

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-194925

(P2014-194925A)

(43) 公開日 平成26年10月9日 (2014. 10. 9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	5 H 0 3 0
HO 1 M 10/44 (2006.01)	HO 1 M 10/44 P	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2014-30159 (P2014-30159)	(71) 出願人	000153878
(22) 出願日	平成26年2月20日 (2014. 2. 20)		株式会社半導体エネルギー研究所
(31) 優先権主張番号	特願2013-39470 (P2013-39470)		神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地
(32) 優先日	平成25年2月28日 (2013. 2. 28)	(72) 発明者	山崎 舜平
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
		F ターム (参考)	5H029 AJ02 AJ12 AK01 AK03 AK04 AL02 AL03 AL06 AL11 AM03 AM05 AM07 HJ17 5H030 AA01 AA02 AA06 BB26

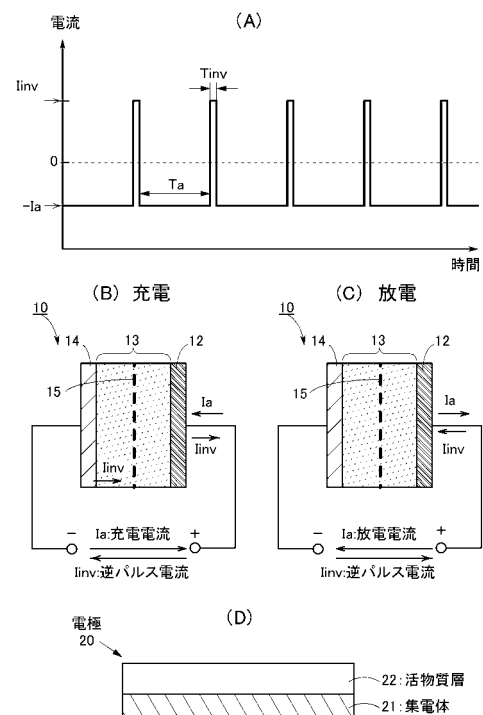
(54) 【発明の名称】 電気化学デバイス

(57) 【要約】

【課題】 バッテリーの劣化を防止、または劣化を回復せるとともに、バッテリーの充放電性能を最大限に引き出し、バッテリーの充放電性能を長時間維持する。

【解決手段】 ナトリウムイオン二次電池などのバッテリーにおいて、様々な異常の発生や、劣化の原因は電極表面に生成される反応生成物である。そこで、充電時または放電時に、反応生成物が形成される電流とは逆方向に電流が流れるような信号（逆パルス電流）を複数回供給することにより、その反応生成物を溶解する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 の活物質を含む第 1 の層を有する第 1 の電極と、
第 2 の活物質を含む第 2 の層を有する第 2 の電極と、
電解液と、

を有し、

前記第 1 の活物質はナトリウムを含み、

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極間を第 1 の向きに流れる第 1 の電流と、前記第 1 の方向とは逆方向に前記第 1 の電極と前記第 2 の電極間を流れる逆パルス電流とを交互に繰り返す、前記第 1 の電極又は前記第 2 の電極に供給することにより、充電又は放電されており、

前記逆パルス電流の 1 回の供給時間は、前記第 1 の電流の 1 回の供給時間よりも短いことを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記逆パルス電流の前記供給時間は、前記第 1 の電流の前記供給時間の $1/100$ 以上 $1/3$ 以下であることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 3】

請求項 1 において、

前記逆パルス電流の前記供給時間は、0.1 秒以上 3 分以下であることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 4】

請求項 1 において、

前記逆パルス電流の前記供給時間は、3 秒以上 30 秒以下であることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項において、

前記逆パルス電流の大きさは、前記第 1 の電流の大きさの 2 倍以上 10 倍以下であることを特徴とする電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、物、方法、または、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、または、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。特に、本発明は、例えば、蓄電装置、半導体装置、表示装置、発光装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法に関する。特に、本発明は、例えば、電気化学デバイス、その動作方法、その作製方法等に関する。また、電気化学デバイスの劣化を回復させる機能を有するシステムに関する。

【0002】

なお、本明細書中において電気化学デバイスとは、バッテリー、コンデンサー等の電気化学反応を利用することで機能し得る装置全般を指している。

【背景技術】**【0003】**

電気化学デバイスの代表例として、バッテリー（二次電池ともいう）が知られている。バッテリーの一つであるリチウムイオン二次電池は、携帯電話の電源や、住宅用蓄電システムに用いられる定置型電源、太陽電池などの発電施設用の蓄電設備、自動車の電源などの様々な用途に用いられている。

【0004】

しかしながら、リチウムイオン二次電池に必要な材料であるリチウムは、埋蔵量がきわめて少ない元素である。そのためリチウムイオン二次電池の需要が高まるにつれ、リチウム

10

20

30

40

50

の価格の上昇は避けることができない。

【0005】

そこで、低コスト化のため、リチウムなどその他のレアメタルの使用量を減らす、もしくは使用しない高出力な金属イオン二次電池の研究がされている。その代表的なものが、ナトリウムイオン二次電池である（特許文献1参照）。ナトリウムは埋蔵量が豊富なため、ナトリウムを原料にすることで、低価格で大容量のバッテリーを供給することが容易になる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

10

【特許文献1】国際公開第2010/109889号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ナトリウムイオン二次電池などの金属イオン二次電池は、充電、または放電を繰り返すことによって劣化し、容量が徐々に低下してしまう。そして、最終的にはバッテリーの電圧がそのバッテリーが内蔵されている電子機器の使用可能範囲外となり、電子機器として機能しなくなってしまうという問題がある。

【0008】

そこで、バッテリーの劣化を防止、または劣化を回復させるとともに、バッテリーの充放電性能を最大限に引き出し、バッテリーの充放電性能を長時間維持することを課題の一つとする。

20

【0009】

また、バッテリーは、事前に一つ一つの寿命を予想することが困難である電気化学デバイスである。バッテリーの製造時には問題なく充放電でき、良品として出荷しても、その後、何らかの原因により、急にバッテリーとして機能しなくなってしまう不良品がある。

【0010】

このように、バッテリーが急に機能しなくなってしまうことを防止し、一つ一つのバッテリーの長期信頼性を確保し、且つ、長期信頼性の向上を実現することも課題の一つとする。また、この課題を解決することでメンテナンスフリーのバッテリーを実現することも課題の一つとする。特に定置型電源、または蓄電設備においてはメンテナンスに莫大な費用と手間がかかることが課題である。

30

【0011】

また、バッテリーの製造時には問題なく充放電でき、良品として出荷しても、その後、何らかの原因により、発熱し、膨張、発火、または爆発する不良品もある。そこで、バッテリーの安全性を確保することも課題の一つとする。

【0012】

また、バッテリーの急速充電及び急速放電を可能とすることも課題の一つとする。または、バッテリーの新規な充電方法または放電方法を提供することも課題の一つとする。なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、これら以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

ナトリウムイオン二次電池などの金属イオン二次電池において、様々な異常の発生や、劣化の原因の1つは、電極表面に生成される反応物である。発明者は、ナトリウムイオン二次電池を代表とする電気化学反応を利用する電気化学デバイスにおいて、電極に電氣的な刺激を加えて、充電時、または放電時に生じた反応物を付着させない、または、生成されてしまった反応物を溶解するという画期的な技術思想を見出した。

50

【 0 0 1 4 】

< ナトリウムイオン二次電池の充電・放電 >

ここで、ナトリウムイオン二次電池の動作原理について、図 2 (A)、図 2 (B) 及び図 3 の模式図を参照して説明する。

【 0 0 1 5 】

図 2 (A) は、充電時のナトリウムイオン二次電池の電気化学反応を説明する模式図である。図 2 (B) は、放電時のナトリウムイオン二次電池の電気化学反応を説明する模式図である。なお、図 2 (A) において、5 0 1 はナトリウムイオン二次電池であり、5 0 2 は充電器を示す。図 2 (B) において、5 0 3 は負荷を示す。

【 0 0 1 6 】

図 2 (A)、及び図 2 (B) に示すように、バッテリー 5 0 1 を一つの閉回路と見なすと、ナトリウムイオンの動きと電流の流れは同じになる。また、ナトリウムイオン二次電池等の金属イオン二次電池の充電と放電では、アノードとカソードが入れ替わり、酸化反応と還元反応とが入れ替わるため、本明細書では、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、本明細書においては、充電中であっても、放電中であっても、逆パルス電流を流す場合であっても、放電電流を流す場合であっても、充電電流を流す場合であっても、正極は『正極』と呼び、負極は『負極』と呼ぶことにする。

【 0 0 1 7 】

また、酸化反応や還元反応に関連したアノードやカソードという用語を用いると、充電時と放電時とでは、逆になってしまい、混乱を招く可能性がある。したがって、バッテリーの電極として、アノードやカソードという用語は、本明細書では用いないこととする。なお、アノードやカソードという用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極と負極のどちらに対応するかも併記することとする。

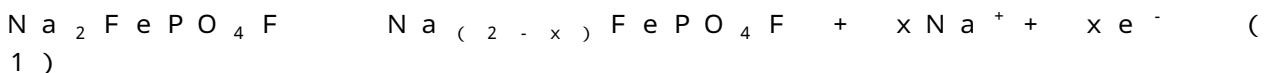
【 0 0 1 8 】

なお、図 2 (A) 及び図 2 (B) に示すように、ナトリウムイオン二次電池 5 0 1 は、正極が正極活物質として $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ を有し、負極が負極活物質としてハードカーボン (C_y 、 $0 < y$) を有するバッテリーである。

【 0 0 1 9 】

図 2 (A) に示すように、充電状態では、充電器 5 0 2 から電流が供給され、ナトリウムイオン二次電池 5 0 1 (以下、バッテリー 5 0 1 と呼ぶ場合がある。) の正極では、式 (1) の反応が起こる。なお、下記式 (1) ~ (6) において、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y$ である。

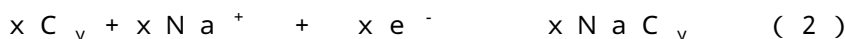
【 0 0 2 0 】



【 0 0 2 1 】

また、負極では、式 (2) の反応が起こる。

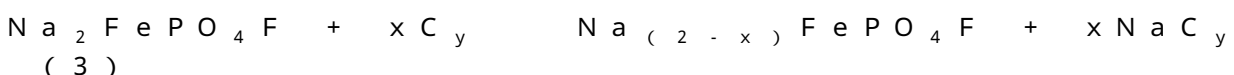
【 0 0 2 2 】



【 0 0 2 3 】

よって、バッテリー 5 0 1 の充電の全反応式は、式 (3) となる。

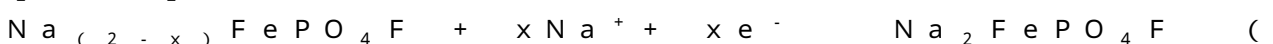
【 0 0 2 4 】



【 0 0 2 5 】

図 2 (B) に示すように、放電状態では、負荷 5 0 3 に電流が供給され、バッテリー 5 0 1 の正極では、式 (4) の反応が起こる。

【 0 0 2 6 】



10

20

30

40

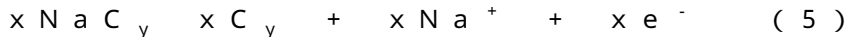
50

4)

【 0 0 2 7 】

また、負極では、式 (5) の反応が起こる。

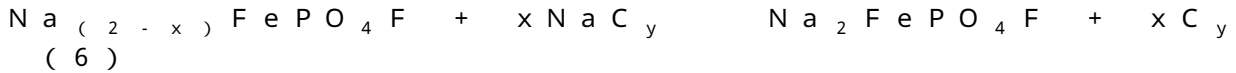
【 0 0 2 8 】



【 0 0 2 9 】

よって、バッテリー 5 0 1 の放電の全反応式は、式 (6) となる。

【 0 0 3 0 】



10

【 0 0 3 1 】

本来、負極においては、ハードカーボンにナトリウムが挿入されることでバッテリー 5 0 1 の充電が行われ、また挿入されたナトリウムがナトリウムイオンとなって電解液中に溶解することで放電が行われる。しかし、何らかの原因で、充電中又は放電中に負極でナトリウムの析出が起こり得る。

【 0 0 3 2 】

< 正極電位と負極電位 >

また、正極及び負極それぞれの電極の平衡電位は、材料とその平衡状態によって決まる。そして、正極及び負極それぞれの電極の材料がどのような平衡状態であるかで、電極間の電位差 (電圧) が変化する。

20

【 0 0 3 3 】

正極電位とは、正極活物質の電気化学平衡電位であり、負極電位とは、負極活物質の電気化学平衡電位である。例えば、ナトリウム金属が電解液中で電気化学平衡となる電位を $0 \text{ V (vs. Na / Na}^+)$ と表記する。 $0 \text{ V (vs. Na / Na}^+)$ よりも、ナトリウム金属の電位が高ければ、 Na から Na^+ イオンが電解液中に溶け出し、低ければ電解液中の Na^+ イオンが Na となって析出する。

【 0 0 3 4 】

図 3 に、バッテリー 5 0 1 の正極及び負極の電極電位の関係を模式的に示す。図 3 において、 p は、正極の電極電位を表し、 n は、負極の電極電位を表す。 p 及び n は、 Na が電解液中で電気化学平衡となる電位を基準にした値である。また、矢印 5 0 5 は充電電圧を表す。

30

【 0 0 3 5 】

バッテリー 5 0 1 の正極と負極の電極電位の差は、 $p - n$ である。電極電位とは、電気化学平衡状態の電極の電位であるため、充電電圧が $p - n$ であると、正極において式 (1) の反応と式 (4) の反応が釣り合い、負極において、式 (2) と式 (5) の反応が釣り合うため、電流が流れない。

【 0 0 3 6 】

よって、バッテリー 5 0 1 に充電電流を流すためには、 $p - n$ より大きな充電電圧が必要となる。例えば、バッテリー 5 0 1 内部の直列抵抗成分を無視し、余分な充電電圧が、全て式 (1) と式 (2) の電極反応に使われるとすると、矢印 5 0 5 のように、余分の充電電圧は、正極と負極それぞれに、過電圧 (V_1 、 V_2) として配分される。

40

【 0 0 3 7 】

電極 (活物質) の単位面積に対して、より大きな電流密度を得るには、より大きな過電圧が必要となる。例えば、バッテリーに対して、急速充電を行うと、活物質表面の単位面積あたりの電流密度を大きくする必要があるため、より大きな過電圧が必要となる。

【 0 0 3 8 】

しかしながら、活物質の単位面積あたりの電流密度を大きくするために、過電圧を大きくしていくと、負極に対する過電圧 V_2 が大きくなるため、図 3 に示すように、矢印 5 0 5 で示す充電電圧の下端の電位 -3 が、負極の電極電位を下回ることになる。すると、負極では、式 (7) に示す反応が起こる。つまり、負極表面にナトリウムが析出することにな

50

る。

【0039】

$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$ (7)

【0040】

そこで、本発明の一形態では、逆パルス電流の供給により、充電を行っても負極表面にナトリウムの析出物（Na金属）が実質的に存在していないナトリウムイオン二次電池の実現を可能にする。

【0041】

また、急速充電では、負極電位が低下するため、Na析出がより生じやすくなる。また、低温環境下では、負極の抵抗が上がるため負極電位がより低下し、Na析出がより生じやすくなるが、逆パルス電流の供給により、金属イオン二次電池の急速充電、金属イオン二次電池の低温環境での充電が可能になる。

【0042】

つまり、本発明の一形態は、正極活物質を含む第1の層を有する正極と、負極活物質を含む第2の層を有する負極と、電解液と、を有し、正極活物質は金属元素を含み、金属元素は、充電時に正イオンとして離脱する元素であり、負極の表面には、金属元素が実質的に析出していない電気化学デバイスにある。

【0043】

また、金属元素の析出の抑制、析出した金属元素の溶解などのために電極に与える『電気的な刺激』の一形態として、『逆パルス電流』が用いられる。

【0044】

本発明の一形態は、正極活物質を含む第1の層を有する正極と、負極活物質を含む第2の層を有する負極と、電解液と、を有し、正極と負極間を第1の向きに流れる第1の電流と、第1の方向とは逆方向に正極と負極間を流れる逆パルス電流とを交互に繰り返し、正極又は負極に供給することにより、充電又は放電されており、逆パルス電流を1回流す時間は、第1の電流を1回流す時間よりも短いことを特徴とする電気化学デバイスである。

【0045】

逆パルス電流を流す時間は、第1の電流を流す時間の $1/100$ 以上 $1/3$ 以下とすればよい。具体的な時間としては、逆パルス電流を流す時間は、 0.1 秒以上 3 分以下とすることができ、代表的には、 3 秒以上 30 秒以下である。

【0046】

『逆パルス電流』とは、バッテリーの充電または放電を行う際に、正極と負極間に流れる電流（バッテリー充電時であれば充電電流、バッテリー放電時であれば放電電流）とは、逆方向に正極と負極間に電流を流すための信号である。逆パルス電流を電極に供給する時間は、直前の逆パルス電流を供給後に充電電流又は放電電流が流れていた時間よりも短ければよく、十分に短くすることが望ましい。そこで、逆パルス電流におけるパルスという表現は、バッテリーの充電時または放電時において充電電流又は放電電流とは逆向きの電流が瞬間的に流れることだけでなく、直感的に瞬間的であるとはみなせないような時間（例えば、 1 秒以上）であっても、充電電流又は放電電流とは逆向きの電流が一時的に正極と負極間に流れていることを表している。

【発明の効果】

【0047】

本発明の一形態においては、反応生成物の形成時とは逆方向に正極と負極間に電流が流れるような信号である、逆パルス電流を正極と負極間に流すことで、電極表面に形成されてしまった反応生成物を溶解することが可能になる。よって、本発明の一形態により、電極の表面状態が変化しても変化前の初期状態に戻すことができる、或いは、電極表面の状態を変化させないようにすることができ、原理的には劣化のないバッテリーを実現できる。つまりメンテナンスフリーのバッテリーが可能になるため、そのバッテリーを搭載した装置の長時間の使用が可能となる。

【0048】

また、反応生成物が形成されるメカニズムと、その反応生成物を溶解するメカニズムを利用する本発明の技術思想を用いれば、電気化学デバイスに部分的に劣化する箇所があっても、劣化した箇所から劣化を修復し、理想的には初期状態に戻すことができる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】A - C：逆パルス電流の供給方法の一例を説明するための模式図。D：バッテリーの電極の構成例を説明する模式図。

【図2】ナトリウムイオン二次電池の原理を説明するための模式図。A：充電。B：放電。

【図3】ナトリウムイオン二次電池の電極の電位を説明するための模式図。

【図4】A、B：電気化学デバイスの構成の一例を説明する図。

【図5】電気化学デバイスの構成の一例を説明する図。

【図6】A - C：電気化学デバイスの構成の一例を説明する図。

【図7】A - C：電気化学デバイスを備えた電気機器の構成の一例を説明する図。

【図8】A、B：電気化学デバイスを備えた電気機器の構成の一例を説明する図。

【図9】A、B：電気化学デバイスを備えたエネルギー管理システムの一例を説明する図。

【発明を実施するための形態】

【0050】

以下に、図面を用いて、本発明の実施の形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。したがって、本発明は、以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【0051】

また、発明の実施の形態の説明に用いられる図面において、同一部分または同様な機能を有する部分には同一の符号を付することがある。また、同一の符号を付した構成要素については、その繰り返しの説明は省略することがある。

【0052】

(実施の形態1)

本実施の形態では、逆パルス電流の供給方法について説明する。

【0053】

<逆パルス電流の供給方法例>

図1を用いて、逆パルス電流について説明する。図1(A)は、バッテリー10の充電又は放電時に、バッテリーの正極又は負極に供給する電流の時間変化を模式的に表した図である。I_aは、バッテリー10の充電時であれば充電電流であり、バッテリー10の放電時であれば放電電流に相当する電流である。ここでは、本実施の形態の理解を容易にするために、I_aは定電流としているが、バッテリー10の状態によって、その大きさを変えてもよい。同様に、逆パルス電流I_{inv}は定電流としているが、バッテリー10の状態によって、その大きさを変えてもよい。また、ここでは、逆パルス電流I_{inv}が流れる向きを、電流の正の向きであると定義する場合がある。その場合、逆パルス電流I_{inv}は、充電時と放電時とで逆向きに流れるため、充電時と放電時とでは、基準となる電流の向きは逆になる。そのため、充電時と放電時の両方において、逆パルス電流の電流値は正の値(I_{inv})となり、充電電流の電流値、または、放電電流の電流値は、負の値(-I_a)となる。

【0054】

本実施の形態の理解を容易にするために、まず、充電について説明する。図1(B)は、充電時のバッテリー10に供給される充電電流I_a、逆パルス電流I_{inv}を説明している。仮に、充電電流I_aと逆パルス電流I_{inv}の電流の向きを逆に定義すると、逆パルス電流の電流値は正の値(I_{inv})となり、充電電流の電流値も、正の値(I_a)となる。

10

20

30

40

50

【0055】

バッテリー10において、12は正極であり、13は電解液であり、14は負極であり、15はセパレータである。

【0056】

図1(B)に示すように、バッテリー10の充電時には、充電電流 I_a は、バッテリー10の外部において、負極14から正極12の方向に流れ、バッテリー10の内部においては、正極12から負極14の方向に流れる。そのため、バッテリー10の外部においては、正極12から負極14の方向に電流が流れ、バッテリー10の内部においては、負極14から正極12の方向に流れるように、逆パルス電流 I_{inv} が、負極14または正極12に供給される。図1(B)の場合は、充電時にバッテリー10の外部から正極12の方に電流 I_a を供給し、正極12からバッテリー10の外部の方に逆パルス電流 I_{inv} を供給している。

10

【0057】

また、図1(C)に示すように、バッテリー10の放電時には、放電電流 I_a は、バッテリー10の外部において、正極12から負極14へ流れ、バッテリー10の内部においては、負極14から正極12の方向に流れる。そのため、逆パルス電流 I_{inv} は、バッテリー10の外部において、負極14から正極12の方向に電流が流れ、バッテリー10の内部においては、正極12から負極14の方向に流れるように、負極14または正極12に供給される。図1(C)の場合は、放電時にバッテリー10の外部から負極14の方に電流 I_a を供給し、負極14からバッテリー10の外部に逆パルス電流 I_{inv} を供給している。

20

【0058】

なお、『電流を供給する』と記載しているが、バッテリー10の外部に、電流や電圧などの電力を供給する供給源が存在して、その供給源からバッテリー10に電流が供給されることも可能である。また、抵抗素子や容量素子などの受動素子や、トランジスタやダイオードなどの能動素子などで構成された負荷に対して、バッテリー10が供給源となって、バッテリー10から負荷に電流が供給されることも可能である。バッテリー10が電力の供給源となって、バッテリー10から負荷に電流が供給されるという場合は、バッテリー10を放電している場合に相当する。よって、バッテリー10の充電時における逆パルス電流 I_{inv} は、バッテリー10を放電している場合の電流に相当し、バッテリー10の放電時における逆パルス電流 I_{inv} は、バッテリー10を充電している場合の電流に相当する。

30

【0059】

図1(A)に示すように、充電(放電)時には充電(放電)電流 I_a を正極12又は負極14に供給している間に、複数回繰り返し逆パルス電流 I_{inv} を正極12又は負極14に供給する。また、逆パルス電流の1回の供給時間 T_{inv} は、電流 I_a を流す時間 T_a よりも短くする。時間 T_{inv} は、充電レート又は放電レート等を考慮し、設定される。

【0060】

逆パルス電流の1回の供給時間 T_{inv} は、例えば、電流 I_a の1回の供給時間 T_a の $1/100$ 以上 $1/3$ 以下とすればよい。また $T_{inv} < T_a$ の条件下で、時間 T_{inv} の具体的な時間としては、0.1秒以上3分以下であることが好ましく、代表的には、3秒以上30秒以下とする。

40

【0061】

なお、図1(A)では、逆パルス電流 I_{inv} の大きさ(値の絶対値)が、電流 I_a の大きさ(値の絶対値)よりも大きい例を示している。また、逆パルス電流 I_{inv} の大きさを電流 I_a の大きさと等しくする、あるいはそれよりも小さくしてもよい。本実施の形態は、電流 I_a を供給している期間に、逆パルス電流が複数回正極と負極間に流れればよい。

【0062】

図1(A)を用いて、逆パルス電流によるバッテリーの劣化防止、抑制効果について説明

50

する。ここでは、充電を例に説明する。充電方式は、定電流とする。

【0063】

まず、充電開始時では、負極14表面には反応生成物の付着がなく、バッテリー10の出荷直後の初期状態である。充電電流 I_a をバッテリー10に供給し続けると、やがて、負極14の表面に反応生成物が付着する。反応生成物は、例えば、析出したナトリウム金属である。時間が経過することで、反応生成物は成長するが、逆パルス電流 I_{inv} を流すことで、負極14表面に反応生成物が存在しない状態とする。反応生成物がナトリウム金属であれば、例えば、電解液13中にナトリウムイオンとなって溶解する。

【0064】

そして、逆パルス電流 I_{inv} の供給を停止し、充電電流 I_a を供給する。充電電流 I_a を供給することで、負極14表面には、反応生成物が再度付着するが、逆パルス電流 I_{inv} を流す度に、反応生成物を溶解させることができる。

10

【0065】

よって、充電終了時も、負極14は、充電開始時（出荷時）と同様に、反応生成物が存在しない状態とすることができる。つまり、逆パルス電流 I_{inv} を1回流すことで、負極14表面に反応生成物が存在しない状態とすることが好ましい。このような充電の実現は、逆パルス電流 I_{inv} の大きさ、逆パルス電流 I_{inv} の供給時間 T_{inv} 、逆パルス電流を流す間隔（充電電流 I_a を供給している時間 T_a に当たる）を調節することで可能になる。

【0066】

20

例えば、充電電流 I_a を流す時間 T_a が長くなると、反応生成物が大きくなることで、反応生成物が溶解させることが難しくなるだけでなく、反応生成物に変質する、反応生成物が凝固する（密度が高くなる）ことで、反応生成物が溶解しにくくなる。そのため、負極14及び正極12の表面を良好な状態に維持するためには、上述したように、逆パルス電流 I_{inv} の大きさ、時間 T_{inv} 、及び時間 T_a を設定すればよい。

【0067】

充電方法の例を挙げる。充電電流の条件としては、レートを0.2Cで、1回の供給時間を10分乃至60分とする。また、逆パルス電流のレートを1Cとし、1回の供給時間1秒乃至30秒とする。例えば、充電電流のレートは1C未満とする。また、逆パルス電流のレートは、充電電流の2倍乃至10倍程度とすればよい。つまり、逆パルス電流 I_{inv} の大きさを、充電電流 I_a の大きさの2倍以上10倍以下とすればよい。また、充電電流を1回供給する時間を一定にするのではなく、ある一定の容量を充電したら、逆パルス電流を印加するようにしてもよい。

30

【0068】

なお、単位[C]は充電レートや放電レートを示す単位である。1Cとは、1時間でバッテリー、ここでは評価用セルをフル充電させるための単位重量あたりの電流量の単位である。

【0069】

<バッテリーの構成例>

図1(B)にバッテリー10の断面を示す。正極12は、正極集電体と、これに接するように設けられた正極活物質層を少なくとも有する。負極14は、負極集電体と、これに接するように設けられた負極活物質層を少なくとも有する。また、正極活物質層及び負極活物質層は対向しており、正極活物質層及び負極活物質層の間には、電解液13及びセパレータ15が設けられている。

40

【0070】

図1(D)を用いて、正極12及び負極14の構成を説明する。図1(D)は、電極20の構成の一例を示す縦断面図である。電極20は、正極12及び負極14に対応する。図1(D)に示すように、電極20は、集電体21上に活物質層22を有する。図1(D)には、活物質層22は集電体21の一方の面にのみ形成されているが、活物質層22は集電体21の両面に設けてもよい。また、活物質層22は集電体21の電解液と接する側の

50

表面の全域に形成する必要はない。集電体 2 1 の表面には、外部端子と接続するための領域等が適宜設けられている。

【0071】

< 集電体 >

集電体 2 1 は、バッテリー 1 0 内で化学的变化を引き起こさずに高い導電性を示す限り、特別な制限はない。例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレスなど導電性材料で作製されたものを用いることができる。集電体 2 1 は、箔状、板状（シート状）、網状、円柱状、コイル状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状等の形状を適宜用いることができる。例えば、負極 1 4 及び正極 1 2 の集電体 2 1 にアルミニウム箔を用いることで、ナトリウムイオン二次電池の価格を下げる可以降低。 10

【0072】

< 活物質層 >

活物質層 2 2 は、少なくとも活物質を有する。また、活物質層 2 2 は、活物質の他、活物質の密着性を高めるための結着剤（バインダ）、活物質層 2 2 の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。

【0073】

< 正極活物質 >

電極 2 0 をバッテリー 1 0（ナトリウムイオン二次電池）の正極 1 2 として用いる場合には、活物質層 2 2 に含まれる活物質（以下、正極活物質という。）として、ナトリウムイオンの挿入及び脱離が可能な材料を用いることができる。正極活物質としては、特に限定されないが、ナトリウム及び遷移金属を含む酸化物が好ましい。このような酸化物としては、例えば、 NaMn_2O_4 、 NaNiO_2 、 NaCoO_2 、 NaFeO_2 、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 NaCrO_2 、 NaFeO_2 、等が挙げられる。また、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{VPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ 等のフッ化リン酸塩を用いることもできる。また、 NaFeBO_4 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_4)_3$ 等のホウ酸塩を用いることができる。 20

【0074】

これらの物質に、希土類元素を添加した物質を正極活物質に用いてもよい。希土類元素とは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu である。これらの元素から選ばれた 1 種又は複数種の元素が添加された正極活物質を用いることができる。 30

【0075】

< 負極活物質 >

電極 2 0 をバッテリー 1 0（ナトリウムイオン二次電池）の負極 1 4 として用いる場合には、活物質層 2 2 に含まれる活物質は負極活物質であり、ナトリウムイオンの挿入・脱離が可能な材料を用いることができる。

【0076】

例えば、ハードカーボン（難黒鉛化性炭素）、Sn、Pb、Sb、 Na_2TiO_2 、 TiO_2 等を用いることができる。

【0077】

< 結着剤 >

結着剤（バインダ）として、代表的なポリフッ化ビニリデン（PVDF）の他、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルクロライド、エチレンプロピレンジエンポリマー、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を用いることができる。

【0078】

< 電解液 >

電解液 1 3 の電解質としては、キャリアイオンであるナトリウムイオンを有する材料を用いる。電解質の代表例としては、例えば、 NaPF_6 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、Na 50

ClO_4 、 NaBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 NaAsF_6 、等を挙げることができる。

【0079】

また、電解液13の溶媒としては、ナトリウムイオンの移送が可能な材料を用いる。電解液13の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましい。非プロトン性有機溶媒の代表例としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)等があり、これらの一つまたは複数を用いることができる。

【0080】

<セパレータ>

セパレータ15は、セルロース(紙)、または空孔が設けられたポリプロピレン、ポリエチレン等の絶縁体を用いることができる。

10

【0081】

また、充電または放電により、電極に付着する反応生成物は、電極材料または電極と接する液状物質の材料によっては、導電物や絶縁物になりうる。この反応生成物は、電流経路を変化させ、導電物となり短絡を引き起こす恐れ、或いは絶縁物となり電流経路を妨害する恐れがある。そのため、本実施の形態のように、充電時または放電時に、複数回逆パルス電流をバッテリーに供給することにより、出荷時のように電極に反応生成物が存在していない状態を維持することが可能である。

【0082】

特に、ナトリウムイオン二次電池の場合、負極にナトリウムが析出され得るが、リチウムイオン二次電池の場合は、負極にリチウムが析出され得る。ナトリウムは、リチウムと比較して非常に燃えやすい物質である。よって、逆パルス電流により、ナトリウムを析出させないようにするという技術は、ナトリウムイオン二次電池の実用化にとって、重要な技術となり得る。

20

【0083】

また、バッテリーに限定されず、電気化学反応により金属析出物のような反応生成物がされることにより、劣化する構造の電気化学デバイスであれば、本実施の形態により、劣化を防止、または劣化を回復させることが実現でき、その電気化学デバイスの長期信頼性の向上を実現できる。

【0084】

30

(実施の形態2)

本実施の形態では、非水系二次電池の構造について、図4乃至図6を用いて説明する。

【0085】

図4(A)は、コイン型(単層偏平型)のバッテリー(ナトリウムイオン二次電池)の外観図であり、部分的にその断面構造を併せて示した図である。

【0086】

コイン型のバッテリー950は、正極端子を兼ねた正極缶951と負極端子を兼ねた負極缶952とが、ポリプロピレン等で形成されたガスカート953で絶縁シールされている。正極954は、正極集電体955と、これと接するように設けられた正極活物質層956により形成される。また、負極957は、負極集電体958と、これに接するように設けられた負極活物質層959により形成される。正極活物質層956と負極活物質層959との間には、セパレータ960と、電解液(図示せず)とを有する。

40

【0087】

負極957は負極集電体958と負極活物質層959を有し、正極954は正極集電体955と正極活物質層956を有する。

【0088】

正極954、負極957、セパレータ960、電解液には、それぞれ上述した部材を用いることができる。

【0089】

正極缶951、負極缶952には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウ

50

ム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶 951 は正極 954 と、負極缶 952 は負極 957 とそれぞれ電氣的に接続する。

【0090】

これら負極 957、正極 954 及びセパレータ 960 を電解液に含浸させ、図 4（A）に示すように、正極缶 951 を下にして正極 954、セパレータ 960、負極 957、負極缶 952 をこの順で積層し、正極缶 951 と負極缶 952 とをガスケット 953 を介して圧着してコイン型のバッテリー 950 を製造する。

【0091】

次に、ラミネート型のバッテリーの一例について、図 4（B）を参照して説明する。図 4（B）では、説明の便宜上、部分的にその内部構造を露出して記載している。

【0092】

図 4（B）に示すラミネート型のバッテリー 970 は、正極集電体 971 及び正極活物質層 972 を有する正極 973 と、負極集電体 974 及び負極活物質層 975 を有する負極 976 と、セパレータ 977 と、電解液（図示せず）と、外装体 978 と、を有する。外装体 978 内に設けられた正極 973 と負極 976 との間にセパレータ 977 が設置されている。また、外装体 978 内は、電解液で満たされている。なお、図 4（B）においては、正極 973、負極 976、セパレータ 977 をそれぞれ一枚ずつ用いているが、これらを交互に積層した積層型の二次電池としてもよい。

【0093】

正極、負極、セパレータ、電解液（電解質及び溶媒）には、それぞれ上述した部材を用いることができる。

【0094】

図 4（B）に示すラミネート型のバッテリー 970 において、正極集電体 971 及び負極集電体 974 は、外部との電氣的接触を得る端子（タブ）の役割も兼ねている。そのため、正極集電体 971 及び負極集電体 974 の一部は、外装体 978 から外側に露出するように配置される。

【0095】

ラミネート型のバッテリー 970 において、外装体 978 には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、アイオノマー、ポリアミド等の材料からなる膜上に、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル等の可撓性に優れた金属薄膜を設け、さらに該金属薄膜上に外装体の外面としてポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の絶縁性合成樹脂膜を設けた三層構造のラミネートフィルムを用いることができる。このような三層構造とすることで、電解液や気体の透過を遮断するとともに、絶縁性を確保し、併せて耐電解液性を有する。

【0096】

次に、円筒型のバッテリーの一例について、図 5 を参照して説明する。円筒型のバッテリー 980 は図 5（A）に示すように、上面に正極キャップ（電池蓋）981 を有し、側面及び底面に電池缶（外装缶）982 を有している。これら正極キャップ 981 と電池缶 982 とは、ガスケット（絶縁パッキン）990 によって絶縁されている。

【0097】

図 5（B）は、円筒型のバッテリー 980 の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶 982 の内側には、帯状の正極 984 と負極 986 とがセパレータ 985 を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶 982 は、一端が閉じられ、他端が開いている。

【0098】

正極 984、負極 986、セパレータ 985 には、上述した部材を用いることができる。

【0099】

電池缶 982 には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の

10

20

30

40

50

金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、電池缶 982 をニッケルやアルミニウム等で被覆することが好ましい。電池缶 982 の内側において、正極、負極及びセパレータが捲回された電池素子は、対向する一対の絶縁板 988、989 により挟まれている。

【0100】

また、電池素子が設けられた電池缶 982 の内部は、電解液（図示せず）が封入されている。電解液には、上述した電解質及び溶媒を用いることができる。

【0101】

円筒型のバッテリー 980 に用いる正極 984 及び負極 986 は捲回するため、集電体の両面に活物質層を形成する。正極 984 には正極端子（正極集電リード）983 が接続され、負極 986 には負極端子（負極集電リード）987 が接続される。正極端子 983 及び負極端子 987 は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子 983 は安全弁機構 992 に、負極端子 987 は電池缶 982 の底にそれぞれ抵抗溶接される。安全弁機構 992 は、PTC (Positive Temperature Coefficient) 素子 991 を介して正極キャップ 981 と電氣的に接続されている。安全弁機構 992 はバッテリー 980 の内圧が上昇して、所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ 981 と正極 984 との電氣的な接続を切断するものである。また、PTC 素子 991 は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して、バッテリー 980 の異常発熱を防止するものである。PTC 素子 991 には、チタン酸バリウム (BaTiO₃) 系半導体セラミックス等を用いることができる。

10

20

【0102】

次に、角型のバッテリーの一例について、図 6 (A) を参照して説明する。図 6 (A) に示す捲回体 6601 は、端子 6602 と、端子 6603 を有する。捲回体 6601 は、セパレータ 6616 を挟んで負極 6614 と、正極 6615 とが重なり合って積層されている積層シートを捲回したものである。図 6 (B) に示すように、この捲回体 6601 を角型の封止缶 6604 などによって覆うことにより角型のバッテリー 6600 が形成される。なお、負極 6614、正極 6615 及びセパレータ 6616 からなる積層の積層数は、バッテリー 6600 に必要な容量と封止缶 6604 の容積に応じて適宜設計すればよい。図 6 (C) は、封止缶 6604 を閉じた状態を示す。

30

【0103】

本実施の形態は、他の実施の形態と自由に組み合わせることができる。具体的には、本実施の形態で得られるバッテリーなどの電気化学デバイスに反応生成物が形成される電流方向とは逆方向に電流が流れるような信号（逆パルス電流）を加えて、反応生成物を溶解することで、電気化学デバイスの劣化を防止、または劣化を回復させるとともに、電気化学デバイスの充電特性・放電性能を最大限に引き出し、電気化学デバイスの充電性能及び放電性能を長時間維持する。また、本実施の形態で得られる電気化学デバイスに反応生成物が形成される電流方向とは逆方向に電流が流れるような信号（逆パルス電流）を加えることで、その出荷時には問題なく充放電でき、良品として出荷しても、その後、何らかの原因により、急にバッテリーとして機能しなくなってしまう不良品をなくすることができる。

40

【0104】

（実施の形態 3）

本発明の一態様に係る電気化学デバイスは、蓄電装置として、様々な電気機器の電源として用いることができる。また、本発明の一態様により、電気化学デバイスに反応生成物が形成される電流方向とは逆方向に電流が流れるような信号（逆パルス電流）を加えることでメンテナンスフリーのバッテリーを実現することもできる。

【0105】

ここで電気機器とは、電気の力によって作用する部分を含む工業製品をいう。電気機器は、家電等の民生用に限られず、業務用、産業用、軍事用等、種々の用途のものを広くこの

50

範疇とする。本発明の一態様に係る電気化学デバイスを用いた電気機器としては、例えば、テレビやモニタ等の表示装置、照明装置、デスクトップ型やノート型等のパーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、DVD (Digital Versatile Disc) などの記録媒体に記憶された静止画又は動画を再生する画像再生装置、CD (Compact Disc) プレーヤやデジタルオーディオプレーヤ等の携帯型又は据置型の音響再生機器、携帯型又は据置型のラジオ受信機、テープレコーダやICレコーダ (ボイスレコーダ) 等の録音再生機器、ヘッドホンステレオ、ステレオ、リモートコントローラ、置き時計や壁掛け時計等の時計、コードレス電話子機、トランシーバ、携帯電話機、自動車電話、携帯型又は据置型のゲーム機、歩数計、電卓、携帯情報端末、電子手帳、電子書籍、電子翻訳機、マイクロフォン等の音声入力機器、スチルカメラやビデオカメラ等の写真機、玩具、電気シェーバ、電動歯ブラシ、電子レンジ等の高周波加熱装置、電気炊飯器、電気洗濯機、電気掃除機、温水器、扇風機、毛髪乾燥機、加湿器や除湿器やエアコンディショナ等の空気調和設備、食器洗い器、食器乾燥器、衣類乾燥器、布団乾燥器、電気冷蔵庫、電気冷凍庫、電気冷凍冷蔵庫、DNA保存用冷凍庫、懐中電灯、電動工具、煙感知器、補聴器、心臓ペースメーカ、携帯型X線撮影装置、放射線測定器、電気マッサージ器や透析装置等の健康機器や医療機器などが挙げられる。さらに、誘導灯、信号機、ガスメータや水道メータ等の計量器、ベルトコンベア、エレベータ、エスカレータ、自動販売機、自動券売機、現金自動支払機 (CD. Cash Dispenser) や現金自動預金支払機 (ATM. Automated Teller Machine)、デジタルサイネージ (電子看板)、産業用ロボット、無線用中継局、携帯電話の基地局、電力貯蔵システム、電力の平準化やスマートグリッドのための蓄電装置等の産業機器が挙げられる。

10

20

【0106】

なお、上記電気機器は、消費電力のほぼ全てを賄うための主電源として、本発明の一態様に係る電気化学デバイスを用いることができる。また、上記電気機器は、主電源や商用電源からの電力の供給が停止した場合に、電気機器への電力の供給を行うことができる無停電電源として、本発明の一態様に係る電気化学デバイスを用いることができる。あるいは上記電気機器は、主電源や商用電源からの電気機器への電力の供給と並行して、電気機器への電力の供給を行うための補助電源として、本発明の一態様に係る電気化学デバイスを用いることができる。補助電源として、本発明の一態様に係る電気化学デバイスを用いる場合、本実施の形態で得られる電気化学デバイスに反応生成物が形成される電流方向とは逆方向に電流が流れるような信号 (逆パルス電流) を加えることでメンテナンスフリーを実現することができ、定置型電源、または蓄電設備におけるメンテナンス費用や手間を省くことができる。定置型電源、または蓄電設備におけるメンテナンス費用は莫大であり、本実施の形態で得られる電気化学デバイスに反応生成物が形成される電流方向とは逆方向に電流が流れるような信号 (逆パルス電流) を加えることで大幅に維持費用を抑えることができる顕著な効果が得られる。

30

【0107】

電気機器の一例として携帯情報端末の例について、図7を用いて説明する。

【0108】

図7 (A) は、携帯情報端末8040の正面及び側面を示した斜視図である。携帯情報端末8040は、一例として、移動電話、電子メール、文章閲覧及び作成、音楽再生、インターネット通信、コンピュータゲーム等の種々のアプリケーションの実行が可能である。携帯情報端末8040は、筐体8041の正面に表示部8042、カメラ8045、マイクロフォン8046、スピーカ8047を有し、筐体8041の左側面には操作用のボタン8043、底面には接続端子8048を有する。

40

【0109】

表示部8042には、表示モジュール又は表示パネルが用いられる。表示モジュール又は表示パネルとして、有機発光素子 (OLED) に代表される発光素子を各画素に備えた発光装置、液晶表示装置、電気泳動方式や電子粉流体方式等により表示を行う電子ペーパー、DMD (Digital Micromirror Device)、PDP (Plasma Display Panel) 等が用いられる。

50

ma Display Panel)、FED(Field Emission Display)、SED(Surface Conduction Electron-emitter Display)、LED(Light Emitting Diode)ディスプレイ、カーボンナノチューブディスプレイ、ナノ結晶ディスプレイ、量子ドットディスプレイ等が用いることができる。

【0110】

図7(A)に示す携帯情報端末8040は、筐体8041に表示部8042を一つ設けた例であるが、これに限らず、表示部8042を携帯情報端末8040の背面に設けてもよいし、折り畳み型の携帯情報端末として、二以上の表示部を設けてもよい。

【0111】

また、表示部8042には、指やスタイラス等の指示手段により情報の入力可能なタッチパネルが入力手段として設けられている。これにより、表示部8042に表示されたアイコン8044を指示手段により簡単に操作することができる。また、タッチパネルの配置により携帯情報端末8040にキーボードを配置する領域が不要となるため、広い領域に表示部を配置することができる。また、指やスタイラスで情報の入力が可能となることから、ユーザフレンドリなインターフェースを実現することができる。タッチパネルとしては、抵抗膜方式、静電容量方式、赤外線方式、電磁誘導方式、表面弾性波方式等、種々の方式を採用することができるが、本発明に係る表示部8042は湾曲するものであるため、特に抵抗膜方式、静電容量方式を用いることが好ましい。また、このようなタッチパネルは、上述の表示モジュール又は表示パネルと一体として組み合わされた、いわゆるインセル方式のものであってもよい。

【0112】

また、タッチパネルは、イメージセンサとして機能させることができるものであってもよい。この場合、例えば、表示部8042に掌や指で触れ、掌紋、指紋等を撮像することで、本人認証を行うことができる。また、表示部8042に近赤外光を発光するバックライト又は近赤外光を発光するセンシング用光源を用いれば、指静脈、掌静脈などを撮像することもできる。

【0113】

また、表示部8042にタッチパネルを設けずにキーボードを設けてもよく、さらにタッチパネルとキーボードの双方を設けてもよい。

【0114】

操作作用のボタン8043には、用途に応じて様々な機能を持たせることができる。例えば、ボタン8043をホームボタンとし、ボタン8043を押すことで表示部8042にホーム画面を表示する構成としてもよい。また、ボタン8043を所定の時間押し続けることで、携帯情報端末8040の主電源をオフするようにしてもよい。また、スリープモードの状態に移行している場合、ボタン8043を押すことで、スリープモード状態から復帰させるようにしてもよい。その他、押し続ける期間や、他のボタンと同時に押す等により、種々の機能を起動させるスイッチとして用いることができる。

【0115】

また、ボタン8043を音量調整ボタンやミュートボタンとし、音出力のためのスピーカ8047の音量の調整等を行う機能を持たせてもよい。スピーカ8047からは、オペレーティングシステム(OS)の起動音等特定の処理時に設定した音、音楽再生アプリケーションソフトからの音楽等各種アプリケーションにおいて実行される音ファイルによる音、電子メールの着信音等様々な音を出力する。なお、図示しないが、音出力をスピーカ8047とともに、あるいはスピーカ8047に替えてヘッドフォン、イヤフォン、ヘッドセット等の装置に音を出力するためのコネクタを設けてもよい。

【0116】

このようにボタン8043には、種々の機能を与えることができる。図7(A)では、左側面にボタン8043を2つ設けた携帯情報端末8040を図示しているが、勿論、ボタン8043の数や配置位置等はこれに限定されず、適宜設計することができる。

【0117】

マイクロフォン8046は、音声入力や録音に用いることができる。また、カメラ8045により取得した画像を表示部8042に表示させることができる。

【0118】

携帯情報端末8040の操作には、上述した表示部8042に設けられたタッチパネルやボタン8043の他、カメラ8045や携帯情報端末8040に内蔵されたセンサ等を用いて使用者の動作（ジェスチャー）を認識させて操作を行うこともできる（ジェスチャー入力という）。あるいは、マイクロフォン8046を用いて、使用者の音声を認識させて操作を行うこともできる（音声入力という）。このように、人間の自然な振る舞いにより電気機器に入力を行うNUI（Natural User Interface）技術を実装することで、携帯情報端末8040の操作性をさらに向上させることができる。

10

【0119】

接続端子8048は、外部機器との通信や電力供給のための信号又は電力の入力端子である。例えば、携帯情報端末8040に外部メモリドライブするために、接続端子8048を用いることができる。外部メモリドライブとして、例えば外付けHDD（ハードディスクドライブ）やフラッシュメモリドライブ、DVD（Digital Versatile Disk）やDVD-R（DVD-Recordable）、DVD-RW（DVD-ReWritable）、CD（Compact Disc）、CD-R（Compact Disc Recordable）、CD-RW（Compact Disc ReWritable）、MO（Magnetooptical Disc）、FDD（Floppy Disk Drive）、又は他の不揮発性のソリッドステートドライブ（Solid State Drive：SSD）デバイスなどの記録メディアドライブが挙げられる。また、携帯情報端末8040は表示部8042上にタッチパネルを有しているが、これに替えて筐体8041上にキーボードを設けてもよく、またキーボードを外付けしてもよい。

20

【0120】

図7（A）では、底面に接続端子8048を1つ設けた携帯情報端末8040を図示しているが、接続端子8048の数や配置位置等はこれに限定されず、適宜設計することができる。

【0121】

図7（B）は、携帯情報端末8040の背面及び側面を示した斜視図である。携帯情報端末8040は、筐体8041の表面に太陽電池8049とカメラ8050を有し、また、充放電制御回路8051、蓄電装置8052、DCDCコンバータ8053等を有する。なお、図7（B）では充放電制御回路8051の一例として蓄電装置8052、DCDCコンバータ8053を有する構成について示しており、蓄電装置8052には、上記実施の形態で説明した本発明の一態様に係る電気化学デバイスを用いる。

30

【0122】

携帯情報端末8040の背面に装着された太陽電池8049によって、電力を表示部、タッチパネル、又は映像信号処理部等に供給することができる。なお、太陽電池8049は、筐体8041の片面又は両面に設けることができる。携帯情報端末8040に太陽電池8049を搭載させることで、屋外などの電力の供給手段がない場所においても、携帯情報端末8040の蓄電装置8052の充電を行うことができる。

40

【0123】

また、太陽電池8049としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、非晶質シリコン又はこれらの積層からなるシリコン系の太陽電池や、InGaAs系、GaAs系、CIS系、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、CdTe-CdS系の太陽電池、有機色素を用いた色素増感太陽電池、導電性ポリマーやフラーレン等を用いた有機薄膜太陽電池、pin構造におけるi層中にシリコン等による量子ドット構造を形成した量子ドット型太陽電池等を用いることができる。

【0124】

50

ここで、図 7 (B) に示す充放電制御回路 8 0 5 1 の構成、及び動作についての一例を、図 7 (C) に示すブロック図を用いて説明する。

【 0 1 2 5 】

図 7 (C) には、太陽電池 8 0 4 9、蓄電装置 8 0 5 2、D C D C コンバータ 8 0 5 3、コンバータ 8 0 5 7、スイッチ 8 0 5 4、スイッチ 8 0 5 5、スイッチ 8 0 5 6、表示部 8 0 4 2 について示しており、蓄電装置 8 0 5 2、D C D C コンバータ 8 0 5 3、コンバータ 8 0 5 7、スイッチ 8 0 5 4、スイッチ 8 0 5 5、スイッチ 8 0 5 6 が、図 7 (B) に示す充放電制御回路 8 0 5 1 に対応する箇所となる。

【 0 1 2 6 】

外光により太陽電池 8 0 4 9 で発電した電力は、蓄電装置 8 0 5 2 を充電するために必要な電圧とするために、D C D C コンバータ 8 0 5 3 で昇圧又は降圧される。そして、表示部 8 0 4 2 の動作に太陽電池 8 0 4 9 からの電力が用いられる際には、スイッチ 8 0 5 4 をオンにし、コンバータ 8 0 5 7 で表示部 8 0 4 2 に必要な電圧に昇圧又は降圧する。また、表示部 8 0 4 2 での表示を行わない際には、スイッチ 8 0 5 4 をオフにし、スイッチ 8 0 5 5 をオンにして蓄電装置 8 0 5 2 の充電を行う。

【 0 1 2 7 】

なお、発電手段の一例として太陽電池 8 0 4 9 を示したが、これに限定されず、圧電素子 (ピエゾ素子) や熱電変換素子 (ペルティエ素子) などの他の発電手段を用いて蓄電装置 8 0 5 2 の充電を行ってもよい。また、携帯情報端末 8 0 4 0 の蓄電装置 8 0 5 2 への充電方法はこれに限られず、例えば上述した接続端子 8 0 4 8 と電源とを接続して充電を行ってもよい。また、無線で電力を送受信して充電する非接触電力伝送モジュールを用いてもよく、以上の充電方法を組み合わせてもよい。

【 0 1 2 8 】

ここで、蓄電装置 8 0 5 2 の充電状態 (S O C 。 S t a t e O f C h a r g e) が、表示部 8 0 4 2 の左上 (破線枠内) に表示される。これにより、使用者は、蓄電装置 8 0 5 2 の充電状態を把握することができ、これに応じて携帯情報端末 8 0 4 0 の動作モードを省電力モードに切り替えることもできる。使用者が省電力モードを選択する場合には、例えば上述したボタン 8 0 4 3 やアイコン 8 0 4 4 を操作し、携帯情報端末 8 0 4 0 に搭載される表示モジュール又は表示パネルや、C P U 等の演算装置、メモリ等の構成部品を省電力モードに切り換えることができる。具体的には、これらの構成部品のそれぞれにおいて、任意の機能の使用頻度を低減し、停止させる。また、充電状態に応じて設定によって自動的に省電力モードに切り替わる構成とすることもできる。また、携帯情報端末 8 0 4 0 に光センサ等の検出手段を設け、携帯情報端末 8 0 4 0 の使用時における外光の光量を検出して表示輝度を最適化することで、蓄電装置 8 0 5 2 の電力の消費を抑えることができる。

【 0 1 2 9 】

また、太陽電池 8 0 4 9 等による充電時には、図 7 (A) に示すように、表示部 8 0 4 2 の左上 (破線枠内) にそれを示す画像等の表示を行ってもよい。

【 0 1 3 0 】

また、本発明の一態様に係る電気化学デバイスを具備していれば、図 7 に示した電気機器に限定されないことは言うまでもない。

【 0 1 3 1 】

さらに、電気機器の一例として蓄電システムの例について、図 8 を用いて説明する。ここで説明する蓄電装置 8 1 0 0 は、後述の蓄電装置 8 0 0 0 として家庭で用いることができる。また、ここでは一例として家庭用の蓄電システムについて説明するが、これに限られず、業務用として又はその他の用途で用いることができる。

【 0 1 3 2 】

図 8 (A) に示すように、蓄電装置 8 1 0 0 は、系統電源 8 1 0 3 と電氣的に接続するためのプラグ 8 1 0 1 を有する。また、蓄電装置 8 1 0 0 は、住宅内に設けられた分電盤 8 1 0 4 と電氣的に接続する。

10

20

30

40

50

【0133】

また、蓄電装置 8100 は、動作状態等を示すための表示パネル 8102 等を有していてもよい。表示パネルはタッチスクリーンを有していてもよい。また、表示パネルの他、主電源のオンオフを行うためのスイッチや蓄電システムの操作を行うためのスイッチ等を有していてもよい。

【0134】

なお、図示しないが、蓄電装置 8100 を操作するために、蓄電装置 8100 とは別に、例えば室内の壁に操作スイッチを設けてもよい。あるいは、蓄電装置 8100 と家庭内に設けられたパーソナルコンピュータ、サーバ等と接続し、間接的に蓄電装置 8100 を操作してもよい。さらに、スマートフォン等の情報端末機やインターネット等を用いて蓄電装置 8100 を遠隔操作してもよい。これらの場合、蓄電装置 8100 とその他の機器とは有線により又は無線により通信を行う機構を、蓄電装置 8100 に設ければよい。

10

【0135】

図 8 (B) は、蓄電装置 8100 の内部を模式的に示した図である。蓄電装置 8100 は、複数のバッテリー群 8106 と BMU (Battery Management Unit) 8107 と PCS (Power Conditioning System) 8108 とを有する。

【0136】

バッテリー群 8106 は、バッテリー 8105 を複数並べて接続したものである。系統電源 8103 からの電力を、バッテリー群 8106 に蓄電することができる。複数のバッテリー群 8106 のそれぞれは、BMU 8107 と電氣的に接続されている。

20

【0137】

BMU 8107 は、バッテリー群 8106 が有する複数のバッテリー 8105 の状態を監視及び制御し、またバッテリー 8105 を保護することができる機能を有する。具体的には、BMU 8107 は、バッテリー群 8106 が有する複数のバッテリー 8105 のセル電圧、セル温度データ収集、過充電及び過放電の監視、過電流の監視、セルバランサ制御、電池劣化状態の管理、電池残量 (充電率) State Of Charge: SOC の算出演算、駆動用蓄電装置の冷却ファンの制御、又は故障検出の制御等を行う。なお、これらの機能の一部又は全部は上述のように、バッテリー 8105 内に含めてもよく、あるいはバッテリー群 8106 ごとに当該機能を付与してもよい。また、BMU 8107 は PCS 8108 と電氣的に接続する。

30

【0138】

過充電とは、満充電の状態から更に充電を行うことをいい、過放電とは、動作保障できる容量を超えて放電を更に行うことをいう。例えば、過充電の監視は、規定値 (許容値) を超えた電圧にならないように、充電時のバッテリーの電圧を監視することで行うことができる。また、過放電の監視は、規定値 (許容値) 未満の電圧にならないように、放電時のバッテリーの電圧を監視することで行うことができる。

【0139】

過電流とは、規定値 (許容値) を超えた電流のことである。バッテリーの過電流の原因は、バッテリー内での正極と負極のショート、バッテリーへの負荷が大きすぎる場合等がある。過電流の監視は、バッテリーを流れる電流を監視することで行うことができる。

40

【0140】

PCS 8108 は、交流 (AC) 電源である系統電源 8103 と電氣的に接続され、直流 - 交流変換を行う。例えば、PCS 8108 は、インバータや、系統電源 8103 の異常を検出して動作を停止する系統連系保護装置などを有する。蓄電装置 8100 の充電時には、例えば系統電源 8103 の交流の電力を直流に変換して BMU 8107 へ送電し、蓄電装置 8100 の放電時には、バッテリー群 8106 に蓄えられた電力を屋内などの負荷に交流に変換して供給する。なお、蓄電装置 8100 から負荷への電力の供給は、図 8 (A) に示すように分電盤 8104 を介してもよく、あるいは蓄電装置 8100 と負荷との接続を有線又は無線により直接行ってもよい。

50

【 0 1 4 1 】

上述した電気機器は、個々に蓄電装置を搭載する場合に限らず、複数の電気機器と蓄電装置とこれらの電力系を制御する制御装置とを有線又は無線で接続することにより、電力供給を制御するためのネットワークシステム（電力ネットワークシステム）を構築することができる。電力系のネットワークを制御装置により制御することによって、ネットワーク全体における電力の使用効率を向上させることができる。

【 0 1 4 2 】

図 9（A）に、複数の家電機器、制御装置、及びバッテリー等を住宅内で接続した HEMS（家庭内エネルギー管理システム。Home Energy Management System）の例を示す。このようなシステムによって、家全体の電力消費量を容易に把握することが可能になる。また、複数の家電機器の運転を遠隔操作することができる。また、センサや制御装置を用いて家電機器を自動制御する場合には、電力の節約にも貢献することができる。

10

【 0 1 4 3 】

蓄電装置 8000 は、管理装置 8004、及びバッテリー 8005 を備える。

【 0 1 4 4 】

住宅に設置された分電盤 8003 は、引込み線 8002 を介して電力系統 8001 に接続される。分電盤 8003 は、引込み線 8002 から供給される商用電力である交流電力を、複数の家電機器それぞれに供給するものである。管理装置 8004 は分電盤 8003 と接続されるとともに、複数の家電機器や蓄電装置 8000、太陽光発電システム 8006

20

【 0 1 4 5 】

管理装置 8004 は、分電盤 8003 と複数の家電機器とを繋ぎネットワークを構成するものであり、ネットワークに接続された複数の家電機器を制御、管理する装置である。

【 0 1 4 6 】

また、管理装置 8004 は、インターネット 8011 に接続され、インターネット 8011 を経由して、管理サーバ 8013 と接続することができる。管理サーバ 8013 は、使用者の電力の使用状況を受信してデータベースを構築することができ、当該データベースに基づき、種々のサービスを使用者に提供することができる。また、管理サーバ 8013 は、例えば時間帯に応じた電力の料金情報を使用者に随時提供することができ、当該情報に基づいて、管理装置 8004 は住宅内における最適な使用形態を設定することもできる。

30

【 0 1 4 7 】

複数の家電機器は、例えば、図 9（A）に示す表示装置 8007、照明装置 8008、空気調和設備 8009、電気冷蔵庫 8010 であるが、勿論これに限られず、上述した電気機器等住宅内に設置可能なあらゆる電気機器を指す。

【 0 1 4 8 】

例えば、表示装置 8007 は、表示部に液晶表示装置、有機 EL（Electro Luminescence）素子等の発光素子を各画素に備えた発光装置、電気泳動表示装置、DMD（Digital Micromirror Device）、PDP（Plasma Display Panel）、FED（Field Emission Display）等の半導体表示装置が組み込まれ、TV 放送受信用の他、パーソナルコンピュータ用、広告表示用等、情報表示用表示装置として機能するものが含まれる。

40

【 0 1 4 9 】

また、照明装置 8008 は、電力を利用して人工的に光を得る人工光源を含むものであり、人工光源としては、白熱電球、蛍光灯等の放電ランプ、LED（Light Emitting Diode）や有機 EL 素子等の発光素子を用いることができる。図 9（A）に示す照明装置 8008 は天井に設置されたものであるが、この他、壁面、床、窓等に設けられた据付け型であってもよく、卓上型であってもよい。

【 0 1 5 0 】

50

また、空気調和設備 8 0 0 9 は、温度、湿度、空気清浄度等の室内環境の調整を行う機能を有する。図 9 (A) では、一例としてエアコンディショナを示す。エアコンディショナは、圧縮機や蒸発器を一体とした室内機と、凝縮器を内蔵した室外機 (図示せず) を備えるものや、これらを一体としたもの等で構成される。

【 0 1 5 1 】

また、電気冷蔵庫 8 0 1 0 は、食料品等を低温で保管するための電気機器であり、0 以下で凍らせる目的の冷凍庫を含む。圧縮器により圧縮したパイプ内の冷媒が気化する際に熱を奪うことにより、庫内を冷却するものである。

【 0 1 5 2 】

これら複数の家電機器は、それぞれにバッテリーを有していてもよく、またバッテリーを有さずに、バッテリー 8 0 0 5 の電力や商用電源からの電力を利用してもよい。家電機器が蓄電装置を内部に有する場合には、停電等により商用電源から電力の供給が受けられない場合であっても、蓄電装置 8 0 0 0 を無停電電源として用いることで、当該家電機器の利用が可能となる。

【 0 1 5 3 】

以上のような家電機器のそれぞれの電源供給端子の近傍に、電流センサ等の電力検出手段を設けることができる。電力検出手段により検出した情報を管理装置 8 0 0 4 に送信することによって、使用者が家全体の電力使用量を把握することができる他、該情報に基づいて、管理装置 8 0 0 4 が複数の家電機器への電力の配分を設定することで、住宅内において、効率的に、あるいは経済的に電力を使用することができる。

【 0 1 5 4 】

また、商用電源の供給元が供給可能な総電力量のうち電力使用率が低い時間帯において、商用電源からバッテリー 8 0 0 5 に充電することが好ましい。また、電気使用料の安い時間帯である夜間に、商用電源からバッテリー 8 0 0 5 に充電することが好ましい。また、太陽光発電システム 8 0 0 6 によって、バッテリー 8 0 0 5 に充電することができる。なお、充電する対象は、蓄電装置 8 0 0 0 のバッテリー 8 0 0 5 に限られず、家電機器など他の装置に内蔵されているバッテリーであってもよい。

【 0 1 5 5 】

このようにして、バッテリー 8 0 0 5 など種々の電源から得た電力を管理装置 8 0 0 4 が効率的に配分して使用することで、住宅内において効率的に、あるいは経済的に電力を使用することができる。

【 0 1 5 6 】

また、図 9 (B) に示すように蓄電装置 8 0 0 0 を住宅の居室以外の空間に場所に収納することで、住居スペースを損なうことがない。なお、蓄電装置 8 0 0 0 の高い安全性を確保するため、蓄電装置 8 0 0 0 自体、または設置場所に、防火及び防水対策を施す。

【 0 1 5 7 】

住宅などの建物は、図 9 (B) に示すように、基礎部 8 2 0 2 と床 8 2 0 3 によって、床下空間部 8 2 0 6 が仕切られている。また、屋内は、内壁 8 2 0 7 によって仕切られている。蓄電装置 8 0 0 0 は、仕切られた床下空間部 8 2 0 6 内に、収納されている。基礎部 8 2 0 2 によって仕切られた床下空間部 8 2 0 6 が複数ある場合には、それぞれの床下空間部 8 2 0 6 に、蓄電装置 8 0 0 0 を収納することができる。蓄電装置 8 0 0 0 の管理装置 8 0 0 4 は、配線 8 2 1 1 によって、分電盤 8 0 0 3 に接続されている。

【 0 1 5 8 】

充電時、または放電時に、蓄電装置 8 0 0 0 内のバッテリー 8 0 0 5 に逆パルス電流を流すようにしているため、バッテリー 8 0 0 5 のショートによる発熱、発火の防止対策を施すことにより、床下空間部 8 2 0 6 のような空間に、蓄電装置 8 0 0 0 を設定することが可能である。

【 0 1 5 9 】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【 符号の説明 】

10

20

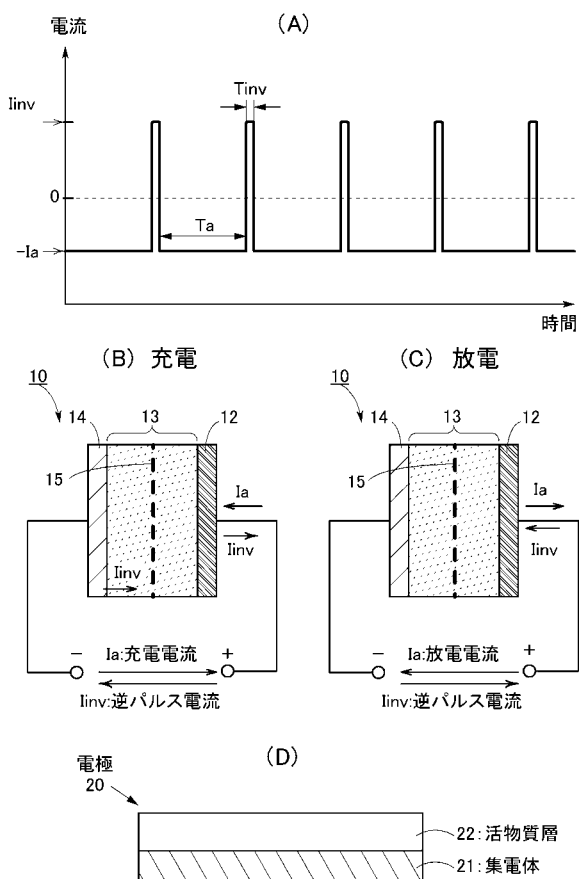
30

40

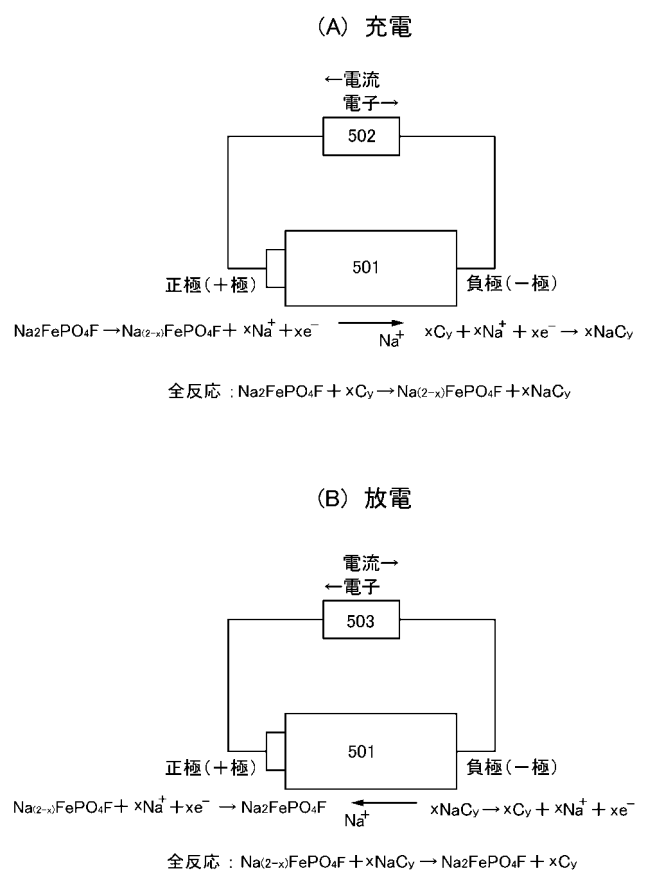
50

【 0 1 6 0 】
 1 0 バッテリー
 1 2 正極
 1 3 電解液
 1 4 負極
 1 5 セパレータ

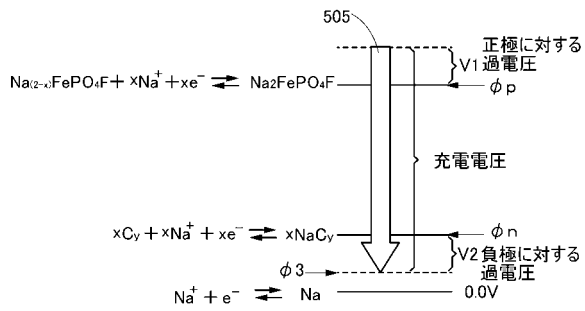
【 図 1 】



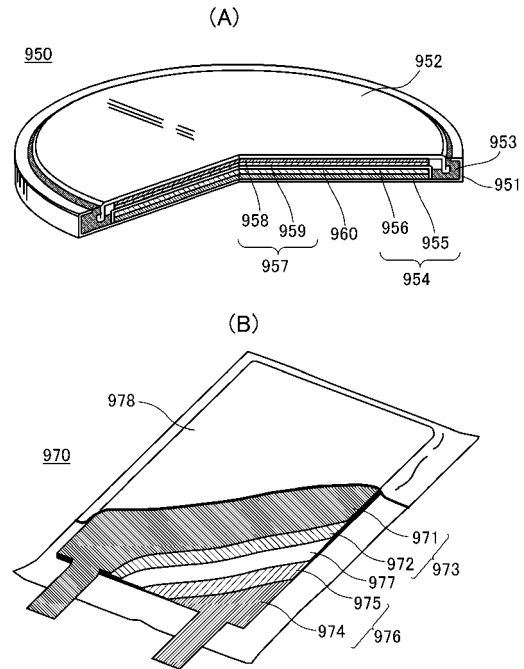
【 図 2 】



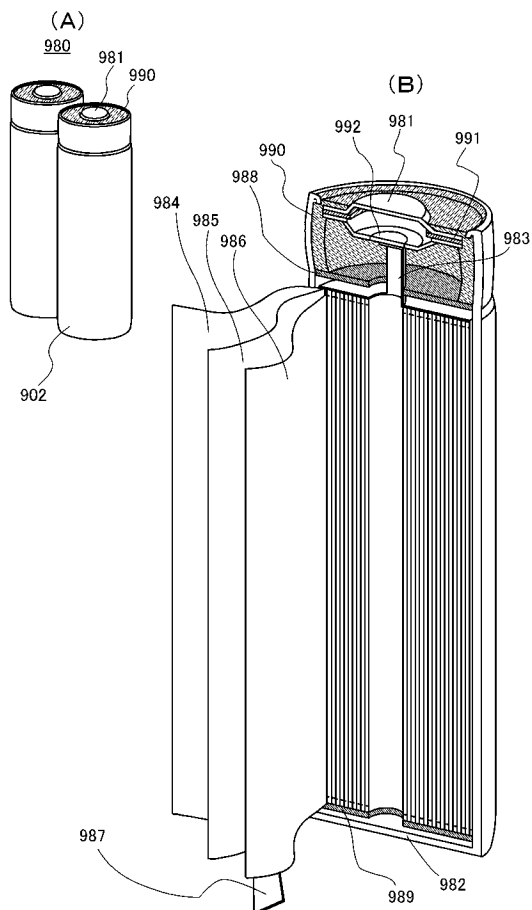
【図 3】



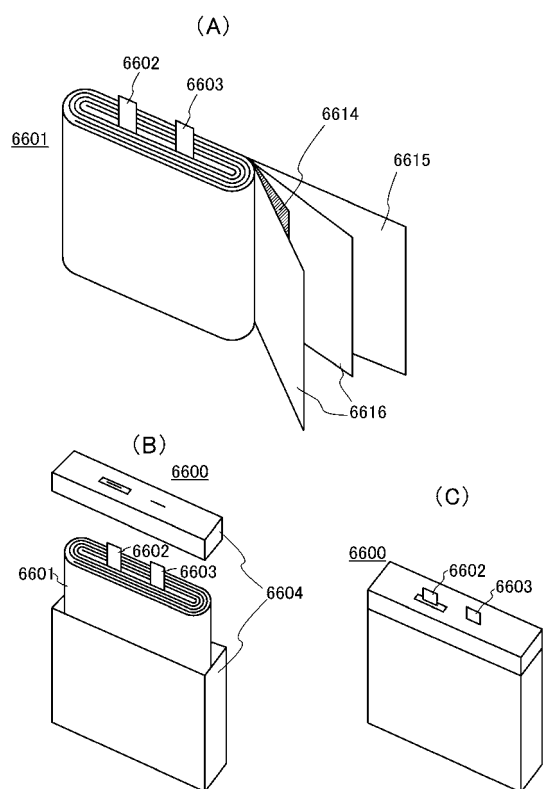
【図 4】



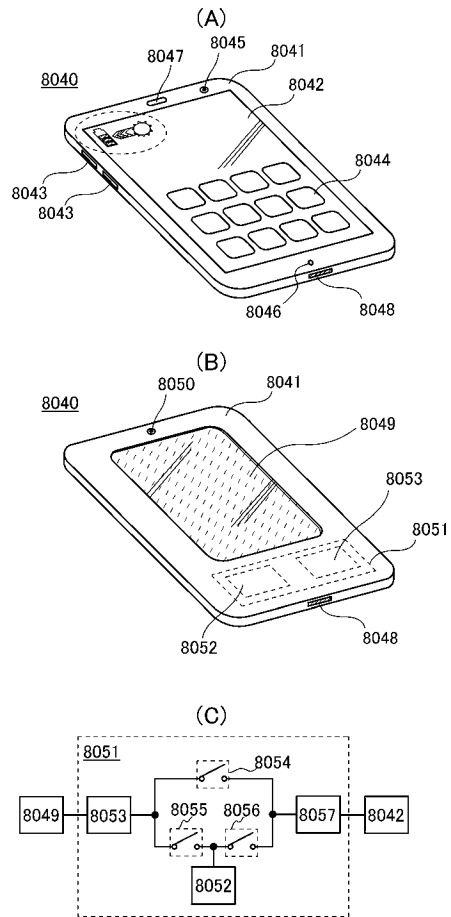
【図 5】



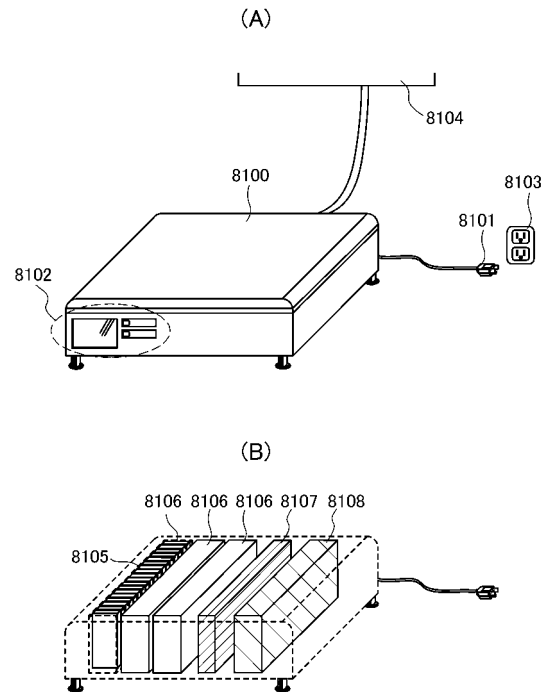
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【図 9】

