

(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2014-150058
(P2014-150058A)

(43) 公開日 平成26年8月21日 (2014. 8. 21)

| | | |
|---------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| HO 1 M 10/44 (2006. 01) | HO 1 M 10/44 P | 5 H O 2 9 |
| HO 1 M 10/48 (2006. 01) | HO 1 M 10/48 P | 5 H O 3 0 |
| HO 1 M 2/10 (2006. 01) | HO 1 M 2/10 E | 5 H O 4 0 |
| HO 1 M 10/0525 (2010. 01) | HO 1 M 2/10 K | |
| | HO 1 M 10/0525 | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 29 頁)

| | |
|---------------------------------------|---|
| (21) 出願番号 特願2014-3819 (P2014-3819) | (71) 出願人 000153878 |
| (22) 出願日 平成26年1月13日 (2014. 1. 13) | 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2013-4161 (P2013-4161) | 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 |
| (32) 優先日 平成25年1月14日 (2013. 1. 14) | (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 AJ05 AJ12 AK03 AL03 AL07 |
| | AM05 AM07 BJ03 BJ06 BJ27 |
| | HJ12 HJ17 HJ19 |
| | 5H030 AA01 AA10 AS03 AS18 BB01 |
| | BB06 FF42 FF52 |
| | 5H040 AA01 AA36 AA40 AS02 AT06 |
| | AY05 AY06 CC57 DD05 NN03 |

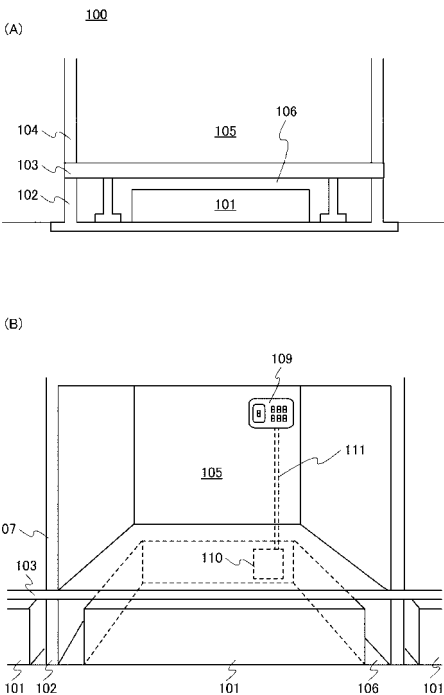
(54) 【発明の名称】 電子デバイス

(57) 【要約】

【課題】容量が大きく信頼性の高い電子デバイスを提供する。また、容量が大きくても屋内に設置できる小型の電子デバイスを提供する。

【解決手段】複数の電池セルを有し、複数の電池セルはそれぞれ、第1の電極と、第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に少なくとも電解液と、を有し、第1の電極と第2の電極との間に電流を流して第1の電極表面の少なくとも一点から成長した反応生成物に対して、電流とは逆方向の電流が流れるような信号を印加して反応生成物の先端または表面から反応生成物を溶解させ、複数の電池セルは、直列に接続されて、建物の基礎部と床に囲まれた床下空間部に収納される電子デバイスである。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の電池セルを有し、
前記複数の電池セルはそれぞれ、
第 1 の電極と、
第 2 の電極と、
前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に少なくとも電解液と、を有し、
前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に電流を流して前記第 1 の電極表面の少なくとも一点から成長した反応生成物に対して、前記電流とは逆方向の電流が流れるような信号を印加して前記反応生成物の先端または表面から反応生成物を溶解させ、
前記複数の電池セルは、直列に接続されて、建物の基礎部と床に囲まれた床下空間部に収納されることを特徴とする電子デバイス。

10

【請求項 2】

複数の電池セルを有し、
前記複数の電池セルはそれぞれ、
第 1 の電極と、
第 2 の電極と、
前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に少なくとも電解液と、を有し、
前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に電流をある期間中に流して前記第 1 の電極表面の少なくとも一点から成長した反応生成物に対して、前記電流とは逆方向の電流が流れるような信号を前記ある期間よりも短い期間中に印加して前記反応生成物の先端または表面から反応生成物を溶解させ、
前記複数の電池セルは、直列に接続されて、建物の基礎部と床に囲まれた床下空間部に収納されることを特徴とする電子デバイス。

20

【請求項 3】

複数の電池セルを有し、
前記複数の電池セルはそれぞれ、
第 1 の電極と、
第 2 の電極と、
前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に少なくとも電解液を有し、
前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に電流を流して前記第 1 の電極表面の少なくとも一点から成長した反応生成物に対して、前記電流とは逆方向の電流が流れるような信号を印加して前記反応生成物の先端または表面から反応生成物を溶解させ、
溶解させた後、再び前記第 1 の電極と前記第 2 の電極の間に電流を流した後、前記電流とは逆方向の電流を印加することを繰り返し、
前記複数の電池セルは、直列に接続されて、建物の基礎部と床に囲まれた床下空間部に収納されることを特徴とする電子デバイス。

30

【請求項 4】

複数の電池セルを有し、
前記複数の電池セルはそれぞれ、
第 1 の電極と、前記第 1 の電極を部分的に覆う保護膜と、
第 2 の電極と、
前記第 1 の電極と前記第 2 の電極の間に電解液とを有し、
前記第 1 の電極と前記第 2 の電極の間に電流を流して前記第 1 の電極表面の保護膜で覆われていない領域から成長した反応生成物に対して、前記電流とは逆方向の電流が流れるような信号を印加して反応生成物を溶解させ、
前記複数の電池セルは、直列に接続されて、建物の基礎部と床に囲まれた床下空間部に収納されることを特徴とする電子デバイス。

40

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一において、

50

前記第 1 の電極は負極であり、前記第 2 の電極は正極であることを特徴とする電子デバイス。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のいずれかーにおいて、

前記第 1 の電極は正極であり、前記第 2 の電極は負極であることを特徴とする電子デバイス。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかーにおいて、

前記電子デバイスは、充電することができるバッテリーであることを特徴とする電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

電子デバイス及びその作製方法に関する。また、電子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、本明細書等において電子デバイスとは、バッテリー（蓄電装置とも記す）、導電層、抵抗、容量素子などを利用することで機能しうる装置全般を指している。

【背景技術】

【0003】

近年、リチウムイオン二次電池等の電池セル、リチウムイオンキャパシタ、空気電池等、種々の蓄電装置の開発が盛んに行われている。特に高出力、高エネルギー密度であるリチウムイオン二次電池は、携帯電話やスマートフォン、ノート型パーソナルコンピュータ等の携帯情報端末、携帯音楽プレーヤ、デジタルカメラ等の電気機器など、半導体産業の発展に伴い急速にその需要が拡大し、充電可能なエネルギーの供給源として現代の情報化社会に不可欠なものとなっている。

【0004】

自然災害（地震や地盤沈下などの地殻変動、台風、落雷など）やテロ災害や事故などにより、電力供給設備の故障や一部破損、電力会社からの電力の停止や、電力の供給の抑制などが行われると、社会生活はもとより、個人の生活にも多大な影響を及ぼしかねない。これにより、電気エネルギーを個人で確保することができる家庭用の蓄電装置の需要が高まっている。

【0005】

また、リチウムイオン二次電池は、少なくとも正極、負極、及び電解液を有している（特許文献 1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2012 - 9418 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

家庭用の蓄電装置においても、容量が大きく、長寿命の蓄電装置であることが望まれている。また、蓄電装置の容量を大きくしようとすると、体積が増大する。また、蓄電装置を長寿命化しようとすると、体積効率が低下するため、体積が増大してしまう。このように、蓄電装置の体積が増大すると、蓄電装置を屋内に設置することが困難になるため、屋外に設ける必要がある。

【0008】

しかしながら、蓄電装置を屋外に設置すると、雨などに曝されることにより水分による蓄電装置の劣化を招く。また、蓄電装置を屋外に設置する場合、外気が低温（例えば、マイ

10

20

30

40

50

ナスの温度領域)になると、蓄電装置が著しく劣化するため、蓄電装置の寿命が短くなってしまう。蓄電装置の劣化を抑制するために、蓄電装置の定期的なメンテナンスが必要となるため、蓄電装置を購入するコストに加えて、メンテナンスするためのコストなどもさらに必要となる。よって、個人で蓄電装置を保有するには、コストなどの負担が大きくなる傾向があった。

【0009】

また、個人で蓄電装置を保有するために、家庭用の蓄電装置を個人の家屋(建物)の屋外に設置する場合、個人の使用できる敷地面積内に設置することとなり、敷地面積に対する建築面積の割合、即ち建蔽率が高く、隣接する家屋や壁との限られたスペース内に設置する場合、蓄電装置のサイズも問題となる。また、個人の家屋の屋外に蓄電装置を設置できるとなっても、その蓄電装置のサイズが大きい場合には、設置のために搬入する経路も確保することが困難である。なお、家屋の屋外とは上空からみて建物の面積の外側を指している。

10

【0010】

上記問題に鑑み本発明の一態様では、容量が大きい蓄電装置を提供することを目的の一とする。また、長寿命の蓄電装置を提供することを目的の一とする。また、信頼性が高い蓄電装置を提供することを目的の一とする。

【0011】

また、容量が大きくても屋内に設置できる小型の蓄電装置を提供することを目的の一とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一態様は、複数の電池セルを有し、複数の電池セルはそれぞれ、第1の電極と、第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間に少なくとも電解液と、を有し、第1の電極と第2の電極との間に電流を流して第1の電極表面の少なくとも一点から成長した反応生成物に対して、電流とは逆方向の電流が流れるような信号を印加して反応生成物の先端または表面から反応生成物を溶解させ、複数の電池セルは、直列に接続されて、建物の基礎部と床に囲まれた床下空間部に収納されることを特徴とする電子デバイスである。

【発明の効果】

【0013】

本発明の一態様によれば、容量が大きい蓄電装置を提供することができる。また、容量が大きく、且つ、屋内に設置できる小型の蓄電装置を提供することができる。また、長寿命の蓄電装置を提供することができる。また、蓄電装置の信頼性を向上させることができる。

30

【0014】

また、本発明の一態様に係る蓄電装置が広く普及し、本発明の一態様に係る蓄電装置を屋内に設置した住宅などの建物が増えれば増えるほど、それらの建物が設置されている地域の発電所の負担が軽減され、電力の有効利用、および電力の安定供給に寄与することができる。また、本発明の一態様によれば、電気の使用量が少ない夜間に蓄電装置の充電を行い、電気の使用量が多い昼間に蓄電装置を使用することで、電気を効率よく充電し、使用することができる。また、商業用電源の使用量料金が高くなる昼間に、蓄電装置を使用することで、電気使用料金が安くなり、経済的なメリットが得られる。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】建物の床下に収納された蓄電装置を示す図。

【図2】本発明の一態様を示す概念の断面図である。

【図3】本発明の一態様を示す概念の断面図である。

【図4】本発明の一態様を示す概念の断面図である。

【図5】正極を示す図。

【図6】負極を示す図。

50

【図 7】電池セルを示す図。

【図 8】蓄電装置を用いた蓄電システムを示す図。

【図 9】各電池セルにおける部材の膜厚を示す図、及び各電池セルにおけるセル容量を示す図。

【図 10】サイクル特性を示す図。

【図 11】サイクル特性を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用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、その形態およ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。また、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。

10

【0017】

(実施の形態 1)

本実施の形態では、本発明の一態様に係る蓄電装置について、図 1 を参照して説明する。

【0018】

図 1 (A) に示す建物 100 は、基礎部 102 と、床 103 と、外壁 104 と、空間 105 と、床下空間部 106 と、が備えられている。建物 100 において、基礎部 102 と、床 103 に囲まれた床下空間部 106 には、本発明の一態様に係る蓄電装置 101 (電子デバイスとも呼ぶ) が収納されている。

20

【0019】

また、建物 100 は、図 1 (B) に示すように、基礎部 102 によって、床下空間部 106 が仕切られている。また、建物 100 の屋内は、内壁 107 によって仕切られている。蓄電装置 101 は、仕切られた床下空間部 106 内に、収納されている。基礎部 102 によって仕切られた床下空間部 106 が複数ある場合には、各床下空間部 106 に、蓄電装置 101 を収納することができる。

【0020】

本発明の一態様に係る蓄電装置 101 は、複数の電池セルによって構成されている。

【0021】

本発明の一態様に係る電池セルは、様々な異常の発生や、劣化の原因となる電極表面に形成される反応生成物の生成および成長を抑制し、また生成されたとしても反応生成物が生成される電流とは逆方向の電流が流れるような信号を加えることにより、反応生成物を溶解することができる。

30

【0022】

逆方向の電流が流れるような信号とは、パルス電圧やパルス電流を指し、逆パルスとも呼べる。なお、パルス電圧とは、連続的、継続的に印加されるのではなく、一過性の電圧、或いは連続的であってもその印加される電圧が瞬間 (0.1 秒以上 3 分以下、代表的には 3 秒以上 30 秒以下) だけである信号の電圧を指している。

【0023】

また、反応生成物の生成前に逆パルスを加えることにより、反応生成物の成長を抑止する。また、電池セルの充電中に繰り返し逆パルスを加えることで反応生成物の成長を抑止し、原理的には劣化のない電池セルを実現できる。

40

【0024】

このような電池セルを複数用いて蓄電装置 101 を構成することにより、蓄電装置 101 の信頼性を高めることができる。これにより、蓄電装置 101 の長寿命化が可能となるため、蓄電装置 101 の定期的なメンテナンスが不要、又はメンテナンスの頻度を低減することができる。本発明の一態様に係る蓄電装置 101 により、定期的なメンテナンスが不要にできれば、蓄電装置 101 の設置の際、蓄電装置 101 の周囲にメンテナンスのための作業スペースを確保することが不要となる。従って、蓄電装置 101 を屋内に設置することが可能となる。なお、本明細書等において屋内に設置とは、上空から見て建物の面積

50

内（ただし屋上を除く）に設置することを指し、建物の床下及び建物の地下も屋内に含むこととする。

【 0 0 2 5 】

また、電池セルの充電中に逆パルスを加えることで、電池セルを構成する電極表面に形成される反応生成物に起因するショートによる、電池セルの発熱又は発火を防ぐことができる。すなわち、電池セルを用いた蓄電装置 1 0 1 の安全性を向上できるため、床下空間部 1 0 6 に蓄電装置 1 0 1 を収納（または設置）することができる。

【 0 0 2 6 】

また、蓄電装置 1 0 1 の安全性をより確実にするため、蓄電装置 1 0 1 の外装は、防水、または防火のための対策を採用することが好ましい。また、基礎部 1 0 2 や、床 1 0 3 に

10

【 0 0 2 7 】

また、電池セルにおいて、例えば、負極にリチウムが析出すると、電池セルにおいて様々な不良の原因となるため、信頼性が下がるおそれがある。これを防止するために、負極の容量を、正極の容量に対して大きくする（容量比を低くする）対策が採られることがある。しかし、本発明の一態様に係る電池セルでは、負極にリチウムが析出して、溶解するか、安定化させるため、電池セルの信頼性を高めることができる。

【 0 0 2 8 】

また、電池セルの充電中に逆パルスを加えることで容量比を高くすることができ、セル体積あたりの容量を大きく改善させることができる。容量比とは負極の体積容量に対する正極の体積容量の割合であり、容量比を高くできれば、ある容量値に対する全体の体積容量（正極の体積容量と負極の体積容量の合計）を小さくできる。即ち、電池セルの小型化を実現できる。

20

【 0 0 2 9 】

従って、小型化された個々の電池セルにより、大幅に小型化された蓄電装置 1 0 1 を屋内に設置、具体的には、床下空間部 1 0 6 に収納することが可能となり、且つ、蓄電装置 1 0 1 の長寿命化により、蓄電装置 1 0 1 の交換が不要となる。また、蓄電装置 1 0 1 は、床下空間部 1 0 6 に収まる程度にまで、大型化してもよい。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の一態様に係る電池セルを複数用いることで、蓄電装置 1 0 1 の体積が増大したとしても、従来よりも体積の増大が抑えられ、床下空間部 1 0 6 に収納することができるため、蓄電装置 1 0 1 を屋外に設置する必要がなくなる。このように、蓄電装置 1 0 1 が、床下空間部 1 0 6 に収納されることにより、蓄電装置 1 0 1 が、雨などに曝されることを防止することができるため、水分による蓄電装置 1 0 1 の劣化を防止することができる。また、外気が低温（例えば、マイナスの温度領域）になっても、屋内に設置されているため、蓄電装置 1 0 1 の劣化を抑制することができる。これにより、さらなる蓄電装置 1 0 1 の長寿命化を図ることができる。

30

【 0 0 3 1 】

個人の住宅などの建物のおよその寿命は、建築してから約 3 0 年と言われており、本発明の一態様に係る蓄電装置 1 0 1 を床下空間部 1 0 6 に収納することで好ましくは 3 0 年間 1 回もメンテナンス作業をすることなく床下空間部 1 0 6 に収納したままとする。また、望ましくは 5 0 年間 1 回もメンテナンス作業をすることなく床下空間部 1 0 6 に本発明の一態様に係る蓄電装置 1 0 1 を収納したままとする。

40

【 0 0 3 2 】

蓄電装置 1 0 1 は、建物 1 0 0 の建築時または建築後に床下空間部 1 0 6 に設置することができる。また、建物 1 0 0 の床下空間部 1 0 6 における空間を有効に活用することができる。

【 0 0 3 3 】

従来では、蓄電装置を屋外に設置する場合には、蓄電装置を設けるための広い土地が必要であった。また、蓄電装置の設置の際、蓄電装置の周囲にメンテナンスのための作業スベ

50

ースを確保することが必要であった。

【0034】

本発明の一態様に係る蓄電装置101を床下空間部106に設置することで、蓄電装置101を設置するための広い土地が不要となる。また、蓄電装置101を床下空間部106に設置することで、蓄電装置101の周囲にメンテナンスのための作業スペースが不要となる。

【0035】

本発明の一態様に係る蓄電装置101の蓄電量は、10kWh以上40kWh以下とすることができる。蓄電装置101の蓄電量を、例えば、40kWhとする場合には、3.2V、100Whの電池セルを400個適用する。上述したように、各電池セルの小型化を図ることができるため、蓄電装置101に必要な電池セルの個数がこれ以上に増しても、蓄電装置101の体積の増大を防止することができる。また、電池セルの負極として、例えばグラファイト電極（黒鉛電極）を用い、正極としては、例えば、リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）を用いることが好ましい。電池セル、及び電池セルを用いた蓄電装置101の安全性を高めることができる。

【0036】

また、本発明の一態様に係る蓄電装置は、例えば、夜間にAC/DCコンバータを用いて充電を行い、昼間はDC/ACコンバータを用いて（例えば、50Hz、または60Hz）として放電を行う。電気の使用量が少ない夜間に、蓄電装置101の充電を行い、電気の使用量が多い昼間に蓄電装置101を室内で使用するにより、電気を効率よく充電し、使用することができる。また、商業用電源の使用量料金が高くなる昼間に、蓄電装置101を使用することで、電気使用料金が安くなり、経済的なメリットが得られる。なお、蓄電装置101に充電された電気を使用する際の周波数及び電圧は、蓄電装置101を使用する地域（国）などに応じて、適宜設定することができる。

【0037】

図1（B）に示すように、蓄電装置101には、制御装置110が設置されており、当該制御装置110は、配線111によって、分電盤109と電気的に接続されている。

【0038】

制御装置110は、各電池セルの充放電コントロールする機能、過電流過電圧から各電池セルを保護する機能、温度制御する機能、各電池セル間のバッテリーバランスを制御する機能、分電盤109に電力を出力する機能などを有している。

【0039】

また、各部屋（空間105）の下の床下空間部106に設置された複数の蓄電装置101のそれぞれに、制御装置110が設置されており、それぞれの制御装置110が配線111によって分電盤109と電気的に接続されていてもよい。

【0040】

次に、蓄電装置101に適用される電池セルにおいて、電極表面に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について説明する。

【0041】

電極表面に生じる反応生成物は、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。また、このような反応生成物は、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、あるいは絶縁物となり電流経路を妨害するおそれがある。

【0042】

図2（A）、図2（B）、及び図2（C）は、電極201、代表的には負極の表面に異常成長して形成された反応生成物202a、202b、202cの様子を順次示した断面模式図である。

【0043】

図2（A）は、少なくとも正極、負極、及び電解液を有しているバッテリーの一部の模式図である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

なお、図 2 (A)、図 2 (B)、及び図 2 (C)では、分かりやすく説明するため、一方の電極 2 0 1 と電解液 2 0 3 の近傍のみを示している。

【 0 0 4 5 】

図 2 において、電極 2 0 1 は正極であっても負極であってもよいが、負極として以下に説明する。図 2 (A)は、負極と正極（ここでは図示しない）との間に期間 T 1 の間、電流を流して、負極である電極 2 0 1 上に点在するように反応生成物 2 0 2 a が付着した段階の様子を示している。

【 0 0 4 6 】

図 2 (B)は、負極と正極との間に期間 T 2 (T 2 は T 1 より長い)の間、電流を流した段階の様子を示している。付着した箇所から異常成長するとともに、電極 2 0 1 表面全面にも反応生成物 2 0 2 b が付着している。

10

【 0 0 4 7 】

図 2 (C)は、期間 T 2 よりも長い期間 T 3 の間、電流を流した段階の様子を示している。図 2 (C)の反応生成物 2 0 2 c の突起部は、図 2 (B)に示した反応生成物 2 0 2 b の突起部よりも、垂直方向に長く成長している。なお、図 2 (B)では、垂直方向に長く成長する例を示したが特に限定されず、屈曲しながら成長して一部が屈曲した形状となってもよいし、複数個所で屈曲して曲がりくねった形状となってもよい。また、図 2 (B)に示した反応生成物 2 0 2 b の突起部の太さ d 1 よりも図 2 (C)の反応生成物 2 0 2 c の突起部の太さ d 2 は、同じ、または、さらに太く成長する。

20

【 0 0 4 8 】

電流を流す時間が経過するに従って、反応生成物が電極表面全体に均一についていくのではない。まず、反応生成物がつき始めると、その反応生成物がつき始めたところがさらに助長され、多く付着し、大きな塊状に成長する。反応生成物が多く付着した領域は、他の領域よりも導電性が高い。よって、反応生成物が多く付着した領域に電流が集中しやすくなり、その付近の成長が他の領域より進行する。従って、反応生成物が多く付着した領域と、反応生成物が少なく付着した領域とで凹凸が形成され、図 2 (C)に示すように、時間が経過すればするほどその凹凸が大きくなる。最終的には、この大きな凹凸がバッテリーにとって大きな劣化の発生の原因となる。

【 0 0 4 9 】

30

図 2 (C)の状態の後、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、ここでは逆パルス電流を加えることで反応生成物を溶解する。図 2 (D)に逆パルス電流を加えた直後の様子を示しており、図 2 (D)中の矢印方向に示すように反応生成物 2 0 2 d の先端または表面から溶け出す。これは、電圧を加えることで先端または表面付近の電位勾配が急となり、先端または表面が優先的に溶けやすくなるためである。

【 0 0 5 0 】

反応生成物が不均一に付着して凹凸が形成された状態で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パルス電圧を印加すると、突起部に電流が集中し、反応生成物が溶解する。反応生成物が溶解するとは、電極表面において反応生成物が多く付着した領域の反応生成物を再び溶かして反応生成物の大きな部分を小さくし、好ましくは電極表面に反応生成物がつく前の状態に戻すことである。なお、電極表面に反応生成物がつく前の状態に戻らなくとも反応生成物が大きくなることを抑止して小さいままに維持、或いは、反応生成物のサイズを縮小することでも十分な効果を得ることができる。

40

【 0 0 5 1 】

図 2 (E)には、さらに逆パルス電流が流れることによって、溶解される途中の段階を示しており、反応生成物 2 0 2 d の先端または表面から溶け出して小さくなった反応生成物 2 0 2 e を図示している。

【 0 0 5 2 】

そして、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、例えば逆パルス電流を印加することを 1 回または複数回行うことで、理想的には、図 2 (F)に

50

示すように電極表面に反応生成物が付着する前の初期状態にすることができる。図 2 の紙面の右から左の方向が充電時の電流の流れる向きであるので、その向きの逆方向（紙面の左から右の方向）に電流が流れるように逆パルス電流を印加する。具体的には、逆パルス電流を供給し続ける期間は、1 回分としては、0.1 秒以上 3 分以下、代表的には 3 秒以上 30 秒以下である。

【0053】

上述した反応生成物の形成するメカニズムと、その反応生成物を溶解するメカニズムを利用することが本発明の技術思想であり、本発明の一態様は、第 1 の電極と、第 2 の電極と、第 1 の電極と第 2 の電極の間に少なくとも電解液を有し、第 1 の電極と第 2 の電極の間に電流を流して第 1 の電極表面の少なくとも一点から成長した反応生成物に対して、電流とは逆方向の電流を印加して反応生成物の先端または表面から反応生成物を溶解させることを特徴の一つとしている。なお、これらのメカニズムを利用することで、極めて新規な原理に基づく新規な電子デバイスを実現できる。

10

【0054】

また、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を印加することを複数回行ってよく、本発明の一態様は、第 1 の電極と、第 2 の電極と、第 1 の電極と第 2 の電極の間に少なくとも電解液を有し、第 1 の電極と第 2 の電極の間に電流を流して第 1 の電極表面の少なくとも一点から成長した反応生成物に対して、電流とは逆方向の電流を印加して反応生成物の先端または表面から反応生成物を溶解させ、溶解させた後、再び第 1 の電極と第 2 の電極の間に電流を流した後、電流とは逆方向の電流を印加することを繰り返すことを特徴の一つとしている。

20

【0055】

また、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を印加する時間は、反応生成物の形成時間よりも短くしてもよく、本発明の一態様は、第 1 の電極と、第 2 の電極と、第 1 の電極と第 2 の電極の間に少なくとも電解液を有し、第 1 の電極と第 2 の電極の間に電流をある期間中に流して第 1 の電極表面の少なくとも一点から成長した反応生成物に対して、電流とは逆方向の電流をある期間よりも短い期間中に印加して反応生成物の先端または表面から反応生成物を溶解させることを特徴の一つとしている。

【0056】

また、反応生成物が電解液に溶ける速度が速ければ、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を印加する時間を非常に短時間としても図 2 (D) の状態から図 2 (F) の状態にすることができる。

30

【0057】

なお、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を印加する条件（パルス幅、タイミング、強度など）によっては、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を 1 回印加するのみであっても短時間で図 2 (D) の状態から図 2 (F) の状態にすることができる。

【0058】

また、図 2 では負極を例に説明したが、特に限定されず、正極であっても同様の効果が得られる。

40

【0059】

また、バッテリーにおいて、充電中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を印加する、または放電中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を印加することで劣化を防止、または劣化を回復させることが実現できる。

【0060】

また、本発明は、図 2 に示すメカニズムに限定されず、以下にメカニズムのバリエーションを説明する。

【0061】

図 3 は、図 2 とは反応生成物の発生過程（または成長過程）が一部異なるメカニズムを示

50

しており、反応生成物が電極表面全体に付着し、且つ、部分的に異常成長する様子を示している。

【0062】

図3(A)、図3(B)、及び図3(C)は、電極211、代表的には負極の表面に異常成長して形成された反応生成物212a、212b、212cの様子を順次示した断面模式図である。なお、一对の電極間は電解液213で満たされている。

【0063】

図3(A)は、負極と正極(ここでは図示しない)との間に期間T1の間、電流を流して、負極である電極211表面全体に付着し、且つ、部分的に異常成長している反応生成物212aが付着した段階の様子を示している。このような反応生成物212aが付着する電極211としては、例えば、グラファイト、グラファイトと酸化グラフェンの組み合わせ、酸化チタンなどが挙げられる。

【0064】

また、図3(B)は負極と正極との間に期間T2(T2はT1より長い)の間、電流を流して成長した反応生成物212bの様子を示している。また、図3(C)は、期間T2よりも長い期間T3の間、電流を流して成長した反応生成物212cの様子を示している。

【0065】

図3(C)の状態の後、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を加えることで反応生成物を溶解する。図3(D)に反応生成物212d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、例えば、パルス電圧を加えた直後の様子を示しており、図3(D)中の矢印方向に示すように反応生成物212dの先端または表面から溶け出す。

【0066】

図3(E)には、さらに逆パルス電流が流れることによって、溶解される途中の段階を示しており、反応生成物212dの先端または表面から溶け出して小さくなった反応生成物212eを図示している。

【0067】

このように、形成される反応生成物の発生過程およびそのメカニズムに限定されず、本発明を適用することができ、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を供給することを1回または複数回行うことで、理想的には、図3(F)に示すように電極211表面に反応生成物がつく前の初期状態にすることができる。

【0068】

また、図4は、図2と異なり、電極221表面に保護膜が形成されている例であり、保護膜で覆われていない領域に反応生成物が付着し、異常成長する様子を示している。

【0069】

図4(A)、図4(B)、及び図4(C)は、電極221、代表的には負極の表面において、保護膜224に覆われていない領域に異常成長して形成された反応生成物222a、222b、222cの様子を順次示した断面模式図である。なお、一对の電極間は電解液223で満たされている。保護膜224としては酸化シリコン膜、酸化ニオブ膜、酸化アルミニウム膜から選ばれる1層または積層を用いる。

【0070】

図4(A)は、負極と正極(ここでは図示しない)との間に期間T1の間、電流を流して、負極である電極221の露出部分に異常成長している反応生成物222aが付着した段階の様子を示している。

【0071】

また、図4(B)は負極と正極の間に期間T2(T2はT1より長い)の間、電流を流して成長した反応生成物222bの様子を示している。また、図4(C)は、期間T2よりも長い期間T3の間、電流を流して成長した反応生成物222cの様子を示している。

【0072】

図4(C)の状態の後、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

10

20

30

40

50

な信号を流すことで反応生成物を溶解する。図4(D)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を流した直後の様子を示しており、図4(D)中の矢印方向に示すように反応生成物222dの先端または表面から溶け出す。

【0073】

図4(E)には、さらに逆パルス電流が流れることによって、溶解される途中の段階を示しており、反応生成物222dの先端または表面から溶け出して小さくなった反応生成物222eを図示している。

【0074】

また、本発明の一態様は、第1の電極と、第1の電極を部分的に覆う保護膜と、第2の電極と、第1の電極と第2の電極の間に電解液とを有し、第1の電極と第2の電極の間に電流を流して第1の電極表面の保護膜で覆われていない領域から成長した反応生成物に対して、電流とは逆方向の電流が流れるような信号を印加して反応生成物を溶解させることを特徴としている。なお、図4に示すメカニズムを利用することで、極めて新規な原理に基づく新規な電子デバイスを実現できる。

10

【0075】

以上、説明した通り、図2(C)、図3(C)、図4(C)に示す状態となっても、充電の電流方向とは逆方向の電流が流れるような信号として逆パルス電流を供給すると析出した反応生成物、例えば、リチウムやウイスキーを溶解することができ、正常な状態に戻ることができる。また、充電中に析出したリチウムが剥離する前に逆パルス電流を供給することによって縮小または溶解させて、リチウムの剥離をなくすることができる。

20

【0076】

電池セルにおいて、例えば、負極にリチウム金属が析出すると、電池セルにおいて様々な不良の原因となるため、信頼性が下がるおそれがある。本発明の一態様では、電池セルの充電中に逆パルス電流を流すことで、負極にリチウム金属が析出しても、溶解させるか、安定化させることができるため、電池セルの信頼性を高めることができる。これにより、電池セルの容量比を高くすることができるため、電池セルの小型化を図ることができる。

【0077】

図1に示す蓄電装置101は、上記のメカニズムによって動作する複数の電池セルが直列に接続されている。また、直列に接続された複数の電池セルをひとつのユニットとして、当該ユニットを並列に接続することで、蓄電装置101の大容量化を図ることができる。蓄電装置101が大容量となり、体積が増大したとしても、建物の基礎部と床に囲まれた床下空間部に蓄電装置101を収納することができる。床下空間部106に収納することができるため、蓄電装置101を屋外に設置する必要がなくなる。このように、蓄電装置101が、床下空間部106に収納されることにより、蓄電装置101が、雨などに曝されることを防止することができるため、水分による蓄電装置101の劣化を防止することができる。また、外気が低温(例えば、マイナスの温度領域)になっても、屋内に設置されているため、蓄電装置101の劣化を抑制することができる。これにより、さらなる蓄電装置101の長寿命化を図ることができる。

30

【0078】

また、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。

40

【0079】

(実施の形態2)

本実施の形態では、実施の形態1に示す電池セル及びその作製方法について、図5及び図6を参照して説明する。

【0080】

まず、電池セルの正極について、図5を参照して説明する。

【0081】

正極400は、正極集電体401と、正極集電体401上に塗布法、CVD法、又はスパッタリング法等により形成された正極活物質層402などにより構成される。図5(A)においては、シート状(又は帯状)の正極集電体401の両面に正極活物質層402を設

50

けた例を示しているが、これに限られず、正極活物質層 402 は、正極集電体 401 の一方の面にのみ設けてもよい。また、図 5 (A) においては、正極活物質層 402 は、正極集電体 401 上の全域に設けているが、これに限られず、正極集電体 401 の一部に設けても良い。例えば、正極集電体 401 と正極タブとが接続する部分には、正極活物質層 402 を設けない構成とするとよい。

【0082】

正極集電体 401 には、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、銅、アルミニウム、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコン、チタン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどの耐熱性を向上させる元素が添加されたアルミニウム合金を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。正極集電体 401 は、箔状、板状（シート状）、網状、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。正極集電体 401 は、厚みが 10 μm 以上 30 μm 以下のものを用いるとよい。

10

【0083】

図 5 (B) は、正極活物質層 402 の縦断面を示した模式図である。正極活物質層 402 は、粒状の正極活物質 403 と、導電助剤としてのグラフェン 404 と、バインダ 405（結着剤）とを含む。

20

【0084】

導電助剤としては、後述するグラフェンの他、アセチレンブラック（AB）やケッチェンブラック、グラファイト（黒鉛）粒子、カーボンナノチューブなどを用いることができるが、ここでは一例として、グラフェン 404 を用いた正極活物質層 402 について説明する。

【0085】

正極活物質 403 は、原料化合物を所定の比率で混合し焼成した焼成物を、適当な手段により粉碎、造粒及び分級した、平均粒径や粒径分布を有する二次粒子からなる粒状の正極活物質である。このため、図 5 (B) においては、正極活物質 403 を模式的に球で示しているが、この形状に限られるものではない。

30

【0086】

正極活物質 403 としては、リチ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、例えば、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、又はスピネル型の結晶構造を有する材料が挙げられる。

【0087】

オリビン型構造の材料としては、例えば、一般式 LiMPO_4 （M は、 Fe(II) 、 Mn(II) 、 Co(II) 、 Ni(II) の一以上）で表される複合酸化物が挙げられる。一般式 LiMPO_4 の代表例としては、 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ （ $a+b$ は 1 以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ ）、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ （ $c+d+e$ は 1 以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ ）、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ （ $f+g+h+i$ は 1 以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$ ）等が挙げられる。

40

【0088】

特に LiFePO_4 は、安全性、安定性、高容量密度、高電位、初期酸化（充電）時に引き抜けるリチウムイオンの存在等、正極活物質に求められる事項をバランスよく満たしているため、好ましい。

【0089】

層状岩塩型の結晶構造を有する材料としては、例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO

50

LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等の NiCo 系（一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等の NiMn 系（一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)）、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等の NiMnCo 系（ NMC ともいう。一般式は、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $x + y < 1$)）が挙げられる。さらに、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Mn) 等も挙げられる。

【0090】

特に、 LiCoO_2 は、容量が大きい、 LiNiO_2 に比べて大気中で安定である、 LiNiO_2 に比べて熱的に安定である等の利点があるため、好ましい。

10

【0091】

スピネル型の結晶構造を有する材料としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{MnAl})_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

【0092】

LiMn_2O_4 等のマンガンを含むスピネル型の結晶構造を有する材料に、少量のニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 や $\text{LiNi}_{1-x}\text{MO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ 、 Al 等））を混合すると、マンガンの溶出を抑制する、電解液の分解を抑制する等の利点があり好ましい。

【0093】

また、正極活物質として、一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M は、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ の一以上、 $0 < j < 2$) で表される複合酸化物を用いることができる。一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ の代表例としては、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k + l$ は 1 以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m + n + q$ は 1 以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$)、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r + s + t + u$ は 1 以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$) 等が挙げられる。

20

30

【0094】

また、正極活物質として、 $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}$ 、 Na 、 Mg 、 $\text{M} = \text{Fe}$ 、 Mn 、 Ti 、 V 、 Nb 、 Al 、 $\text{X} = \text{S}$ 、 P 、 Mo 、 W 、 As 、 Si) の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。また、正極活物質として、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 Li_5MO_4 ($\text{M} = \text{Fe}$ 、 Mn) の一般式で表される化合物、 NaF_3 、 FeF_3 等のペロブスカイト型フッ化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属カルコゲナイド（硫化物、セレン化物、テルル化物）、 LiMVO_4 等の逆スピネル型の結晶構造を有する材料、バナジウム酸化物系（ V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等）、マンガン酸化物系、有機硫黄系等の材料を用いることができる。

40

【0095】

なお、キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンや、アルカリ土類金属イオンの場合、正極活物質 403 として、上記化合物や酸化物において、リチウムの代わりに、アルカリ金属（例えば、ナトリウムやカリウム等）、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム等）を用いてもよい。

【0096】

なお、図示しないが、正極活物質 403 の表面に炭素層を設けてもよい。炭素層を設けることで、電極の導電性を向上させることができる。正極活物質 403 への炭素層の被覆は、正極活物質の焼成時にグルコース等の炭水化物を混合することで形成することができる。

50

。

【0097】

また、導電助剤として正極活物質層402に添加するグラフェン404は、酸化グラフェンに還元処理を行うことによって形成することができる。

【0098】

ここで、本明細書等において、グラフェンは単層のグラフェン、又は2層以上100層以下の多層グラフェンを含むものである。単層グラフェンとは、結合を有する1原子層の炭素分子のシートのことをいう。また、酸化グラフェンとは、上記グラフェンが酸化された化合物のことをいう。なお、酸化グラフェンに含まれる酸素を脱離してグラフェンを形成する場合、酸化グラフェンに含まれる酸素は全て脱離されずに、一部の酸素はグラフェンに残存する。グラフェンに酸素が含まれる場合、酸素の割合は、XPSで測定した場合にグラフェン全体の2 atomic %以上20 atomic %以下、好ましくは3 atomic %以上15 atomic %以下である。

10

【0099】

ここで、グラフェンが多層グラフェンである場合、酸化グラフェンを還元したグラフェンを有することで、グラフェンの層間距離は0.34 nm以上0.5 nm以下、好ましくは0.38 nm以上0.42 nm以下、さらに好ましくは0.39 nm以上0.41 nm以下である。通常のグラファイトは、単層グラフェンの層間距離が0.34 nmであり、本発明の一態様に係る蓄電装置に用いるグラフェンの方が、その層間距離が長いので、多層グラフェンの層間におけるキャリアイオンの移動が容易となる。

20

【0100】

酸化グラフェンは、例えば、Hummers法とよばれる酸化法を用いて作製することができる。

【0101】

Hummers法は、グラファイト粉末に、過マンガン酸カリウムの硫酸溶液、過酸化水素水等を加えて酸化反応させて酸化グラファイトを含む分散液を作製する。酸化グラファイトは、グラファイトの炭素の酸化により、エポキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の官能基が結合する。このため、複数のグラフェンの層間距離がグラファイトと比較して長くなり、層間の分離による薄片化が容易となる。次に、酸化グラファイトを含む混合液に、超音波振動を加えることで、層間距離が長い酸化グラファイトを劈開し、酸化グラフェンを分離するとともに、酸化グラフェンを含む分散液を作製することができる。そして、酸化グラフェンを含む分散液から溶媒を取り除くことで、粉末状の酸化グラフェンを得ることができる。

30

【0102】

なお、酸化グラフェンの作製は過マンガン酸カリウムの硫酸溶液を用いたHummers法に限られず、例えば、硝酸、塩素酸カリウム、硝酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム等を使用するHummers法、又はHummers法以外の酸化グラフェンの作製方法を適宜用いてもよい。

【0103】

また、酸化グラファイトの薄片化は、超音波振動の付加の他、マイクロ波やラジオ波、又は熱プラズマの照射や、物理的応力の付加により行ってもよい。

40

【0104】

作製した酸化グラフェンは、エポキシ基、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等を有する。酸化グラフェンはNMP（N-メチルピロリドン、1-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどともいう。）に代表される極性溶媒中においては、官能基中の酸素がマイナスに帯電するため、NMPと相互作用する一方で異なる酸化グラフェンどうしとは反発し、凝集しにくい。このため、極性溶媒中においては、酸化グラフェンが均一に分散しやすい。

【0105】

また、酸化グラフェンの一辺の長さ（フレークサイズともいう。）は一辺の長さが50 nm

50

m以上100 μ m以下、好ましくは800 nm以上20 μ m以下とするとよい。

【0106】

図5(B)に示す正極活物質層402の断面図のように、複数の粒状の正極活物質403は、複数のグラフェン404によって被覆されている。一枚のシート状のグラフェン404は、複数の粒状の正極活物質403と接続する。特に、グラフェン404がシート状であるため、粒状の正極活物質403の表面の一部を包むように面接触することができる。正極活物質と点接触するアセチレンブラック等の粒状の導電助剤と異なり、グラフェン404は接触抵抗の低い面接触を可能とするものであるから、導電助剤の量を増加させることなく、粒状の正極活物質403とグラフェン404との電子伝導性を向上させることができる。

10

【0107】

また、複数のグラフェン404どうしも面接触している。これはグラフェン404の形成に、極性溶媒中での分散性が極めて高い酸化グラフェンを用いるためである。均一に分散した酸化グラフェンを含有する分散媒から溶媒を揮発除去し、酸化グラフェンを還元してグラフェンとするため、正極活物質層402に残留するグラフェン404は部分的に重なり合い、互いに面接触する程度に分散していることで電子伝導の経路を形成している。

【0108】

また、グラフェン404の一部は複数の正極活物質403の間に設けられ、三次元的に配置されるように形成されている。また、グラフェン404は炭素分子の単層又はこれらの積層で構成される極めて薄い膜(シート)であるため、個々の粒状の正極活物質403の表面をなぞるようにその表面の一部を覆って接触しており、正極活物質403と接していない部分は複数の粒状の正極活物質403の間で撓み、皺となり、あるいは引き延ばされて張った状態を呈する。

20

【0109】

従って、複数のグラフェン404により正極400中に電子伝導のネットワークを形成している。このため正極活物質403どうしの電気伝導の経路が維持されている。以上のことから、酸化グラフェンを原料とし、ペースト後に還元したグラフェンを導電助剤として用いることで、高い電子伝導性を有する正極活物質層402を形成することができる。

【0110】

また、正極活物質403とグラフェン404との接触点を増やすために、導電助剤の添加量を増加させなくてもよい。また、正極活物質403の正極活物質層402における比率を増加させることができる。これにより、電池セルの放電容量を増加させることができる。

30

【0111】

粒状の正極活物質403の一次粒子の平均粒径は、500 nm以下、好ましくは50 nm以上500 nm以下のものを用いるとよい。この粒状の正極活物質403の複数と面接触するために、グラフェン404は一辺の長さが50 nm以上100 μ m以下、好ましくは800 nm以上20 μ m以下であると好ましい。

【0112】

また、正極活物質層402に含まれるバインダ405(結着剤)には、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。

40

【0113】

以上に示した正極活物質層402は、正極活物質403、導電助剤としてのグラフェン404及びバインダを、正極活物質層402の総量に対して、それぞれ正極活物質を90 wt%以上94 wt%以下、グラフェンを1 wt%以上5 wt%以下、バインダを1 wt%以上5 wt%以下の割合で含有することが好ましい。

【0114】

次に、電池セルの負極について、図6を参照して説明する。

50

【0115】

負極410は、負極集電体411と、負極集電体411上に塗布法、CVD法、又はスパッタリング法等により形成された負極活物質層412などにより構成される。図6(A)においては、シート状(又は帯状)の負極集電体411の両面に負極活物質層412を設けた例を示しているが、これに限られず、負極活物質層412は、負極集電体411の一方の面にのみ設けてもよい。また、図6(A)においては、負極活物質層412は、負極集電体411上の全域に設けているが、これに限られず、負極集電体411の一部に設けても良い。例えば、負極集電体411と負極タブとが接続する部分には、負極活物質層412を設けない構成とするとよい。

【0116】

負極集電体411には、ステンレス、金、白金、亜鉛、鉄、銅、チタン等の金属、及びこれらの合金など、導電性が高く、リチウム等のキャリアイオンと合金化しない材料を用いることができる。また、シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素で形成してもよい。シリコンと反応してシリサイドを形成する金属元素としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、ニッケル等がある。負極集電体411は、箔状、板状(シート状)、網状、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。負極集電体411は、厚みが10 μ m以上30 μ m以下のものを用いるとよい。

【0117】

図6(B)は、負極活物質層412の一部の断面を模式的に示した図である。ここでは負極活物質層412に、負極活物質413とバインダ415(結着剤)を有する例を示すが、これに限られず、少なくとも負極活物質413を有していればよい。

【0118】

負極活物質413としては、リチウムの溶解・析出、又はリチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料を用いることができ、例えば、リチウム金属、炭素系材料、合金系材料等が挙げられる。

【0119】

リチウム金属は、酸化還元電位が低く(標準水素電極に対して-3.045V)、重量及び体積当たりの比容量が大きい(それぞれ3860mAh/g、2062mAh/cm³)ため、好ましい。

【0120】

炭素系材料としては、黒鉛、易黒鉛化性炭素(ソフトカーボン)、難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンブラック等が挙げられる。

【0121】

黒鉛としては、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、コークス系人造黒鉛、ピッチ系人造黒鉛等の人造黒鉛や、球状化天然黒鉛等の天然黒鉛が挙げられる。

【0122】

黒鉛はリチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき(リチウム-黒鉛層間化合物の生成時)にリチウム金属と同程度に卑な電位を示す(0.1~0.3V vs. Li/Li⁺)。これにより、リチウムイオン電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が小さい、安価である、リチウム金属に比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。

【0123】

負極活物質413として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な合金系材料も用いることができる。キャリアイオンがリチウムイオンである場合、例えば、Al、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ag、Zn、Cd、In、Ga等のうち少なくとも一つを含む材料が挙げられる。このような元素は炭素に対して容量が大きく、特にシリコンは理論容量が4200mAh/gと飛躍的に高い。このため、負極活物質413にシリコンを用いることが好ましい。このような元素を用いた合金系材料としては、例えば、SiO、Mg₂Si、Mg₂Ge、SnO、SnO₂、Mg₂Sn、

10

20

30

40

50

SnS_2 、 V_2Sn_3 、 FeSn_2 、 CoSn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn 、 Ag_3Sb 、 Ni_2MnSb 、 CeSb_3 、 LaSn_3 、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 CoSb_3 、 InSb 、 SbSn 等が挙げられる。

【0124】

また、負極活物質413として、二酸化チタン(TiO_2)、リチウムチタン酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リチウム-黒鉛層間化合物(Li_xC_6)、五酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化タングステン(WO_2)、酸化モリブデン(MoO_2)等の酸化物を用いることができる。

【0125】

また、負極活物質413として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、 Li_3N 型構造をもつ $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu)を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$ は大きな充放電容量(900mAh/g 、 1890mAh/cm^3)を示し好ましい。

【0126】

リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質413中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まない V_2O_5 、 Cr_3O_8 等の材料と組み合わせることができ好ましい。なお、正極活物質にリチウムイオンを含む材料を用いる場合でも、あらかじめ正極活物質に含まれるリチウムイオンを脱離させておくことで、負極活物質としてリチウムと遷移金属の複窒化物を用いることができる。

【0127】

また、コンバージョン反応が生じる材料を負極活物質413として用いることもできる。例えば、酸化コバルト(CoO)、酸化ニッケル(NiO)、酸化鉄(FeO)等の、リチウムと合金化反応を行わない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、 Fe_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 RuO_2 、 Cr_2O_3 等の酸化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 NiS 、 CuS 等の硫化物、 Zn_3N_2 、 Cu_3N 、 Ge_3N_4 等の窒化物、 NiP_2 、 FeP_2 、 CoP_3 等のリン化物、 FeF_3 、 BiF_3 等のフッ化物でも起こる。なお、上記フッ化物の電位は高いため、正極活物質403として用いてもよい。

【0128】

図6(B)においては、負極活物質413を粒状の物質として表しているが、これに限られず、負極活物質413の形状としては、例えば、板状、棒状、円柱状、粉状、鱗片状等任意の形状とすることができる。また、板状の表面に凹凸形状を有するものや、表面に微細な凹凸形状を有するもの、多孔質形状を有するものなど立体形状を有するものであってもよい。

【0129】

塗布法を用いて負極活物質層412を形成する場合は、負極活物質413に、導電助剤(図示せず)や結着剤を添加して、負極ペーストを作製し、負極集電体411上に塗布して乾燥させればよい。

【0130】

なお、負極活物質層412にリチウムをブレドープしてもよい。ブレドープの方法としては、スパッタリング法により負極活物質層412表面にリチウム層を形成してもよい。また、負極活物質層412の表面にリチウム箔を設けることで、負極活物質層412にリチウムをブレドープすることもできる。

【0131】

また、負極活物質413の表面に、グラフェン(図示せず)を形成することが好ましい。例えば、負極活物質413をシリコンとした場合、充放電サイクルにおけるキャリアイオンの吸蔵・放出に伴う体積の変化が大きいため、負極集電体411と負極活物質層412との密着性が低下し、充放電により電池特性が劣化してしまう。そこで、シリコンを含む負極活物質413の表面にグラフェンを形成すると、充放電サイクルにおいて、シリコンの体積が変化したとしても、負極集電体411と負極活物質層412との密着性の低下を

10

20

30

40

50

抑制することができ、電池特性の劣化が低減されるため好ましい。

【0132】

負極活物質413の表面に形成するグラフェンは、正極の作製方法と同様に、酸化グラフェンを還元することによって形成することができる。該酸化グラフェンは、上述した酸化グラフェンを用いることができる。

【0133】

また、負極活物質413の表面に、酸化物等の被膜414を形成してもよい。充電時において電解液の分解等により形成される被膜は、その形成時に消費された電荷量を放出することができず、不可逆容量を形成する。これに対し、酸化物等の被膜414をあらかじめ負極活物質413の表面に設けておくことで、不可逆容量の発生を抑制又は防止することができる。

10

【0134】

このような負極活物質413を被覆する被膜414には、ニオブ、チタン、バナジウム、タンタル、タングステン、ジルコニウム、モリブデン、ハフニウム、クロム、アルミニウム若しくはシリコンのいずれか一の酸化膜、又はこれら元素のいずれか一とリチウムとを含む酸化膜を用いることができる。このような被膜414は、従来の電解液の分解生成物により負極表面に形成される被膜に比べ、十分緻密な膜である。

【0135】

例えば、酸化ニオブ(Nb_2O_5)は、電気伝導度が 10^{-9} S/cm と低く、高い絶縁性を示す。このため、酸化ニオブ膜は負極活物質と電解液との電気化学的な分解反応を阻害する。一方で、酸化ニオブのリチウム拡散係数は $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、高いリチウムイオン伝導性を有する。このため、リチウムイオンを透過させることが可能である。

20

【0136】

負極活物質413を被覆する被膜414の形成には、例えばゾル-ゲル法を用いることができる。ゾル-ゲル法とは、金属アルコキシドや金属塩等からなる溶液を、加水分解反応・重縮合反応により流動性を失ったゲルとし、このゲルを焼成して薄膜を形成する方法である。ゾル-ゲル法は液相から薄膜を形成する方法であるから、原料を分子レベルで均質に混合することができる。このため、溶媒の段階の金属酸化膜の原料に、黒鉛等の負極活物質を加えることで、容易にゲル中に活物質を分散させることができる。このようにして、負極活物質413の表面に被膜414を形成することができる。

30

【0137】

当該被膜414を用いることで、蓄電装置の容量の低下を防止することができる。

【0138】

次に、蓄電装置に適用することができる電池セルの構造について、図7を参照して説明する。

【0139】

図7(A)は、コイン型(単層偏平型)のリチウムイオン電池セルの外観図であり、部分的にその断面構造を併せて示した図である。

【0140】

コイン型の電池セル550は、正極端子を兼ねた正極缶551と負極端子を兼ねた負極缶552とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット553で絶縁シールされている。正極554は、正極集電体555と、これと接するように設けられた正極活物質層556により形成される。また、負極557は、負極集電体558と、これに接するように設けられた負極活物質層559により形成される。正極活物質層556と負極活物質層559との間には、セパレータ560と、電解液(図示せず)とを有する。

40

【0141】

負極557は負極集電体558上に負極活物質層559を有し、正極554は正極集電体555上に正極活物質層556を有する。

【0142】

50

正極 5 5 4、負極 5 5 7、セパレータ 5 6 0、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。

【 0 1 4 3 】

正極缶 5 5 1、負極缶 5 5 2 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 5 5 1 は正極 5 5 4 と、負極缶 5 5 2 は負極 5 5 7 とそれぞれ電氣的に接続する。

【 0 1 4 4 】

これら負極 5 5 7、正極 5 5 4 及びセパレータ 5 6 0 を電解液に含浸させ、図 7（A）に示すように、正極缶 5 5 1 を下にして正極 5 5 4、セパレータ 5 6 0、負極 5 5 7、負極缶 5 5 2 をこの順で積層し、正極缶 5 5 1 と負極缶 5 5 2 とをガスケット 5 5 3 を介して圧着してコイン型の電池セル 5 5 0 を製造する。

10

【 0 1 4 5 】

また、電池セル 5 5 0 の負極 5 5 7 として、例えば、グラファイト電極（黒鉛電極）を用い、正極 5 5 4 としては、例えば、リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）を用いることが好ましい。電池セル 5 5 0、及び電池セル 5 5 0 を用いた図 1 に示す蓄電装置 1 0 1 の安全性を高めることができる。

【 0 1 4 6 】

次に、ラミネート型の電池セルの一例について、図 7（B）を参照して説明する。図 7（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。

20

【 0 1 4 7 】

図 7（B）に示すラミネート型の電池セル 5 7 0 は、正極集電体 5 7 1 及び正極活物質層 5 7 2 を有する正極 5 7 3 と、負極集電体 5 7 4 及び負極活物質層 5 7 5 を有する負極 5 7 6 と、セパレータ 5 7 7 と、電解液（図示せず）と、外装体 5 7 8 と、を有する。外装体 5 7 8 内に設けられた正極 5 7 3 と負極 5 7 6 との間にセパレータ 5 7 7 が設置されている。また、外装体 5 7 8 内は、電解液で満たされている。なお、図 7（B）においては、正極 5 7 3、負極 5 7 6、セパレータ 5 7 7 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電池セルとしてもよい。

【 0 1 4 8 】

30

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。

【 0 1 4 9 】

図 7（B）に示すラミネート型の電池セル 5 7 0 において、正極集電体 5 7 1 及び負極集電体 5 7 4 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 5 7 1 及び負極集電体 5 7 4 の一部は、外装体 5 7 8 から外側に露出するように配置される。

【 0 1 5 0 】

ラミネート型の電池セル 5 7 0 において、外装体 5 7 8 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。

40

【 0 1 5 1 】

次に、角型の電池セルの一例について、図 7（C）を参照して説明する。図 7（C）に示す捲回体 5 8 0 は、負極 5 8 1 と、正極 5 8 2 と、セパレータ 5 8 3 と、を有する。捲回体 5 8 0 は、セパレータ 5 8 3 を挟んで負極 5 8 1 と、正極 5 8 2 とが重なり合って積層され、該積層シートを捲回したものである。この捲回体 5 8 0 を角型の封止缶などで覆う

50

ことにより角型の電池セルが形成される。なお、負極 581、正極 582 及びセパレータ 583 からなる積層の積層数は、必要な容量と素子体積に応じて適宜設計すればよい。

【0152】

円筒型の電池セルと同様に、負極 581 は端子 584 及び端子 585 の一方を介して負極タブ（図示せず）に接続され、正極 582 は端子 584 及び端子 585 の他方を介して正極タブ（図示せず）に接続される。

【0153】

以上のように電池セルとして、コイン型、ラミネート型、及び角型の電池セルを示したが、その他様々な形状の電池セルを用いることができる。また、正極と負極とセパレータとが複数積層された構造や、正極と負極とセパレータとが捲回された構造であってもよい。

10

【0154】

図 7 に示す各電池セルにおいて用いられるセパレータとしては、セルロースや、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリブテン、ナイロン、ポリエステル、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の多孔性絶縁体を用いることができる。また、ガラス繊維等の不織布や、ガラス繊維と高分子繊維を複合した隔膜を用いてもよい。

【0155】

また、図 7 に示す各電池セルにおいて用いられる電解液は、電解質（溶質）を含む非水溶液（溶媒）とすることが好ましい。

【0156】

電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましく、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチrolakton、 γ -バレロラクトン、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン（DME）、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、メチルジグリム、アセトニトリル、ベンゾニトリル、テトラヒドロフラン、スルホラン、スルトン等の 1 種、又はこれらのうちの 2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

20

【0157】

また、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏液性等に対する安全性が高まる。また、電池セルの薄型化及び軽量化が可能である。ゲル化される高分子材料の代表例としては、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマー等がある。

30

【0158】

また、電解液の溶媒として、難燃性及び難揮発性であるイオン液体（常温熔融塩ともいう）を一つまたは複数用いることで、電池セルの内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、電池セルの破裂や発火などを防ぐことができる。これにより、電池セルの安全性を高めることができる。また、イオン液体を電解液の溶媒として用いることにより、有機溶媒を電解液の溶媒として用いた場合と比較して、低温領域（マイナスの温度領域）においても、電池セルを良好に動作させることができる。

40

【0159】

また、上記の溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を一種、又はこれらのうちの二種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

【0160】

50

なお、上記の電解質では、キャリアイオンがリチウムイオンである場合について説明したが、リチウムイオン以外のキャリアイオンも用いることができる。キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンや、アルカリ土類金属イオンの場合、電解質として、上記リチウム塩において、リチウムの代わりに、アルカリ金属（例えば、ナトリウムやカリウム等）、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム等）を用いてもよい。

【0161】

また、電解液の代わりに、硫化物系や酸化物系等の無機物材料を有する固体電解質や、PEO（ポリエチレンオキシド）系等の高分子材料を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータの設置が不要となる。また、電池全体を固体化できるため、漏液のおそれがなくなり安全性が向上する。

10

【0162】

また、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。このような電池セルを複数用いることにより、図1に示す蓄電装置101を構成することができる。具体的には、実施の形態1で説明したメカニズムによって動作する電池セルを、直列に接続する。また、直列に接続された複数の電池セルをひとつのユニットとして、当該ユニットを並列に接続することで、蓄電装置101の大容量化を図ることができる。蓄電装置101が大容量となり、体積が増大したとしても、図1に示すように、建物の基礎部と床に囲まれた床下空間部に蓄電装置101を収納することができる。床下空間部106に収納することができるため、蓄電装置101を屋外に設置する必要がなくなる。このように、蓄電装置101が、床下空間部106に収納されることにより、蓄電装置101が、雨などに曝されることを防止することができるため、水分による蓄電装置101の劣化を防止することができる。また、外気が低温（例えば、マイナスの温度領域）になっても、屋内に設置されているため、蓄電装置101の劣化を抑制することができる。これにより、さらなる蓄電装置101の長寿命化を図ることができる。

20

【0163】

（実施の形態3）

本実施の形態では、本発明の蓄電装置を適用した蓄電システム500の一例について、図8を参照して説明する。

【0164】

図8に示すように、建物100の床下空間部106には、本発明の一態様に係る蓄電装置101が設置されている。本発明の一態様に係る蓄電装置101は、例えば、夜間にAC/DCコンバータを用いて充電を行い、昼間はDC/ACコンバータを用いて放電を行う。

30

【0165】

蓄電装置101は、分電盤503と、蓄電系分電盤504と、蓄電コントローラ505と電氣的に接続されている。

【0166】

分電盤503には、蓄電装置101と、商業用電源501と、から電力が供給されている。また、商業用電源501は、引込線取付部510を介して、分電盤503に電力を供給している。また、分電盤503は、テレビやパーソナルコンピュータなど電気機器などの一般負荷507と電氣的に接続され、電力を供給する。

40

【0167】

また、蓄電系分電盤504は、冷蔵庫や、空調機などの蓄電系負荷508に電力を供給する。

【0168】

なお、本実施の形態では、負荷によって、分電盤503と、蓄電系分電盤504とが使用されている例を示すが、一つの分電盤によって電力の供給が行われていてもよい。

【0169】

蓄電コントローラ505は、蓄電装置101の電力量などの状態を随時モニターしている

50

。また、蓄電コントローラ 505 によって、一般負荷 507 や蓄電系負荷 508 において、どのように電力が供給されているか随時モニターしている。

【0170】

また、蓄電コントローラ 505 によって、蓄電装置 101 からの電力を、一般負荷 507 や蓄電系負荷 508 に供給するか、商業用電源 501 からの電力を、一般負荷 507 や蓄電系負荷 508 に供給するか、を状況に応じて制御することもできる。例えば、昼間と夜間において、商業用電源 501 から電力を供給するか、蓄電装置 101 から電力を供給するかを制御することができる。また、商業用電源 501 から電力の停止、または電力の抑制が行われた際には、蓄電装置 101 からの電力の供給に切り替えるなどの制御を行う。

【0171】

また、本発明の一態様に係る蓄電装置 101 は、例えば、夜間に AC / DC コンバータを用いて充電を行い、昼間は DC / AC コンバータを用いて（例えば、50 Hz、または 60 Hz）放電を行う。電気の使用量が少ない夜間に、蓄電装置 101 の充電を行い、電気の使用量が多い昼間に蓄電装置 101 を室内で使用するにより、電気を効率よく充電し、使用することができる。また、商業用電源の使用量料金が高くなる昼間に、蓄電装置 101 を使用することで、電気使用料金が安くなり、経済的なメリットも得られる。なお、蓄電装置 101 に充電された電気を使用する際の周波数及び電圧は、蓄電装置 101 を使用する地域（国）などに応じて、適宜設定することができる。

【0172】

蓄電コントローラ 505 によってモニターされた蓄電装置 101 の状態は、ルータ 509 を介して、テレビやパーソナルコンピュータにおいて、常時確認することができる。また、蓄電コントローラ 505 に電氣的に接続された表示器 506 によっても確認することもできる。また、ルータ 509 を介して、スマートフォンなどの携帯電子端末によっても確認することができる。

【0173】

なお、図示されていないが、蓄電装置 101 は、電気自動車の充電スタンドなどに電力を供給してもよい。

【0174】

上記蓄電システムにおいて、本発明の一態様に係る蓄電装置を適用することにより、電力供給設備の故障や一部破損、電力会社からの電力の停止や、電力の供給の抑制などが行われても、個人の生活の営みを損なうことなく、快適に生活することができる。

【実施例 1】

【0175】

本実施例では、本発明の一態様に係る電池セルのサイクル特性について評価した結果について説明する。本実施例では、電池セルの設計条件として、負極の体積容量に対する正極の体積容量の割合（容量比）が異なる 4 種類（85%、80%、60%、40%）について、評価を行った。

【0176】

はじめに、本実施例で使用したコイン型の電池セルの構成及び作製方法について説明する。なお、容量比を 85% として作製した電池セルを、電池セル A、容量比を 80% として作製した電池セルを、電池セル B、容量比を 60% として作製した電池セルを、電池セル C、容量比を 40% として作製した電池セルを、電池セル D として、各電池セルを 6 個ずつ作製した。

【0177】

電池セル A 乃至電池セル D に用いた正極は、以下のようにして作製した。まず、分散媒として NMP を用意し、NMP に導電助剤として酸化グラフェンを、0.6 wt % 分散させた後、正極活物質としてリン酸鉄リチウム（カーボンコートあり。以下、 C/LiFePO_4 とも記す）を 91.4 wt % 添加して固練りを行った。酸化グラフェンとリン酸鉄リチウムの混合物に、バインダとして PVDF を 8 wt % 添加した後、分散媒として NMP を添加して、混練することで正極ペーストを作製した。

10

20

30

40

50

【0178】

正極ペーストを、正極集電体（膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム）に塗布し、大気雰囲気中で 80 、 40 分乾燥させた後、減圧雰囲気中で 170 、 10 時間乾燥させることにより、正極活物質層が正極集電体上に形成された正極を作製した。

【0179】

ここで、電池セル A に用いる正極の正極活物質層の膜厚を $58\text{ }\mu\text{m}$ とし、電池セル B に用いる正極の正極活物質層の膜厚を $72\text{ }\mu\text{m}$ とし、電池セル C に用いる正極の正極活物質層の膜厚を $55\text{ }\mu\text{m}$ とし、電池セル D に用いる正極の正極活物質層の膜厚を $61\text{ }\mu\text{m}$ とした。

【0180】

また、電池セル A 乃至電池セル C の負極は、有限会社タクミ技研販売の電極を使用した。なお、負極集電体は銅箔であり、負極活物質として、粒径 $9\text{ }\mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロビーズ、導電助剤として導電性グラファイト、バインダとして P V D F を用い、負極活物質層における負極活物質、導電助剤、バインダの重量比は、 $79:14:7$ である。

【0181】

ここで、電池セル A に用いる負極の負極活物質層の膜厚を $65\text{ }\mu\text{m}$ とし、電池セル B に用いる負極の負極活物質層の膜厚を $86\text{ }\mu\text{m}$ とし、電池セル C に用いる負極の負極活物質層の膜厚を $86\text{ }\mu\text{m}$ とした。

【0182】

電池セル D の負極は、以下のようにして作製した。まず、シリコンエトキシドと、アセト酢酸エチルと、トルエンと、を加え、攪拌して $\text{Si}(\text{OEt})_4$ トルエン溶液を作製した。このとき、後に生成される酸化ケイ素の割合が負極活物質である黒鉛（メソカーボンマイクロビーズ：M C M B、粒径 $9\text{ }\mu\text{m}$ ）に対して $1\text{wt}\%$ になるようにシリコンエトキシドの量を決定した。この溶液の配合比は、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を $3.14 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 、アセト酢酸エチルを $6.28 \times 10^{-4}\text{ mol}$ 、トルエンを 2 ml とした。

【0183】

次に、ドライルーム環境において、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ トルエン溶液に黒鉛を添加して攪拌した。この後、湿気環境において、 70 で 3 時間溶液を保持することで、黒鉛を加えた $\text{Si}(\text{OEt})_4$ トルエン溶液中の $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を加水分解反応及び縮合反応させた。すなわち、該溶液中の $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を大気中の水分と徐々に加水分解反応させ、引き続き起こる脱水反応により縮合させた。このようにして、黒鉛粒子の表面にゲル状の珪素を付着させ、 $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ からなる結合の網状構造を形成した。

【0184】

その後、窒素雰囲気下において 500 、 3 時間の焼成を行い、酸化ケイ素が被覆された黒鉛を作製した。

【0185】

$1\text{wt}\%$ の酸化ケイ素が被覆された黒鉛と、バインダとして P V D F と、を混練して形成された負極ペーストを作製し、負極集電体上に塗布し乾燥させて負極活物質層を形成した。このとき、黒鉛と、P V D F との重量比を、 $90:10$ とした。このとき、溶媒としては、N M P を用いた。

【0186】

ここで、電池セル D に用いる負極の負極活物質層の膜厚を $106\text{ }\mu\text{m}$ とした。

【0187】

電池セル A 乃至電池セル D において、非水溶媒に E C と D E C を重量比 $3:7$ の配合で用い、電解質として LiPF_6 を 1 M の割合で溶解させた電解液を用いた。

【0188】

また、セパレータは、 $25\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレン膜を用いた。なお、セパレータは、上記電解液に含浸させてセパレータに上記電解液に含ませた。

【0189】

正極缶及び負極缶として、ステンレス鋼（S U S）で形成されているものを用いた。また

10

20

30

40

50

、ガスケットとしてスペーサやワッシャーを用いた。

【 0 1 9 0 】

次に、正極缶と、正極、セパレータ、負極、ガスケット、及び負極缶と、を重ね、「コインかしめ機」で正極缶と負極缶と、をかしめてコイン型の電池セル A 乃至電池セル D をそれぞれ 6 個ずつ作製した。

【 0 1 9 1 】

表 1 に、電池セル A 乃至電池セル D の設計条件を示す。なお、表 1 において、容量比は、正極の単極理論容量を負極の単極理論容量で割った値である。

【 0 1 9 2 】

【 表 1 】

| | 電極 | 活物質 | 導電助剤 | バインダ | 膜厚 [μm] | 電極密度 [g/cm^3] | 担持量 [mg/cm^2] | 単極理論容量 [mAh/cm^2] | 容量比 |
|--------|-----|----------------------------------|-----------|------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|------|
| 電池セル A | 正極 | C/LiFePO ₄ | GO | PVDF | 58 | 1.71 | 9.4 | 1.6 | 0.84 |
| | 含有率 | 91.4 | 0.6 | 8 | | | | | |
| | 負極 | 黒鉛 | 導電性グラファイト | PVDF | 65 | 0.99 | 5.1 | 1.9 | |
| | 含有率 | 79 | 14 | 7 | | | | | |
| 電池セル B | 正極 | C/LiFePO ₄ | GO | PVDF | 72 | 1.92 | 12.6 | 2.1 | 0.78 |
| | 含有率 | 91.4 | 0.6 | 8 | | | | | |
| | 負極 | 黒鉛 | 導電性グラファイト | PVDF | 86 | 1.08 | 7.4 | 2.8 | |
| | 含有率 | 79 | 14 | 7 | | | | | |
| 電池セル C | 正極 | C/LiFePO ₄ | GO | PVDF | 55 | 1.89 | 9.5 | 1.6 | 0.59 |
| | 含有率 | 91.4 | 0.6 | 8 | | | | | |
| | 負極 | 黒鉛 | 導電性グラファイト | PVDF | 86 | 1.08 | 7.4 | 2.8 | |
| | 含有率 | 79 | 14 | 7 | | | | | |
| 電池セル D | 正極 | C/LiFePO ₄ | GO | PVDF | 61 | 1.68 | 9.4 | 1.6 | 0.37 |
| | 含有率 | 91.4 | 0.6 | 8 | | | | | |
| | 負極 | 黒鉛(MCMB9 μm) 被膜有り | AB | PVDF | 106 | 1.22 | 11.6 | 4.3 | |
| | 含有率 | 90 | 0 | 10 | | | | | |

【 0 1 9 3 】

電池セル A 乃至電池セル D において、負極集電体の膜厚は、18 μm とし、正極集電体の膜厚は 20 μm とし、セパレータの膜厚は、25 μm とした。

【 0 1 9 4 】

また、図 9 (A) に、電池セル A 乃至電池セル D における、負極集電体、負極活物質層、セパレータ、正極活物質層、正極集電体の各部材の膜厚を示す。図 9 (B) に、電池セル A 乃至電池セル D における計算から求めたセル容量を示す。なお、図 9 (B) において、不可逆容量は、負極の単極理論容量の 10 % を部材の総膜厚で割ることで算出した。また、セル容量は、正極の単極理論容量を部材の総膜厚で割り、さらに不可逆容量を引くことで算出した。

【 0 1 9 5 】

次に、電池セル A 乃至電池セル D のサイクル特性を測定した。電池セル A 乃至電池セル D において、6 個の電池セルのうち、3 つは充電中に逆パルスを加える条件とし、残りの 3 つは逆パルスを加えない条件とした。

【 0 1 9 6 】

電池セルの充電中に、逆パルスを加える場合、充電は、充電レートを、1 C (170 mA / g)、終止条件を定電流 (CC) で 4 . 0 V とした。また、一定の充電量 (10 mAh / g) 毎に、充電の電流方向とは逆方向の電流が流れるような信号を加えた。充電中の短時間の放電は、放電印加電流レートを 1 C (170 mA / g) とし、放電印加幅を 10 秒とした。放電は、放電レートを、1 C とし、終止条件を定電流 (CC) で 2 . 0 V とした。これを 1 サイクルとしてサイクル特性の測定を行った。

【 0 1 9 7 】

また、電池セルの充電中に、逆パルスを加えない場合、充電は、充電レートを、1 C (1

70 mA / g)、終止条件を定電流 (CC) で 4.0 V とした。また、放電は、放電レートを、1 C とし、終止条件を定電流 (CC) で 2.0 V とした。これを 1 サイクルとしてサイクル特性の測定を行った。

【0198】

図 10 に、電池セル A 及び電池セル B のサイクル特性の結果を示し、図 11 に電池セル C 及び電池セル D のサイクル特性の結果を示す。図 10 及び図 11 において、横軸をサイクル数 [回] とし、縦軸を放電容量 [mA h / g] とした。また、図 10 及び図 11 において、太い線は、充電中に逆パルスを加えた場合の結果であり、細い線は、充電中に逆パルスを加えていない場合の結果である。

【0199】

図 10 及び図 11 に示すように、電池セルの充電中に逆パルスを加えていない場合は、容量比が 85 % の電池セル A と、容量比が 60 % の電池セル C において異常な挙動を示すことがわかった。これに対し、電池セルの充電中に逆パルスを加えた場合、全ての条件において安定したサイクル特性を示すことがわかった。

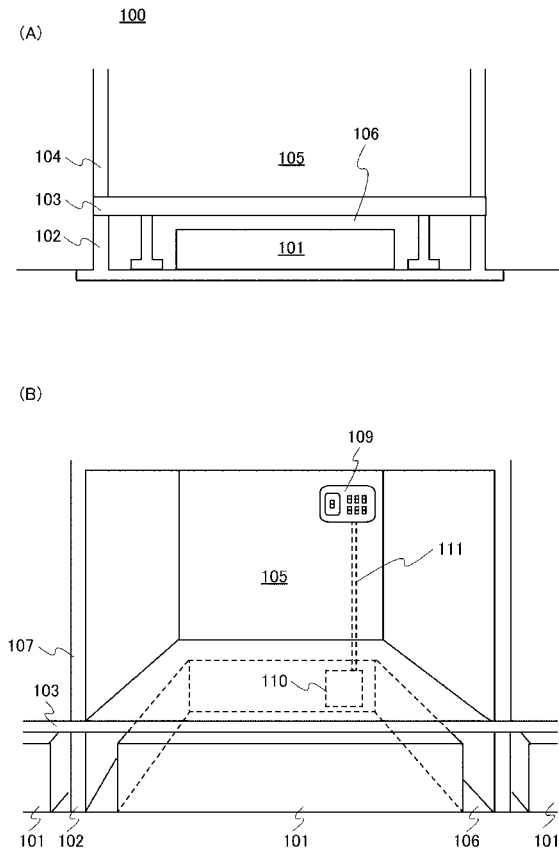
【符号の説明】

【0200】

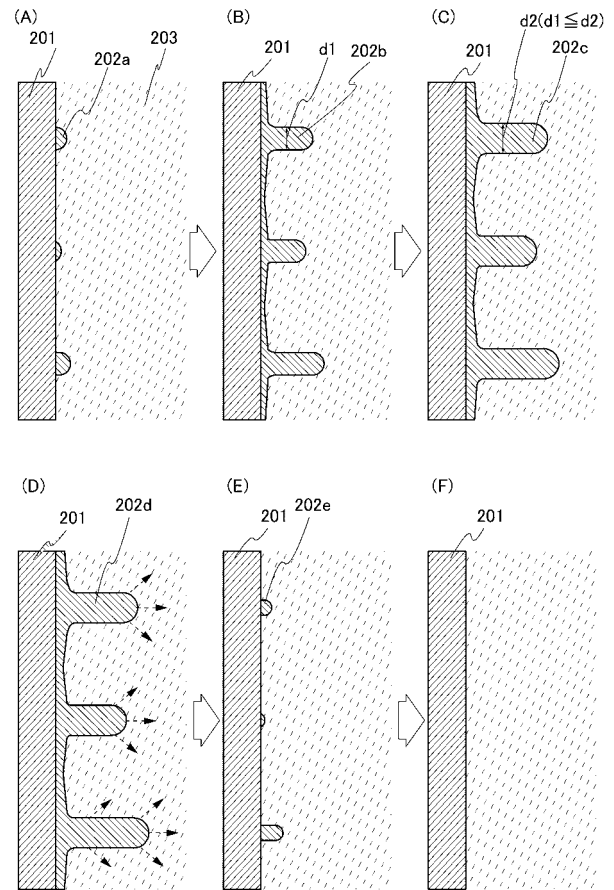
| | | |
|-------|-------|----|
| 100 | 建物 | |
| 101 | 蓄電装置 | |
| 102 | 基礎部 | |
| 103 | 床 | 20 |
| 104 | 外壁 | |
| 105 | 空間 | |
| 106 | 床下空間部 | |
| 107 | 内壁 | |
| 109 | 分電盤 | |
| 110 | 制御装置 | |
| 111 | 配線 | |
| 201 | 電極 | |
| 202 a | 反応生成物 | |
| 202 b | 反応生成物 | 30 |
| 202 c | 反応生成物 | |
| 202 d | 反応生成物 | |
| 202 e | 反応生成物 | |
| 203 | 電解液 | |
| 211 | 電極 | |
| 212 a | 反応生成物 | |
| 212 b | 反応生成物 | |
| 212 c | 反応生成物 | |
| 212 d | 反応生成物 | |
| 212 e | 反応生成物 | 40 |
| 213 | 電解液 | |
| 221 | 電極 | |
| 222 a | 反応生成物 | |
| 222 b | 反応生成物 | |
| 222 c | 反応生成物 | |
| 222 d | 反応生成物 | |
| 222 e | 反応生成物 | |
| 223 | 電解液 | |
| 224 | 保護膜 | |
| 400 | 正極 | 50 |

| | | |
|-------|----------|----|
| 4 0 1 | 正極集電体 | |
| 4 0 2 | 正極活物質層 | |
| 4 0 3 | 正極活物質 | |
| 4 0 4 | グラフェン | |
| 4 0 5 | バインダ | |
| 4 1 0 | 負極 | |
| 4 1 1 | 負極集電体 | |
| 4 1 2 | 負極活物質層 | |
| 4 1 3 | 負極活物質 | |
| 4 1 4 | 被膜 | 10 |
| 4 1 5 | バインダ | |
| 5 0 0 | 蓄電システム | |
| 5 0 1 | 商業用電源 | |
| 5 0 3 | 分電盤 | |
| 5 0 4 | 蓄電系分電盤 | |
| 5 0 5 | 蓄電コントローラ | |
| 5 0 6 | 表示器 | |
| 5 0 7 | 一般負荷 | |
| 5 0 8 | 蓄電系負荷 | |
| 5 0 9 | ルータ | 20 |
| 5 1 0 | 引込線取付部 | |
| 5 5 0 | 電池セル | |
| 5 5 1 | 正極缶 | |
| 5 5 2 | 負極缶 | |
| 5 5 3 | ガasket | |
| 5 5 4 | 正極 | |
| 5 5 5 | 正極集電体 | |
| 5 5 6 | 正極活物質層 | |
| 5 5 7 | 負極 | |
| 5 5 8 | 負極集電体 | 30 |
| 5 5 9 | 負極活物質層 | |
| 5 6 0 | セパレータ | |
| 5 7 0 | 電池セル | |
| 5 7 1 | 正極集電体 | |
| 5 7 2 | 正極活物質層 | |
| 5 7 3 | 正極 | |
| 5 7 4 | 負極集電体 | |
| 5 7 5 | 負極活物質層 | |
| 5 7 6 | 負極 | |
| 5 7 7 | セパレータ | 40 |
| 5 7 8 | 外装体 | |
| 5 8 0 | 捲回体 | |
| 5 8 1 | 負極 | |
| 5 8 2 | 正極 | |
| 5 8 3 | セパレータ | |
| 5 8 4 | 端子 | |
| 5 8 5 | 端子 | |

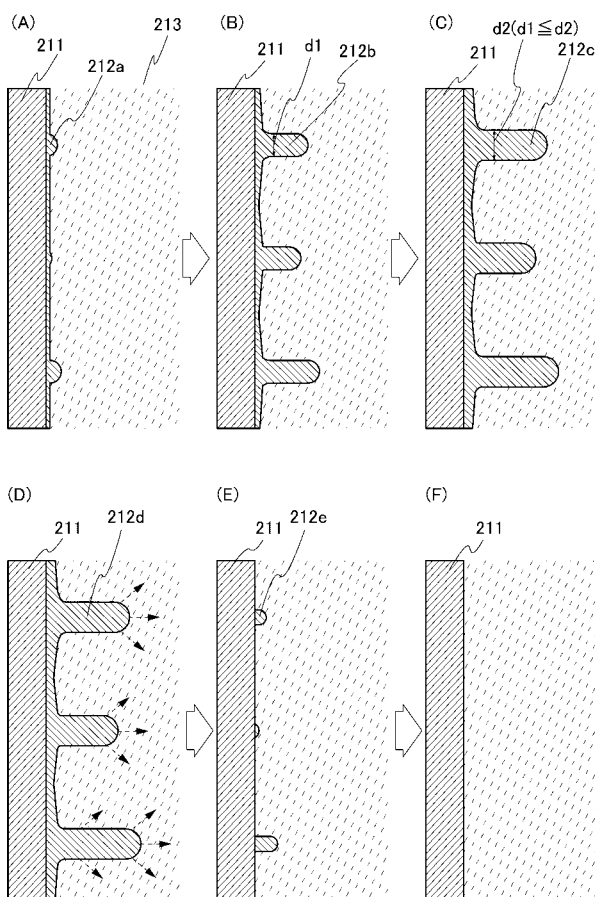
【圖 1】



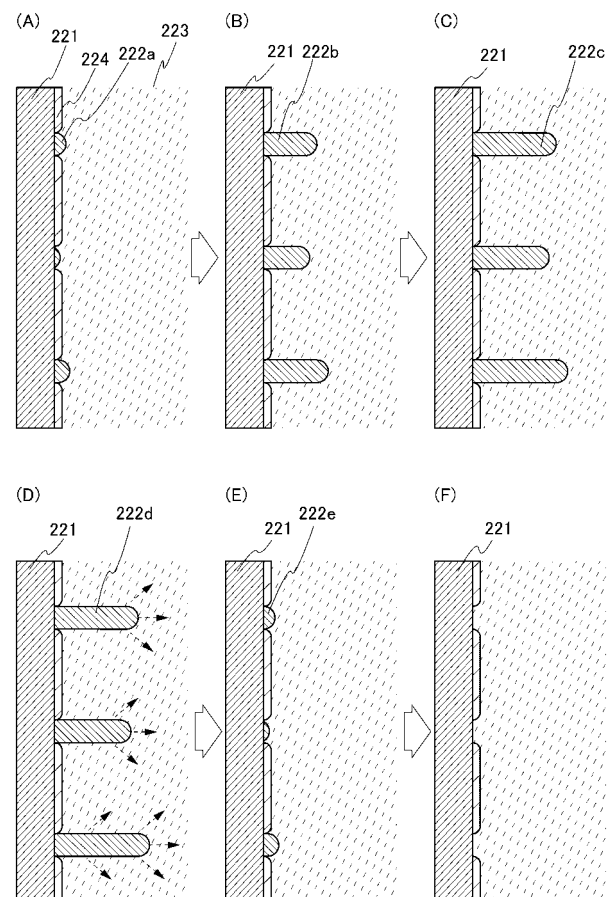
【 図 2 】



【 図 3 】

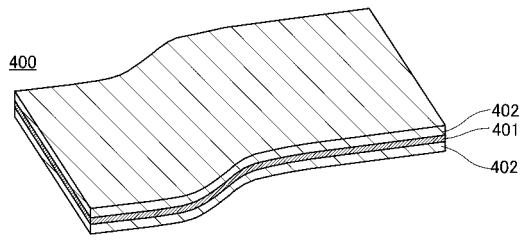


【 図 4 】

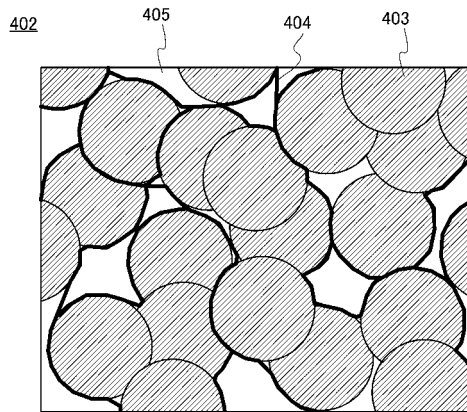


【図 5】

(A)

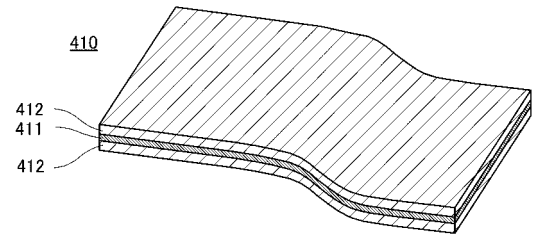


(B)

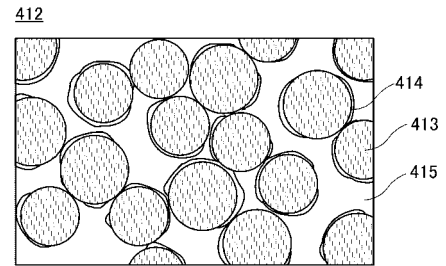


【図 6】

(A)

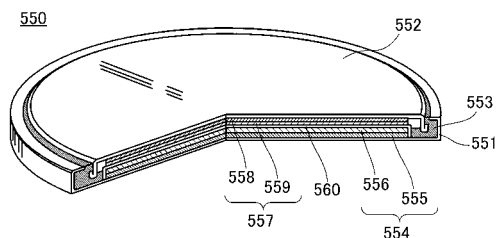


(B)

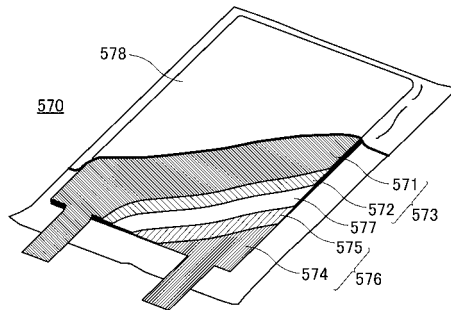


【図 7】

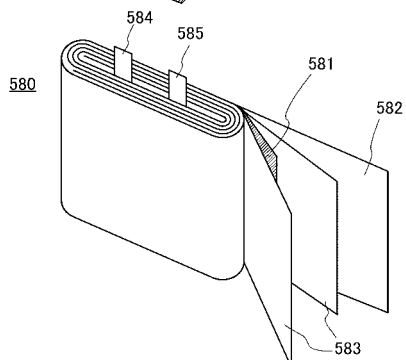
(A)



(B)

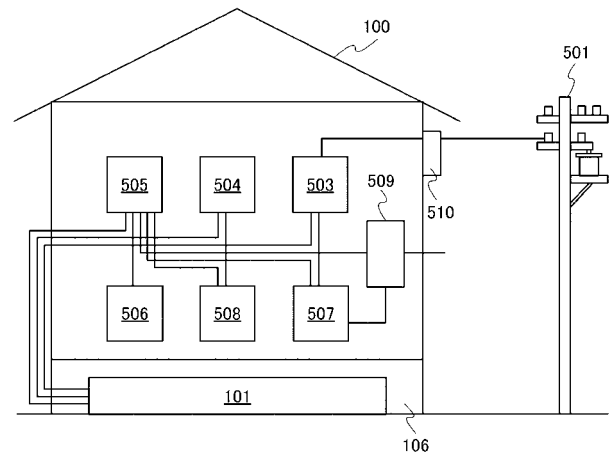


(C)

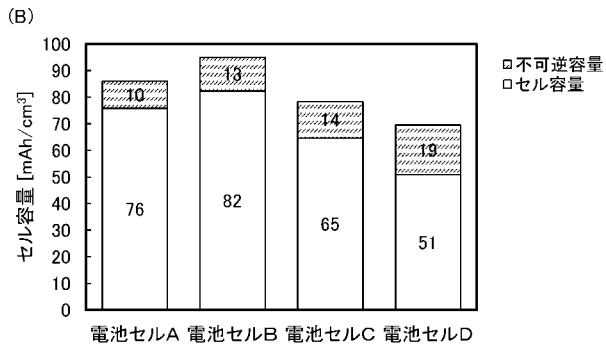
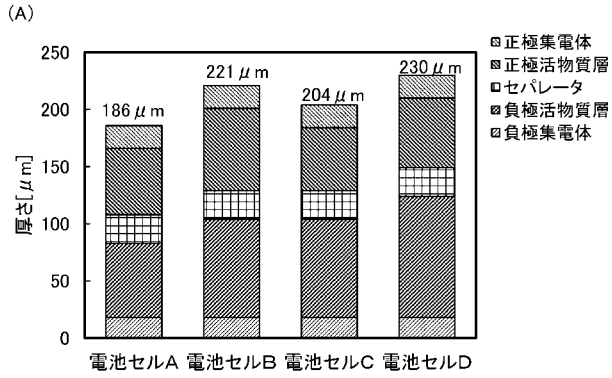


【図 8】

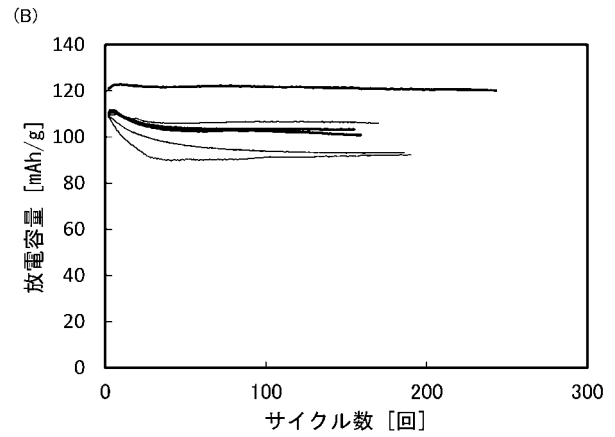
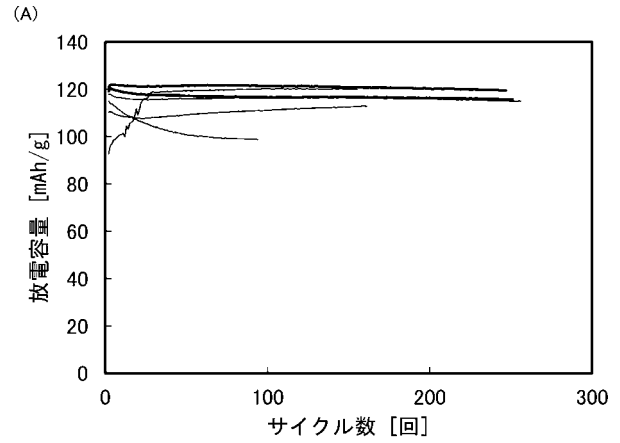
500



【図 9】



【図 10】



【図 11】

