次電池の初期放電時におけるクーロン効率と、計測された前記電流量から求められるクーロン効率と、の差分が閾値以上となったときに前記電極電位制御を行う、

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の二次電池システム。

[請求項9] 前記計測器は、前記正極電解液に含まれるヨウ素酸化物の量を計測し、

前記制御装置は、全ヨウ素量に対する前記ヨウ素酸化物の量の割合

が閾値以上となったときに前記電極電位制御を行う、

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の二次電池システム。

[請求項10]

前記計測器は、前記正極電解液の pH を計測し、

前記制御装置は、前記 pH が閾値以下となったときに前記電極電位制御を行う、

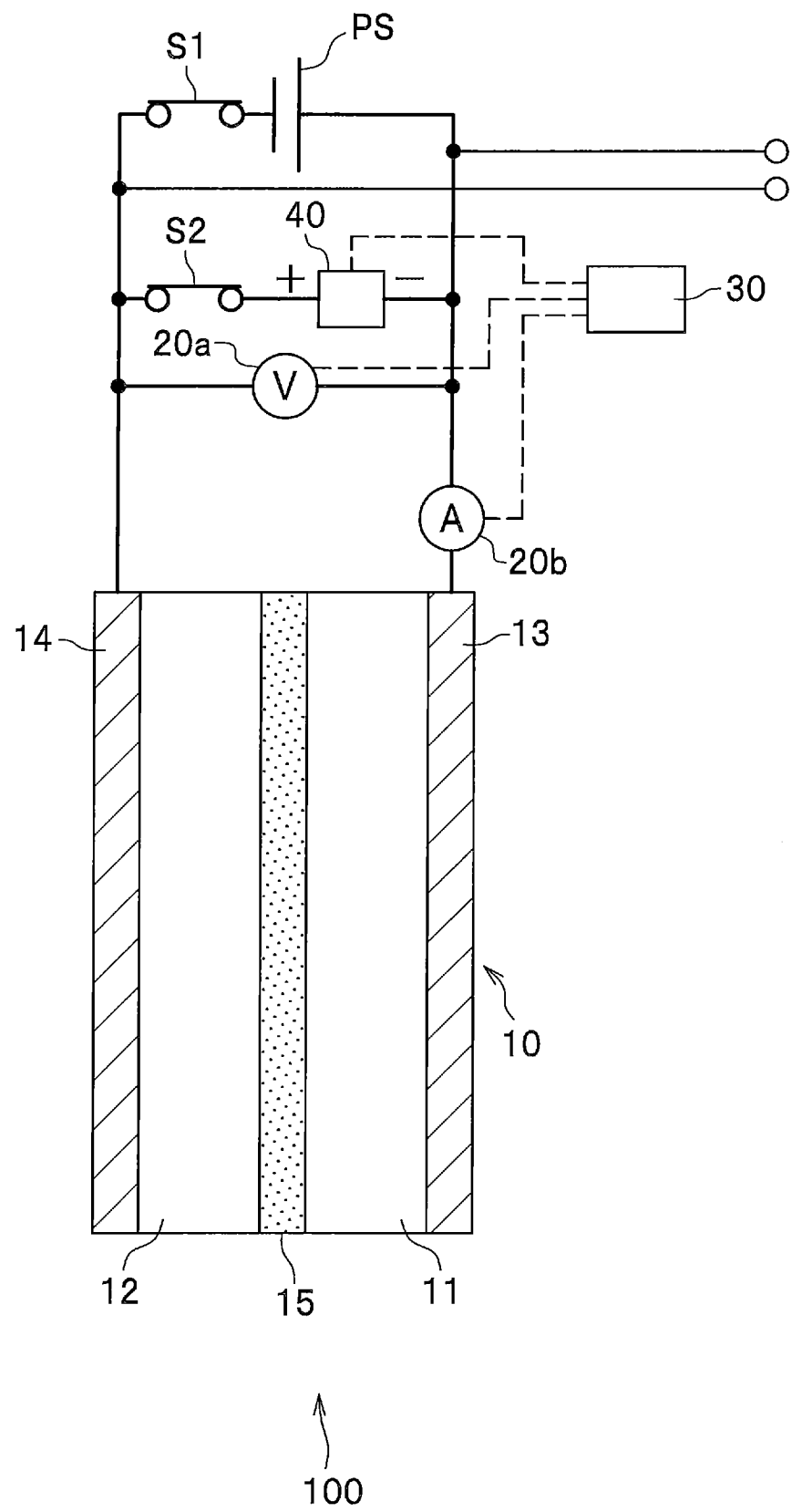
請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の二次電池システム。

[請求項11]

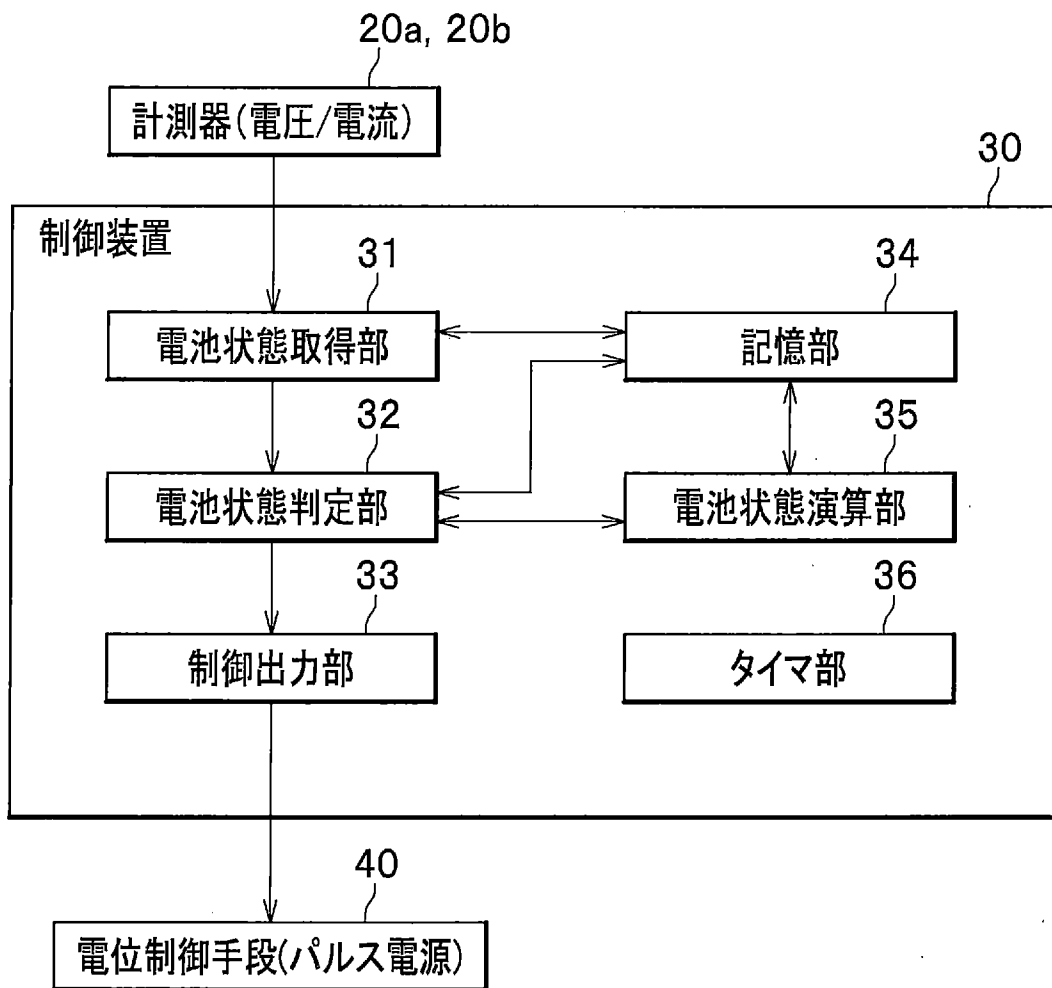
前記負極電解液は、亜鉛イオンを含む、

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の二次電池システム。

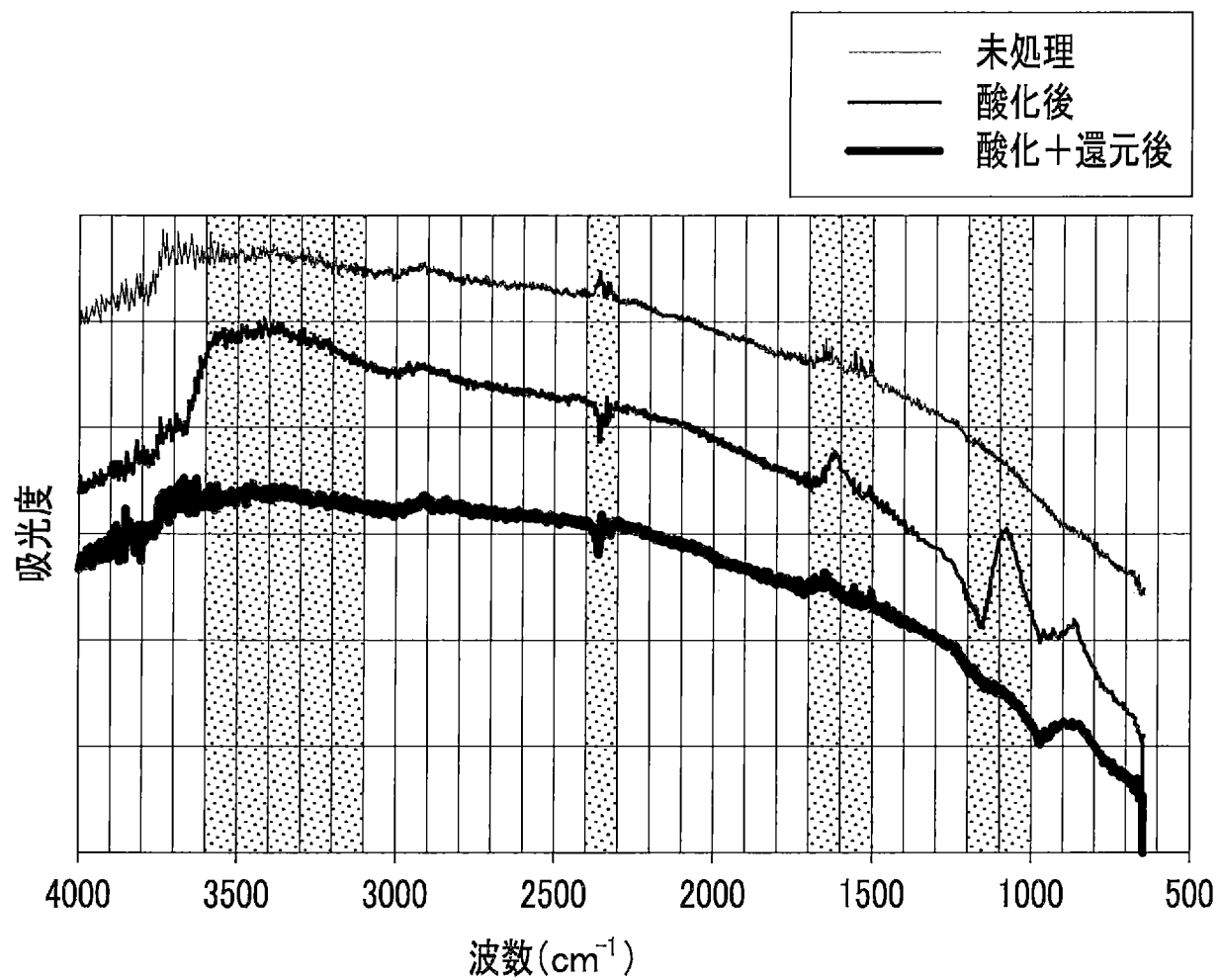
[図1]



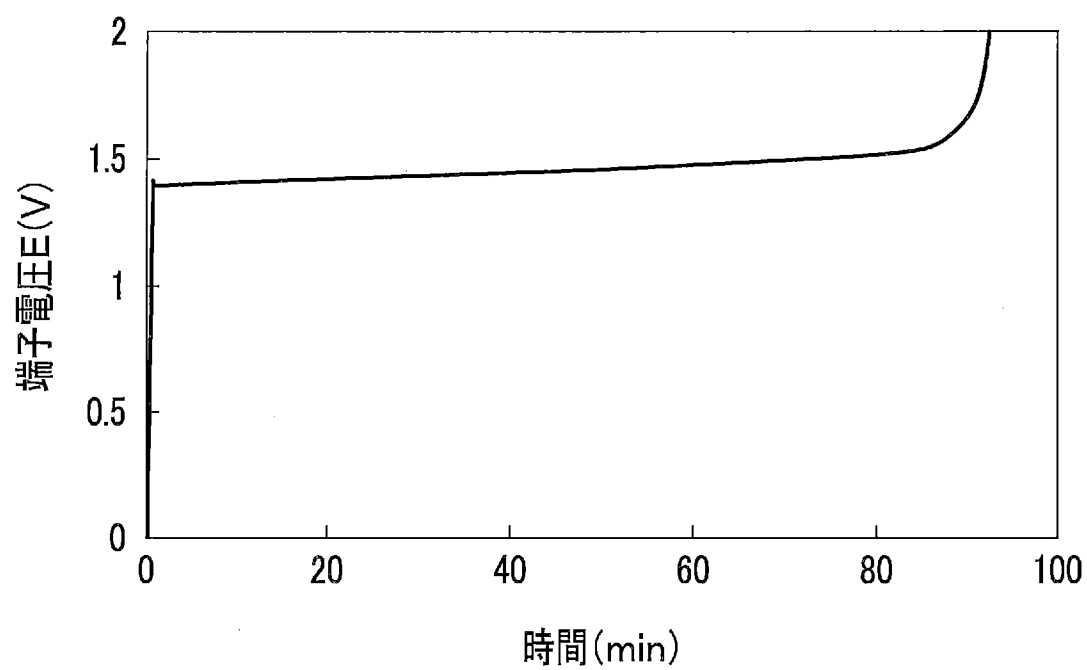
[図2]



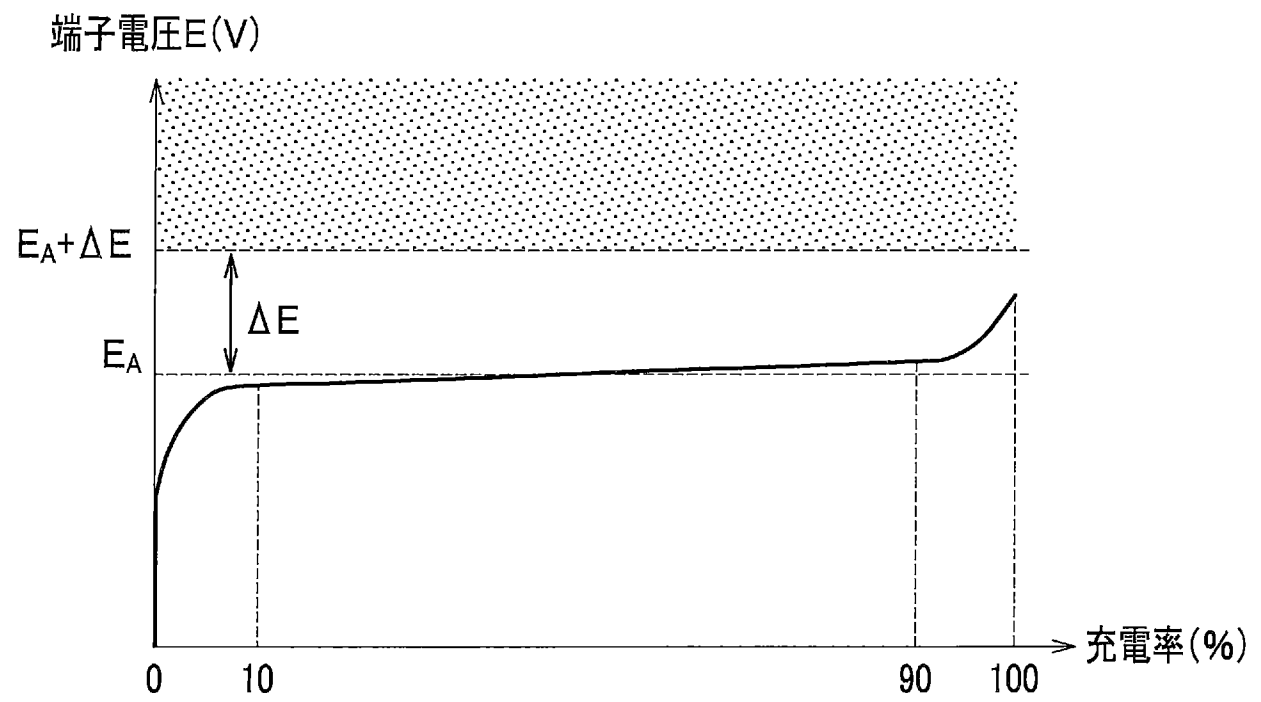
[図3]



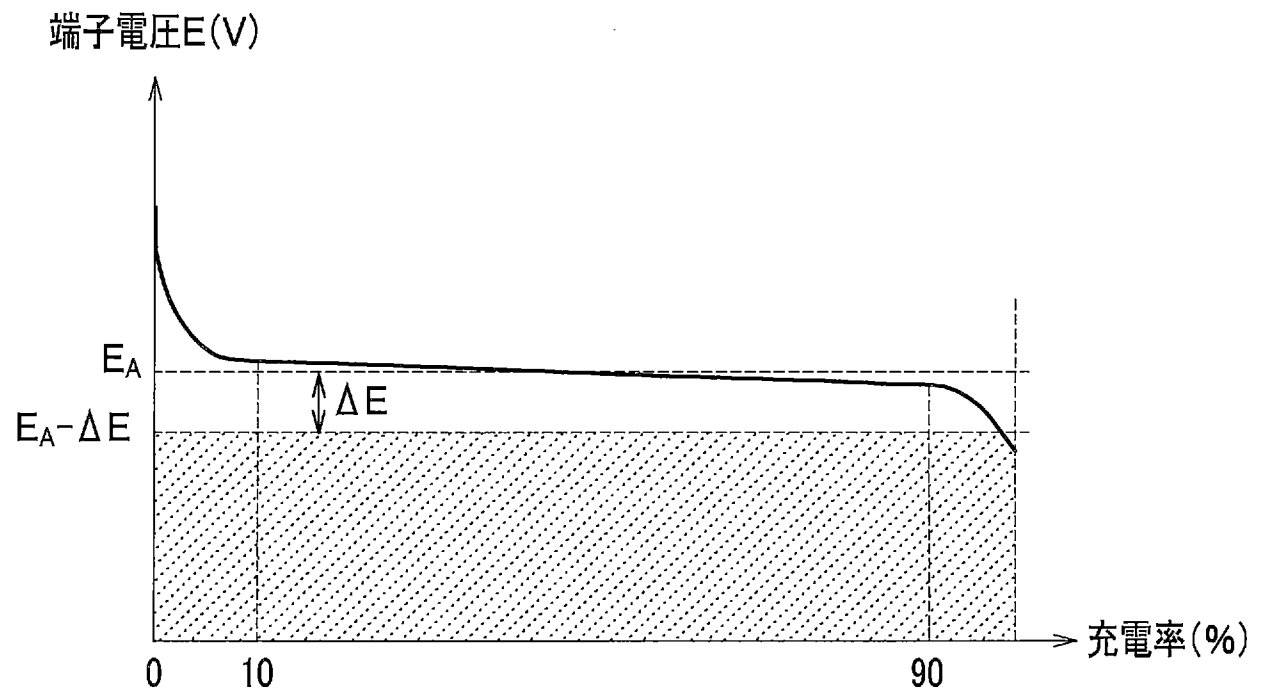
[図4]



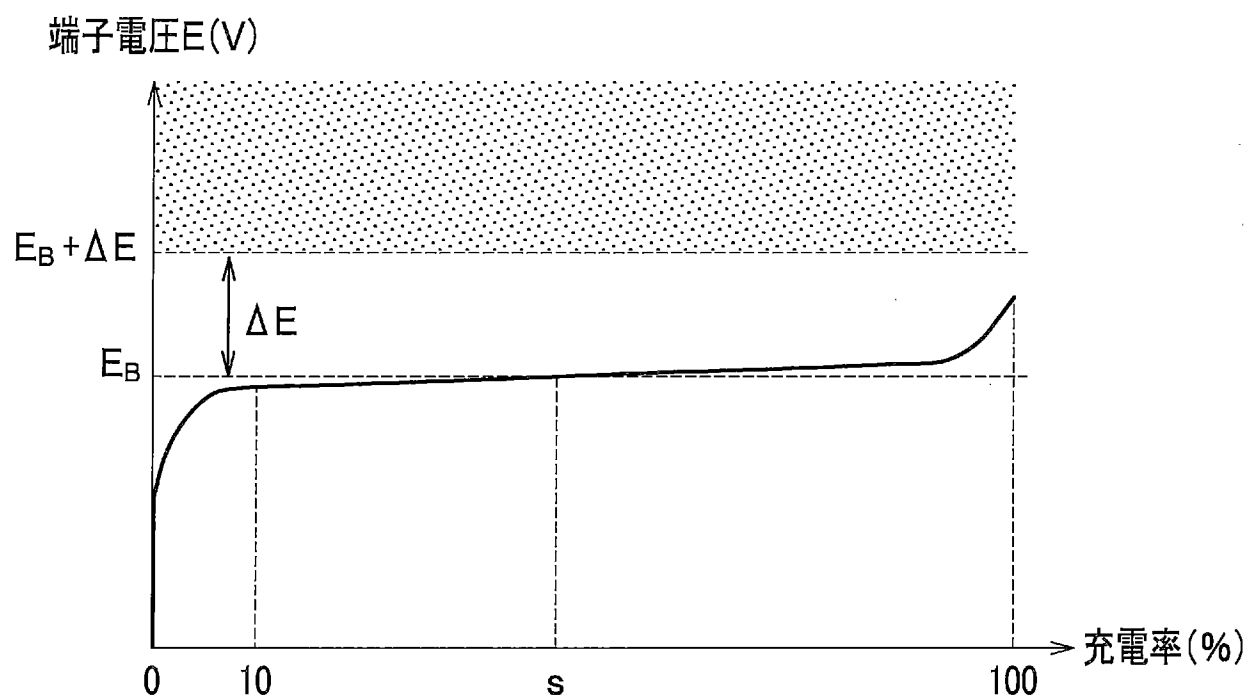
[図5]



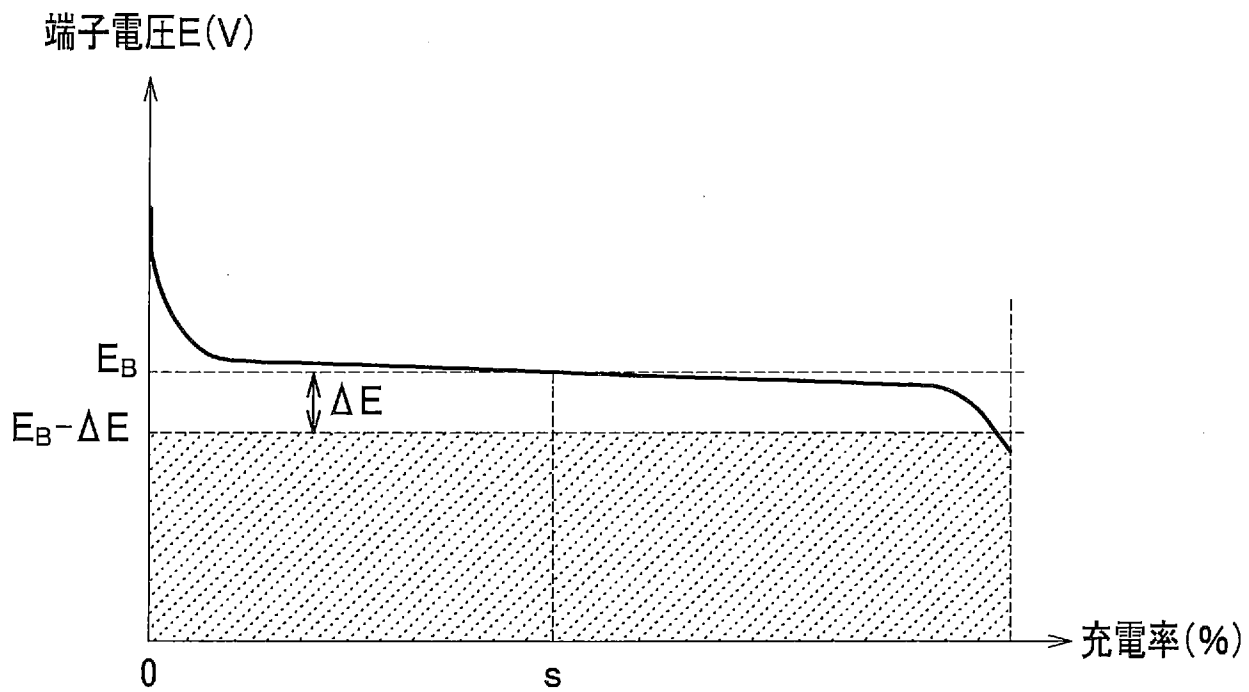
[図6]



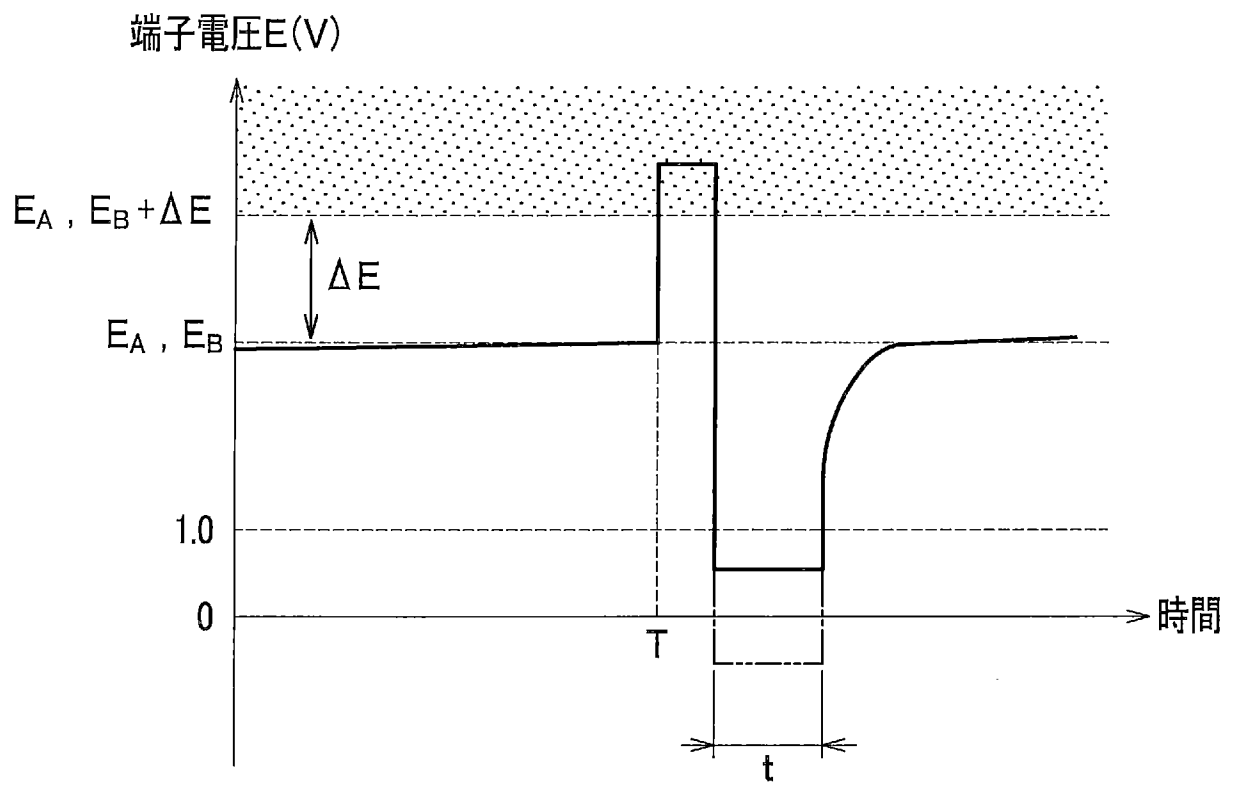
[図7]



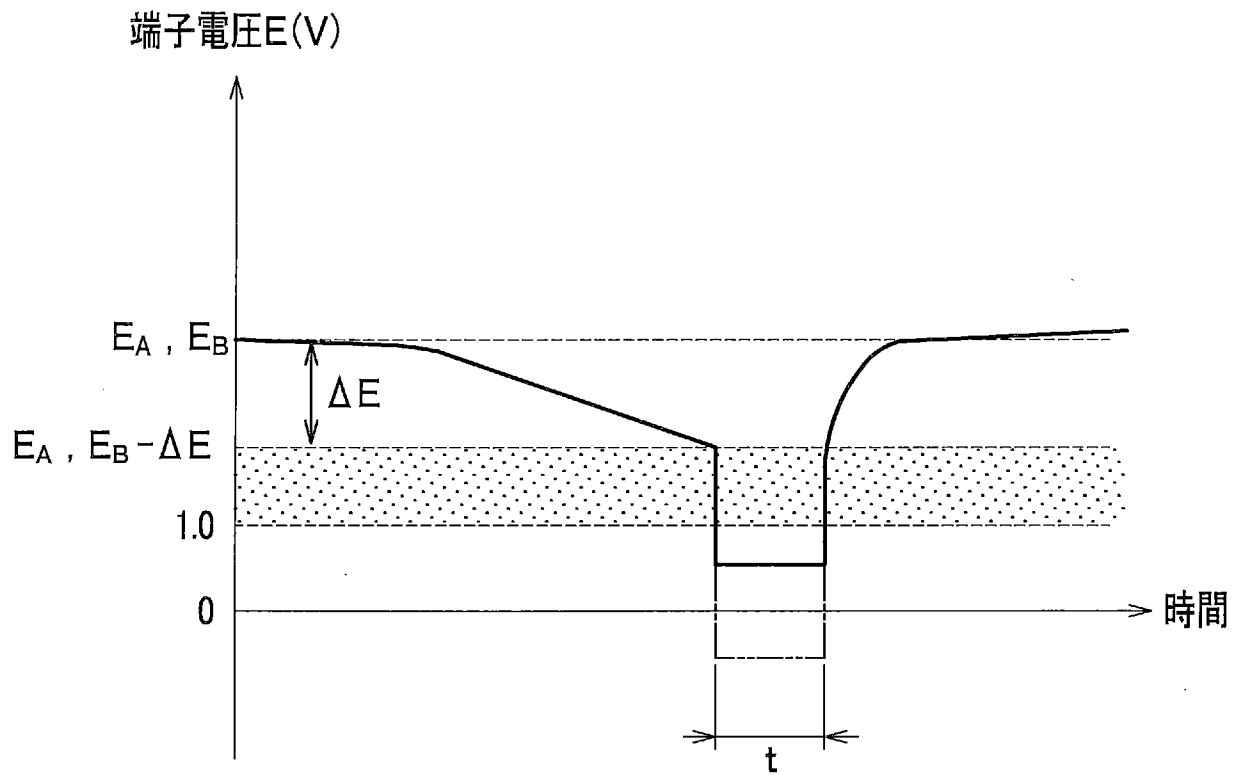
[図8]



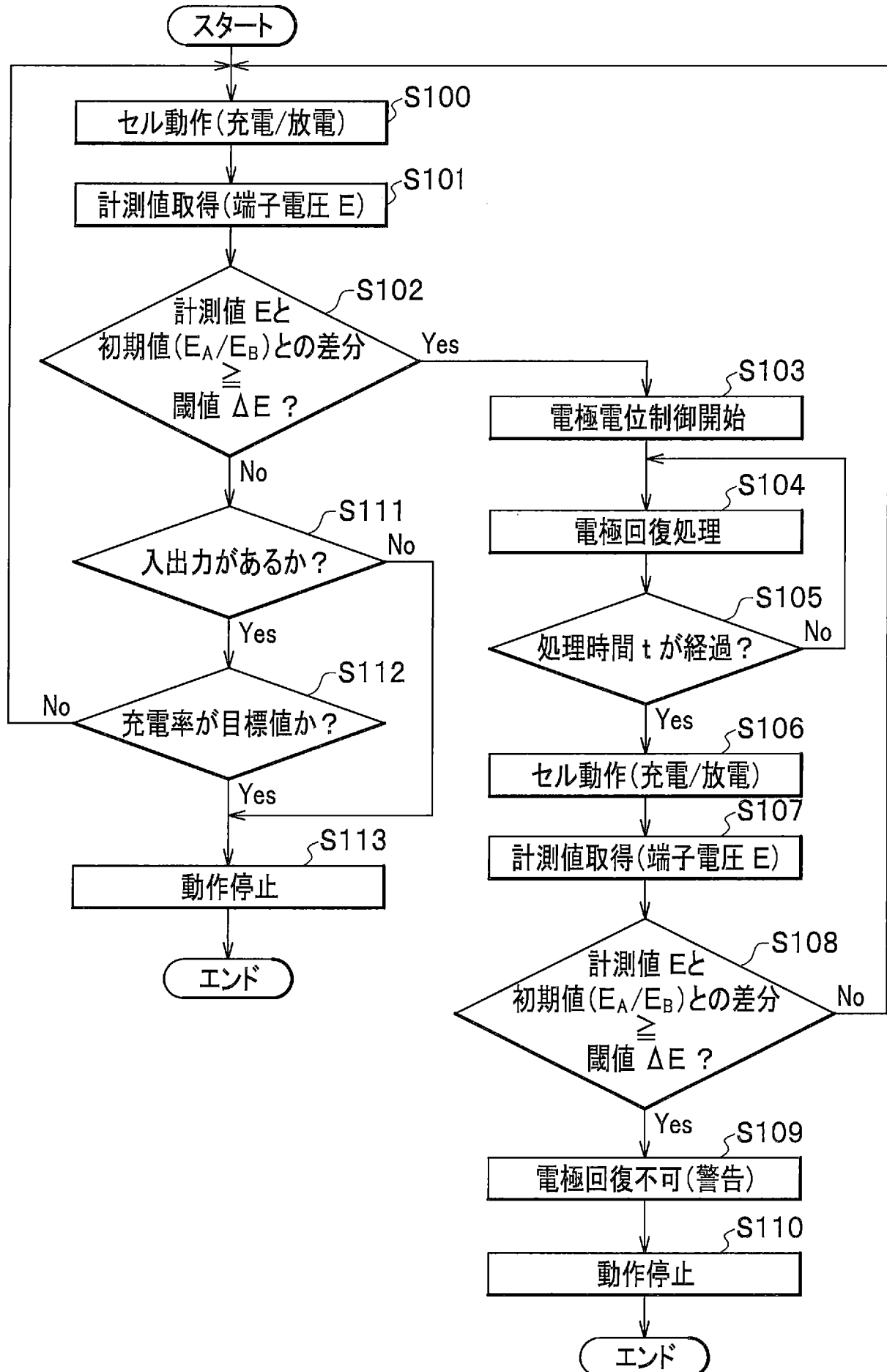
[図9]



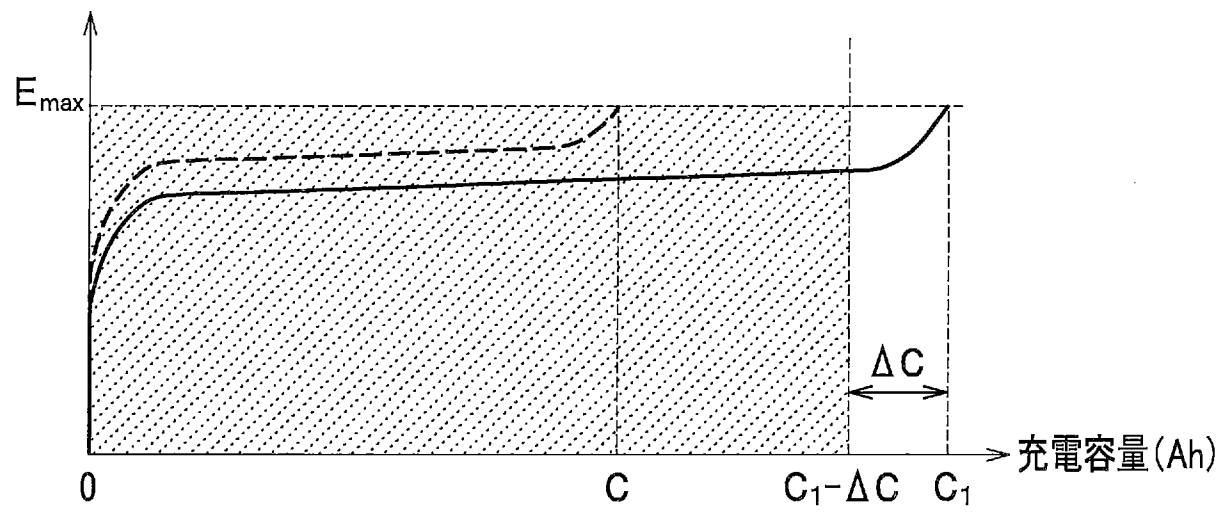
[図10]



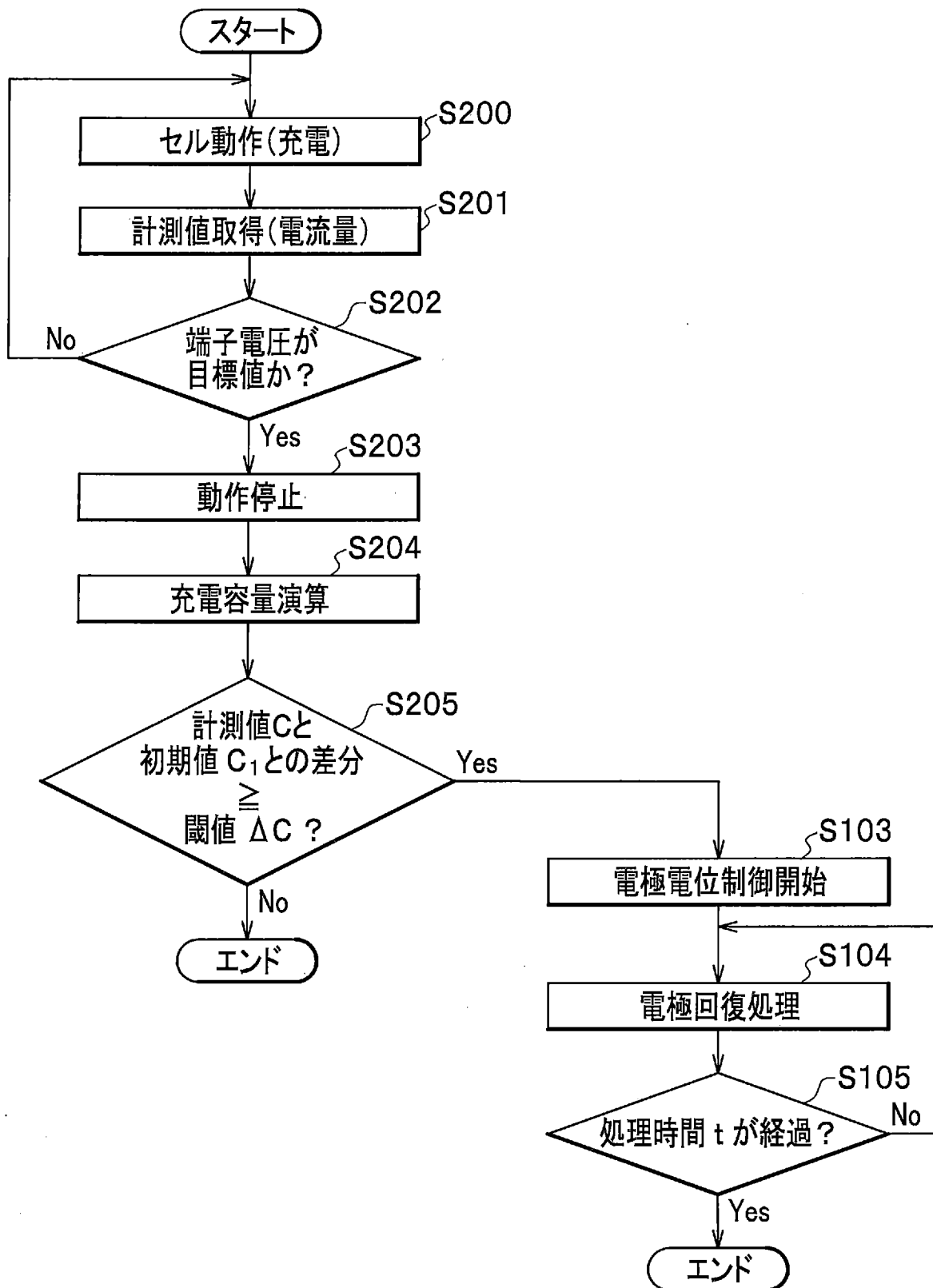
[図11]



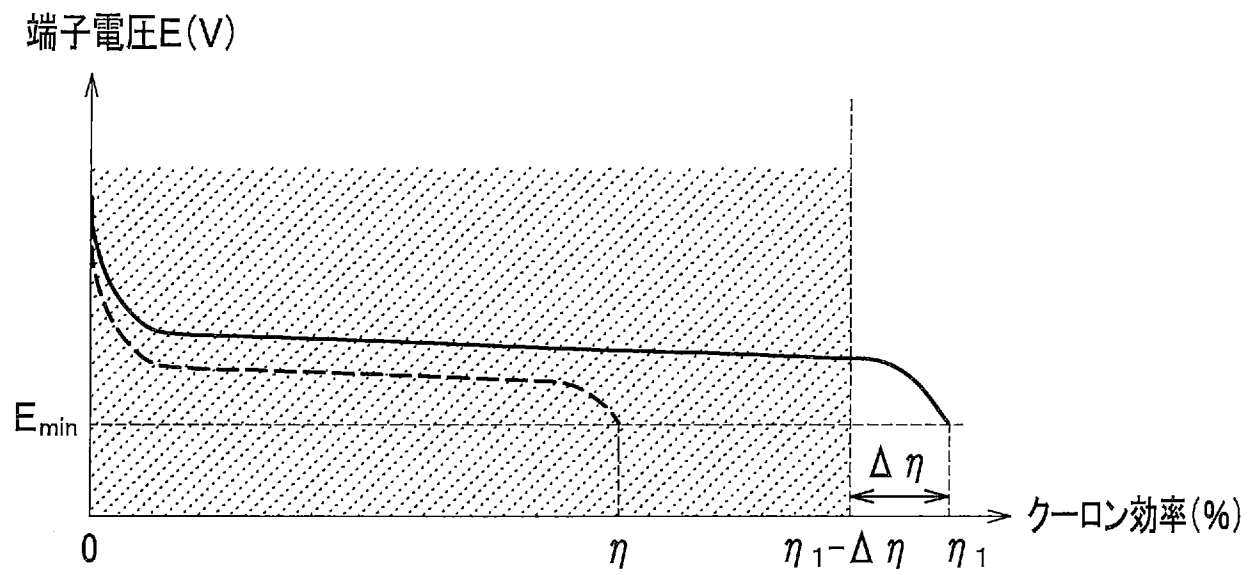
[図12]

端子電圧 E (V)

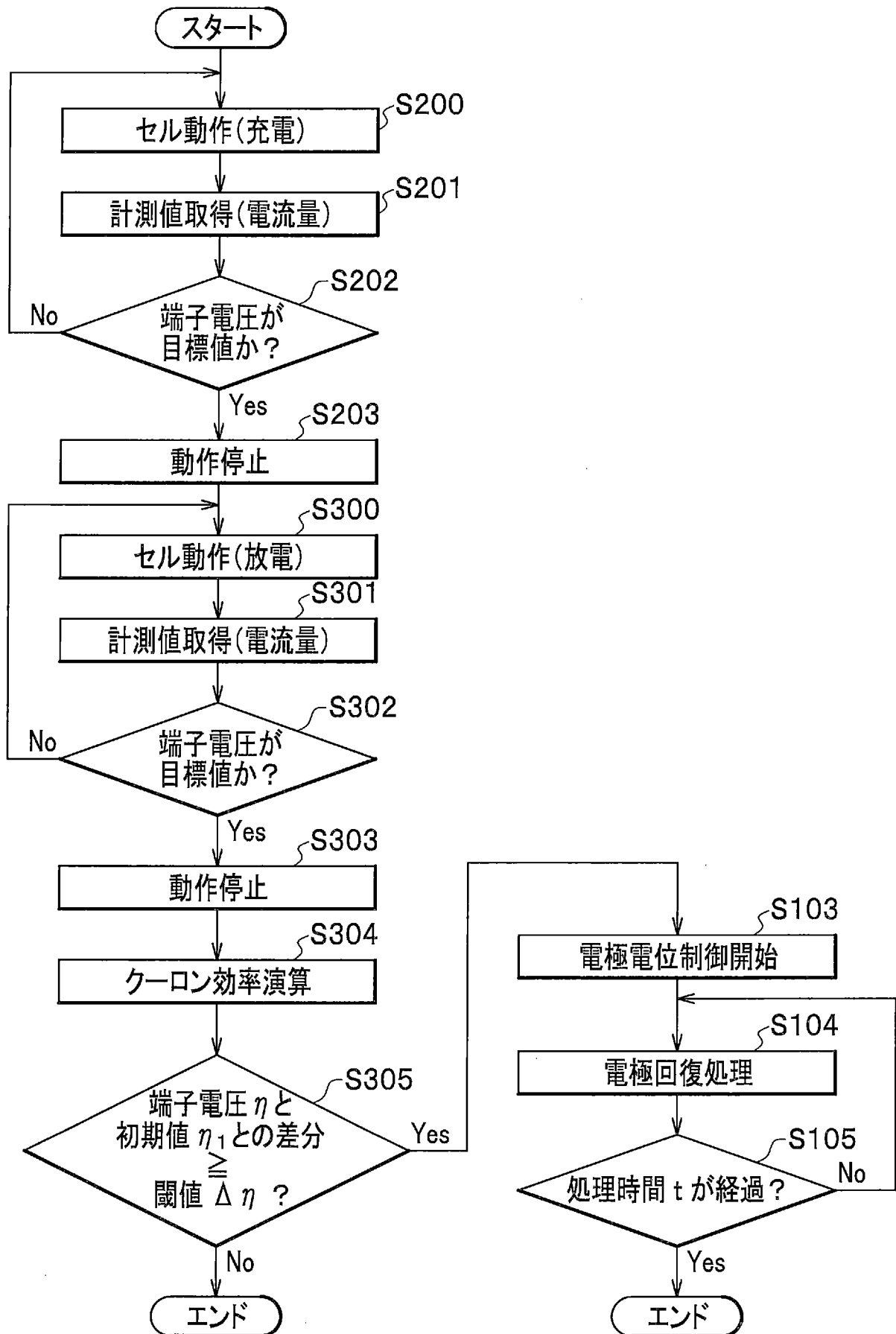
[図13]



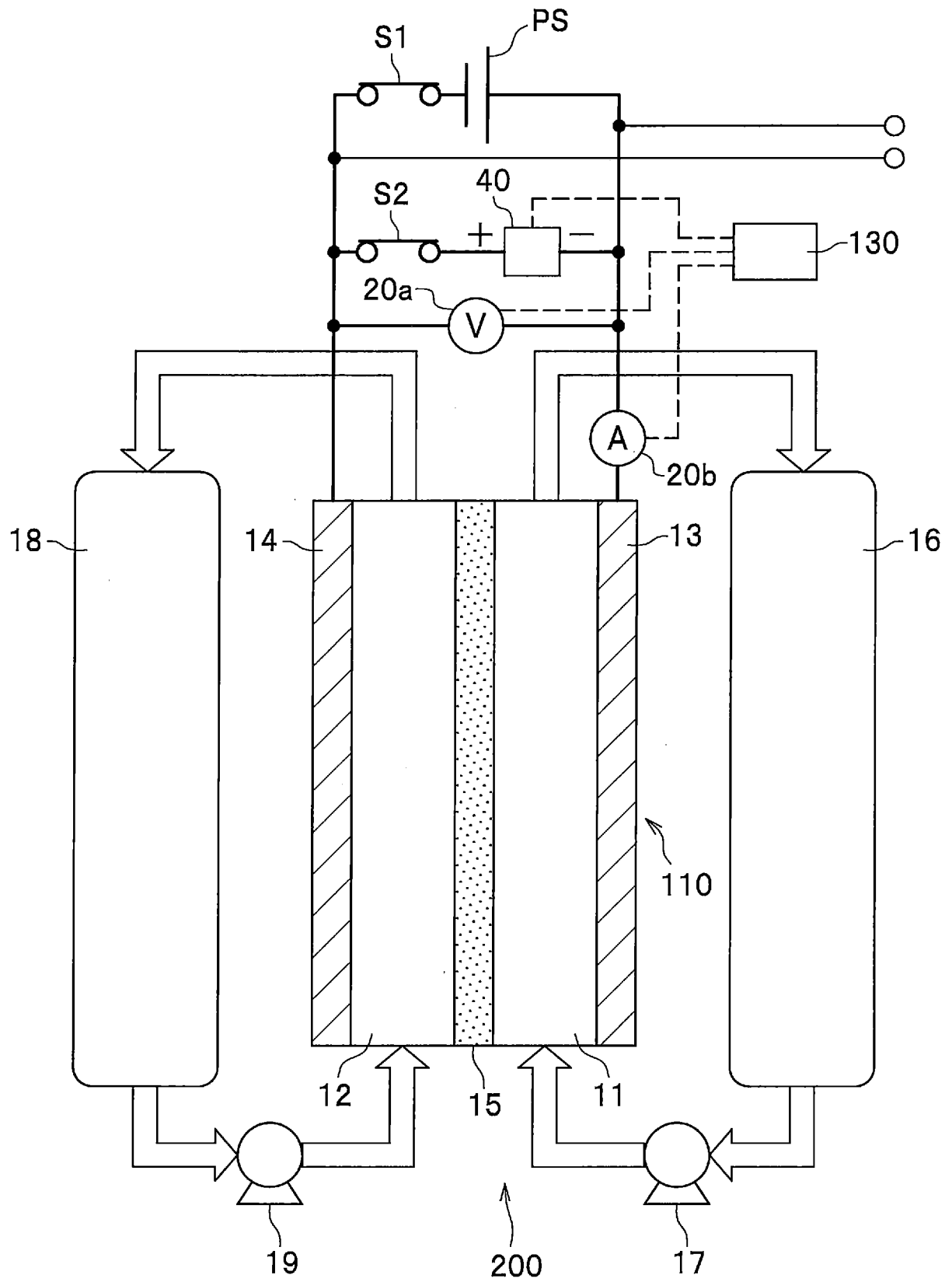
[図14]



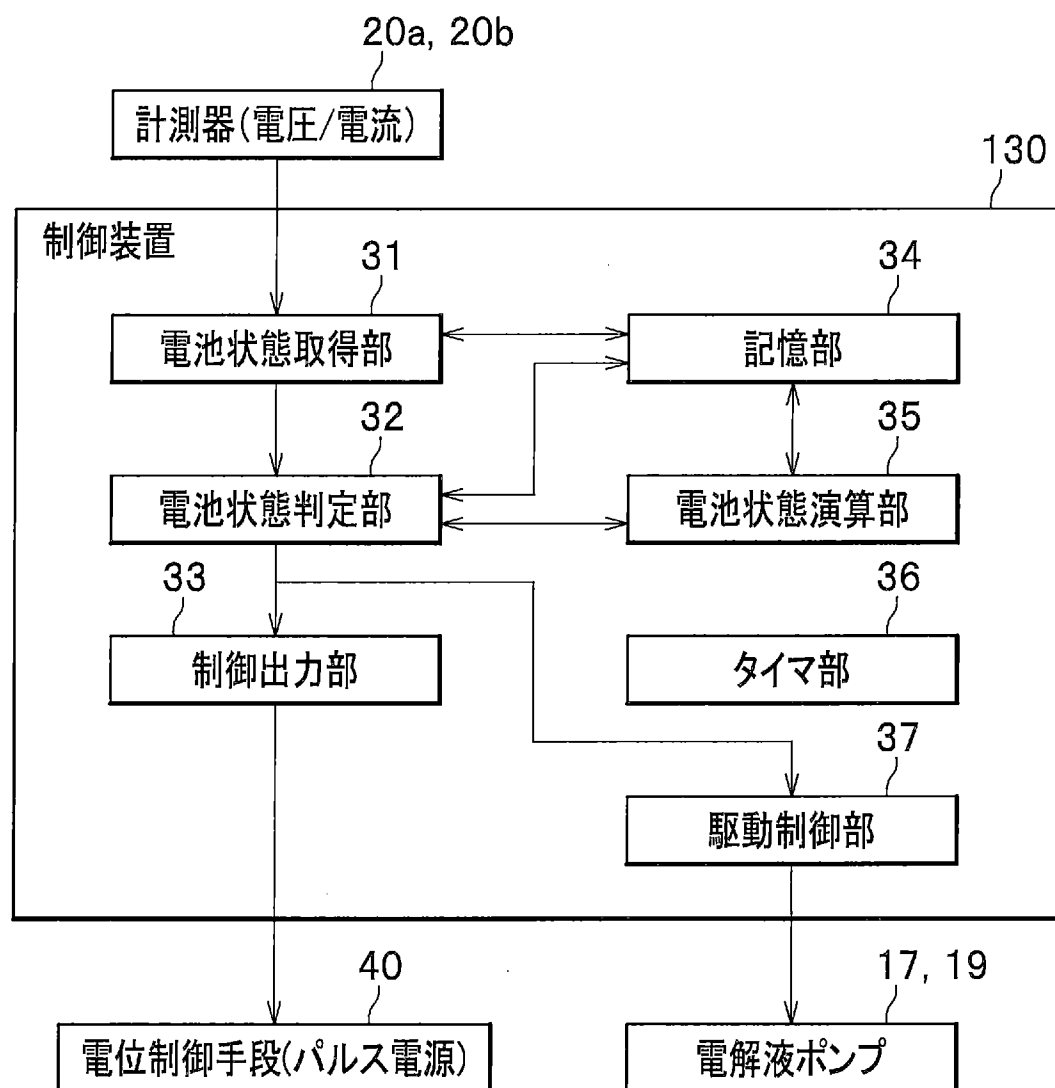
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/44(2006.01)i, H01M8/04(2016.01)i, H01M8/18(2006.01)i, H01M10/36(2010.01)i, H01M10/42(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i, H02J7/34(2006.01)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)

H01M10/42, H01M4/86, H01M8/04, H01M8/18, H01M10/36, H02J7/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
Y A	JP 2014-010999 A (Hitachi, Ltd.), 20 January 2014 (20.01.2014), paragraphs [0008] to [0034]; fig. 1 to 4 & EP 2869383 A1 paragraphs [0008] to [0040]; fig. 1 to 4 & WO 2014/002755 A1	1, 2, 4-8, 10, 11 3, 9
Y A	JP 2014-187002 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 02 October 2014 (02.10.2014), paragraphs [0004] to [0158]; fig. 1A to 9C & US 2014/0197797 A1 paragraphs [0006] to [0175]; fig. 1A to 9C & WO 2014/109271 A1 & TW 201432978 A	1, 2, 4-8, 10, 11 3, 9

☒ 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
10 August 2017 (10.08.17)

Date of mailing of the international search report
22 August 2017 (22.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026118

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 61-131377 A (Meidensha Corp.), 19 June 1986 (19.06.1986), page 1, lower right column, line 12 to page 2, lower left column, line 20; fig. 1, 2 (Family: none)	10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/44(2006.01)i, H01M8/04(2016.01)i, H01M8/18(2006.01)i, H01M10/36(2010.01)i,
H01M10/42(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i, H02J7/34(2006.01)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 (IPC))

Int.Cl. H01M10/42, H01M4/86, H01M8/04, H01M8/18, H01M10/36, H02J7/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
Y A	JP 2014-010999 A (株式会社日立製作所) 2014.01.20, 段落[0008]-[0034], 図 1-4 & EP 2869383 A1, 段落[0008]-[0040], 図 1-4 & WO 2014/002755 A1	1, 2, 4-8, 10, 11 3, 9
Y A	JP 2014-187002 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2014.10.02, 段落[0004]-[0158], 図 1A-9C & US 2014/0197797 A1, 段落[0006]-[0175], 図 1A-9C & WO 2014/109271 A1 & TW 201432978 A	1, 2, 4-8, 10, 11 3, 9

☒ 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

10.08.2017

国際調査報告の発送日

22.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

古河 雅輝

電話番号 03-3581-1101 内線 3568

5 T

3242

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 61-131377 A (株式会社明電舎) 1986.06.19, 第1頁右下欄第12行-第2頁左下欄第20行, 第1, 2 図 (ファミリーなし)	10