

(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2019-160427  
(P2019-160427A)

(43) 公開日 令和1年9月19日(2019.9.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/42 (2006.01)	HO 1 M 10/42 P	5 H O 2 1
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04 Z	5 H O 2 8
HO 1 M 10/44 (2006.01)	HO 1 M 10/44 P	5 H O 3 0
HO 1 M 10/48 (2006.01)	HO 1 M 10/48 P	5 H O 5 0
HO 1 M 2/14 (2006.01)	HO 1 M 2/14	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-41094 (P2018-41094)	(71) 出願人	000004455
(22) 出願日	平成30年3月7日 (2018.3.7)		日立化成株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
		(74) 代理人	110001519
			特許業務法人太陽国際特許事務所
		(72) 発明者	伊藤 渉太
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	酒井 政則
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
			立化成株式会社内
		(72) 発明者	北川 雅規
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
			立化成株式会社内

最終頁に続く

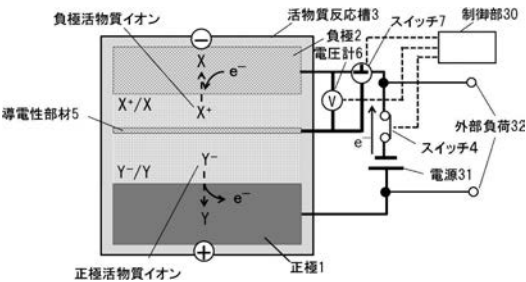
(54) 【発明の名称】 二次電池及び発電システム

(57) 【要約】

【課題】 短絡の予兆を検知することができる二次電池、及びこれを用いる発電システムを提供する。

【解決手段】 二次電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置される導電性部材と、前記負極と前記導電性部材との間の電位差又は前記導電性部材の電位を測定する電位測定部と、を備える。

【選択図】 図 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

正極と、  
負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置される導電性部材と、  
前記負極と前記導電性部材との間の電位差又は前記導電性部材の電位を測定する電位測定部と、  
を備える二次電池。

**【請求項 2】**

前記負極又は前記導電性部材の少なくとも一方の通電の有無を切り替え可能なスイッチをさらに備える、請求項 1 に記載の二次電池。

10

**【請求項 3】**

前記電位測定部が電圧計を含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載の二次電池。

**【請求項 4】**

充電反応と放電反応の切り替えを制御可能な制御部をさらに備える、請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

**【請求項 5】**

前記電位測定部が前記負極と前記導電性部材との間の電位差を測定する電位測定部である場合、前記負極と前記導電性部材との間の電位差の絶対値が予め定められた閾値を下回ったこと、又は

20

前記電位測定部が前記導電性部材の電位を測定する電位測定部である場合、前記導電性部材の電位の絶対値が予め定められた閾値を上回ったこと又は下回ったこと、

から選択される情報に基づき、前記制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する、請求項 4 に記載の二次電池。

**【請求項 6】**

前記負極と前記導電性部材との間の電位差又は前記導電性部材の電位の絶対値の、2 つの連続する単位時間当たりの変化量の増加率に基づき、前記制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する、請求項 4 に記載の二次電池。

**【請求項 7】**

前記二次電池の初期容量に対する充放電容量の割合が予め定められた閾値以下となった場合に、前記制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する、請求項 4 ～ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

30

**【請求項 8】**

前記二次電池の積算充電容量が予め定められた閾値以上となった場合に、前記制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する、請求項 4 ～ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

**【請求項 9】**

前記放電反応を行うときに、前記制御部が、スイッチの切り替えにより前記導電性部材に通電するように制御する、請求項 4 ～ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

**【請求項 10】**

前記スイッチの切り替えが、前記負極と前記導電性部材とが並列に繋がれるように行われる、請求項 9 に記載の二次電池。

40

**【請求項 11】**

前記正極、前記負極及び前記導電性部材が内部に配置される活物質反応槽と、正極活物質と、負極活物質と、前記正極と前記負極との間に配置される隔壁と、をさらに備える請求項 1 ～ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

**【請求項 12】**

前記隔壁が前記正極と前記導電性部材との間に配置される請求項 11 に記載の二次電池。

**【請求項 13】**

50

前記隔壁が前記負極と前記導電性部材との間に配置される、請求項 11 に記載の二次電池。

【請求項 14】

正極活物質貯蔵タンクと、正極活物質循環経路と、をさらに備え、前記正極活物質循環経路は前記活物質反応槽及び前記正極活物質貯蔵タンクに接続されて流路を構成している、請求項 11 ~ 請求項 13 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 15】

負極活物質貯蔵タンクと、負極活物質循環経路と、をさらに備え、前記負極活物質循環経路は前記活物質反応槽及び前記負極活物質貯蔵タンクに接続されて流路を構成している、請求項 11 ~ 請求項 14 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

10

【請求項 16】

前記導電性部材が、前記活物質反応槽と前記負極活物質循環経路との接続部において前記負極活物質の流出口を覆うように配置されている請求項 15 に記載の二次電池。

【請求項 17】

前記負極活物質が、リチウムイオン、ナトリウムイオン、亜鉛イオン、クロムイオン、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン、及び鉛イオンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 11 ~ 請求項 16 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 18】

前記正極活物質が、酸化物イオン、水酸化物イオン、硫化物イオン、臭化物イオン、及びヨウ化物イオンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 11 ~ 請求項 17 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

20

【請求項 19】

請求項 1 ~ 請求項 18 のいずれか 1 項に記載の二次電池と、発電装置と、を備える発電システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、二次電池及び発電システムに関する。

【背景技術】

30

【0002】

近年、地球環境問題は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実現が強く求められている。特に大気中の二酸化炭素増加による地球温暖化は、地球規模での大きな課題となっている。そのため、ガソリン車等の内燃機関を備える自動車に対する環境規制は厳しさを増しており、今後、電気自動車等の蓄電デバイスを備える自動車が多く普及することが予想される。電気自動車等の移動体用途においては、現行のリチウムイオン電池を超える高いエネルギー密度の蓄電デバイスが求められている。

【0003】

電析反応を用いる二次電池は、電極へのイオンの脱挿入反応を用いる二次電池に対して、電極を軽く小さくしやすいため、エネルギー密度が高くなる傾向にある。電析反応を用いる二次電池には、リチウム、亜鉛等の各種金属の電析反応を用いる電池としてリチウム金属電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池、亜鉛臭素電池、亜鉛ヨウ素電池等があり、金属化合物の電析反応を用いる電池としてニッケル亜鉛電池、ハロゲン化物電池等が知られている。

40

【0004】

電析反応を用いる二次電池において、樹状電析物（デンドライトともいう）が対極と接触することによる短絡が課題となっている。そこで、電析反応を用いる二次電池において、短絡を抑制する方法が探索されている。

【0005】

特許文献 1 では、ニッケル亜鉛電池において、水酸化物イオン伝導性セラミックスを隔

50

壁として用いることで、デンドライトを隔壁で押さえ込み、短絡を抑制することが開示されている。

【0006】

特許文献2では、セパレータ上に負極よりも貴な電位の粒子状活物質を備えることで、セパレータに接触したデンドライトを分解することが開示されている。

【0007】

特許文献3では、負極の電極反応を金属リチウムの溶解及び析出反応としたリチウム二次電池において、金属リチウムのデンドライト状の析出を防ぐ第2の電極を有することが開示されている。第2の電極としては、電子・イオン混合伝導性又は半導体的な電子伝導性を有する電極が用いられている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第6189469号公報

【特許文献2】特開2014-222570号公報

【特許文献3】特開平10-302794号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1～3には、デンドライトの成長及びこれによる短絡を抑制する方法が開示されているが、従来の方法では短絡を事前に検知することができず、短絡を未然に防ぐという観点からは課題があった。

20

【0010】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、短絡の予兆を検知することができる二次電池、及びこれを用いる発電システムを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するための具体的手段は、以下の態様を含む。

< 1 > 正極と、

負極と、

30

前記正極と前記負極との間に配置される導電性部材と、

前記負極と前記導電性部材との間の電位差又は前記導電性部材の電位を測定する電位測定部と、

を備える二次電池。

< 2 > 前記負極又は前記導電性部材の少なくとも一方の通電の有無を切り替え可能なスイッチをさらに備える、< 1 >に記載の二次電池。

< 3 > 前記電位測定部が電圧計を含む、< 1 >又は< 2 >に記載の二次電池。

< 4 > 充電反応と放電反応の切り替えを制御可能な制御部をさらに備える、< 1 >～< 3 >のいずれか1項に記載の二次電池。

< 5 > 前記電位測定部が前記負極と前記導電性部材との間の電位差を測定する電位測定部である場合、前記負極と前記導電性部材との間の電位差の絶対値が予め定められた閾値を下回ったこと、又は

40

前記電位測定部が前記導電性部材の電位を測定する電位測定部である場合、前記導電性部材の電位の絶対値が予め定められた閾値を上回ったこと又は下回ったこと、

から選択される情報に基づき、前記制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する、< 4 >に記載の二次電池。

< 6 > 前記負極と前記導電性部材との間の電位差又は前記導電性部材の電位の絶対値の、2つの連続する単位時間当たりの変化量の増加率に基づき、前記制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する、< 4 >に記載の二次電池。

< 7 > 前記二次電池の初期容量に対する充放電容量の割合が予め定められた閾値以下と

50

なった場合に、前記制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する、＜４＞～＜６＞のいずれか１項に記載の二次電池。

＜８＞ 前記二次電池の積算充電容量が予め定められた閾値以上となった場合に、前記制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する、＜４＞～＜７＞のいずれか１項に記載の二次電池。

＜９＞ 前記放電反応を行うときに、前記制御部が、スイッチの切り替えにより前記導電性部材に通電するように制御する、＜４＞～＜８＞のいずれか１項に記載の二次電池。

＜１０＞ 前記スイッチの切り替えが、前記負極と前記導電性部材とが並列に繋がれるように行われる、＜９＞に記載の二次電池。

＜１１＞ 前記正極、前記負極及び前記導電性部材が内部に配置される活物質反応槽と、正極活物質と、負極活物質と、前記正極と前記負極との間に配置される隔壁と、をさらに備える＜１＞～＜１０＞のいずれか１項に記載の二次電池。

＜１２＞ 前記隔壁が前記正極と前記導電性部材との間に配置される＜１１＞に記載の二次電池。

＜１３＞ 前記隔壁が前記負極と前記導電性部材との間に配置される、＜１１＞に記載の二次電池。

＜１４＞ 正極活物質貯蔵タンクと、正極活物質循環経路と、をさらに備え、前記正極活物質循環経路は前記活物質反応槽及び前記正極活物質貯蔵タンクに接続されて流路を構成している、＜１１＞～＜１３＞のいずれか１項に記載の二次電池。

＜１５＞ 負極活物質貯蔵タンクと、負極活物質循環経路と、をさらに備え、前記負極活物質循環経路は前記活物質反応槽及び前記負極活物質貯蔵タンクに接続されて流路を構成している、＜１１＞～＜１４＞のいずれか１項に記載の二次電池。

＜１６＞ 前記導電性部材が、前記活物質反応槽と前記負極活物質循環経路との接続部において前記負極活物質の流出口を覆うように配置されている＜１５＞に記載の二次電池。

＜１７＞ 前記負極活物質が、リチウムイオン、ナトリウムイオン、亜鉛イオン、クロムイオン、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン、及び鉛イオンからなる群より選択される少なくとも１種を含む、＜１１＞～＜１６＞のいずれか１項に記載の二次電池。

＜１８＞ 前記正極活物質が、酸化物イオン、水酸化物イオン、硫化物イオン、臭化物イオン、及びヨウ化物イオンからなる群より選択される少なくとも１種を含む、＜１１＞～＜１７＞のいずれか１項に記載の二次電池。

＜１９＞ ＜１＞～＜１８＞のいずれか１項に記載の二次電池と、発電装置と、を備える発電システム。

#### 【発明の効果】

#### 【００１２】

本発明によれば、短絡の予兆を検知することができる二次電池、及びこれを用いる発電システムが提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【００１３】

【図１】本開示の一実施形態における二次電池の模式構成図である。

【図２】短絡による急激な電位変化を示す実験結果である。

【図３】短絡の予兆検知時の電位変化の一例を表す模式図である。

【図４】第３の実施形態において、短絡の予兆を検知するための基準電圧（正常充電時の理論上の電圧計６の値の絶対値） $V_c$ として、あらかじめ測定した異なる充電率における電圧計６の値の絶対値を用いる場合の、充電率と $V_c$ の関係を表す一例である。

【図５】第４の実施形態において、短絡の予兆検知に、電圧計６の値の絶対値の変化率を用いる場合の模式構成図である。

【図６】第７の実施形態において、正極と導電性部材との間に隔壁を備える二次電池の模式構成図である。

【図７】第８の実施形態において、負極と導電性部材との間に隔壁を備える二次電池の模

10

20

30

40

50

式構成図である。

【図 8】第 9 の実施形態において、正極と導電性部材との間、及び負極と導電性部材との間にそれぞれ隔壁を備える二次電池の模式構成図である。

【図 9】第 10 の実施形態において、負極活物質を負極活物質貯蔵タンクと活物質反応槽との間で循環させる二次電池の模式構成図である。

【図 10】第 11 の実施形態において、正極活物質を正極活物質貯蔵タンクと活物質反応槽との間で循環させる二次電池の模式構成図である。

【図 11】第 12 の実施形態において、負極活物質を負極活物質貯蔵タンクと活物質反応槽との間で循環させ、正極活物質を正極活物質貯蔵タンクと活物質反応槽との間で循環させる二次電池の模式構成図である。

【図 12】第 13 の実施形態において、導電性部材が負極活物質の流出口を覆う二次電池の模式構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

【0015】

本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。

本開示において実施形態を図面を参照して説明する場合、当該実施形態の構成は図面に示された構成に限定されない。また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。

【0016】

二次電池

本開示の二次電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置される導電性部材と、前記負極と前記導電性部材との間の電位差又は前記導電性部材の電位を測定する電位測定部と、を備える。本開示の二次電池によれば、デンドライトの発生による短絡の予兆を検知することができる。

デンドライトは、一般的に、充電時に活物質が還元されて負極上に析出し、析出物が正極の方向に向かって樹状に発達することによって形成される。このデンドライトが正極と接触することが短絡の原因となる。また、発達したデンドライトが負極から剥離して失活すると、活物質が減少し、電池容量の低下の原因となる。本開示の二次電池では、導電性部材が正極と負極の間に配置されており、充電時にデンドライトが発生しても、正極に接触するよりも前に当該導電性部材に接触すると考えられる。デンドライトが導電性部材に接触すると、負極と導電性部材との電位差、又は導電性部材の電位が急激に変動する。そのため、負極と導電性部材との間の電位差又は導電性部材の電位を測定することによって、デンドライトが正極の方向に向かって一定の長さまで伸張したことを検知することができる。また、この結果、二次電池の寿命を改善することが可能になると考えられる。

【0017】

さらに、本開示の二次電池によれば、後述のように、短絡の予兆を検知したときに充電

10

20

30

40

50

反応を停止して放電反応を開始するように制御することも可能である。このような制御を行うことで、短絡の予兆を検知したときにデンドライトを溶解することができる。これにより、短絡を効率的に抑制し、負極上のデンドライトが剥離することによる活物質の減少を抑制することができる。さらには、充電反応を停止して放電反応を行うときに、スイッチの切り替えにより導電性部材に通電するように制御すると、負極から伸張したデンドライト及び負極から剥離したデンドライトをより効率的に溶解することができる。

【0018】

好適に用いられる二次電池の種類としては、リチウム、亜鉛等の各種金属の電析反応を用いる電池として、リチウム金属電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池、亜鉛臭素電池、亜鉛ヨウ素電池等；金属化合物の電析反応を用いる電池として、ニッケル亜鉛電池、ハロゲン化物電池等が挙げられる。二次電池は、後述のレドックスフロー電池等のフロー電池であってもよい。

10

【0019】

一実施形態において、二次電池は、正極、負極及び導電性部材が内部に配置される活物質反応槽と、正極活物質と、負極活物質と、正極と負極の間に配置される隔壁と、をさらに備えていてもよい。

本実施形態のさらなる一態様において、二次電池は、正極活物質貯蔵タンクと、正極活物質循環経路と、をさらに備え、正極活物質循環経路は活物質反応槽及び正極活物質貯蔵タンクに接続されて流路を構成していてもよい。

本実施形態のさらなる一態様において、二次電池は、負極活物質貯蔵タンクと、負極活物質循環経路と、をさらに備え、負極活物質循環経路は活物質反応槽及び負極活物質貯蔵タンクに接続されて流路を構成していてもよい。

20

本実施形態のさらなる一態様において、二次電池は、導電性部材が、活物質反応槽と負極活物質循環経路との接続部において負極活物質の流路を覆うように配置されていてもよい。

【0020】

以下、本開示の二次電池における必須又は任意の各構成要素について詳述する。

【0021】

< 正極、負極、及び導電性部材 >

本開示の二次電池は、正極、負極、及び導電性部材を備える。正極、負極、及び導電性部材の材質は特に限定されず、導電性材料であればよい。例えば、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、銀、カドミウム、インジウム、錫、白金、金、鉛等の各種金属及びその化合物、合金等、並びに炭素材料が挙げられる。負極と導電性部材の材質は同じであっても異なってもよく、簡便性の観点からは同じであることが好ましい。

30

【0022】

正極及び負極の形状は特に制限されず、板状、メッシュ状、多孔体状、不織布状、フェルト状等が挙げられる。

【0023】

導電性部材の形状は、イオンを透過するものであれば特に限定されず、板状、メッシュ状、多孔体状、不織布状、フェルト状等が挙げられる。

40

【0024】

正極と負極の位置関係は特に制限されない。正極及び負極は、例えば、正極に対して負極が鉛直上側となるように対向して配置されていてもよく、負極に対して正極が鉛直上側となるように対向して配置されていてもよく、正極と負極が互いに水平となるように対向して配置されていてもよい。正極と負極が任意に傾いた状態に対向して配置されていてもよい。

【0025】

導電性部材は、正極と負極との間に配置される。これにより、負極から伸張するデンド

50

ライトは正極に接触するよりも前に導電性部材に接触するため、負極と導電性部材との間の電位差又は導電性部材の電位を測定することにより、短絡の予兆を検知することが可能となる。

【0026】

導電性部材は、正極と負極の間の少なくとも一部に配置されていればよく、その位置及び大きさは限定されない。例えば、正極と負極からそれぞれ一定の距離をおいて、負極の導電性部材側の面全体と導電性部材の負極側の面とが対向するように配置されていてもよい。または、正極と負極からそれぞれ一定の距離をおいて、負極の導電性部材側の面の一部と導電性部材の負極側の面とが対向するように配置されていてもよい。正極と負極からそれぞれ一定の距離をおいて、負極の導電性部材側の面全体と導電性部材の負極側の面とが対向するように配置されていると、負極から伸張するデンドライトを効率的に捕捉することができるため好ましい。導電性部材が、正極と負極からそれぞれ一定の距離をおいて、負極の導電性部材側の面の一部と導電性部材の負極側の面とが対向するように配置されている場合には、例えば、負極の導電性部材側の面の面積の30%以上、好ましくは40%以上、より好ましくは50%以上の範囲と、導電性部材の負極側の面とが対向するように配置されていることが好ましい。

10

【0027】

負極と導電性部材、導電性部材と正極、及び正極と負極の間の各距離は特に制限されず、二次電池の用途、所望の特性等に応じて適宜設計してよい。短絡を早期に検知する観点からは、正極と負極の距離に対する負極と導電性部材の距離（負極と導電性部材の距離 / 正極と負極の距離）は95%以下であることが好ましく、90%以下であることがより好ましく、80%以下であることがさらに好ましい。短絡を早く検知しすぎることを抑制する観点からは、正極と負極の距離に対する負極と導電性部材の距離は30%以上であることが好ましく40%以上であることがより好ましく50%以上であることがさらに好ましい。正極と負極の距離及び負極と導電性部材の距離が部位によって異なる場合、負極と導電性部材の対向する部分の全範囲にわたって、正極と負極の距離に対する負極と導電性部材の距離が上記範囲であることが好ましい。

20

【0028】

< 電位測定部 >

本開示の二次電池は、負極と導電性部材との間の電位差又は導電性部材の電位を測定する電位測定部を備える。電位測定部としては、例えば、電圧計、電圧計と参照電極との組合せ、及び電位差計が挙げられる。

30

【0029】

負極と導電性部材との間の電位差を測定する電位測定部としては、より具体的には、例えば、負極と導電性部材の間に設置される電圧計が挙げられる。

導電性部材の電位を測定する電位測定部としては、より具体的には、例えば、導電性部材に接続される電圧計と参照電極との組合せが挙げられる。この場合、参照電極の位置は特に限定されないが、負極に生成するデンドライトと参照電極との接触を防ぐ観点からは、参照電極は導電性部材と正極との間に配置することが望ましい。

また、負極と導電性部材との間の電位差を測定する電位測定部として、負極及び導電性部材のそれぞれに接続される電圧計と参照電極との組合せが挙げられる。この場合、参照電極の位置は特に限定されないが、負極に生成するデンドライトと参照電極との接触を防ぐ観点からは、参照電極はいずれも導電性部材と正極との間に配置することが望ましい。この場合、負極及び導電性部材のそれぞれに電圧計と参照電極とを接続して、負極及び導電性部材のそれぞれの電位を測定し、その差を求めることによって電位差を測定することができる。

40

【0030】

電位測定部の一部として参照電極を用いる場合、参照電極は標準水素電極電位（standard hydrogen electrode potential）に対する電位に換算可能で、安定した電気化学電位を示せるものであればよい。電気化学電位基準となる参照電極は、電気化学の基本事項と

50



して教科書等に示されている（例えば、“Allen J.Bard and Larry R.Faulkner、「ELECTROCHEMICAL METHODS」p.3、(1980)、John Wiley & Sons, Inc.”）。参照電極としては、 $\text{Ag} / \text{AgCl}$  参照電極、飽和カロメル電極（saturated calomel electrode）等が挙げられ、 $\text{Ag} / \text{AgCl}$  参照電極が好ましい。参照電極として  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  参照電極以外の参照電極を用い、測定した電位を  $\text{Ag} / \text{AgCl}$  参照電極の電位に換算してもよい。

【0031】

電位測定部は、例えば、電圧計又は電圧計と参照電極との組合せを脱着可能な端子等であってもよい。すなわち、電圧計又は電圧計と参照電極との組合せは、充放電時に常に装着されるように構成されていてもよく、脱着可能に構成されていてもよい。電位差の変動を経時的に測定する観点からは、電圧計又は電圧計と参照電極との組合せは二次電池に常に装着されるように構成されていることが好ましい。

10

【0032】

電位測定部として電位差計を用いて負極と導電性部材との間の電位差を測定してもよい。電位測定部に電位差計を用いる場合は、電位差計は、電源、可変抵抗、検流計、及び電池の充放電に伴って常に検流計の値が0となるように可変抵抗を変化させる制御部を含む。

【0033】

< 負極又は導電性部材の少なくとも一方の通電の有無を切り替え可能なスイッチ >

本開示の二次電池は、負極又は導電性部材の少なくとも一方の通電の有無を切り替え可能なスイッチを備えていてもよい。当該スイッチは、例えば、充電反応を行うときに負極のみに通電し、放電反応を行うときに負極及び導電性部材の両方又は導電性部材のみに通電するように切り替えることができるように構成される。放電反応を行うときに導電性部材に通電を行うように切り替えることで、負極から伸張したデンドライト及び負極から剥離したデンドライトを効率的に溶解することができる。

20

【0034】

< 制御部 >

本開示の二次電池は、充電反応と放電反応の切り替えを制御可能な制御部を備えていてもよい。

【0035】

一実施形態において、制御部は、電位測定部により得られる情報に基づき、充電反応と放電反応を切り替えるスイッチの制御を行う。

30

【0036】

一実施形態においては、

電位測定部が負極と導電性部材との間の電位差を測定する電位測定部である場合、負極と導電性部材との間の電位差の絶対値が予め定められた閾値を下回ったこと、又は

電位測定部が導電性部材の電位を測定する電位測定部である場合、導電性部材の電位の絶対値が予め定められた閾値を上回ったこと又は下回ったこと、

から選択される情報に基づき、制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する。

本実施形態における閾値の設定方法及び制御部による制御方法の具体例は、後述の第1の実施形態～第3の実施形態に詳述される通りである。

40

【0037】

一実施形態においては、負極と導電性部材との間の電位差又は導電性部材の電位の絶対値の、2つの連続する単位時間当たりの変化量の増加率に基づき、制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する。

本実施形態における制御部による制御方法の具体例は、後述の第4の実施形態に詳述される通りである。

【0038】

一実施形態においては、二次電池の初期容量に対する充放電容量の割合が予め定められた閾値以下となった場合に、制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放

50

電を制御する。

本実施形態における閾値の設定方法及び制御部による制御方法の具体例は、後述の第6の実施形態に詳述される通りである。

【0039】

一実施形態においては、二次電池の積算充電容量が予め定められた閾値以上となった場合に、制御部が充電反応を停止して放電反応を開始するように充放電を制御する。

本実施形態における閾値の設定方法及び制御部による制御方法の具体例は、後述の第6の実施形態に詳述される通りである。

【0040】

制御部は、放電反応を行うときに、スイッチの切り替えにより導電性部材に通電するように制御することが好ましい。スイッチの切り替えは、上述のように、充電反応を行うときに負極に通電し、放電反応を行うときに負極及び導電性部材の両方又は導電性部材のみに通電するように切り替えるように行われてもよい。スイッチの切り替えは、放電反応を行うときに、負極と導電性部材とが並列に繋がれるように行われることがより好ましい。電析物は大部分が負極上に存在するため、放電するときに負極に通電することによって、導電性部材の電位の急上昇による好ましくない副反応が生じることを抑制できる傾向にある。また、導電性部材に通電することによって、導電性部材の表面に剥離した電析物が残存することを抑制できると考えられる。

10

【0041】

< 活物質反応槽 >

20

一実施形態において、本開示の二次電池は正極、負極及び導電性部材が内部に配置される活物質反応槽を備える。活物質反応槽は正極活物質及び負極活物質を貯留する電池セルであり、一実施形態において活物質反応槽内には正極と負極との間に隔壁が設けられる。

【0042】

< 正極活物質及び負極活物質 >

一実施形態において、本開示の二次電池は正極活物質及び負極活物質を備える。本開示の二次電池は、正極活物質と負極活物質とを含む電解質を備えていてもよい。電解質は、正極活物質イオン及び負極活物質イオンが伝導可能であり、電子伝導性が低いものであれば特に限定されず、液体でも固体でもゲルでもよい。また、電解質は液状媒体に溶解又は分散していてもよい。液状媒体は水でも有機溶媒でもイオン液体でもよく、それらの混合物でもよい。負極活物質が、還元反応により前記負極上に電析物を生成するものであるとき、本開示の二次電池の効果が特に好適に発揮される。

30

【0043】

正極活物質及び負極活物質としては、正極活物質が負極活物質の反応電位よりも貴な電位で反応するものであれば特に制限されない。

正極活物質としては、金属及びそのイオン、金属化合物及びそのイオン、窒素又は窒素含有化合物及びそのイオン、酸素又は酸素含有化合物及びそのイオン、硫黄又は硫黄含有化合物及びそのイオン、フッ素又はフッ素含有化合物及びそのイオン、塩素又は塩素含有化合物及びそのイオン、臭素又は臭素含有化合物及びそのイオン、ヨウ素の化合物及びそのイオン、有機化合物及びそのイオン、等が挙げられる。

40

【0044】

酸素は、空気中に含まれるため活物質として二次電池内に組み込む必要がなく、エネルギー密度を大きくすることができるため正極活物質として好適である。なお、空気中の酸素を活物質とする場合は、正極に空気と接触する部分が存在する。

硫黄は、反応電子数が多く低コストであるため正極活物質として好適である。

臭素及びヨウ素は、臭化物イオン及びヨウ化物イオンが共に水溶液中で酸化還元反応するため、水溶液系電解質を利用でき、発火の危険性が低いため正極活物質として好適である。

【0045】

なかでも、正極活物質は、酸化物イオン、水酸化物イオン、硫化物イオン、臭化物イオ

50

ン、及びヨウ化物イオンからなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

【００４６】

負極活物質は、充電反応に伴い電析物を生成するものであれば特に限定されない。例えば、電析物として、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、銀、カドミウム、インジウム、錫、白金、金、鉛等の各種金属及びその化合物、上記各種金属の合金、窒化物、酸化物、硫化物、フッ化物、塩化物、臭化物、塩化物、有機化合物などを生成する負極活物質が挙げられる。

【００４７】

リチウムは、溶解析出反応の標準酸化還元電位が  $-3.045\text{ V}$  と低いことから電池電圧を高くでき、原子量が  $6.941$  と金属の中で最も軽いことからエネルギー密度を高くできるため、負極活物質として好適である。

ナトリウムは、溶解析出反応の標準酸化還元電位が  $-2.714\text{ V}$  と低いこと、及び資源量が豊富であることから、負極活物質として好適である。

亜鉛は、溶解析出反応の標準酸化還元電位が  $-0.76\text{ V}$  であり水溶液中での析出溶解が可能であるため、水溶液系電解質を利用でき安全性が高いこと、亜鉛を含む化合物の水への溶解度が、例えば塩化亜鉛で  $30\text{ M}$  以上と非常に高いこと、資源量が豊富で安価であること等から、負極活物質として好適である。

【００４８】

なかでも、負極活物質は、リチウムイオン、ナトリウムイオン、亜鉛イオン、クロムイオン、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン、及び鉛イオンからなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

【００４９】

< 隔壁 >

本開示の二次電池は、正極と負極の間に配置される隔壁を備えていてもよい。隔壁は、正極と負極の間に配置されていればその配置は特に制限されず、例えば、正極と導電性部材との間に配置されてもよく、負極と導電性部材との間に配置されてもよく、これらの両方に配置されてもよい。なお、本開示の二次電池は隔壁を備えない構成であってもよい。隔壁は、例えば、正極活物質を液状媒体に溶解又は分散させた正極電解液と、負極活物質を液状媒体に溶解又は分散させた負極電解液と、を隔てるものであってもよい。

【００５０】

隔壁の材質は水分子、イオン等が透過するものであれば特に制限されない。例えば、イオン伝導性高分子膜、イオン伝導性固体電解質膜、ポリオレフィン多孔質膜、セルロース多孔質膜等が挙げられる。イオン伝導性高分子膜としては、カチオン交換膜、アニオン交換膜等が挙げられる。

【００５１】

< 正極活物質貯蔵タンク及び正極活物質循環経路、並びに負極活物質貯蔵タンク及び負極活物質循環経路 >

正極活物質貯蔵タンク及び負極活物質貯蔵タンクは、それぞれ正極活物質及び負極活物質を貯蔵する。正極活物質循環経路及び負極活物質循環経路は、それぞれ正極活物質及び負極活物質を循環させる経路を構成する。二次電池がフロー電池である場合、正極活物質貯蔵タンク及び正極活物質循環経路、並びに負極活物質貯蔵タンク及び負極活物質循環経路のいずれか少なくとも一方を備えることによって、活物質を循環させて充電反応又は放電反応を行うことができる。なお、正極活物質貯蔵タンク及び負極活物質貯蔵タンクは、一つのタンクが正極活物質及び負極活物質をいずれも貯蔵する態様、すなわち正極活物質貯蔵タンク及び負極活物質貯蔵タンクを兼ねる態様で備えられていてもよい。同様に、正極活物質循環経路及び負極活物質循環経路は、一つの経路が正極活物質及び負極活物質を循環させる態様、すなわち正極活物質循環経路及び負極活物質循環経路を兼ねる態様で備えられていてもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 2 】

二次電池が正極活物質貯蔵タンク及び正極活物質循環経路を有する場合、正極活物質循環経路は、活物質反応槽の正極活物質が貯留されている部位、及び正極活物質貯蔵タンクに接続され、正極活物質貯蔵タンクと活物質反応槽との間で正極活物質の流路を構成する。二次電池はさらに当該流路の一部に配置され正極活物質を循環させる正極活物質ポンプを備えていてもよい。

二次電池が負極活物質貯蔵タンク及び負極活物質循環経路を有する場合、負極活物質循環経路は、活物質反応槽の負極活物質が貯留されている部位、及び負極活物質貯蔵タンクに接続され、負極活物質貯蔵タンクと活物質反応槽との間で負極活物質の流路を構成する。二次電池はさらに当該流路の一部に配置され負極活物質を循環させる負極活物質ポンプを備えていてもよい。

10

## 【 0 0 5 3 】

## 発電システム

本開示の発電システムは、本開示の二次電池と、発電装置と、を備える。発電装置の種類は特に制限されず、再生可能エネルギーを用いて発電する発電装置、水力発電装置、火力発電装置、原子力発電装置等が挙げられる。なかでも再生可能エネルギーを用いて発電する発電装置が好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

再生可能エネルギーを用いた発電装置は、気象条件等によって発電量が大きく変動するが、電池システムと組み合わせることで変動する発電電力を平準化して電力系統に平準化した電力を供給することができる。

20

## 【 0 0 5 5 】

再生可能エネルギーとしては、風力、太陽光、波力、潮力、流水、潮汐、地熱等が挙げられ、なかでも風力又は太陽光が好ましい。

## 【 0 0 5 6 】

風力、太陽光等の再生可能エネルギーを用いて発電した電力は、高電圧の電力系統に供給する場合がある。通常、風力発電及び太陽光発電は、風向、風力、天気等の気象によって影響を受けるため、発電電力は一定とならず、大きく変動する傾向にある。一定ではない発電電力を高電圧の電力系統にそのまま供給すると、電力系統の不安定化を助長する可能性がある。しかしながら、例えば、電池システムの充放電波形を発電電力波形に重畳させることで、目標とする電力変動レベルまで発電電力波形を平準化させることができる。

30

## 【 0 0 5 7 】

発電システムは、発電装置で発電された発電電力の需給に応じて、制御部が二次電池の充放電を制御するシステムであってもよい。例えば、発電装置にて発電された発電電力の供給量が電力系統における需要量を上回る場合、二次電池が充電を行い、かつ発電装置にて発電された発電電力の供給量が電力系統における需要量を下回る場合、二次電池が放電を行うように制御部が充放電を制御してもよい。

## 【 0 0 5 8 】

以下、本開示の二次電池の実施形態を、図面を参照しながら例示するが、本開示の二次電池はこれらの実施形態に限定されるものではない。また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。

40

## 【 0 0 5 9 】

## 第 1 の実施形態

図 1 は、本開示の一実施形態における二次電池の模式構成図を示している。図 1 において、二次電池は、正極 1 と、負極 2 と、活物質反応槽 3 と、スイッチ 4 と、導電性部材 5 と、電圧計 6 と、スイッチ 7 と、制御部 30 とを備える。活物質反応槽 3 内の実線の矢印は充電時における電子の流れを示し、点線の矢印は充電時におけるイオンの反応を示している。本図では、充電時に負極活物質  $X^+$  が還元されて  $X$  を生成する反応、及び正極活物質  $Y^-$  が酸化されて  $Y$  を生成する反応が示されている。正極 1 と負極 2 は対向するように配置される。充放電を行う際の電氣的な制御は、電源 31 及び外部負荷 32 を用いて行わ

50

れる。図 1 において、正極 1 が負極 2 よりも鉛直下側に描かれているが、正極 1 と負極 2 との位置関係は特に限定されるものではなく、活物質反応槽 3 は任意に傾いていてもよい。

#### 【 0 0 6 0 】

電圧計 6 は、負極 2 と導電性部材 5 との電位差を計測する。制御部 3 0 は、二次電池の状態及び電圧計 6 の値に基づき、スイッチ 7 及びスイッチ 4 の制御を行う。スイッチ 7 は、制御部 3 0 からの指令に応じて、電源 3 1 及び外部負荷 3 2 に対し、負極 2 のみを接続する、導電性部材 5 のみを接続する、又は負極 2 及び導電性部材 5 を共に接続するように、接続パターンを切り替える。

#### 【 0 0 6 1 】

図 2 は、短絡による電位変化の一例を示す。図 2 の測定は、亜鉛イオンを含む水溶液中において一定電流で負極上に亜鉛金属を電析させ、デンドライトを対極の亜鉛板に接触させた際の負極の電位変化を観測したものである。横軸が電流を印加した時間を表し、縦軸が  $A g / A g C l$  参照電極に対する負極の電位を表す。亜鉛の電析開始直後の 0 秒から 2 4 0 0 秒にかけて、徐々に電位が上昇している。これは亜鉛デンドライトによって電極面積が大きくなるため、一定電流を印加していると電流密度が小さくなり、過電圧が小さくなるためである。一方、2 4 0 0 秒付近において、急激な電位上昇が見られる。これが、亜鉛のデンドライトが対極に接触したことによる電位変化である。本開示の二次電池では、この急激な電位変化を応用している。

#### 【 0 0 6 2 】

図 3 は、短絡の予兆検知時の電位変化の一例を表す模式図を示す。図 3 では便宜上、導電性部材 5 の電位を正極 1 と負極 2 の間としているが、導電性部材 5 は、正極 1 よりも貴な電位を有するものでもよく、負極 2 よりも卑な電位を有するものでもよい。負極 2 と導電性部材 5 との電位の関係、及び負極 2 と導電性部材 5 のどちらを基準とするかにより、電圧計 6 の値の正と負が反転するため、本実施形態では電圧計 6 の絶対値を用いる。正常充電時において、電圧計 6 は電解質の組成、電流密度等の電池状態に依存した値をとり、充電率によって値は変化する。

#### 【 0 0 6 3 】

正常充電時の理論上の電圧計 6 の値の絶対値を  $V_c$  とし、充電時のある時刻における実際の電圧計 6 の値の絶対値を  $V_t$  とすると、 $V_t$  が以下の条件を満たすときに制御部 3 0 は「短絡の予兆」と判断する。

#### 【 0 0 6 4 】

$$V_t \quad \times V_c$$

#### 【 0 0 6 5 】

ここで、 $\quad$  の値は 0 より大きく 1 より小さい数を表し、好ましくは  $0 < \quad 0.5$  であり、より好ましくは  $0 < \quad 0.1$  である。 $\quad 0.5$  であると、正常充電時における許容される電圧変動を「短絡の予兆」と誤って判断することを抑制できる傾向にある。

#### 【 0 0 6 6 】

制御部 3 0 が「短絡の予兆」と判断した場合には、充電を停止するように二次電池を制御する。また、放電が可能な場合は、放電反応へ移行するように二次電池を制御する。このとき、好ましくはスイッチ 7 を用いて、負極 2 のみ、導電性部材 5 のみ、又は負極 2 と導電性部材 5 の両方に通電させる。より好ましくは、負極 2 と導電性部材 5 とを並列に繋いで負極 2 と導電性部材 5 の両方へ通電する。電析物は大部分が負極 2 上に存在するため、放電するときに負極 2 に通電することによって、導電性部材 5 の電位の急上昇による好ましくない副反応が生じることを抑制できる傾向にある。一方で、導電性部材 5 に通電することによって、導電性部材 5 の表面に剥離した電析物が残存することを抑制できると考えられる。

#### 【 0 0 6 7 】

##### 第 2 の実施形態

第 1 の実施形態における  $V_c$  は、特定の充電率（充電率 1 0 %、3 0 %、5 0 %、7 0

10

20

30

40

50

%、90%等)における理論上の電圧計6の値の絶対値で代表してもよい(第2の実施形態)。理論上の電圧計6の値の絶対値として、例えば、あらかじめ測定した特定の電流密度及び充電率における電圧計6の値の絶対値を用いてもよい。または、初回充電時の特定の充電率における電圧計6の値の絶対値を記録して用いてもよい。または、各充電の開始時における電圧計6の値の絶対値を記録して用いてもよい。

#### 【0068】

##### 第3の実施形態

第1の実施形態における $V_c$ は、あらかじめ正常充電時の異なる充電率における電圧計6の値の絶対値を記録しておき、充電時の充電率に対応して変化させてもよい(第3の実施形態)。図4に本実施形態の具体例の1つを示す。本図において、正常充電時の充電率10%、30%、50%、70%、及び90%の各点における電圧計6の値の絶対値がそれぞれ $V_{c10\%}$ 、 $V_{c30\%}$ 、 $V_{c50\%}$ 、 $V_{c70\%}$ 、 $V_{c90\%}$ であるとする、それぞれの値を充電率が0%以上20%未満、20%以上40%未満、40%以上60%未満、60%以上80%未満、80%以上100%以下における $V_c$ として用いてもよい。 $V_c$ を記録する充電率は本図の具体例に限定されず、任意の充電率における値を用いることができる。また、充電率における $V_c$ の記録は、あらかじめ測定しておいてもよいし、初回充電時に記録してもよい。または、充電時に、電圧計6の値の絶対値を記録する充電率を通過するごとに値を更新してもよい。本実施形態によれば、二次電池の実充電時の電圧計6の値により即した $V_c$ を基準とすることができるため、誤って「短絡の予兆」と判断する可能性を下げることができ、短絡の予兆の判断の確度を上げることができる傾向にある。

#### 【0069】

##### 第4の実施形態

第1の実施形態～第3の実施形態において、 $V_c$ が小さい場合、すなわち、負極2と導電性部材5の電位が近い場合には、わずかな電圧計6の変動でも「短絡の予兆」と判断してしまう可能性がある。そこで、正常充電時のわずかな電圧計6の変動が「短絡の予兆」と判断されることを抑制するために、第1の実施形態～第3の実施形態において、制御部30が「短絡の予兆」と判断する条件を、電圧計6の値の絶対値の変化率を用いて設定してもよい(第4の実施形態)。図5に、本実施形態の模式図を示す。充電時のある時刻 $t_1$ における電圧計6の値の絶対値を $V_{t1}$ 、 $t_1$ から単位時間 $t$ 後における電圧計6の値の絶対値を $V_{t1+t}$ とし、同様に $t_2 = t_1 + t$ である時刻 $t_2$ 及び時刻 $t_2 + t$ における電圧計6の値の絶対値がそれぞれ $V_{t2}$ 及び $V_{t2+t}$ であるとする。そして、以下の条件式を満たすとき、「短絡の予兆」と判断する。

#### 【0070】

$$\frac{|V_{t2+t} - V_{t2}|}{|V_{t2}|} \times \frac{|V_{t1+t} - V_{t1}|}{|V_{t1}|}$$
(上記式において、 $|V_{t2+t} - V_{t2}|$ 及び $|V_{t1+t} - V_{t1}|$ はそれぞれ $(V_{t2+t} - V_{t2})$ 及び $(V_{t1+t} - V_{t1})$ の絶対値を表す。)

#### 【0071】

上記式において、 $n$ は1より大きい数を表し、好ましくは2、10、100であり、より好ましくは10、100である。 $n$ が2以上であると、正常な充放電に伴う電圧変化を誤って「短絡の予兆」と判断する可能性を低減できる傾向にある。 $n$ が10、100以下であると、負極2と導電性部材5が接触したことによる電位変化をも看過して短絡の予兆を検知できない可能性を低減できる傾向にある。

#### 【0072】

単位時間 $t$ は特に限定されず、0.1秒～10分であることが好ましく、1秒～1分であることがより好ましい。 $t$ が0.1秒以上であると、パルス状のノイズ等による電位変化を誤って短絡の予兆と判断する可能性を低減できる傾向にある。 $t$ が10分以下であると、負極2と導電性部材5が接触したことによる急激な電位変化が $t$ により平滑化されて観測されることを抑制でき、この結果、短絡の予兆を看過する可能性を低減できる傾向にある。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 3 】

本実施形態によれば、電圧計 6 の値の変化率を用いるため、負極 2 と導電性部材 5 の電位が近い場合であっても、正常充電時のわずかな電圧計の変動が「短絡の予兆」と判断されることを抑制することができ、多様な材質の導電性部材 5 を好適に使用することができる。

## 【 0 0 7 4 】

## 第 5 の実施形態

第 1 の実施形態～第 3 の実施形態の短絡の予兆検知条件と、第 4 の実施形態の短絡の予兆検知条件を併用してもよい（第 5 の実施形態）。この場合、次の条件を共に満たすとき、制御部 30 は「短絡の予兆」と判断する。

## 【 0 0 7 5 】

$$V_t \times V_c$$

## 【 0 0 7 6 】

$|V_{t2} + I_t - V_{t2}| \times |V_{t1} + I_t - V_{t1}|$   
 （上記式において、 $|V_{t2} + I_t - V_{t2}|$  及び  $|V_{t1} + I_t - V_{t1}|$  はそれぞれ  $(V_{t2} + I_t - V_{t2})$  及び  $(V_{t1} + I_t - V_{t1})$  の絶対値を表す。）

## 【 0 0 7 7 】

上記式における  $V_t$ 、 $V_c$ 、及び  $I_t$ 、並びに  $V_{t1}$ 、 $V_{t1} + I_t$ 、 $V_{t2}$ 、 $V_{t2} + I_t$ 、及び  $I_t$  の定義及び詳細は第 1 の実施形態～第 4 の実施形態の説明に詳述したとおりである。

## 【 0 0 7 8 】

本実施形態によれば、誤って「短絡の予兆」と判断する可能性を低減し、短絡の予兆の判断の確度をより向上できる傾向にある。

## 【 0 0 7 9 】

## 第 6 の実施形態

第 1 の実施形態～第 5 の実施形態に例示される本開示の二次電池において、短絡の予兆が検知された場合のみではなく、充放電容量を回復することを目的として、放電を開始し、放電時に導電性部材 5 に通電してもよい（第 6 の実施形態）。この場合、制御部 30 がスイッチ 7 を切り替えて導電性部材 5 に通電する基準は、二次電池の充放電容量が減少した場合、例えば、二次電池の充放電容量が初期容量に対する一定割合の閾値を下回った場合としてもよい。閾値は任意の値であってよく、好ましくは初期容量の 50%～90%、より好ましくは初期容量の 60%～80% である。閾値が初期容量の 50% 以上であると、容量が小さいまま二次電池を使い続けることを防げる傾向にある。閾値が初期容量の 90% 以下であると、導電性部材 5 に頻繁に通電する必要が生じることを抑制することができる。

また、閾値として積算充電容量を用い、積算充電容量が一定値を超えた場合に放電を開始して導電性部材 5 に通電してもよいし、一定期間ごとに放電を開始して導電性部材 5 に通電してもよい。

## 【 0 0 8 0 】

本実施形態では、放電の際に導電性部材 5 に通電することで、負極 2 から剥離し導電性部材 5 上に蓄積した電析物を溶解することができ、充放電容量を回復することができる。

## 【 0 0 8 1 】

## 第 7 の実施形態

第 1 の実施形態～第 6 の実施形態に例示される本開示の二次電池は、正極 1 と導電性部材 5 との間に、隔壁 8 を備えてもよい（第 7 の実施形態）。本実施形態の模式構成図を図 6 に示す。図 6 において、正極 1 が負極 2 よりも鉛直下側に描かれているが、正極 1 と負極 2 との位置関係は特に限定されるものではなく、活物質反応槽 3 は任意に傾いていてもよい。本開示において、隔壁 8 により電解質が正極 1 側と負極 2 側に分けられる場合、正極 1 側の電解質を正極電解質、負極 2 側の電解質を負極電解質と呼称する。本実施形態によれば、正極 1 と導電性部材 5 を近づけても直接的に接触することを防げるため、負極 2

10

20

30

40

50

と導電性部材 5 との距離を所望の距離に維持したまま、正極 1 と負極 2 との距離を小さくすることができる。これにより、二次電池の電解質抵抗を下げることができるため、電圧効率を上げることができる。

#### 【0082】

##### 第 8 の実施形態

第 1 の実施形態～第 6 の実施形態に例示される本開示の二次電池は、負極 2 と導電性部材 5 との間に、隔壁 9 を備えてもよい（第 8 の実施形態）。本実施形態の模式構成図を図 7 に示す。図 7 において、正極 1 が負極 2 よりも鉛直下側に描かれているが、正極 1 と負極 2 との位置関係は特に限定されるものではなく、活物質反応槽 3 は任意に傾いていてもよい。本実施形態によれば、負極 2 と導電性部材 5 を近づけても直接的に接触することを防げるため、正極 1 と導電性部材 5 との距離を所望の距離に維持したまま、正極 1 と負極 2 との距離を小さくすることができる。これにより、二次電池の電解質抵抗を下げるこ

10

#### 【0083】

##### 第 9 の実施形態

第 1 の実施形態～第 6 の実施形態に例示される本開示の二次電池は、正極 1 と導電性部材 5 との間に隔壁 8 を備え、負極 2 と導電性部材 5 との間に隔壁 9 を備えてもよい（第 9 の実施形態）。本実施形態の模式構成図を図 8 に示す。図 8 において、正極 1 が負極 2 よりも鉛直下側に描かれているが、正極 1 と負極 2 との位置関係は特に限定されるものではなく、活物質反応槽 3 は任意に傾いていてもよい。本実施形態によれば、第 7 の実施形態及び第 8 の実施形態に記載の通り、正極 1 と負極 2 との距離を小さくすることができ、二次電池の電解質抵抗を下げるこ

20

#### 【0084】

##### 第 10 の実施形態

電池使用条件下において負極活物質を含む負極電解液を用いる場合において、二次電池は、負極活物質を貯蔵する負極活物質貯蔵タンク 10 と、外部電源 33 に接続され負極活物質を流す負極活物質ポンプ 11 と、負極活物質が流れる配管（負極活物質循環経路）と、を備え、負極活物質を循環させてもよい（第 10 の実施形態）。本実施形態の模式構成図を図 9 に示す。図 9 において、正極 1 が負極 2 よりも鉛直下側に描かれているが、正極 1 と負極 2 との位置関係は特に限定されるものではなく、活物質反応槽 3 は任意に傾いていてもよい。太い矢印は活物質の流れを表している。活物質反応槽 3 と負極活物質貯蔵タンク 10 と負極活物質ポンプ 11 との位置関係は特に限定されず、確実に活物質を循環させる観点からは、負極活物質ポンプ 11 は負極活物質貯蔵タンク 10 よりも鉛直下部又は同等の高さにあることが望ましい。活物質反応槽 3 に対する負極活物質の流入口と流出口の位置は特に限定されず、隔壁 8 よりも負極 2 側であればよい。また、第 8 の実施形態に示したように、負極 2 と導電性部材 5 との間に隔壁 9 を備える場合には、隔壁 9 よりも負極 2 側に流入口と流出口を備える。図 9 に示されるように、活物質をフローさせる電池をレドックスフロー電池という。レドックスフロー電池は電池容量が活物質の量に依存するため、負極活物質貯蔵タンク 10 の容量を増やすことで負極の大容量化が容易に行えるという利点がある。

30

40

#### 【0085】

##### 第 11 の実施形態

電池使用条件下において正極活物質を含む正極電解液を用いる場合において、二次電池は、正極活物質を貯蔵する正極活物質貯蔵タンク 12 と、外部電源 33 に接続され正極活物質を流す正極活物質ポンプ 13 と、正極活物質が流れる配管（正極活物質循環経路）と、を備え、正極活物質を循環させてもよい（第 11 の実施形態）。本実施形態の模式構成図を図 10 に示す。図 10 において、正極 1 が負極 2 よりも鉛直下側に描かれているが、正極 1 と負極 2 との位置関係は特に限定されるものではなく、活物質反応槽 3 は任意に傾いていてもよい。太い矢印は活物質の流れを表している。活物質反応槽 3 と正極活物質貯蔵タンク 12 と正極活物質ポンプ 13 との位置関係は特に限定されず、確実に活物質を循

50



環させる観点からは、正極活物質ポンプ 1 3 は正極活物質貯蔵タンク 1 2 よりも鉛直下部又は同等の高さにあることが望ましい。活物質反応槽 3 に対する正極活物質の流入口と流出口の位置は特に限定されず、隔壁 8 よりも正極 1 側であればよい。本実施形態も、活物質をフローさせるレドックスフロー電池の一形態である。レドックスフロー電池は電池容量が活物質の量に依存するため、正極活物質貯蔵タンク 1 2 の容量を増やすことで正極の大容量化が容易に行えるという利点がある。

#### 【 0 0 8 6 】

##### 第 1 2 の実施形態

電池使用条件下において正極活物質を含む正極電解液及び負極活物質を含む負極電解液を用いる場合において、二次電池は、負極活物質を貯蔵する負極活物質貯蔵タンク 1 0 と、外部電源 3 3 に接続され負極活物質を流す負極活物質ポンプ 1 1 と、負極活物質が流れる配管（負極活物質循環経路）と、正極活物質を貯蔵する正極活物質貯蔵タンク 1 2 と、外部電源 3 3 に接続され正極活物質を流す正極活物質ポンプ 1 3 と、正極活物質が流れる配管（正極活物質循環経路）と、を備え、負極活物質及び正極活物質を循環させてもよい（第 1 2 の実施形態）。本実施形態の模式構成図を図 1 1 に示す。図 1 1 において、正極 1 が負極 2 よりも鉛直下側に描かれているが、正極 1 と負極 2 との位置関係は特に限定されるものではなく、活物質反応槽 3 は任意に傾いていてもよい。太い矢印は活物質の流れを表している。活物質反応槽 3 と負極活物質貯蔵タンク 1 0 と負極活物質ポンプ 1 1 との位置関係、及び活物質反応槽 3 と正極活物質貯蔵タンク 1 2 と正極活物質ポンプ 1 3 との位置関係は特に限定されず、確実に活物質を循環させる観点からは、負極活物質ポンプ 1 1 は負極活物質貯蔵タンク 1 0 よりも鉛直下部又は同等の高さにあることが好ましく、正極活物質ポンプ 1 3 は正極活物質貯蔵タンク 1 2 よりも下部又は同等の高さにあることが望ましい。活物質反応槽 3 に対する両活物質の流入口と流出口の位置は特に限定されず、負極活物質の流入口及び流出口は隔壁 8 よりも負極 2 側であればよく、正極活物質の流入口及び流出口は隔壁 8 よりも正極 1 側であればよい。また、第 8 の実施形態に示したように、負極 2 と導電性部材 5 との間に隔壁 9 を備える場合には、負極活物質の流入口と流出口を隔壁 9 よりも負極 2 側に備える。本実施形態も、活物質をフローさせるレドックスフロー電池の一形態である。レドックスフロー電池は電池容量が活物質の量に依存するため、負極活物質貯蔵タンク 1 0 及び正極活物質貯蔵タンク 1 2 の容量を増やすことで、二次電池の大容量化が容易に行えるという利点がある。

#### 【 0 0 8 7 】

##### 第 1 3 の実施形態

第 1 0 の実施形態及び第 1 2 の実施形態に例示されるように負極活物質が循環されるレドックスフロー電池において、負極活物質の流出口を導電性部材 5 が覆っていてもよい（第 1 3 の実施形態）。本実施形態の模式構成図を図 1 2 に示す。図 1 2 において、正極 1 が負極 2 よりも鉛直下側に描かれているが、正極 1 と負極 2 との位置関係は特に限定されるものではなく、活物質反応槽 3 は任意に傾いていてもよい。太い矢印は活物質の流れを表している。本実施形態によれば、負極 2 の表面から剥離し、負極活物質とともに流れている電析物を、負極活物質の流出口において導電性部材 5 が捕捉することができる。これにより、負極活物質が活物質反応槽 3 の外へ流れ出て、導電性部材 5 においても再溶解できず容量が減少することを未然に防ぐことが可能となり、二次電池の長寿命化に貢献する。

#### 【 符号の説明 】

#### 【 0 0 8 8 】

- 1 : 正極
- 2 : 負極
- 3 : 活物質反応槽
- 4 : スイッチ
- 5 : 導電性部材
- 6 : 電圧計

10

20

30

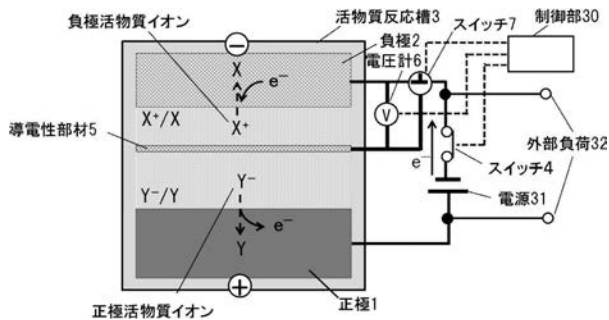
40

50

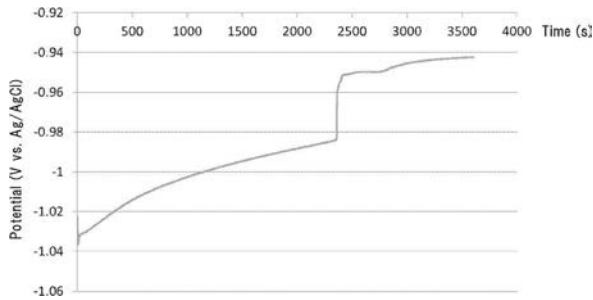
- 7 : スイッチ
- 8 : 隔壁
- 9 : 隔壁
- 10 : 負極活物質貯蔵タンク
- 11 : 負極活物質ポンプ
- 12 : 正極活物質貯蔵タンク
- 13 : 正極活物質ポンプ
- 30 : 制御部
- 31 : 電源
- 32 : 外部負荷
- 33 : 外部電源

10

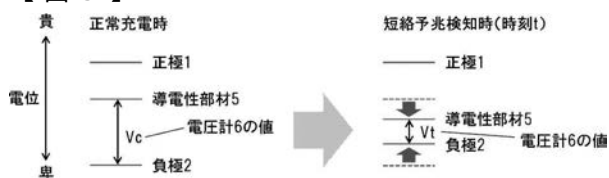
【図1】



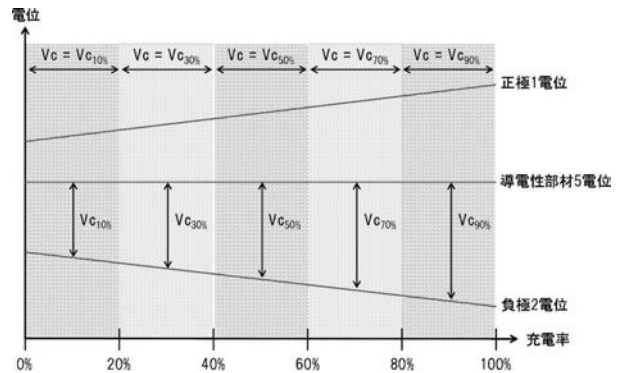
【図2】



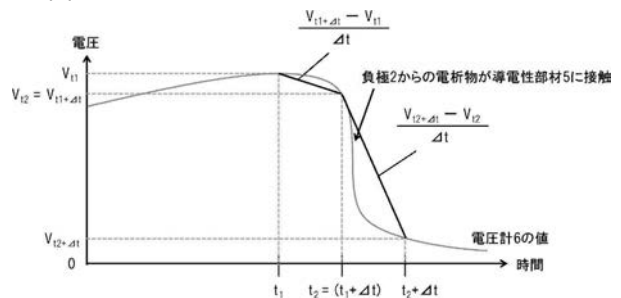
【図3】



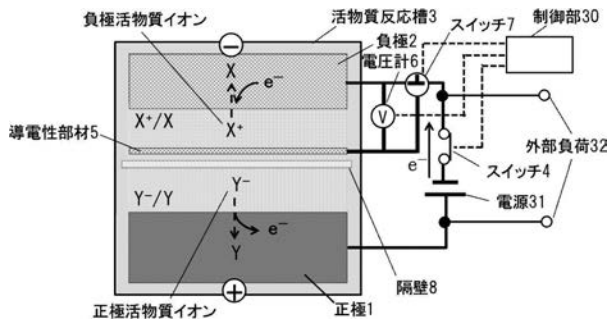
【図4】



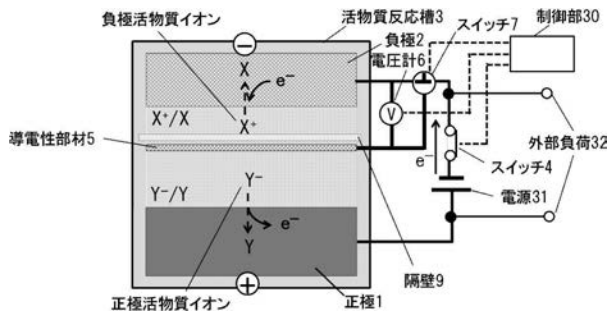
【図5】



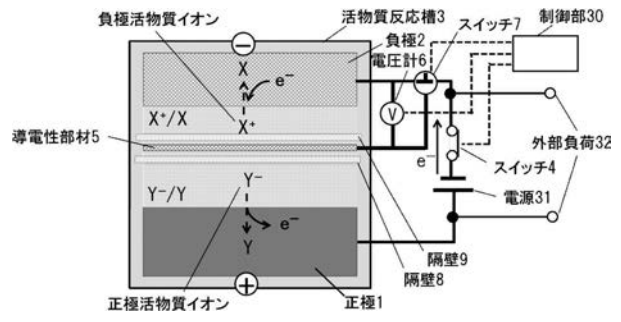
【図 6】



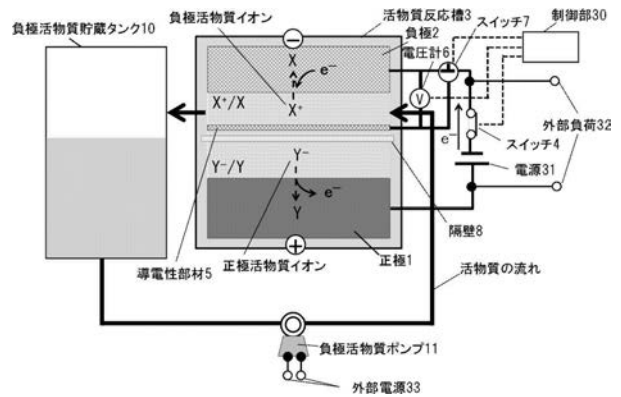
【図 7】



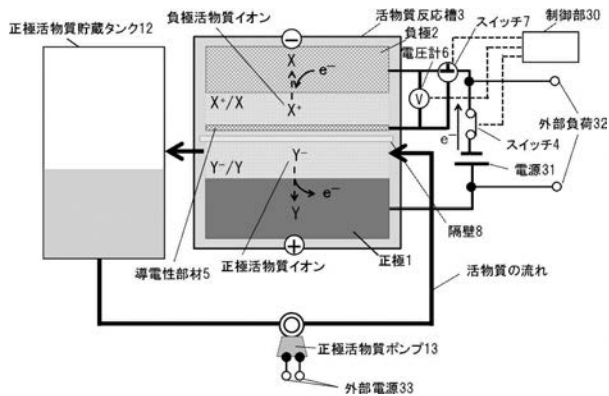
【図 8】



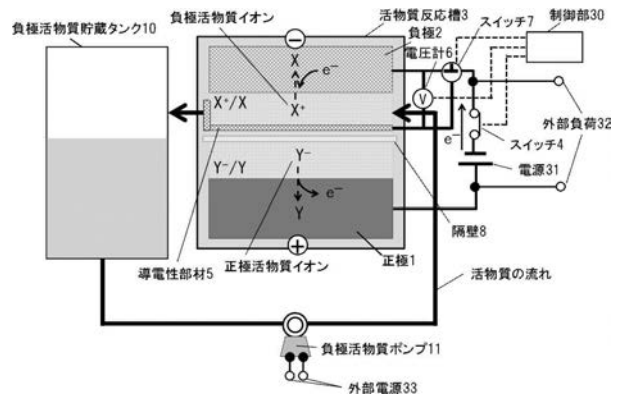
【図 9】



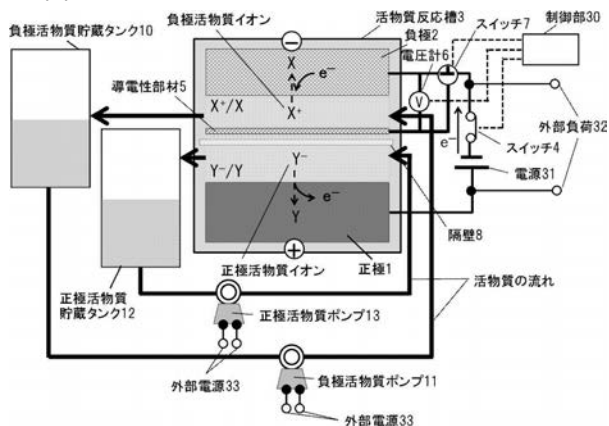
【図 10】



【図 12】



【図 11】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36

(72)発明者 織田 明博  
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

(72)発明者 利光 祐一  
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

Fターム(参考) 5H021 HH10  
5H028 BB12 HH10  
5H030 AA06 AS08 BB27 DD06 FF43  
5H050 BA08 CA02 CA10 CB01 CB04 FA02 HA18