

(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2014-30340

(P2014-30340A)

(43) 公開日 平成26年2月13日(2014.2.13)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
HO2J	7/04	(2006.01)	HO2J	7/04	L	5G503
HO1M	10/48	(2006.01)	HO1M	10/48	301	5H030
HO1M	10/44	(2006.01)	HO1M	10/44	101	5H031
HO1M	10/60	(2014.01)	HO1M	10/50		
HO2J	7/10	(2006.01)	HO1M	10/44	Q	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-133020 (P2013-133020)
 (22) 出願日 平成25年6月25日 (2013.6.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-143765 (P2012-143765)
 (32) 優先日 平成24年6月27日 (2012.6.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (72) 発明者 高橋 実
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 山崎 舜平
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 ▲ひろ▼木 正明
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 高橋 圭
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 最終頁に続く

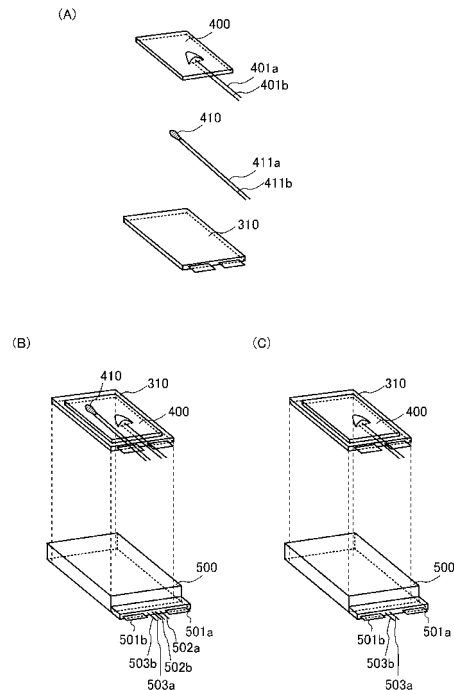
(54) 【発明の名称】 蓄電ユニット及び太陽光発電ユニット

(57) 【要約】

【課題】 低温から高温にわたる広い温度範囲において動作することが可能な蓄電ユニットを得る。

【解決手段】 蓄電装置と、当該蓄電装置に隣接して設置されるヒータと、当該蓄電装置及び当該ヒータの少なくとも一方に隣接して配置され、当該蓄電装置及び当該ヒータの少なくとも一方の温度を検知する温度センサと、当該蓄電装置の温度が第1の温度より低い場合は、当該蓄電装置の充電を行わず、当該ヒータにより当該蓄電装置を加熱する制御を行い、当該蓄電装置の温度が当該第1の温度以上の場合は、当該ヒータによる当該蓄電装置の加熱を行わず、当該蓄電装置を充電する制御を行う制御回路と、を有する蓄電ユニットに関する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蓄電装置と、
前記蓄電装置に隣接して設置されるヒータと、
前記蓄電装置及び前記ヒータの少なくとも一方に隣接して配置され、前記蓄電装置及び前記ヒータの少なくとも一方の温度を検知する温度センサと、
前記蓄電装置の温度が第 1 の温度より低い場合は、前記蓄電装置の充電を行わず、前記ヒータにより前記蓄電装置を加熱する制御を行い、前記蓄電装置の温度が前記第 1 の温度以上の場合は、前記ヒータによる前記蓄電装置の加熱を行わず、前記蓄電装置を充電する制御を行う制御回路と、

10

【請求項 2】

請求項 1 において、
前記蓄電装置の温度が、前記第 1 の温度より高い第 2 の温度以上の場合は、充電を行わないことを特徴とする蓄電ユニット。

【請求項 3】

蓄電装置と、
前記蓄電装置に隣接して設置され、キュリー温度 T_c 以上で電気抵抗が増加するヒータと、
前記蓄電装置の温度を T とすると、 $T < T_c$ の場合は、前記蓄電装置の充電を行わず、前記ヒータにより前記蓄電装置を加熱する制御を行い、 $T \geq T_c$ の場合は、前記ヒータによる前記蓄電装置の加熱を行わず、前記蓄電装置を充電する制御を行う制御回路と、
を有することを特徴とする蓄電ユニット。

20

【請求項 4】

蓄電装置と、
前記蓄電装置に隣接して設置され、キュリー温度 T_c 以上で電気抵抗が増加するヒータと、
前記蓄電装置及び前記ヒータの少なくとも一方に隣接して配置され、前記蓄電装置及び前記ヒータの少なくとも一方の温度を検知する温度センサと、
前記蓄電装置の温度を T とすると、 $T < T_c$ の場合は、前記蓄電装置の充電を行わず、前記ヒータにより前記蓄電装置を加熱する制御を行い、 $T \geq T_c$ の場合は、前記ヒータによる前記蓄電装置の加熱を行わず、前記蓄電装置を充電する制御を行う制御回路と、
を有することを特徴とする蓄電ユニット。

30

【請求項 5】

請求項 3 又は請求項 4 において、
前記ヒータは、PTCサーミスタであることを特徴とする蓄電ユニット。

【請求項 6】

請求項 4 又は請求項 5 において、
任意の温度 T_h (ただし $T_h > T_c$) とし、
前記制御回路は、 $T \geq T_h$ の場合は、前記蓄電装置を充電しない制御を行うことを特徴とする蓄電ユニット。

40

【請求項 7】

蓄電装置と、
前記蓄電装置に隣接して設置され、温度によらず電気抵抗が一定であるヒータと、
前記蓄電装置及び前記ヒータの少なくとも一方に隣接して配置され、前記蓄電装置及び前記ヒータの少なくとも一方の温度を検知する温度センサと、
前記蓄電装置の温度を T とし、所定の温度を T_d とすると、 $T < T_d$ の場合は、前記蓄電装置の充電を行わず、前記ヒータにより前記蓄電装置を加熱する制御を行い、 $T \geq T_d$ の場合は、前記ヒータによる前記蓄電装置の加熱を行わず、前記蓄電装置を充電する制御を行う制御回路と、

50

を有することを特徴とする蓄電ユニット。

【請求項 8】

請求項 7 において、

任意の温度 T_h (ただし $T_h > T_d$) とし、

前記制御回路は、 $T = T_h$ の場合は、前記蓄電装置を充電しない制御を行うことを特徴とする蓄電ユニット。

【請求項 9】

請求項 4 乃至請求項 8 のいずれか一項において、

前記蓄電装置は、定電流により充電されることを特徴とする蓄電ユニット。

【請求項 10】

請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか一項において、

前記蓄電装置は、負極の活物質に炭素材料が用いられたリチウム二次電池であることを特徴とする蓄電ユニット。

【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか一項に記載の蓄電ユニットと、

太陽電池と、

を有し、

前記蓄電装置に蓄えられる直流電力は、前記太陽電池により発電された直流電力であることを特徴とする太陽光発電ユニット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は蓄電ユニット及び太陽光発電ユニットに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やスマートフォンに代表される携帯端末或いは、電気自動車などのモータの電源として、リチウム二次電池のような蓄電装置が広く利用されている(特許文献 1 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2006 - 269426 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このような携帯端末や電気自動車等は、低温から高温にわたる広い温度範囲で使用される。このため、これらに搭載される蓄電装置には、広い温度範囲で電池特性が十分に発揮できることが要求される。

【0005】

例えば、現在広く普及しているリチウム二次電池は、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) やリン酸鉄リチウム ($LiFePO_4$) などの活物質を含む正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能で黒鉛等の炭素材料からなる負極と、エチレンカルボナートやジエチルカルボナートなどの有機溶媒に、 $LiBF_4$ や $LiPF_6$ 等のリチウム塩からなる溶質を溶解させた非水電解液などにより構成される。

【0006】

しかし、このような蓄電装置、特に負極の活物質に黒鉛等の炭素材料を用いた蓄電装置では、低温では負極の電気抵抗が増加するため、負極電位が低下する。充電時に電極電位が負になると炭素材料にデンドライト状リチウム(以下、デンドライトと記す)が形成され、電極間の短絡や、活物質の剥離による不可逆容量の形成等の問題が生じる。このため、デンドライトが形成されない電極電位で充電する必要があるが、その場合には、負極の抵

10

20

30

40

50

抗増大に応じたより低い電流値による充電が必要となるため、高速に充電することができないという問題点がある。

【0007】

負極に炭素材料を用い、電解液の溶媒としてエチレンカルボナートを用いたリチウム電池では、充電及び放電時に溶媒が還元分解され、負極活物質表面に不動態被膜が形成される。不動態被膜が形成されると、電解液のさらなる還元分解が抑制されるため、リチウムイオンの挿入が優先的に生じる。このため、蓄電装置が安定して動作することができる。

【0008】

しかしながら、負極活物質表面に不動態被膜が形成された蓄電装置を高温で充電すると不動態被膜が破壊され、蓄電装置の安全性を損なうという問題点がある。

10

【0009】

また、非水溶媒を電解液として有する蓄電装置を高温で充電すると、蓄電装置が発火する恐れがある。

【0010】

以上に鑑みて、開示される発明の一態様では、低温から高温にわたる広い温度範囲において安全に動作することが可能な蓄電ユニットを得ることを課題の一とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

開示される発明の一態様は、蓄電装置に隣接してヒータが設置され、当該ヒータで蓄電装置を加熱する蓄電ユニットである。

20

【0012】

蓄電ユニットはさらに、蓄電装置に隣接して配置され、蓄電装置の温度を検知する温度センサと、温度センサが検知した蓄電装置の温度の情報が入力される制御回路を有し、制御回路は当該ヒータのオン及びオフを制御する。

【0013】

蓄電装置を充電する際、蓄電装置の温度が所定の温度（第1の温度 T_1 とする）よりも低い場合は、制御回路は蓄電装置の充電を禁止し、ヒータにより蓄電装置を加熱する。

【0014】

第1の温度より低い温度とは、例えば、上記デンドライトが形成されてしまう温度である。このような低い温度では充電を禁止することで、電極間の短絡や、活物質の剥離による不可逆容量の形成等の問題を回避することができる。また、負極の抵抗が増大せず、高速に充電することが可能となる。

30

【0015】

蓄電装置を充電する際、蓄電装置の温度が第1の温度以上である場合は、制御回路はヒータによる蓄電装置の加熱を行わず、蓄電装置の充電を許容する。

【0016】

なお、制御回路は、蓄電装置の温度に関わらず、蓄電装置の放電を許容する構成とする。

【0017】

ヒータとして、例えばPTC (Positive Temperature Coefficient) サーミスタを用いることができる。サーミスタとは温度変化に対して電気抵抗の変化が大きい抵抗体であり、PTCサーミスタは所定の温度（キュリー温度（キュリー点ともいう） T_c ）以上で電気抵抗が急増する正の温度係数を有するサーミスタである。またPTCサーミスタは、電流を流すと自己発熱により抵抗が増大し、電流が流れにくくなる。このような正の温度係数を有するPTCサーミスタは、 $BaTiO_3$ に微量の希土類を添加する等によって作製することができる。

40

【0018】

ヒータとしてPTCサーミスタを用いる場合は、キュリー温度 T_c を第1の温度として設定し、PTCサーミスタのスイッチング機能を利用してヒータのオン及びオフを切り替えることもできる。この場合、温度センサは必ずしも必要ではない。従って、温度センサを持たない構成も開示される発明の一態様である。

50

【0019】

ここで、PTCサーミスタはキュリー温度 T_c が0以上10以下のものを用いるとよい。具体的には、例えば概略5とするとよい。

【0020】

またヒータとして、温度によらず抵抗がほぼ一定のヒータを用いてもよい。

【0021】

蓄電装置を充電する際、定電圧充電は行わず、定電流充電のみを行うことが好ましい。定電圧充電を高温（例えば60以上）で行うと、充電時間が長くなってしまい、電解液が劣化するからである。

【0022】

また制御回路は、蓄電装置の温度が第1の温度よりも高い第2の温度 T_2 となった場合、電解液の劣化や蓄電装置の破壊等を防ぐために、充電を禁止する構成としてもよい。第2の温度は使用者が決定すればよい。例えば、充電によって不動態被膜が破壊される温度や、蓄電装置が発火する温度とすることができる。

【0023】

以上により、最適な温度範囲で蓄電装置の充電を行うことができ、蓄電装置の破壊、異常動作、容量の低下を抑制することができる。

【0024】

開示される発明の一態様において、蓄電装置は負極の活物質に炭素材料が用いられたりリチウム二次電池であることを特徴とする。

【0025】

開示される発明の一態様は、上記蓄電ユニットと太陽電池を有し、当該蓄電装置には、当該太陽電池により発電された電力が蓄えられることを特徴とする太陽光発電ユニットである。

【発明の効果】

【0026】

開示される発明の一態様により、低温から高温にわたる広い温度範囲において安全に動作することが可能な蓄電ユニットを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】蓄電装置を説明する図。

【図2】蓄電ユニットを説明する図。

【図3】蓄電ユニットの回路図、ヒータの電気抵抗の温度依存性、及び、温度とトランジスタのゲート電圧 V_{GS} の関係を示す図。

【図4】キュリー温度 T_c より低い場合における蓄電ユニットの動作を示す図。

【図5】キュリー温度 T_c 以上の場合における蓄電ユニットの動作を示す図。

【図6】蓄電ユニットを説明する図。

【図7】蓄電ユニットの回路図、及び、温度とトランジスタのゲートに印加される電圧の関係を示す図。

【図8】温度 T_1 より低い場合の蓄電ユニットの動作を示す図。

【図9】温度 T_1 以上の場合の蓄電ユニットの動作を示す図。

【図10】蓄電ユニットを説明する回路図。

【図11】蓄電ユニットを説明する回路図。

【図12】温度 T_1 より低い場合の蓄電ユニットの動作を示す図。

【図13】温度 T_1 以上の場合の蓄電ユニットの動作を示す図。

【図14】蓄電ユニットを説明する回路図。

【図15】蓄電ユニットを説明する回路図。

【図16】太陽光発電ユニットの断面図。

【図17】太陽光発電ユニットを説明する回路図。

【図18】太陽光発電ユニットを説明する回路図。

10

20

30

40

50

【図19】太陽光発電ユニットを説明する回路図。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本明細書に開示された発明の実施の態様について、図面を参照して説明する。但し、本明細書に開示された発明は多くの異なる態様で実施することが可能であり、本明細書に開示された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。従って、本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。なお、以下に示す図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。また、同様のものを指す際には同じハッチパターンを使用し、特に符号を付さない場合がある。

10

【0029】

なお、図面等において示す各構成の位置、大きさ、範囲などは、説明を分かりやすくするために実際の位置、大きさ、範囲などを表していない場合がある。このため、開示する発明は、必ずしも図面等に開示された位置、大きさ、範囲などに限定されない。

【0030】

なお、本明細書等における「第1」、「第2」、「第3」などの序数は、構成要素の混同を避けるために付すものであり、数的に限定するものではない。

【0031】

また、本明細書等において「電極」や「配線」の用語は、これらの構成要素を機能的に限定するものではない。例えば、「電極」は「配線」の一部として用いられることがあり、その逆もまた同様である。さらに、「電極」や「配線」の用語は、複数の「電極」や「配線」が一体となって形成されている場合なども含む。

20

【0032】

また、「ソース」や「ドレイン」の機能は、異なる極性のトランジスタを採用する場合や、回路動作において電流の方向が変化する場合などには入れ替わることがある。このため、本明細書においては、「ソース」や「ドレイン」の用語は、入れ替えて用いることができるものとする。

【0033】

なお、本明細書等において、「電氣的に接続」には、「何らかの電氣的作用を有するもの」を介して接続されている場合が含まれる。ここで、「何らかの電氣的作用を有するもの」は、接続対象間での電気信号の授受を可能とするものであれば、特に制限を受けない。例えば、「何らかの電氣的作用を有するもの」には、電極や配線をはじめ、トランジスタなどのスイッチング素子、抵抗素子、インダクタ、キャパシタ、その他の各種機能を有する素子などが含まれる。

30

【0034】

なお、本明細書等において「上」や「下」の用語は、構成要素の位置関係が「直上」または「直下」であることを限定するものではない。例えば、「ゲート絶縁膜上のゲート電極」の表現であれば、ゲート絶縁膜とゲート電極との間に他の構成要素を含むものを除外しない。

【0035】

40

[実施の形態1]

本実施の形態を以下に説明する。

【0036】

<蓄電装置の構成>

本実施の形態の蓄電装置について、以下に説明する。

【0037】

図1(A)は蓄電装置300の断面図である。図1(A)に示す蓄電装置300は、正極集電体301及び正極活物質層302を有する正極311、負極集電体305及び負極活物質層304を有する負極312、並びに、正極311及び負極312との間に挟持される電解質308を有している。

50

【0038】

正極311は、正極集電体301上に、CVD法、スパッタリング法、または塗布法により、正極活物質層302を形成することで、形成される。

【0039】

正極集電体301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、導電性の高く、リチウム等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、例えばジルコニウム、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、ニッケル等で形成しても良い。正極集電体301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有していても良い。

10

【0040】

正極活物質層302に含まれる正極活物質は、リチウムイオン等のキャリアイオンの挿入及び脱離が可能な材料であればよく、例えば、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 等の化合物を用いることができる。塗布法を用いて正極活物質層302を形成する場合は、正極活物質に導電助剤や結着剤を添加して正極ペーストを作製し、正極集電体301上に塗布して焼成させればよい。

【0041】

正極活物質として、オリビン型構造のリチウム含有複合リン酸塩（一般式 LiMPO_4 （MはFe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)の一以上））を用いることができる。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。

20

【0042】

正極活物質として、一般式 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ （Mは、Fe(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)の一以上、 $0 < j < 2$ ）等のリチウム含有複合ケイ酸塩を用いることができる。代表例としては、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ （ $k+l$ 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。

30

40

【0043】

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（例えば、ナトリウムやカリウム等）、アルカリ土類金属イオン（例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等）、ベリリウムイオン、またはマグネシウムイオンの場合、正極活物質として、該金属のリン酸塩やケイ酸塩を用いてもよい。

【0044】

なお、活物質とは、キャリアであるイオンの挿入及び脱離に関わる物質を指す。電極（を作製する時には、活物質と共に、導電助剤、結着剤、溶媒等の他の材料を混合したものを活物質層として集電体上に形成する。よって、活物質と活物質層は区別される。よって正極活物質及び正極活物質層302、並びに、後述する負極活物質及び負極活物質層304

50

は区別される。

【0045】

正極活物質層302に導電助剤としてグラフェンを用いると、電子伝導性の高い電子伝導のネットワークを構築するため、特に効果的である。

【0046】

グラフェンは、炭素が形成する六角形の骨格が二次元状に広がった結晶構造をもつ炭素材料である。グラフェンはグラファイトの一原子面を取り出したものである。

【0047】

グラフェンは、1～100層程度形成すればよい。単層のグラフェンをグラフェンシートと呼ぶことがある。

【0048】

正極活物質層302では、グラフェンが重なり合い、かつ、複数の正極活物質粒子と接するよう分散させてもよい。この場合、正極活物質層302中に、グラフェンによる電子伝導のためのネットワークを形成する。これにより、正極活物質粒子同士がグラフェンによってリンクされ、電子伝導性の高い正極活物質層302を形成することができる。

【0049】

正極活物質層302に含まれる結着剤(バインダ)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、ポリビニルクロリド、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。

【0050】

負極312は、負極集電体305上に、CVD法、スパッタリング法、または塗布法により、負極活物質層304を形成することで、形成される。

【0051】

負極集電体305には、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン等の金属、及びアルミニウム-ニッケル合金、アルミニウム-銅合金など、導電性の高い材料を用いることができる。負極集電体305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とることができる。

【0052】

負極活物質層304に含まれる負極活物質として、金属の溶解・析出、または金属イオンの挿入・脱離が可能な材料であれば、特に限定されない。負極活物質としては、例えば、リチウム金属、炭素系材料、シリコン、シリコン合金、スズなどを用いることができる。例えば、炭素系材料としては、粉末状もしくは繊維状の黒鉛を用いることができる。塗布法を用いて負極活物質層304を形成する場合は、負極活物質に導電助剤や結着剤を添加して負極ペーストを作製し、負極集電体305上に塗布して乾燥させればよい。導電助剤としてグラフェンを用いると、上述のように伝導性の高い電子伝導ネットワークを構築できるため、特に効果的である。

【0053】

負極活物質としてシリコンを用いて負極活物質層304を形成する場合においても、負極活物質層304の表面にグラフェンを形成することが好ましい。シリコンは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305と負極活物質層304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層304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、負極活物質層304の表面に形成されたグラフェンが、負極集電体305と負極活物質層304との密着性の低下を抑制する。これにより、電池特性の劣化が低減されるため好適である。

【0054】

なお、負極活物質層304にリチウムをプレドープしてもよい。リチウムのプレドープ方法としては、スパッタリング法により負極活物質層304表面にリチウム層を形成しても

10

20

30

40

50

よい。または、負極活物質層304の表面にリチウム箔を設けることで、負極活物質層304にリチウムをプレードプすることもできる。

【0055】

正極311及び負極312との間に挟持された電解質308は、溶質と溶媒を有している。溶質として、キャリアイオンを有する材料を用いる。溶質の代表例としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩がある。

【0056】

なお、キャリアイオンがリチウムイオン以外の金属イオンの場合、溶質として、該金属の塩を用いてもよい。

【0057】

電解質の溶媒としては、キャリアイオンの移送が可能な非プロトン性有機溶媒が好ましい。代表例としては、エチレンカルボナート(EC)、プロピレンカルボナート、ジメチルカルボナート、ジエチルカルボナート(DEC)、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等があり、これらの一つまたは複数を用いることができる。また、電解質の溶媒としてゲル化された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、二次電池の薄型化及び軽量化が可能である。代表例としてはシリコーンゲルが挙げられ、その他主鎖骨格としてアクリル系ポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマーを有するゲル等が挙げられる。また、電解質の溶媒としてイオン液体(常温溶融塩)を一つまたは複数用いることもできる。

【0058】

また、電解質308として、硫化物や酸化物等の無機物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電池全体を固体化できるため、漏液のおそれなくなり安全性が飛躍的に向上する。

【0059】

ラミネート型の蓄電装置の一例について、図1(B)を参照して説明する。

【0060】

図1(B)に示すラミネート型の蓄電装置310は、正極集電体301および正極活物質層302を有する正極311と、負極集電体305および負極活物質層304を有する負極312と、セパレータ307と、電解質308と、外装体309を有する。外装体309内に設けられた正極311と負極312との間にセパレータ307が設置されている。また、外装体309内は電解質308で満たされている。

【0061】

セパレータ307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。セパレータ307の内部にも電解質308が含浸している。

【0062】

正極集電体301および負極集電体305は、外部との電氣的接触を得る端子の役割も兼ねている。そのため、正極集電体301および負極集電体305の一部は、外装体309から外側に露出するように配置される。

【0063】

外装体309には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカルボナート、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、併せて耐電解質性を有する。

【0064】

なお本実施の形態の蓄電装置の一例として、リチウム二次電池について説明したが、これ

10

20

30

40

50

に限定されない。本実施の形態の蓄電装置の別の例として、電気二重層キャパシタを用いてもよい。電気二重層キャパシタは、低温でもデンドライトが形成されないという利点がある。

【0065】

<蓄電ユニットの構成>

図2に本実施の形態の蓄電ユニットの構成を示す。図2(A)は、蓄電ユニットに含まれる蓄電装置310、ヒータ400、温度センサ410を示している。蓄電装置310の詳細な説明は上述したので、ここでは省略する。なお蓄電装置として、図2ではラミネート型の蓄電装置310を用いるが、別の形状の蓄電装置を用いてもよい。ヒータ400は端子401a及び端子401bを有しており、温度センサ410は端子411a及び端子411bを有している。

10

【0066】

図2(B)に蓄電装置310、ヒータ400、及び温度センサ410を外装体500内部に設置する蓄電ユニット、図2(C)に蓄電装置310及びヒータ400を外装体500内部に設置する蓄電ユニットを示す。

【0067】

図2(B)に示す蓄電ユニットにおいて、温度センサ410、ヒータ400、蓄電装置310は、外装体500の内部に、それぞれ隣接して設置されている。温度センサ410は、蓄電装置310の温度を検出するために設置される。

【0068】

図2(C)に示す蓄電ユニットでは温度センサ410が設置されておらず、ヒータ400及び蓄電装置310が外装体500の内部に設置されている。

20

【0069】

ヒータ400として、例えば、PTCサーミスタを用いる。これにより、ヒータ400の過熱を防止することが可能である。本実施の形態では、ヒータ400として板状のPTCサーミスタを用いて蓄電装置310を均一に加熱する。PTCサーミスタはキュリー温度 T_c が0以上10以下のものを用いるとよい。具体的には、例えば概略5とするとよい。

【0070】

また、ヒータ400としてPTCサーミスタではなく、温度によらず抵抗がほぼ一定のヒータを用いてもよい。

30

【0071】

温度センサ410として、例えば、NTCサーミスタ(NTC: Negative Temperature Coefficient)を用いる。NTCサーミスタは、温度の上昇に対して抵抗が減少するサーミスタである。ただし、温度センサ410としてNTCサーミスタに限定されず、他の種類の温度センサを用いてもよい。

【0072】

温度センサ410は、蓄電装置310に隣接して設置される。温度センサ410は、蓄電装置310の温度 T を検知して、当該温度 T により充電の可否を制御する。一方後述のように、ヒータ400としてPTCサーミスタを用い、PTCサーミスタの抵抗の温度依存性を利用して充電の可否を制御する回路構成を有していても構わない。

40

【0073】

外装体500は、内部に温度センサ410、ヒータ400、蓄電装置310を設置可能な空洞を持つ筐体である。外装体500の材料としては、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、ポリアミド等の樹脂、紙、セラミック等を用いればよい。

【0074】

外装体500の材料として、断熱効果を有する材料を用いると(例えばセラミック)、低温においてヒータ400の熱を外部に発散することなく、効率的に保温できるので好適である。

50

【 0 0 7 5 】

外装体 5 0 0 の端子 5 0 1 a 及び端子 5 0 1 b は、蓄電装置 3 1 0 の正極集電体 3 0 1 および負極集電体 3 0 5 に電氣的に接続される端子であってもよいし、正極集電体 3 0 1 および負極集電体 3 0 5 そのものであってもよい。

【 0 0 7 6 】

外装体 5 0 0 の端子 5 0 2 a 及び端子 5 0 2 b は、温度センサ 4 1 0 の端子 4 1 1 a 及び端子 4 1 1 b に電氣的に接続される端子であってもよいし、端子 4 1 1 a 及び端子 4 1 1 b そのものであってもよい。

【 0 0 7 7 】

外装体 5 0 0 の端子 5 0 3 a 及び端子 5 0 3 b は、ヒータ 4 0 0 の端子 4 0 1 a 及び端子 4 0 1 b に電氣的に接続される端子であってもよいし、端子 4 0 1 a 及び端子 4 0 1 b そのものであってもよい。

10

【 0 0 7 8 】

図 2 (B) に示す蓄電ユニットでは、蓄電装置 3 1 0 の温度を温度センサ 4 1 0 にて検知し、蓄電装置 3 1 0 の充電の可否が温度に応じて制御される。

【 0 0 7 9 】

これにより、蓄電装置 3 1 0 が低温、あるいは高温で充電されることを防ぎ、デンドライトの形成や不動態被膜の破壊、さらには、蓄電装置 3 1 0 の発火を防ぐことができる。

【 0 0 8 0 】

なお、蓄電ユニットを、不動態被膜が破壊される温度に達しない温度、又は、蓄電装置 3 1 0 が発火する温度に達しない温度で使用し、かつ、ヒータ 4 0 0 として P T C サーミスタを用いた場合には、図 2 (C) に示す蓄電ユニットのように、温度センサ 4 1 0 の設置を省略することができる。この場合、P T C サーミスタのスイッチング機能により、ヒータ 4 0 0 が高温になった場合に加熱を自動的に停止することができる。

20

【 0 0 8 1 】

[実施の形態 2]

以下に、P T C サーミスタの電気抵抗の温度依存性を利用して充電の可否を制御する回路について説明する。

【 0 0 8 2 】

< 回路構成 >

図 3 (A) に、ヒータ 4 0 0 として P T C サーミスタを用いた場合の蓄電ユニットの回路の一部を示す。

30

【 0 0 8 3 】

図 3 (A) に示す回路 2 5 0 は、蓄電装置 3 0 0、温度センサ 4 1 0、P T C サーミスタを用いたヒータ 4 0 0、抵抗 2 0 1、トランジスタ 2 0 2、ダイオード 2 0 3、端子 2 1 1、並びに、端子 2 1 2 を有している。

【 0 0 8 4 】

蓄電装置 3 0 0 として、上述の蓄電装置 3 1 0 を用いてもよいし、別の形状の蓄電装置を用いてもよい。蓄電装置 3 0 0 の正極は、トランジスタ 2 0 2 のドレイン (D)、及び、ダイオード 2 0 3 のアノードに電氣的に接続されている。蓄電装置 3 0 0 の負極は、温度センサ 4 1 0 の一方の端子、抵抗 2 0 1 の一方の端子、及び、端子 2 1 2 に電氣的に接続されている。蓄電装置 3 0 0 の正極及び負極間にかかる電圧を V_{bt} とする。なお、トランジスタのソース、ドレインは、印加されている電圧によって入れ替わる場合があるが、ここでは、回路構成の理解を容易にするため、p チャネル型トランジスタにおいて、充電時に電位が高い端子をソースと呼び、低い端子をドレインと呼ぶ。また、n チャネル型トランジスタでは、電位が高い方の端子をドレインと呼び、低い端子をソースと呼ぶ。

40

【 0 0 8 5 】

温度センサ 4 1 0 として、図 3 (A) に示す回路 2 5 0 では、N T C サーミスタを用いる。温度センサ 4 1 0 は、蓄電装置 3 0 0 及びヒータ 4 0 0 に電氣的に接続されており、かつ、蓄電装置 3 0 0 に隣接して設置される。

50

【0086】

温度センサ410の他方の端子は、端子THMに電氣的に接続されている。

【0087】

ヒータ400は、上述のようにPTCサーミスタであり、一方の端子は、トランジスタ202のゲート(G)、及び、抵抗201の他方の端子に電氣的に接続されている。ヒータ400の他方の端子は、トランジスタ202のソース(S)、ダイオード203のカソード、及び、端子211に電氣的に接続されている。

【0088】

トランジスタ202は、pチャネル型トランジスタである。なおトランジスタ202のゲートとソース間に印加される電圧を、ゲート電圧VGSとする。

10

【0089】

抵抗201は、抵抗値Rsを有する抵抗である。

【0090】

ヒータ400及び抵抗201それぞれにおいて、温度と抵抗の関係を図3(B)に示す。図3(B)に示されるように、ヒータ400はキュリー温度Tcで急激に抵抗が増大する。一方、抵抗201は、温度が変化しても抵抗値Rsはほぼ一定である。

【0091】

図3(C)に、充電時(端子211に正電圧を、端子212に負電圧を印加した状態)の温度とトランジスタ202のゲート電圧VGSとの関係を示す。キュリー温度Tcより低い温度では、ゲート電圧VGSは、トランジスタ202のしきい値電圧Vthよりも高い一定の負電圧を維持しており、トランジスタ202はオフ状態である。キュリー温度Tcでゲート電圧VGSは急激に減少し、キュリー温度Tc以上の温度では、ゲート電圧VGSは、しきい値電圧Vthよりも十分に低い一定の負電圧となり、トランジスタ202はオン状態となる。回路250では、トランジスタ202のソース(端子211)よりもドレイン(蓄電装置300の正極)の電圧を低くすると、ダイオード203には順バイアス電圧が印加されるため、蓄電装置300が放電状態となる。他方、トランジスタ202のソースよりもドレインの電圧を高くすることで、蓄電装置300は充電可能な状態となり、ダイオード203には逆バイアスの電圧が印加されているため、トランジスタ202のオン、オフにより、充電の許容、禁止を制御することができる。以下にその詳細について説明する。

20

30

【0092】

<<キュリー温度Tcより低い温度での動作>>

図3(A)に示す回路において、温度Tがキュリー温度Tcより低い温度での動作を、図4に示す。本実施の形態において、キュリー温度Tcは0以上10以下とし、具体的には、例えば概略5とする。

【0093】

図4では、充電時(端子211に正電圧、端子212に負電圧を印加したとき)の電流を二点鎖線、放電時の電流を一点鎖線で示している。なお、キュリー温度Tcより低い温度では、蓄電装置300は充電されないが、放電は行うことができる。

【0094】

ヒータ400がキュリー温度Tcより低い温度に置かれると、ヒータ400の抵抗が減少する(図3(B)参照)。よって、ヒータ400及び抵抗201に電流が流れるため、ゲート電圧VGSは、ヒータ400及び抵抗201の合成抵抗に応じた電圧となり、しきい値電圧Vthを越えると(図3(C)参照)、pチャネル型トランジスタであるトランジスタ202はオフ状態となる。

40

【0095】

この状態では、電流の流れる方向はダイオード203の逆方向となるので、端子211から蓄電装置300への電流の経路はカットされ、蓄電装置300は充電されない。すなわち、蓄電装置300の充電が禁止された状態である。

【0096】

50

図 4 に示すように電流は、端子 2 1 1、ヒータ 4 0 0、抵抗 2 0 1、及び端子 2 1 2 に流れ、ヒータ 4 0 0 が発熱し、蓄電装置 3 0 0 を加熱することができる。

【 0 0 9 7 】

ヒータ 4 0 0 により蓄電装置 3 0 0 が加熱されて温度がキュリー温度 T_c 以上になると、ヒータ 4 0 0 の抵抗が増加し、ヒータ 4 0 0 に電流が流れなくなり、かつトランジスタ 2 0 2 がオン状態となる。これにより、ヒータ 4 0 0 による加熱が停止されると共に、蓄電装置 3 0 0 への充電が許容される。この動作の詳細については後述する。

【 0 0 9 8 】

一方、放電時では、トランジスタ 2 0 2 はオフ状態であるが、ダイオード 2 0 3 に順方向のバイアス電圧が印加されている。よって、蓄電装置 3 0 0 からの放電電流は、端子 2 1 2、蓄電装置 3 0 0、ダイオード 2 0 3、及び、端子 2 1 1 に流れる。

10

【 0 0 9 9 】

<< キュリー温度 T_c 以上の温度での動作 >>

図 3 (A) に示す回路 2 5 0 において、温度 T がキュリー温度 T_c 以上の温度での動作を、図 5 に示す。

【 0 1 0 0 】

図 5 では、充電時（端子 2 1 1 に正電圧、端子 2 1 2 に負電圧を印加したとき）の電流を二点鎖線、放電時の電流を一点鎖線で示している。ヒータ 4 0 0 がキュリー温度 T_c 以上の温度に置かれると、ヒータ 4 0 0 の抵抗が増加する（図 3 (B) 参照）。よって、ヒータ 4 0 0 及び抵抗 2 0 1 には電流が流れず、トランジスタ 2 0 2 のゲート電圧 V_{GS} はしきい値 V_{th} よりも低くなる（図 3 (C) 参照）。

20

【 0 1 0 1 】

トランジスタ 2 0 2 は、pチャネル型トランジスタであるので、オン状態となる。

【 0 1 0 2 】

上記の状態では、充電電流はダイオード 2 0 3 の逆方向であるが、トランジスタ 2 0 2 はオン状態であるので、充電電流は端子 2 1 1、トランジスタ 2 0 2、蓄電装置 3 0 0、及び端子 2 1 2 に流れ、蓄電装置 3 0 0 に電力が蓄電される。すなわち、充電が許容される。

【 0 1 0 3 】

また放電時には、トランジスタ 2 0 2 がオン状態であることに加えて、放電電流の流れる方向はダイオード 2 0 3 の順方向となる。蓄電装置 3 0 0 からの放電電流は、トランジスタ 2 0 2 及びダイオード 2 0 3 の両方を通る。つまり、蓄電装置 3 0 0 からの放電電流は、端子 2 1 2、蓄電装置 3 0 0、トランジスタ 2 0 2、ダイオード 2 0 3、及び、端子 2 1 1 に流れる。以上により、蓄電装置 3 0 0 に蓄えられた電力を放電することができる。

30

【 0 1 0 4 】

<< 第 2 の温度以上での動作 >>

図 3 (A) に示す回路 2 5 0 では、温度 T がキュリー温度 T_c 以上の温度で充電が許容される。従って、蓄電装置 3 0 0 の温度 T が、不動態被膜が破壊される程度の高温、又は、蓄電装置 3 0 0 が発火する恐れがある高温となっても、充電が許容される。

【 0 1 0 5 】

そこで、蓄電装置 3 0 0 の温度 T の上限値として第 2 の温度 T_2 を使用者が設定し、温度センサ 4 1 0 によって検知される蓄電装置 3 0 0 の温度 T が T_2 に達した場合、蓄電装置 3 0 0 への充電を禁止する構成とする。これにより、不動態被膜が破壊されることや、蓄電装置 3 0 0 が発火することを防ぐことができる。

40

【 0 1 0 6 】

以上により、低温でも高温でも安全に動作可能な蓄電ユニットを得ることができる。

【 0 1 0 7 】

図 6 に、前記回路 2 5 0 を含む蓄電ユニットを示す。蓄電ユニットはさらに電流制御回路 5 5 0、及び制御回路 5 7 0 を有しており、電源 5 6 1 及び負荷 5 6 2 と接続することが可能である。

50

【0108】

電流制御回路550は、コンデンサ551、抵抗552、コイル553、ダイオード554、トランジスタ555を有しており、降圧型DC-DCコンバータを利用した電流制御回路である。

【0109】

コンデンサ551の一方の端子は、抵抗552の一方の端子、コイル553の一方の端子、制御回路570の端子SENSE+に電氣的に接続されている。また、蓄電装置300を放電する際、負荷562がコンデンサ551の一方の端子に接続される。コンデンサ551の他方の端子は接地されている。

【0110】

抵抗552の他方の端子は、制御回路570の端子SENSE-、回路250の端子211に電氣的に接続されている。抵抗552の両方の端子にかかる電圧は、制御回路570の端子SENSE+及び端子SENSE-にかかる電圧と同じである。これにより、抵抗552を流れる電流の電流値を測定することができる。

【0111】

コイル553の他方の端子は、ダイオード554のカソード、トランジスタ555のドレインに電氣的に接続されている。

【0112】

ダイオード554のアノードは接地されている。

【0113】

トランジスタ555はnチャンネル型トランジスタであり、ゲートは制御回路570の端子GSに電氣的に接続されている。

【0114】

トランジスタ555のソースは、蓄電装置300の充電時、電源561に電氣的に接続される。

【0115】

電源561は、蓄電装置300を充電するための電力を供給する。電源561は直流電源でも良く、交流電源（例えば、商用電源）でも良い。交流電源の場合、交流-直流変換器（AC-DCコンバータ、又は、AC-DCインバータともいう）を用いれば良い。

【0116】

制御回路570は、端子SENSE+及び端子SENSE-の電圧を検知することで、端子SENSE+及び端子SENSE-間を流れる電流、すなわち、抵抗552に流れる電流の電流値を測定する。制御回路570は、端子THMに入力された温度センサ410からの情報（信号）に基づいてパルス幅変調（Pulse Width Modulation：PWM）信号を生成し、端子GSからトランジスタ555のゲートへ入力することにより、抵抗552に流れる電流の電流値を制御する。抵抗552に流れる電流の電流値を制御するという事は、回路250の端子211及び端子212間の電流、さらに具体的には、蓄電装置300への充電電流又は蓄電装置300からの放電電流を制御するという事を意味する。

【0117】

温度T2以上の温度では、制御回路570は、端子THMに入力される、温度センサ410によって検知された蓄電装置300の温度Tの情報に基づいて、トランジスタ555をオフにし、蓄電装置300への充電を禁止する。

【0118】

以上本実施の形態により、低温でも高温でも安全に動作可能な蓄電ユニットを得ることができる。

【0119】

また、温度センサ410を省略した構成（図2（C）参照）の蓄電ユニットを図14に示す。

【0120】

10

20

30

40

50

蓄電装置 300 の負極の不動態被膜が破壊される温度、又は、蓄電装置 300 が発火する温度より低い温度で使用するのであれば、図 14 に示す回路を用いることにより、最適な温度範囲で充電可能な蓄電ユニットを得ることができる。

【0121】

以上本実施の形態により、低温及び高温で安全に動作可能な蓄電ユニットを得ることができる。

【0122】

本実施の形態に示す構成、方法などは、他の実施の形態に示す構成、方法などと適宜組み合わせる用いることができる。

【0123】

[実施の形態 3]

本実施の形態では、ヒータ 400 として PTC サーミスタではなく、温度によらず抵抗がほぼ一定のヒータを用い、かつ、温度センサを用いた蓄電ユニットについて説明する。

【0124】

<回路構成 1>

図 7 (A) に、本実施の形態の蓄電ユニットの回路の一部を示す。

【0125】

図 7 (A) に示す回路 260 は、蓄電装置 300、温度センサ 410、ヒータ 400、トランジスタ 261、ダイオード 262、トランジスタ 263、ダイオード 264、端子 221、端子 222、端子 THM、並びに、端子 HCON を有している。

【0126】

蓄電装置 300 の正極は、トランジスタ 261 のドレイン、及び、ダイオード 262 のアノードに電氣的に接続されている。蓄電装置 300 の負極は、温度センサ 410 の一方の端子、トランジスタ 263 のソース、ダイオード 264 のアノード、及び、端子 222 に電氣的に接続されている。蓄電装置 300 の正極及び負極間にかかる電圧を V_{bt} とする。

【0127】

ヒータ 400 の一方の端子は、トランジスタ 261 のソース、ダイオード 262 のカソード、及び、端子 221 に電氣的に接続されている。ヒータ 400 の他方の端子は、トランジスタ 263 のドレイン、ダイオード 264 のカソードに電氣的に接続されている。

【0128】

温度センサ 410 として、本実施の形態では NTC サーミスタを用いる。温度センサ 410 は、蓄電装置 300 に隣接して設置する。ただし、後述のように、ヒータ 400 の温度で動作を切り替えるため、蓄電装置 300、ヒータ 400、及び、温度センサ 410 は、可能な限り近づけて設置することが望ましい。温度センサ 410 の他方の端子は、端子 THM に電氣的に接続されている。

【0129】

トランジスタ 261 は p チャネル型トランジスタであり、ゲートはトランジスタ 263 のゲート、及び、端子 HCON に電氣的に接続されている。トランジスタ 263 は n チャネル型トランジスタである。

【0130】

図 7 (B) に、トランジスタ 261 のゲート及びトランジスタ 263 のゲートに印加される電圧 V_{HCON} (すなわち、端子 HCON に印加される電圧) と温度との関係を示す。なお図 7 (B) における温度は、温度センサ 410 によって検知された温度 T である。

【0131】

温度 T が温度 T_1 より低い場合、電圧 V_{HCON} を高レベル電圧 (「H」と表記) とする。ここで、高レベル電圧 (H) とは、p チャネル型トランジスタであるトランジスタ 261 のしきい値電圧、及び、n チャネル型トランジスタであるトランジスタ 263 のしきい値電圧よりも高い電圧とする。

【0132】

10

20

30

40

50

温度 T が、所定の温度 T_1 以上の場合、電圧 V_{HC0N} を低レベル電圧（「L」と表記）とする。ここで、低レベル電圧（L）とは、pチャネル型トランジスタであるトランジスタ261のしきい値電圧、及び、nチャネル型トランジスタであるトランジスタ263のしきい値電圧よりも低い電圧とする。なお、温度 T_1 とは、使用者によって決定された任意の温度である。以下に回路の動作の詳細について説明する。

【0133】

<< T_1 より低い温度での動作 >>

図7(A)に示す回路260において、温度 T が温度 T_1 より低い温度での動作を、図8に示す。

【0134】

図8では、端子221に正電圧、端子222に負電圧を印加したときの電流を二点鎖線、放電時の電流を一点鎖線で示している。

【0135】

温度が T_1 より低い温度の時、電圧 V_{HC0N} を高レベル電圧（H）とする（図7(B)参照）。高レベル電圧（H）がゲートに印加されると、pチャネル型トランジスタであるトランジスタ261はオフ状態、nチャネル型トランジスタであるトランジスタ263はオン状態となる。

【0136】

この場合、端子221、ヒータ400、トランジスタ263、及び端子222に電流が流れる。なお、電流の流れる方向は、ダイオード264の逆方向であるので、ダイオード264には電流は流れない。よって、ヒータ400が発熱し、蓄電装置300を加熱することができる。

【0137】

また、トランジスタ261がオフ状態であり、電流の流れる方向がダイオード262の逆方向であるので、蓄電装置300への電流の経路がカットされ、蓄電装置300は充電されない。

【0138】

ヒータ400により蓄電装置300が加熱され、蓄電装置300が温度 T_1 以上になると、ヒータ400の加熱を終了し、蓄電装置300への充電が許容される。この動作の詳細については後述する。

【0139】

一方、放電時では、トランジスタ261の状態に係わらず、放電電流の流れる方向はダイオード262の順方向となる。つまり、蓄電装置300からの放電電流は、端子222、蓄電装置300、ダイオード262、及び、端子221に流れる。以上により、蓄電装置300から放電することができる。

【0140】

<< T_1 以上の温度での動作 >>

図7(A)に示す回路260において、温度 T が T_1 以上での動作を、図9に示す。

【0141】

図9では、充電時（端子221に正電圧、端子222に負電圧を印加したとき）の電流を二点鎖線、放電時の電流を一点鎖線で示している。

【0142】

温度が T_1 以上の温度の時、電圧 V_{HC0N} を低レベル電圧（L）とする（図7(B)参照）。低レベル電圧（L）がゲートに印加されると、pチャネル型トランジスタであるトランジスタ261はオン状態、nチャネル型トランジスタであるトランジスタ263はオフ状態となる。トランジスタ263がオフ状態であり、電流の流れる方向がダイオード264の逆方向であるので、ヒータ400には電流が流れない。

【0143】

上記の状態で充電を行うと、トランジスタ261はオン状態であるが、充電電流の流れる方向はダイオード262の逆方向となるので、端子221から蓄電装置300への充電電

10

20

30

40

50

流の経路は、トランジスタ 261 のみを通る。充電電流が端子 221、トランジスタ 261 のソース及びドレイン、蓄電装置 300、及び端子 222 に流れることにより、蓄電装置 300 が充電される。

【0144】

また放電時には、トランジスタ 261 がオン状態であることに加えて、放電電流の流れる方向はダイオード 262 の順方向となる。蓄電装置 300 からの放電電流は、トランジスタ 261 及びダイオード 262 の両方を通る。つまり、蓄電装置 300 からの放電電流は、端子 222、蓄電装置 300、トランジスタ 261 のソース及びドレイン、ダイオード 262、及び、端子 221 に流れる。以上により、蓄電装置 300 から放電することができる。

10

【0145】

<< T2 以上の温度での動作 >>

図 7 (A) に示す回路 260 では、T1 以上の温度で、上述のように、充電が許容される。従って、蓄電装置 300 の温度 T が、不動態被膜が破壊される程度の高温、又は、蓄電装置 300 が発火する恐れがある高温となっても、充電が許容される。

【0146】

そこで、蓄電装置 300 の温度 T の上限値 (上限温度 T2) を使用者が設定し、温度センサ 410 によって検知される蓄電装置 300 の温度が T2 に達した場合、蓄電装置 300 への充電を禁止する。これにより、不動態被膜が破壊されることや、蓄電装置 300 が発火することを防ぐことができる。

20

【0147】

以上により、低温でも高温でも安全に動作可能な蓄電ユニットを得ることができる。

【0148】

図 10 に、回路 260 を含む蓄電ユニットの回路を示す。蓄電ユニットは、回路 260、電流制御回路 550、及び制御回路 580 を有している。

【0149】

制御回路 580 は、温度センサ 410 の情報を端子 THM で受け取り、当該情報を基に、端子 HCON の電圧 V_{HCON} を高レベル電圧 (H) 又は低レベル電圧 (L) に切り替える。また、端子 SENSE+ 及び端子 SENSE- の電圧を検知することで、端子 SENSE+ 及び端子 SENSE- 間を流れる電流、すなわち、抵抗 552 に流れる電流の電流値を測定する。また、制御回路 580 の端子 GS からトランジスタ 555 のゲートへ、パルス幅変調信号を入力することにより、抵抗 552 に流れる電流の電流値を制御する。

30

【0150】

温度 T1 より低い温度、及び、温度 T2 以上の温度では、制御回路 580 は、蓄電装置 300 の温度 T の情報に基づいて電圧 V_{HCON} として高レベル電圧をトランジスタ 261 と 263 のゲートに出力し、蓄電装置 300 の充電を禁止する。また、パルス幅変調信号を制御することにより、トランジスタ 555 をオフ状態とし、電源 561 から蓄電装置 300 への充電を禁止することができる。

【0151】

上限温度 T2 以上の温度では、制御回路 580 は蓄電装置 300 の温度 T の情報に基づいてパルス幅変調信号を制御してトランジスタ 555 をオフ状態とし、電源 561 から蓄電装置 300 への充電を禁止することができる。

40

【0152】

< 回路構成 2 >

以下に、図 7 (A) 及び図 10 とは異なる回路構成を有する蓄電ユニットについて説明する。

【0153】

図 11 に示す回路 270 は、図 7 (A) に示す回路 260 と、トランジスタ 261 のゲートが、端子 HCON ではなく、端子 CCON と電氣的に接続されている点で異なる。すなわち、図 7 (A) の回路 260 ではトランジスタ 261 のゲート及びトランジスタ 263

50

のゲートへの電圧の印加を同一の端子HC ONで行うが、図11の回路270では別々の端子CC ON及び端子HC ONで行う。

【0154】

<< T1より低い温度での動作 >>

図11に示す回路270において、温度TがT1より低い場合の動作を、図12(A)及び図12(B)に示す。

【0155】

図12(A)では、端子221に正電圧、端子222に負電圧を印加したときの電流を二点鎖線、図12(B)では、放電時の電流を一点鎖線で示している。

【0156】

図12(A)に示すように、端子221に正電圧、端子222に負電圧を印加し、電圧 $V_{HC ON}$ を高レベル電圧(H)、電圧 $V_{CC ON}$ を高レベル電圧(H)とする。

【0157】

高レベル電圧(H)がゲートに印加されると、pチャネル型トランジスタであるトランジスタ261はオフ状態、nチャネル型トランジスタであるトランジスタ263はオン状態となる。

【0158】

この場合、端子221、ヒータ400、トランジスタ263、及び端子222に電流が流れる。なお電流の流れる方向はダイオード264の逆方向であるので、ダイオード264には電流は流れない。よって、ヒータ400が発熱し、蓄電装置300を加熱することができる。また、トランジスタ261がオフ状態であるので、蓄電装置300への電流の経路がカットされ、蓄電装置300は充電されない。

【0159】

一方図12(B)に示すように、放電時には、電圧 $V_{HC ON}$ を高レベル電圧(H)、電圧 $V_{CC ON}$ を低レベル電圧(L)とする。

【0160】

低レベル電圧(L)がゲートに印加されると、pチャネル型トランジスタであるトランジスタ261はオン状態となる。高レベル電圧(H)がゲートに印加されると、nチャネル型トランジスタであるトランジスタ263はオン状態となる。

【0161】

放電時では、トランジスタ261がオン状態であり、放電電流の流れる方向はダイオード262の順方向となる。つまり、蓄電装置300からの放電電流は、端子222、蓄電装置300、ダイオード262、及び、端子221に流れる。以上により、蓄電装置300から放電することができる。

【0162】

ここで、図7(A)に示す回路260に対する、図11に示す回路270の有利点について述べる。

【0163】

図7(A)に示す回路260では、T1より低い温度での放電時にトランジスタ261をオフ状態とするため、放電電流はダイオード262のみに流れる。ダイオード262の順方向電圧降下により、蓄電装置300に蓄えられた電力の一部が、放電時に失われる恐れが生じる。

【0164】

一方、図11に示す回路270では、温度T1より低い温度での放電時にトランジスタ261をオン状態とする。そのため、放電電流はダイオード262及びトランジスタ261の両方を流れる。これにより、ダイオード262の順方向電圧降下が起こらず、蓄電装置300に蓄えられた電力の損失を抑制することができる。

【0165】

<< T1以上の温度での動作 >>

図11に示す回路270において、温度TがT1以上の温度での動作を、図13に示す。

10

20

30

40

50

【0166】

図13では、充電時（端子221に正電圧、端子222に負電圧を印加したとき）の電流を二点鎖線、放電時の電流を一点鎖線で示している。温度 T が T_1 以上の時、電圧 $V_{HC_{ON}}$ を低レベル電圧（L）とする。低レベル電圧（L）がゲートに印加されると、nチャネル型トランジスタであるトランジスタ263はオフ状態となる。また、端子 CC_{ON} の電圧 $V_{CC_{ON}}$ も低レベル電圧（L）とする。低レベル電圧（L）がゲートに印加されると、pチャネル型トランジスタであるトランジスタ261はオン状態となる。このため、充電電流の流れる方向はダイオード262の順方向である。トランジスタ263がオフ状態であり、充電電流の流れる方向がダイオード264の逆方向であるので、ヒータ400には電流が流れない。

10

【0167】

上記の状態で充電を行うと、トランジスタ261はオン状態であるが、充電電流の流れる方向はダイオード262の逆方向となるので、充電電流は、端子221、トランジスタ261、蓄電装置300、及び端子222に流れることにより、蓄電装置300が充電される。

【0168】

また放電時には、トランジスタ261がオン状態であることに加えて、放電電流の流れる方向はダイオード262の順方向となる。蓄電装置300からの放電電流の経路は、端子222、蓄電装置300、トランジスタ261、ダイオード262、及び、端子221に流れる。以上により、蓄電装置300から放電することができる。

20

【0169】

<< T_2 以上の温度での動作 >>

図11に示す回路270では、温度 T_1 以上の温度で、上述のように、充電が許容される。この場合、蓄電装置300の温度 T が、不動態被膜が破壊される程度の高温、又は、蓄電装置300が発火する恐れがある高温となっても、充電が許容される。

【0170】

そこで、蓄電装置300の温度 T の上限値（上限温度 T_2 ）を使用者が設定し、温度センサ410によって検知される蓄電装置300の温度が T_2 に達した場合、蓄電装置300への充電を禁止する。これにより、不動態被膜が破壊されることや、蓄電装置300が発火することを防ぐことができる。

30

【0171】

以上により、低温でも高温でも安全に動作可能な蓄電ユニットを得ることができる。

【0172】

図15に、回路270を含む蓄電ユニットの回路を示す。図15に示す蓄電ユニットは、回路270、電流制御回路550、及び制御回路590を有している。

【0173】

制御回路590は、温度センサ410の情報を端子 THM で受け取り、当該情報を基に、端子 HC_{ON} の電圧 $V_{HC_{ON}}$ を高レベル電圧（H）又は低レベル電圧（L）に切り替える。また制御回路590は、温度センサ410からの情報を基に、端子 CC_{ON} の電圧（電圧 $V_{CC_{ON}}$ とする）を高レベル電圧（H）又は低レベル電圧（L）に切り替える。

40

【0174】

制御回路590は、端子 $SENSE+$ 及び端子 $SENSE-$ の電圧を検知することで、端子 $SENSE+$ 及び端子 $SENSE-$ 間を流れる電流、すなわち、抵抗552に流れる電流の電流値を測定する。また、制御回路590の端子 GS からトランジスタ555のゲートへ、パルス幅変調信号を入力することにより、抵抗552に流れる電流の電流値を制御する。

【0175】

上限温度 T_2 以上の温度では、制御回路590は、蓄電装置300の温度 T の情報に基づいてパルス幅変調信号を制御してトランジスタ555をオフ状態にし、電源561から蓄電装置300への充電を禁止する。

50

【 0 1 7 6 】

以上本実施の形態により、低温及び高温で安全に動作可能な蓄電ユニットを得ることができる。

【 0 1 7 7 】

本実施の形態に示す構成、方法などは、他の実施の形態に示す構成、方法などと適宜組み合わせ用いることができる。

【 0 1 7 8 】

[実施の形態 4]

本実施の形態では、蓄電装置に蓄えられる電力の電源として、太陽電池を用いた例について説明する。

【 0 1 7 9 】

本実施の形態の蓄電ユニットを太陽電池と組み合わせた太陽光発電ユニット 1 0 0 の一例を図 1 6 に示す。

【 0 1 8 0 】

図 1 6 に示す太陽光発電ユニット 1 0 0 は、蓄電装置 3 0 0、ヒータ 4 0 0、及び、温度センサ 4 1 0 を有する蓄電ユニット、太陽電池 2 0 0、並びに、制御装置 6 0 0 を有している。蓄電ユニットは、太陽電池 2 0 0 の受光面と反対側の面に設けられている。また、蓄電ユニット、並びに、制御装置 6 0 0 は、配線 4 0 3 によって電氣的に接続されている。

【 0 1 8 1 】

太陽光発電ユニット 1 0 0 の回路構成を図 1 7 に示す。太陽光発電ユニット 1 0 0 は、ヒータ 4 0 0 として P T C サーミスタを用いる回路 2 5 0 (図 3 (A) 参照) を有するものとする。

【 0 1 8 2 】

太陽光発電ユニット 1 0 0 は、太陽電池 2 0 0、抵抗 6 1 1、抵抗 6 1 2、M P P T 回路 6 5 0 (M P P T : M a x i m u m P o w e r P o i n t T r a c k i n g (最大電力点追従))、電流制御回路 5 5 0、回路 2 5 0、制御回路 6 7 0 を有している。なお、電流制御回路 5 5 0 及び回路 2 5 0 は、図 6 に示す構成と同じである。

【 0 1 8 3 】

抵抗 6 1 1 の一方の端子は太陽電池 2 0 0 の一方の端子に電氣的に接続されている。抵抗 6 1 1 の他方の端子は、抵抗 6 1 2 の一方の端子、及び、制御回路 6 7 0 の端子 V I N _ S N S に電氣的に接続されている。抵抗 6 1 2 の他方の端子は接地されている。

【 0 1 8 4 】

太陽電池 2 0 0 が発電した直流電力の電圧を V_{S_B} とし、抵抗 6 1 1 及び抵抗 6 1 2 それぞれの抵抗値を R_1 及び R_2 とすると、端子 V I N _ S N S に印加される電圧は、 $R_2 / (R_1 + R_2) \times V_{S_B}$ となる。そのため、端子 V I N _ S N S に印加される電圧を検知することにより、太陽電池 2 0 0 が発電した直流電力の電圧 V_{S_B} を検知することができる。

【 0 1 8 5 】

M P P T 回路 6 5 0 は、コンデンサ 6 5 1、抵抗 6 5 2、コイル 6 5 3、ダイオード 6 5 4、トランジスタ 6 5 5 を有しており、降圧型 D C - D C コンバータを利用した電流制御回路である。

【 0 1 8 6 】

コンデンサ 6 5 1 の一方の端子は、電流制御回路 5 5 0、抵抗 6 5 2 の一方の端子、制御回路 6 7 0 の端子 S E N S E 1 - に電氣的に接続されている。コンデンサ 6 5 1 の他方の端子は接地されている。

【 0 1 8 7 】

抵抗 6 5 2 の他方の端子は、コイル 6 5 3 の一方の端子、制御回路 6 7 0 の端子 S E N S E 1 + に電氣的に接続されている。抵抗 6 5 2 の両方の端子にかかる電圧は、制御回路 6 7 0 の端子 S E N S E 1 + 及び端子 S E N S E 1 - にかかる電圧と同じである。これによ

10

20

30

40

50

り、抵抗 652 を流れる電流の電流値を測定することができる。

【0188】

コイル 653 の一方の端子は、抵抗 652 の他方の端子に電氣的に接続されている。コイル 653 の他方の端子は、ダイオード 654 のカソード、トランジスタ 655 のソース又はドレインの一方に電氣的に接続されている。ダイオード 654 のアノードは接地されている。

【0189】

トランジスタ 655 は n チャンネル型トランジスタであり、ゲートは制御回路 670 の端子 GS1 に電氣的に接続されている。制御回路 670 からトランジスタ 655 のゲートへ、パルス幅変調信号が入力されることにより、抵抗 652 に流れる電流の電流値を制御することができる。

10

【0190】

トランジスタ 655 のソース又はドレインの他方は、抵抗 611 の一方の端子に電氣的に接続されている。

【0191】

太陽電池 200 が発電した直流電力の電圧 V_{S_B} は、太陽電池 200 の状態によって変化する。そこで、MPPT 回路 650 が、電圧 V_{S_B} に応じて電流値を変化させることで、太陽電池 200 から取り出せる電力の電力を最大化することができる。

【0192】

なお、電流制御回路 550 及び回路 250 の詳細な説明については、図 6 に示す電流制御回路 550 及び回路 250 の説明を援用すればよい。ただし、図 17 においては、図 6 の制御回路 570 の端子 GS、端子 SENSE+、端子 SENSE- を、図 17 の制御回路 670 の端子 GS2、端子 SENSE2+、端子 SENSE2- に読み替える。

20

【0193】

また、図 14 と同様に、不動態被膜が破壊される温度、又は、蓄電装置 300 が発火する温度より低い場合で使用するのであれば、図 17 の回路 250 において、温度センサ 410 を省略した構成にしてもよい。

【0194】

図 18 に、図 17 とは異なる構成を有する太陽光発電ユニットの回路構成を示す。太陽光発電ユニット 100 は、温度によらず抵抗がほぼ一定のヒータ 400 を用いる回路 260 (図 7 (A) 参照) を有するものとする。

30

【0195】

太陽光発電ユニット 100 は、太陽電池 200、抵抗 611、抵抗 612、MPPT 回路 650、電流制御回路 550、回路 260、制御回路 680 を有している。なお、太陽電池 200、抵抗 611、抵抗 612、MPPT 回路 650 は、図 17 に示す構成と同じである。ただし、図 17 に示す制御回路 670 は、図 18 では制御回路 680 に読み替える。

【0196】

また電流制御回路 550 及び回路 260 は、図 10 に示す構成と同じである。ただし、図 10 の制御回路 580 の端子 GS、端子 SENSE+、端子 SENSE- を、図 18 では制御回路 680 の端子 GS2、端子 SENSE2+、端子 SENSE2- に読み替える。

40

【0197】

図 19 に、図 17 及び図 18 とは異なる構成を有する太陽光発電ユニットの回路構成を示す。太陽光発電ユニット 100 では、温度によらず抵抗がほぼ一定のヒータ 400 を用いる回路 270 (図 11 参照) を有するものとする。

【0198】

太陽光発電ユニット 100 は、太陽電池 200、抵抗 611、抵抗 612、MPPT 回路 650、電流制御回路 550、回路 270、制御回路 690 を有している。なお、太陽電池 200、抵抗 611、抵抗 612、MPPT 回路 650 は、図 17 に示す構成と同じである。ただし、図 17 に示す制御回路 670 は、図 19 では制御回路 690 に読み替える

50

。

【 0 1 9 9 】

また電流制御回路 5 5 0 及び回路 2 7 0 は、図 1 5 に示す構成と同じである。ただし、図 1 5 の制御回路 5 9 0 の端子 G S、端子 S E N S E +、端子 S E N S E - を、図 1 9 の制御回路 6 9 0 の端子 G S 2、端子 S E N S E 2 +、端子 S E N S E 2 - に読み替える。

【 0 2 0 0 】

本実施の形態に示す構成、方法などは、他の実施の形態に示す構成、方法などと適宜組み合わせ用いることができる。

【 符号の説明 】

【 0 2 0 1 】

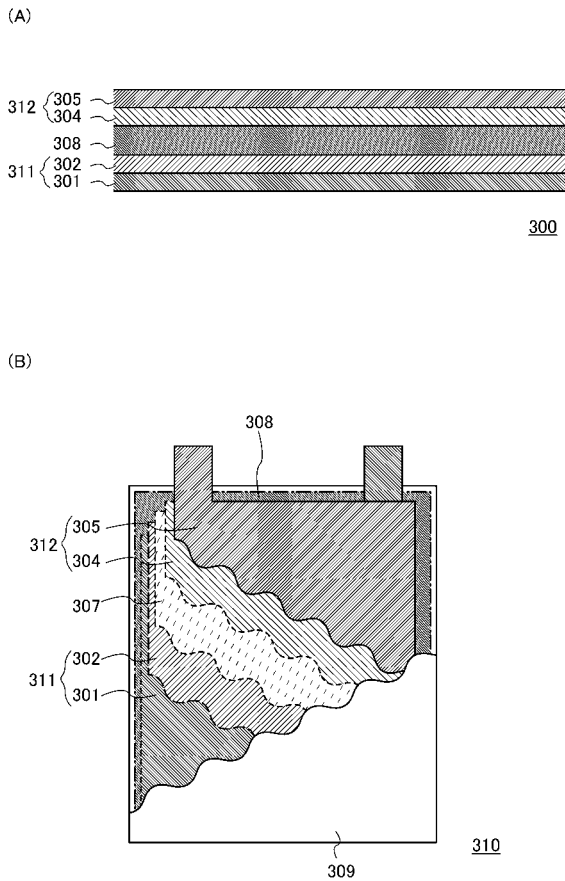
1 0 0	太陽光発電ユニット	
2 0 0	太陽電池	
2 0 1	抵抗	
2 0 2	トランジスタ	
2 0 3	ダイオード	
2 1 1	端子	
2 1 2	端子	
2 2 1	端子	
2 2 2	端子	
2 5 0	回路	20
2 5 5	回路	
2 6 0	回路	
2 6 1	トランジスタ	
2 6 2	ダイオード	
2 6 3	トランジスタ	
2 6 4	ダイオード	
2 7 0	回路	
3 0 0	蓄電装置	
3 0 1	正極集電体	
3 0 2	正極活物質層	30
3 0 4	負極活物質層	
3 0 5	負極集電体	
3 0 7	セパレータ	
3 0 8	電解質	
3 0 9	外装体	
3 1 0	蓄電装置	
3 1 1	正極	
3 1 2	負極	
4 0 0	ヒータ	
4 0 3	配線	40
4 0 1 a	端子	
4 0 1 b	端子	
4 1 0	温度センサ	
4 1 1 a	端子	
4 1 1 b	端子	
5 0 0	外装体	
5 0 1 a	端子	
5 0 1 b	端子	
5 0 2 a	端子	
5 0 2 b	端子	50

- 5 0 3 a 端子
- 5 0 3 b 端子
- 5 5 0 電流制御回路
- 5 5 1 コンデンサ
- 5 5 2 抵抗
- 5 5 3 コイル
- 5 5 4 ダイオード
- 5 5 5 トランジスタ
- 5 6 1 電源
- 5 6 2 負荷
- 5 7 0 制御回路
- 5 8 0 制御回路
- 5 9 0 制御回路
- 6 1 1 抵抗
- 6 1 2 抵抗
- 6 5 0 M P P T 回路
- 6 5 1 コンデンサ
- 6 5 2 抵抗
- 6 5 3 コイル
- 6 5 4 ダイオード
- 6 5 5 トランジスタ
- 6 7 0 制御回路
- 6 8 0 制御回路
- 6 9 0 制御回路

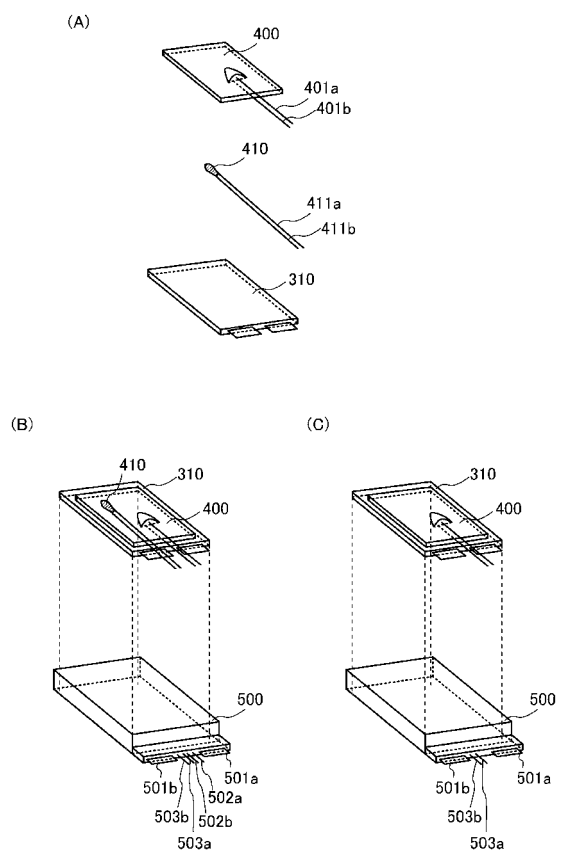
10

20

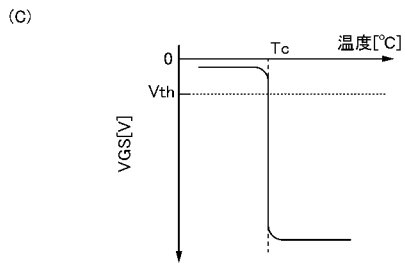
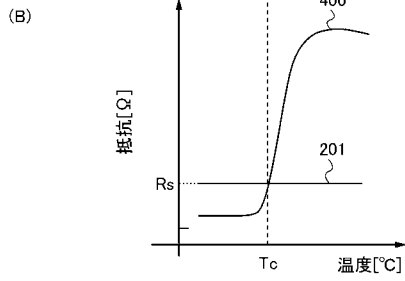
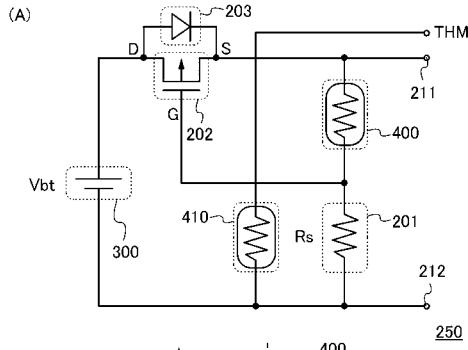
【 図 1 】



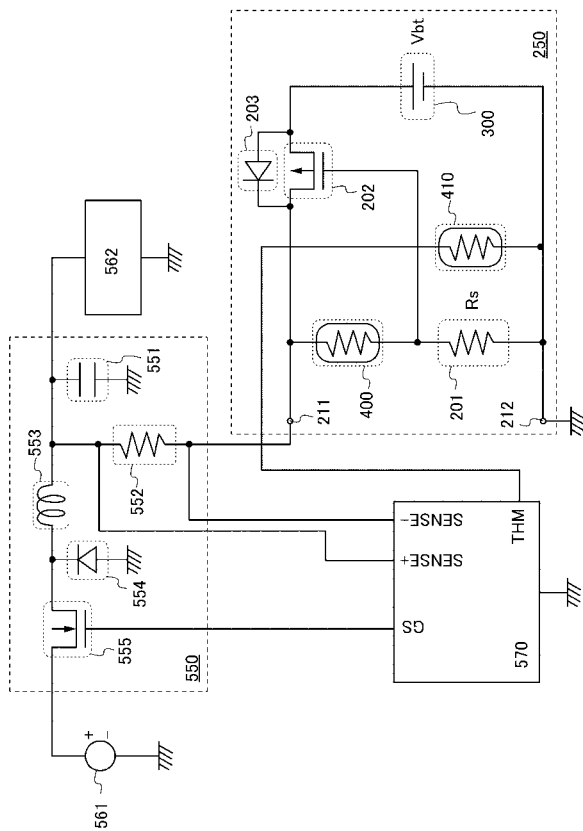
【 図 2 】



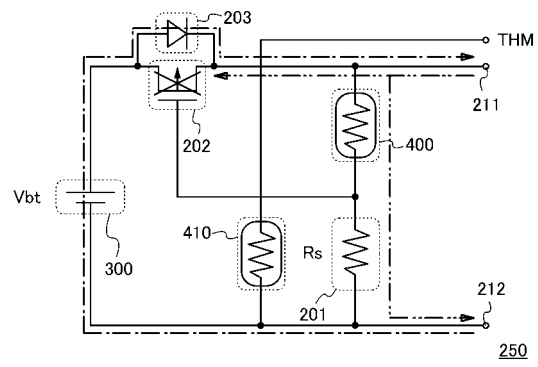
【 図 3 】



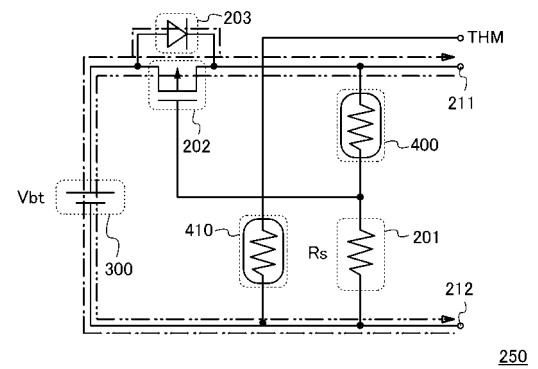
【 図 6 】



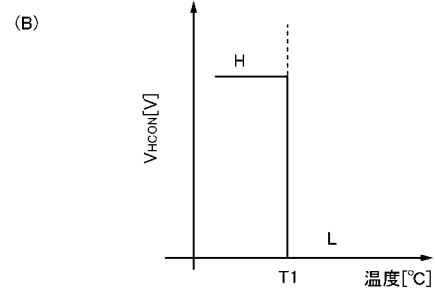
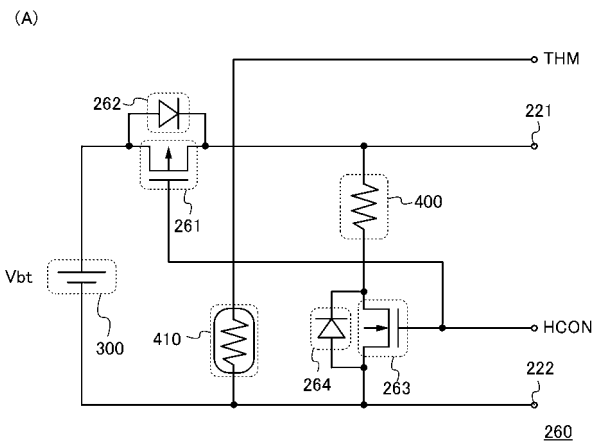
【 図 4 】



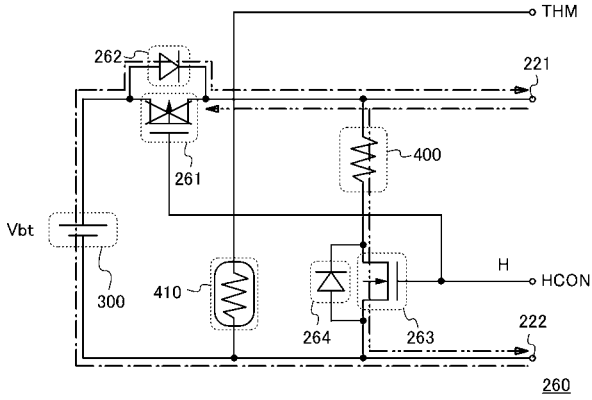
【 図 5 】



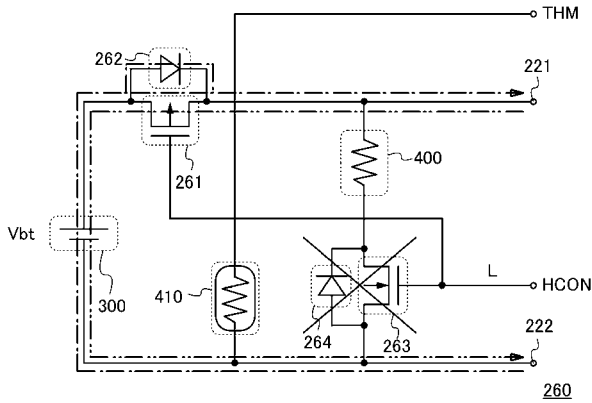
【 図 7 】



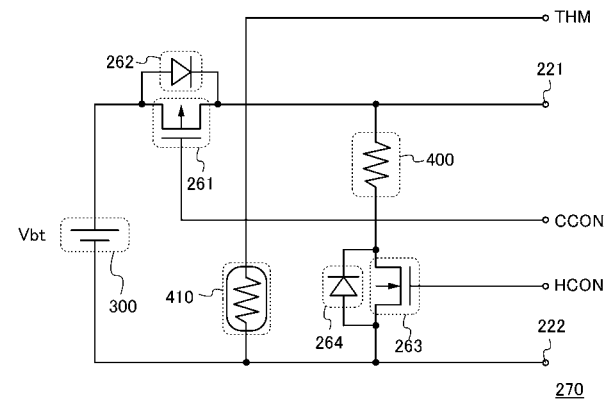
【 図 8 】



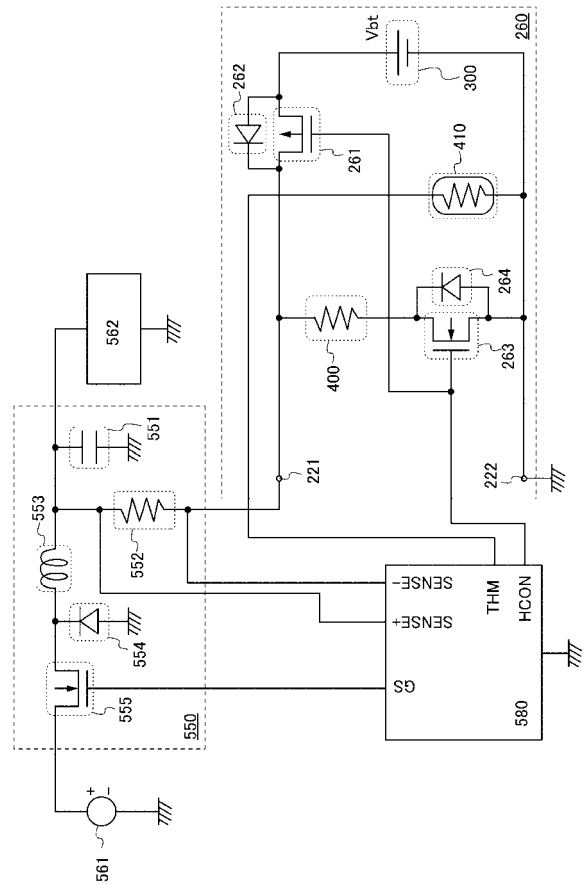
【 図 9 】



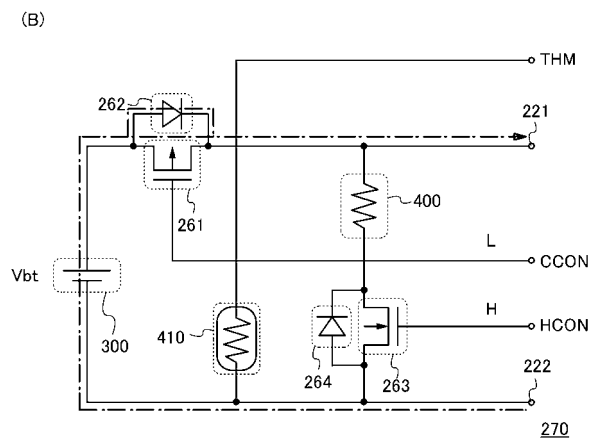
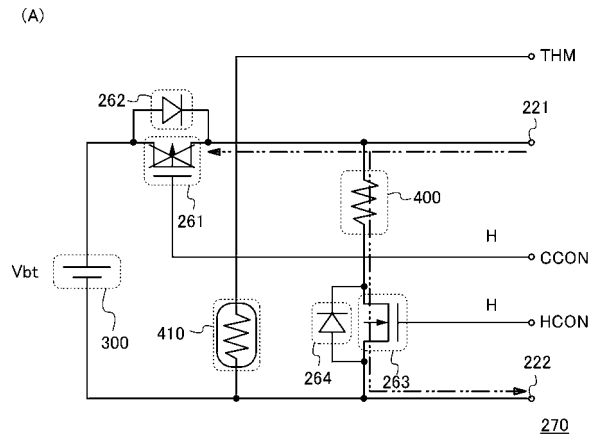
【 図 1 1 】



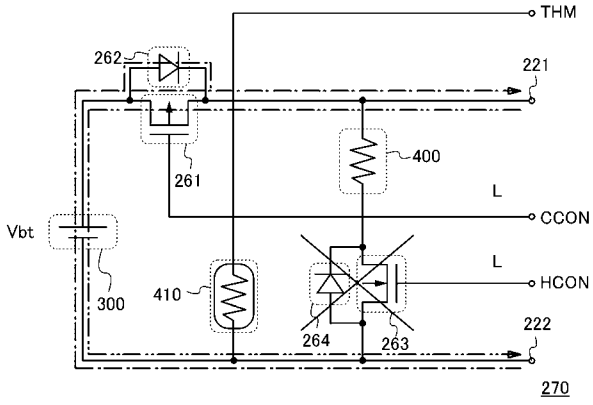
【 図 1 0 】



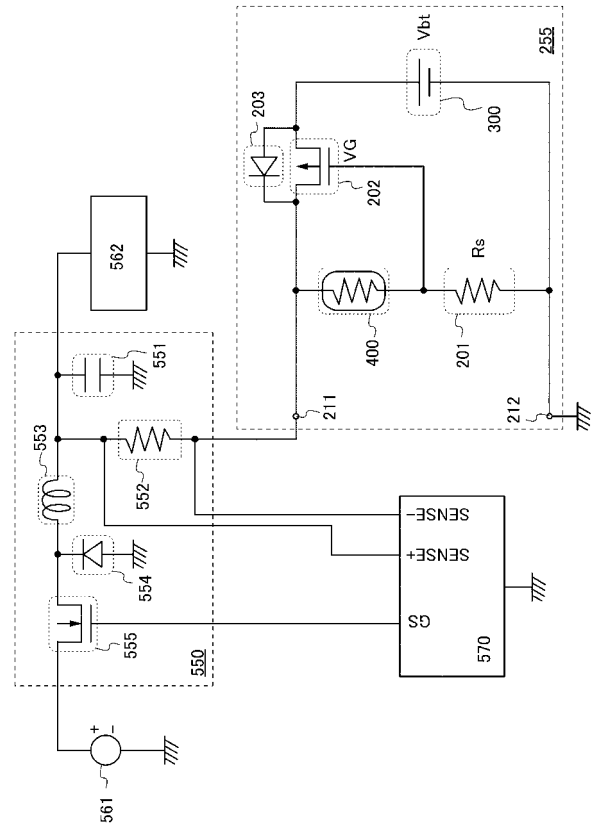
【 図 1 2 】



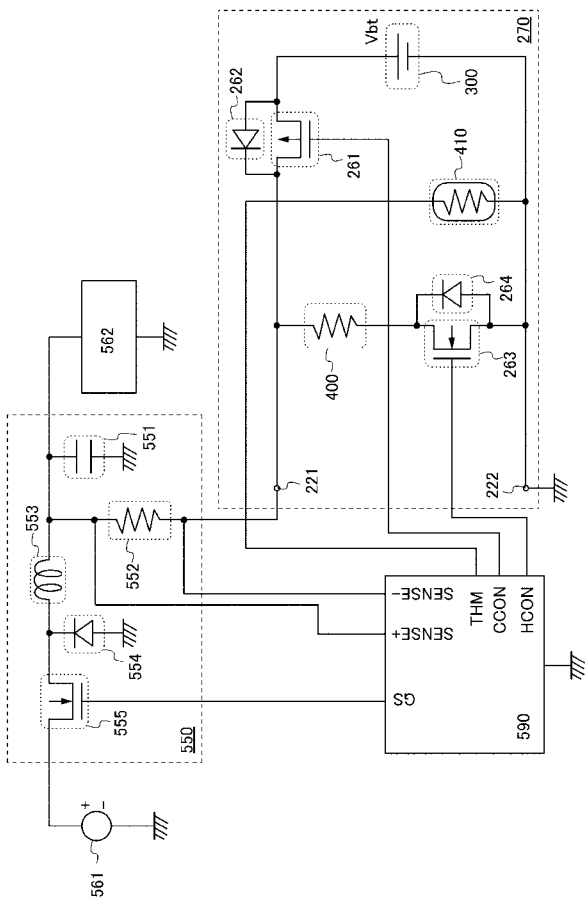
【 図 1 3 】



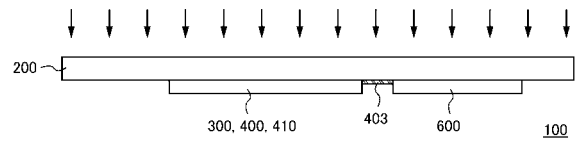
【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)		
<i>H 0 2 J</i> 7/35 (2006.01)	H 0 2 J	7/10				L
<i>H 0 1 G</i> 2/14 (2006.01)	H 0 2 J	7/35				A
<i>H 0 1 G</i> 9/28 (2006.01)	H 0 1 G	1/11		1 0 6 Z		
	H 0 1 G	9/00		5 3 1		

(72)発明者 桃 純平

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) 5G503 AA01 AA06 BA01 BB02 CA02 CB11
5H030 AA06 AS08 AS14 BB03 BB07 FF21 FF22
5H031 HH06 KK03