

(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2018-129136
(P2018-129136A)

(43) 公開日 平成30年8月16日 (2018. 8. 16)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
HO 1 M	10/48	(2006.01)	HO 1 M	10/48	P	5 E 0 7 8
HO 2 J	7/10	(2006.01)	HO 2 J	7/10	B	5 G 5 0 3
HO 1 M	10/44	(2006.01)	HO 1 M	10/44	A	5 H 0 2 9
HO 1 M	10/058	(2010.01)	HO 1 M	10/058		5 H 0 3 0
HO 1 G	11/08	(2013.01)	HO 1 G	11/08		
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁)						

(21) 出願番号	特願2017-19958 (P2017-19958)	(71) 出願人	515265086
(22) 出願日	平成29年2月6日 (2017. 2. 6)		リチウム エナジー アンド パワー ゲ ゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマ ンディットゲゼルシャフト Lithium Energy and Power GmbH & Co. KG ドイツ連邦共和国 シュツツトガルト ハ イルプロナー シュトラーセ 358 - 360 Heilbronner Str. 35 8 -360, 70469, Stut tgart, Germany
		(74) 代理人	100120329 弁理士 天野 一規
		最終頁に続く	

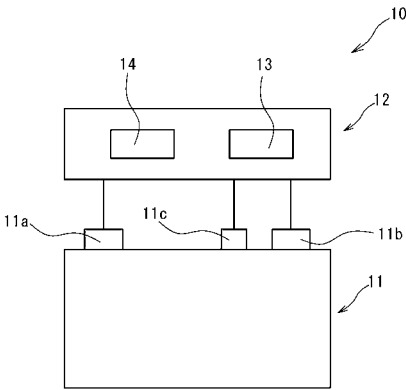
(54) 【発明の名称】 蓄電システム及び充電方法

(57) 【要約】

【課題】充電の際の負極活物質層表面への電析の発生を抑制できる蓄電システム及び充電方法を提供する。

【解決手段】本発明の一態様は、負極活物質層を有する負極板、非水電解質、及び上記非水電解質に接触した状態で配置される参照極を有する蓄電素子と、測定される上記参照極の電位から上記負極活物質層の表面の電位を推計する演算部とを備える蓄電システムである。本発明の他の一態様は、当該蓄電システムを用い、上記負極活物質層の表面の電位の推計値に基づき充電の停止又は充電電流の制御を行うことを備える充電方法である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

負極活物質層を有する負極板、非水電解質、及び上記非水電解質に接触した状態で配置される参照極を有する蓄電素子と、
測定される上記参照極の電位から上記負極活物質層の表面の電位を推計する演算部とを備える蓄電システム。

【請求項 2】

上記蓄電素子が、正極活物質層を有する正極板を有し、
上記参照極が、上記正極活物質層と上記負極活物質層とが対向していない領域に配置されている請求項 1 の蓄電システム。

10

【請求項 3】

上記正極板が正極基材を有し、上記正極活物質層が上記正極基材の一部に積層されており、
上記負極板が負極基材を有し、上記負極活物質層が上記負極基材の一部に積層されており、
上記参照極が、上記正極基材又は負極基材の表面に配置されている請求項 2 の蓄電システム。

【請求項 4】

上記参照極が、上記負極活物質層の表面に配置されている請求項 2 の蓄電システム。

【請求項 5】

上記蓄電素子が、上記正極板と上記負極板との間に配設されるセパレータを有し、
上記参照極が、上記セパレータの表面に配置されている請求項 2 の蓄電システム。

20

【請求項 6】

上記参照極が、上記正極板又は上記負極板の端面に配置されている請求項 2 の蓄電システム。

【請求項 7】

上記正極板が、上記正極活物質層の積層されていない切欠部を有し、
上記参照極が、上記切欠部に配置されている請求項 2 の蓄電システム。

【請求項 8】

上記参照極が、上記負極板と外部端子とを接続する接続体の表面に配置されている請求項 1 又は請求項 2 の蓄電システム。

30

【請求項 9】

上記負極活物質層の表面の電位の推計値に基づき充電の停止又は充電電流の制御を行う制御部をさらに備える請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項の蓄電システム。

【請求項 10】

上記請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 の蓄電システムを用い、上記負極活物質層の表面の電位の推計値に基づき充電の停止又は充電電流の制御を行うことを備える充電方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、蓄電システム及び充電方法に関する。

40

【背景技術】**【0002】**

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車等に多用されている。上記非水電解質二次電池は、一般的には、セパレータで電気的に隔離された一対の電極と、この電極間に介在する非水電解質とを有し、両電極間でイオンの受け渡しを行うことで充放電するよう構成される。また、非水電解質二次電池以外の蓄電素子として、リチウムイオンキャパシタや電気二重層キャパシタ等のキャパシタも広く普及している。

【0003】

50

これらの蓄電素子における電極の電位を正確に測定する場合、参照極が必要とされる。特許文献 1 に記載のリチウムイオン二次電池においては、負極とセパレータとの間に負極用参照極が配置されている。特許文献 2 に記載の電池状態監視装置においては、絶縁部材を介して負極板に参照極が設けられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2016 - 143452 号公報

【特許文献 2】特開 2013 - 118090 号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、参照極が配置された従来の非水電解質蓄電装置において、負極活物質層の表面の電位を正確に測定することには限界がある。一方、充電の際に負極活物質層の表面の電位が所定値以下になると、非水溶媒に溶解していた金属（一般的にリチウム等）の電析が生じ、蓄電装置の劣化を進行させる原因となる。この電析は、大電流で充電を行う場合に特に生じやすくなる。従って、高速にかつ電析の発生を抑えながら充電を行うためには、負極活物質層の表面の電位をより正確に把握できる技術が必要となる。

【0006】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、充電の際の負極活物質層表面への電析の発生を抑制できる蓄電システム及び充電方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するためになされた本発明の一態様は、負極活物質層を有する負極板、非水電解質、及び上記非水電解質に接触した状態で配置される参照極を有する蓄電素子と、測定される上記参照極の電位から上記負極活物質層の表面の電位を推計する演算部とを備える蓄電システムである。

【0008】

本発明の他の一態様は、当該蓄電システムを用い、上記負極活物質層の表面の電位の推計値に基づき充電の停止又は充電電流の制御を行うことを備える充電方法である。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、充電の際の負極活物質層表面への電析の発生を抑制できる蓄電システム及び充電方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】図 1 は、本発明の第 1 実施形態に係る蓄電システムを示す模式図である。

【図 2】図 2 は、図 1 の蓄電システムの電極体を模式的に示す斜視図である。

【図 3】図 3 は、図 2 の電極体の A - A 矢視部分断面図である。

40

【図 4】図 4 は、本発明の第 2 実施形態に係る蓄電システムの電極体の部分断面図である。

【図 5】図 5 は、本発明の第 3 実施形態に係る蓄電システムの電極体の部分断面図である。

【図 6】図 6 は、本発明の第 4 実施形態に係る蓄電システムの電極体の平面図である。

【図 7】図 7 (a) は、図 6 の電極体の負極板の平面図である。図 7 (b) は、図 6 の電極体のセパレータ等の平面図である。図 7 (c) は、図 6 の電極体の正極板の平面図である。

【図 8】図 8 は、本発明の第 5 実施形態に係る蓄電システムの電極体の平面図である。

【図 9】図 9 (a) は、図 8 の電極体の正極板等の平面図である。図 9 (b) は、図 8 の

50

電極体のセパレータの平面図である。図 9 (c) は、図 8 の電極体の負極板の平面図である。

【図 10】図 10 は、本発明の第 6 実施形態に係る蓄電システムが備える蓄電素子の一部を模式的に示す斜視図である。

【図 11】図 11 は、本発明の一実施形態に係る蓄電システムが備える蓄電装置を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の一態様に係る蓄電システムは、負極活物質層を有する負極板、非水電解質、及び上記非水電解質に接触した状態で配置される参照極を有する蓄電素子と、測定される上記参照極の電位から上記負極活物質層の表面の電位を推計する演算部とを備える蓄電システムである。

【0012】

当該蓄電システムは、測定される上記参照極の電位から負極活物質層の表面の電位を推計する演算部を備えるため、負極活物質層の表面の電位を高精度で求めることができる。従って、当該蓄電システムによれば、充電の際、負極活物質層の表面の電位を正確性高く把握することができ、この電位に応じて充電の停止や充電電流の制御を行うことができるため、リチウム等の電析の発生を抑制することができる。なお、「リチウム等」とは、非水電解質に溶解する電解質塩を構成する金属であり、通常リチウムであるが、その他の金属であってよい。

【0013】

上記蓄電素子が、正極活物質層を有する正極板を有し、上記参照極が、上記正極活物質層と上記負極活物質層とが対向していない領域に配置されていることが好ましい。正極活物質層と負極活物質層との間に参照極が存在すると、参照極が存在する部分において活物質層間のイオンの流れが阻害される。このため、参照極の周囲の負極活物質層にイオンの流れが集中し、この部分に電析が生じやすくなる。そこで、正極活物質層と負極活物質層とが対向していない領域に参照極を配置することにより、イオンの流れの偏在化を抑え、電析の発生をより抑制することができる。

【0014】

上記正極板が正極基材を有し、上記正極活物質層が上記正極基材の一部に積層されており、上記負極板が負極基材を有し、上記負極活物質層が上記負極基材の一部に積層されており、上記参照極が、上記正極基材又は負極基材の表面に配置されていることが好ましい。

【0015】

上記参照極が、上記負極活物質層の表面に配置されていることも好ましい。

【0016】

上記蓄電素子が、上記正極板と上記負極板との間に配設されるセパレータを有し、上記参照極が、上記セパレータの表面に配置されていることも好ましい。

【0017】

上記参照極が、上記正極板又は上記負極板の端面に配置されていることも好ましい。

【0018】

このように、正極基材、負極基材、正極活物質層、負極活物質層又はセパレータの表面、及び正極板及び負極板の端面のいずれの箇所にも参照極を好適に配置することができる。この参照極の配置箇所は、正極板、負極板等あるいは蓄電素子自体の形状などから、充放電反応への影響が小さく、かつ空いた空間を活用することができる。これにより、蓄電素子の大型化を抑制しつつ、負極活物質層の表面電位の推計精度を高めることができる。

【0019】

上記正極板が、上記正極活物質層の積層されていない切欠部を有し、上記参照極が、上記切欠部に配置されていることも好ましい。この切欠部は正極活物質層に囲まれていることにより、イオンの浸潤濃度が高い。このような切欠部に参照極を配置することで、この

10

20

30

40

50

浸潤濃度により電位変化を検出することができる。一方で、同形状を再現した数値解析モデル等により、切欠部の電位から、正極活物質層と対向している負極活物質層の表面の電位を求めることができる。このようにすることで、より高精度で負極活物質層の表面電位を推計することができ、電析の発生をより十分に抑制することができる。

【0020】

上記参照極が、上記負極板と外部端子とを接続する接続体の表面に配置されていることも好ましい。このような接続体の表面も、充放電反応への影響が小さく、かつ空いた空間の一つであり、上記接続体の表面に参照極を配置することで、蓄電素子の大型化を抑制しつつ、電位の推計精度を高めることができる。

【0021】

当該蓄電システムは、上記負極活物質層の表面の電位の推計値に基づき充電の停止又は充電電流の制御を行う制御部をさらに備えることが好ましい。当該蓄電システムがこのような制御部をさらに備えることで、求められた負極活物質層の表面の電位に応じて、充電の停止又は充電電流の制御を行うことができ、充電の際の負極活物質層表面への電析の発生をより効果的に抑制することができる。

【0022】

本発明の一態様に係る充電方法は、当該蓄電システムを用い、上記負極活物質層の表面の電位の推計値に基づき充電の停止又は充電電流の制御を行うことを備える充電方法である。当該充電方法によれば、充電の際の負極活物質層の表面の電位を高精度で推計することができるため、充電電流の制御等により負極活物質層表面への電析の発生を抑制できる。

【0023】

以下、本発明の実施形態に係る蓄電システム及びこれを用いた充電方法について詳説する。

【0024】

< 蓄電システム：第1実施形態 >

本発明の第1実施形態に係る図1に示す蓄電システム10は、蓄電素子11及び充電装置12を備える。蓄電素子11は、外部端子として、正極端子11a、負極端子11b及び参照極端子11cを有する。充電装置12は、蓄電素子11のこれらの外部端子と接続される。

【0025】

(蓄電素子)

蓄電素子11は、正極板、負極板及び非水電解質を有する。以下、蓄電素子11の一例として、非水電解質二次電池について説明する。上記正極板及び負極板は、通常、セパレータを介して積層又は巻回により交互に重畳された電極体を形成する。図2、3に第1実施形態における巻回型の電極体15の構造を示す。

【0026】

図2の電極体15は、帯状の積層体である電極体15が巻回された状態を模式的に示す図である。図3に示すように、電極体15は、正極板16と負極板17と2つのセパレータ18、19とが積層された構造を有する。具体的には、それぞれ帯状の正極板16、第1のセパレータ18、負極板17及び第2のセパレータ19がこの順に積層されている。また、電極体15は、負極板17上に配置された参照極20をさらに有する。なお、図3においては、模式的に電極体15の各構成要素(正極板16、第1のセパレータ18、負極板17及び第2のセパレータ19)を離間して図示しているが、通常、隣り合う各構成要素は、接した状態となっている。

【0027】

図2の巻回状態の電極体15は、ケースに収納され、このケース内に非水電解質が充填される。なお、図2の電極体15は、説明上先端部分が巻回されていない状態を示しているが、ケース内に收容される電極体15は先端部分まで巻回されている(図10の電極体92参照)。このように、蓄電素子11の電極体15を構成する正極板16、負極板17

10

20

30

40

50

、セパレータ 18、19 及び参照極 20 は、非水電解質に接触した状態となっている。

【0028】

また、図 2 の電極体 15 の軸方向における一端部 15a は、図示しない接続体を介して図 1 の正極端子 11a と接続される。一方、図 2 の電極体 15 の軸方向における他端部 15b は、図示しない接続体を介して図 1 の負極端子 11b と接続される。なお、上記ケースとしては、二次電池のケースとして通常用いられる公知のアルミニウムケース、樹脂ケース等を用いることができる。以下、主に図 3 を参照しつつ、電極体 15 について詳説する。

【0029】

正極板 16 は、正極基材 21、及びこの正極基材 21 の両面の一部にそれぞれ積層された正極活物質層 22 を有する。正極板 16 は、正極基材 21 と正極活物質層 22 との間に積層される図示しない中間層をさらに有していてもよい。

10

【0030】

正極基材 21 は、帯状であり、導電性を有する。正極基材 21 の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼等の金属又はそれらの合金が用いられる。正極基材 21 としてはアルミニウム箔等の金属箔を好適に用いることができる。

【0031】

正極活物質層 22 は、正極基材 21 の一部に積層されている。具体的には、正極活物質層 22 は、正極基材 21 の長手方向に沿って、かつ一端側（図 3 における左端側）の両面を残して積層される。すなわち、電極体 15 の一端部 15a（図 2 参照）は、正極基材 21 が露出した状態となっている。

20

【0032】

正極活物質層 22 は、正極活物質を含むいわゆる正極合材から形成される。また、正極活物質層 22 を形成する正極合材は、必要に応じて導電剤、バインダー（結着剤）、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。

【0033】

上記正極活物質としては、例えば Li_xMO_y （M は少なくとも一種の遷移金属を表す）で表される複合酸化物（層状の $\alpha-NaFeO_2$ 型結晶構造を有する Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_3 、 $Li_xNi_\alpha Co_{(1-\alpha)}O_2$ 、 $Li_xNi_\alpha Mn_\beta Co_{(1-\alpha-\beta)}O_2$ 等、スピネル型結晶構造を有する $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xNi_\alpha Mn_{(2-\alpha)}O_4$ 等）、 $Li_wMe_x(XO_y)_z$ （Me は少なくとも一種の遷移金属を表し、X は例えば P、Si、B、V 等を表す）で表されるポリアニオン化合物（ $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 Li_2MnSiO_4 、 Li_2CoPO_4F 等）が挙げられる。これらの化合物中の元素又はポリアニオンは、他の元素又はアニオン種で一部が置換されていてもよい。正極活物質層においては、これら化合物の 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

30

【0034】

負極板 17 は、負極基材 23、及びこの負極基材 23 の両面の一部にそれぞれ積層された負極活物質層 24 を有する。なお、負極板 17 は、負極基材 23 と負極活物質層 24 との間に積層される図示しない中間層をさらに有していてもよい。

40

【0035】

負極基材 23 は、正極基材 21 と同様の構成とすることができるが、材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属又はそれらの合金が用いられ、銅又は銅合金が好ましい。つまり、負極基材としては銅箔が好ましい。

【0036】

負極活物質層 24 は、負極基材 23 の一部に積層されている。具体的には、負極活物質層 24 は、負極基材 23 の長手方向に沿って、かつ一端側（図 3 における右端側）の両面を残して積層される。すなわち、電極体 15 の他端部 15b（図 2 参照）は、負極基材 23 が露出した状態となっている。

50

【0037】

負極活物質層24は、負極活物質を含むいわゆる負極合材から形成される。また、負極活物質層24を形成する負極合材は、必要に応じて導電剤、バインダー（結着剤）、増粘剤、フィラー等の任意成分を含む。

【0038】

負極活物質としては、例えばSi、Sn等の金属又は半金属；Si酸化物、Sn酸化物等の金属酸化物又は半金属酸化物；ポリリン酸化合物；黒鉛（グラファイト）、非晶質炭素（易黒鉛化性炭素又は難黒鉛化性炭素）等の炭素材料等が挙げられる。

【0039】

セパレータ18、19は、絶縁性かつ多孔性を有する。セパレータ18、19の材質としては、例えば織布、不織布、多孔質樹脂フィルム等が用いられる。これらの中でも、強度の観点から多孔質樹脂フィルムが好ましく、非水電解質の保液性の観点から不織布が好ましい。セパレータ18、19の主成分としては、強度の観点から例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましく、耐酸化分解性の観点から例えばポリイミドやアラミド等が好ましい。また、これらの樹脂を複合してもよい。また、樹脂製の基材の表面に無機層が積層されたセパレータを用いることもできる。

【0040】

参照極20は、負極基材23の表面に配置されている。具体的には、負極板17の端部における負極基材23の露出部分に、絶縁部材25を介して積層されている。

【0041】

参照極20は、金属リチウムや、その他の参照極として公知の材料を用いることができる。参照極20の形状は特に限定されず、平面視で円形、矩形等、いずれの形状であってもよい。参照極20の形状は、例えば板状、棒状等であってもよく、この場合、金属箔、金属線等を用いることができる。

【0042】

また、参照極20のサイズも特に限定されるものではない。例えば、参照極20とこの参照極を被覆する絶縁部材25との合計の厚さを、負極活物質層24の厚さ以下とすることができる。このようにすることで、電極体15において、参照極20を配置した箇所が厚くなることを抑制することができる。

【0043】

参照極20は図示しない接続体（表面が絶縁されたリード線等）を介して、外部端子である参照極端子11c（図1参照）と電氣的に接続されている。

【0044】

なお、参照極20は、正極活物質層22と負極活物質層24との対向領域Xには配置されていない。すなわち、参照極20は、正極活物質層22と負極活物質層24とが対向していない領域に配置されている。

【0045】

絶縁部材25は、参照極20を被覆している。絶縁部材25は、絶縁性かつ多孔性を有する。すなわち、絶縁部材25は、非水電解質（イオン）は透過させるが、電気は絶縁する部材である。このような絶縁部材25を介して、参照極20を配置することで、配置箇所の正確な電位を測定することができる。なお、負極基材23と参照極20との電氣的絶縁状態を確保することができれば、参照極20の一部は絶縁部材25に覆われずに露出していてもよい。また、例えば参照極20の表面が露出していれば、参照極20と負極基材23との間に配置される絶縁部材25は、多孔性を有さない部材であってもよい。

【0046】

絶縁部材25は、例えば絶縁性粒子及びバインダーから形成することができる。絶縁部材25は、絶縁性粒子及びバインダー以外の他の成分が含有されていてもよい。

【0047】

上記絶縁性粒子としては、無機粒子及び有機粒子のいずれであってもよいが、耐熱性などの点からは無機粒子が好ましい。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジ

10

20

30

40

50

ルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄等の無機酸化物、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の無機窒化物、その他、シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ペーマイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、アルミノシリケート、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂、ガラス等を挙げることができる。

【0048】

上記バインダーは、絶縁性粒子を固定でき、かつ使用範囲で電気化学的に安定であるものが、通常用いられる。上記バインダーとしては、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のエラストマー；多糖類高分子等が挙げられる。

10

【0049】

その他、絶縁部材25は、セパレータ18、19と同様に、織布、不織布、多孔質樹脂フィルム等から形成されていてもよい。

【0050】

上記非水電解質としては、非水電解質二次電池に通常用いられる公知の非水電解質が使用できる。上記非水電解質は、非水溶媒に電解質塩が溶解されたものを用いることができる。

20

【0051】

上記非水溶媒としては、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（BC）等の環状カーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等の鎖状カーボネートなどを挙げることができる。

【0052】

上記電解質塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、オニウム塩等を挙げることができるが、リチウム塩が好ましい。上記リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 等の無機リチウム塩、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等のフッ化炭化水素基を有するリチウム塩などを挙げることができる。

30

【0053】

また、上記非水電解質として、常温溶融塩、イオン液体、ポリマー固体電解質などを用いることもできる。

【0054】

（充電装置）

図1の充電装置12は、演算部13及び制御部14を有する。充電装置12は、さらに図示しない電圧計及び充電回路等を有する。

40

【0055】

電圧計は、参照極20と電気的に接続している参照極端子11cの電位を測定する。電圧計は、正極端子11a（正極板16）、負極端子11b（負極板17）及び参照極端子11c（参照極20）の任意の2つの間の電位差（電圧）を測定するよう構成されている。

【0056】

演算部13は、上記測定される参照極20の電位から、蓄電素子11の負極活物質層24の表面Y（図3参照）の電位を推計する。この表面電位の推計は、例えばNewmanモデル等の公知のモデルに基づいて行うことができる。所定のモデルに基づいて推計する

50

際、例えば負極基材 2 3 の電気伝導率及び厚さ、負極活物質層 2 4 の電気伝導率、厚さ、活物質径、空孔率、拡散係数、及び反応速度定数、非水電解質の拡散係数、電解質塩濃度及びイオン伝導度、並びに参照極 2 0 と負極活物質層 2 4 との位置関係（距離等）などのパラメータに基づいて行うことができる。これらのパラメータは、参照極の配置箇所等に基づいて適宜設定される。また、演算部 1 3 による表面電位の推計は、蓄電素子 1 1 における参照極 2 0 の電位とそのときの負極活物質層 2 4 の表面 Y の電位との測定値等を蓄積したデータベースを用い、このデータベースに基づいて推計することなどもできる。また、任意のモデルに基づく計算値をデータベース化しておくこともできる。

【0057】

充電装置 1 2 は、電源からの電力を制御部 1 4 の制御に基づいて、充電回路で充電に適した電力に変換し、正極端子 1 1 a 及び負極端子 1 1 b 間に出力する。これにより、蓄電素子 1 1 は充電される。また、制御部 1 4 は、演算部 1 3 による負極活物質層 2 4 の表面 Y の電位の推計値に基づき充電の停止又は充電電流の制御を行う。

【0058】

演算部 1 3 及び制御部 1 4 は、コンピュータ及びコンピュータプログラムで構成することができる。演算部 1 3 及び制御部 1 4 においては、一部又は全部が半導体チップからなるプロセッサで構成されていてもよい。また、演算部 1 3 及び制御部 1 4 は、それぞれ分離した別々の部品であってもよいし、一体化した部品であってもよく、その他の充電装置 1 2 を構成する部品と一体化されていてもよい。

【0059】

（蓄電システムを用いた充電方法及び蓄電システムの利点）

本発明の一実施形態に係る充電方法は、当該蓄電システム 1 0 を用い、負極活物質層 2 4 の表面 Y の電位の推計値に基づき充電の停止又は充電電流の制御を行うことを備える充電方法である。当該充電方法は、参照極 2 0 の電位を測定すること、及び測定された参照極 2 0 の電位に基づき、負極活物質層 2 4 の表面 Y の電位を推計することをさらに備えることができる。

【0060】

当該蓄電システム 1 0 は、測定される参照極 2 0 の電位から、演算部 1 3 により負極活物質層 2 4 の表面 Y の電位を推計することができるため、負極活物質層 2 4 の表面 Y の電位を高精度で求めることができる。すなわち、当該蓄電システム 1 0 によれば、充電の際、負極活物質層 2 4 の表面 Y の電位を正確性高く把握することができ、制御部 1 4 によりこの電位に応じて充電の停止や充電電流の制御を行うことができるため、リチウム等の電析の発生を抑制することができる。例えば、非水電解質に含まれる電解質塩がリチウム塩である場合、推計される負極活物質層 2 4 の表面 Y の電位が $0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下とならないように充電電流を制御することができる。

【0061】

また、当該蓄電システム 1 0 においては、正極活物質層 2 2 と負極活物質層 2 4 とが対向していない領域に参照極 2 0 を配置しているため、イオン（非水電解質）の流れの偏在化を抑え、電析の発生をより抑制することができる。

【0062】

さらに図 3 に示す形態においては、参照極 2 0 は、負極基材 2 3 の表面におけるセパレータ 1 8 との非対向領域に配置されている。正極板、負極板及びセパレータを備える電極体は、セパレータと対向していない正極板及び負極板の基材部分、すなわち先端部分が露出するように巻回され、露出した基材部分が束ねられて接続体と接合される（図 1 0 参照）。すなわち、このように電極体と接続体とを接合した構造において、負極基材 2 3 におけるセパレータ 1 8 との非対向領域は、露出した状態となっている。従って、接続体を電極体と接合した後においても、このような基材（負極基材 2 3）の露出部分に参照極 2 0 を容易に配置することができる。すなわち、参照極を基材（正極基材又は負極基材）の表面に配置する構成とすることで、取付け作業性等を高めることができる。

【0063】

一方、参照極 20 は、負極基材 23 の表面におけるセパレータ 18 との対向領域に配置されていても良い。この場合、負極活物質層 24 に対してより近接した位置に参照極 20 を配置することができるため、精度高く負極活物質層 24 の表面の電位を推計することができる。この場合、例えば参照極 20 とこの参照極を被覆する絶縁部材 25 との合計の厚さを負極活物質層 24 の厚さ以下とすることにより、電極体 15 において、参照極 20 を配置した箇所が厚くなることを抑制することができる。

【0064】

なお、当該蓄電システム 10 においては、参照極 20 を負極基材 23 の表面に配置したが、参照極 20 を正極基材 21 の表面に配置してもよい。このような場合であっても、参照極 20 の電位から、演算部 13 によって負極活物質層 24 の表面電位を推計することができる。但し、図 3 のように、負極活物質層 24 に近い負極基材 23 の表面に参照極 20 を配置することで、推計する負極活物質層 24 の表面電位の精度を高めることができる。

【0065】

< 第 2 実施形態 >

図 4 に、第 2 実施形態に係る蓄電システムに備わる電極体 30 を示す。第 2 実施形態に係る蓄電システムにおける他の構成は、上述した第 1 実施形態を参照することができる。

【0066】

図 4 の電極体 30 においては、参照極 31 が負極活物質層 24 の表面に配置されている。具体的には、負極活物質層 24 の端部表面に、絶縁部材 32 を介して積層されている。図 4 の電極体 30 は、この参照極 31 及び絶縁部材 32 の配置箇所以外は、第 1 実施形態の図 3 の電極体 15 と同様であるので、他の構成部材については、図 3 の電極体 15 と同一符号を付して説明を省略する。

【0067】

このように、第 2 実施形態の電極体 30 においては、参照極 31 が負極活物質層 24 の表面に配置されている。参照極 31 及び絶縁部材 32 の配置箇所以外、すなわち材質等は、第 1 実施形態の電極体 15 に備わるものと同様とすることができる。また、第 2 実施形態の電極体においても、第 1 実施形態と同様、正極板、負極板及び参照極は、それぞれ接続体によって対応する外部端子に電氣的に接続されている（以降の他の実施形態についても同様である）。また、参照極 31 は、正極活物質層 22 と負極活物質層 24 との対向領域 X には配置されていない。すなわち、参照極 31 は、正極活物質層 22 と負極活物質層 24 とが対向していない領域に配置されている。

【0068】

この第 2 実施形態の電極体 30 を備える蓄電システムにおいても、第 1 実施形態の蓄電システムと同様に、測定される参照極 31 の電位から負極活物質層 24 の表面 Y の電位を推計し、充電の際の負極活物質層表面への電析の発生を抑制できる。また、第 2 実施形態の電極体 30 において、参照極 31 を正極活物質層 22 の表面に配置することもできる。但し、図 4 のように配置箇所を負極活物質層 24 の表面とすることで、正極活物質層 22 と負極活物質層 24 とが対向していない領域に参照極 31 を配置することができる。また、配置箇所を負極活物質層 24 の表面とした場合、電位を推計する負極活物質層 24 の表面 Y の非常に近傍に参照極 31 が配置されることとなるため、負極活物質層 24 の表面 Y の電位の推計精度を特に高めることができる。

【0069】

< 第 3 実施形態 >

図 5 に、第 3 実施形態に係る蓄電システムに備わる電極体 40 を示す。第 3 実施形態に係る蓄電システムにおける他の構成は、上述した第 1 実施形態を参照することができる。

【0070】

図 5 の電極体 40 においては、参照極 41 が正極板 16 の端面に配置されている。具体的には、正極板 16 において、正極基材 21 が表面に露出していない側の端面（図 5 における右側端面）に、絶縁部材 42 を介して積層されている。図 5 の電極体 40 は、この参照極 41 及び絶縁部材 42 の配置箇所以外は、第 1 実施形態の図 3 の電極体 15 と同様で

あるので、他の構成部材については、図 3 の電極体 15 と同一符号を付して説明を省略する。

【0071】

このように、第 3 実施形態の電極体 40 においては、参照極 41 が正極板 16 の端面に配置されている。参照極 41 及び絶縁部材 42 の配置箇所以外、すなわち材質等は、第 1 実施形態の電極体 15 に備わるものと同様とすることができる。また、図 5 の形態とは異なり、参照極 41 の全面を絶縁部材 42 で被覆してもよい。また、参照極 41 は、正極活物質層 22 と負極活物質層 24 との対向領域 X には配置されていない。すなわち、参照極 41 は、正極活物質層 22 と負極活物質層 24 とが対向していない領域に配置されている。

10

【0072】

この第 3 実施形態の電極体 40 を備える蓄電システムにおいても、第 1 実施形態の蓄電システムと同様に、測定される参照極 41 の電位から負極活物質層 24 の表面 Y の電位を推計し、充電の際の負極活物質層表面への電析の発生を抑制できる。また、図 5 のように、負極板 17 よりも幅の狭い正極板 16 の端面に参照極 41 を配置することで、空いた空間を有効に活用することができ、参照極 41 を配置することに伴う蓄電素子の大型化を抑制することができる。また、負極板 17 よりも幅の狭い正極板 16 においては、端面の正極活物質までが利用されている状態であるため、精度の高い断面平均電位を測定することができ、その結果、負極活物質層 24 の表面 Y の電位の推計精度を高めることができる。なお、第 3 実施形態の電極体 40 において、参照極 41 を負極板 17 の端面に配置してもよい。

20

【0073】

< 第 4 実施形態 >

図 6、7 に、第 4 実施形態に係る蓄電システムに備わる電極体 50 を示す。電極体 50 は、巻回状態の第 1 ~ 3 実施形態の電極体と異なり、積層状態の構造を有する。第 4 実施形態に係る蓄電システムにおける他の構成は、上述した第 1 実施形態を参照することができる。

【0074】

電極体 50 は、図 7 に示す負極板 51 とセパレータ 52 と正極板 53 とがこの順に積層されてなる。すなわち、セパレータ 52 は、負極板 51 と正極板 53 との間に配設されている。

30

【0075】

図 7 (a) に示す負極板 51 は、板状の負極基材 54 と、この負極基材 54 の両面に積層される負極活物質層 55 とを備える。負極基材 54 は、略矩形状の基材本体 56 と、基材本体 56 の一端縁 (図 7 (a) における上側端面の左側) に設けられるタブ部 57 とを有する。負極活物質層 55 は、基材本体 56 の両面に略矩形状に積層されている。

【0076】

図 7 (b) に示すセパレータ 52 は、板状である。セパレータ 52 は、略矩形状のセパレータ本体 58 と、セパレータ本体 58 の一端縁 (図 7 (b) における上側端面の左側) に設けられるタブ部 59 とを有する。負極板 51 のタブ部 57 と、セパレータ 52 のタブ部 59 とは、積層状態で重なるように、同位置に設けられている。但し、セパレータ 52 のタブ部 59 の長さ (図 7 における上下方向の長さ) は、負極板 51 のタブ部 57 の長さよりも短く設けられている。セパレータ 52 のタブ部 59 の一方の面には、参照極 60 が設けられている。

40

【0077】

図 7 (c) に示す正極板 53 は、板状の正極基材 61 と、この正極基材 61 の両面に積層される正極活物質層 62 とを備える。正極基材 61 は、略矩形状の基材本体 63 と、基材本体 63 の一端縁 (図 7 (c) における上側端面の右側) に設けられるタブ部 64 とを有する。正極活物質層 62 は、基材本体 63 の両面に略矩形状に積層されている。

【0078】

50

このような負極板 5 1 とセパレータ 5 2 と正極板 5 3 とがこの順に積層されてなる電極体 5 0 においては、図 6 に示すように、負極基材 5 4 の表面に、絶縁部材であるセパレータ 5 2 を介して、参照極 6 0 が配置された構造となっている。参照極 6 0 は、正極活物質層 6 2 と負極活物質層 5 5 とが対向していない領域に配置されている。

【 0 0 7 9 】

この第 4 実施形態の電極体 5 0 を備える蓄電システムにおいても、第 1 実施形態の蓄電システムと同様に、測定される参照極 6 0 の電位から負極活物質層 5 5 の表面の電位を推計し、充電の際の負極活物質層表面への電析の発生を抑制できる。また、多孔性のセパレータ 5 2 にタブ部 5 9 を設け、このタブ部 5 9 に参照極 6 0 を配置することで、タブ部 5 9 が毛細管現象により濡れ性を維持することができる。従って、タブ部 5 9 が非水電解質に完全に浸かっていない状態であっても、非水電解質に対する参照極 6 0 の電位を得ることができる。また、セパレータ 5 2 のタブ部 5 9 に参照極 6 0 を配置することで、参照極 6 0 を配置することに伴う電極体の厚みの増加を抑制することができる。

10

【 0 0 8 0 】

< 第 5 実施形態 >

図 8、9 に、第 5 実施形態に係る蓄電システムに備わる電極体 7 0 を示す。電極体 7 0 は、第 4 実施形態の電極体 5 0 と同様に積層状態の構造を有する。第 5 実施形態に係る蓄電システムにおける他の構成は、上述した第 1 実施形態を参照することができる。

【 0 0 8 1 】

電極体 7 0 は、正極板 7 1 とセパレータ 7 2 と負極板 7 3 とがこの順に積層されてなる。すなわち、セパレータ 7 2 は、正極板 7 1 と負極板 7 3 との間に配設されている。

20

【 0 0 8 2 】

図 9 (a) に示す正極板 7 1 は、板状の正極基材 7 4 と、この正極基材 7 4 の両面に積層される正極活物質層 7 5 とを備える。正極基材 7 4 は、略矩形状の基材本体 7 6 と、基材本体 7 6 の一端縁 (図 9 (a) における上側端面の左側) に設けられるタブ部 7 7 とを有する。正極活物質層 7 5 は、基材本体 7 6 の両面に略矩形状に積層されている。但し、正極板 7 1 は、正極活物質層 7 5 が積層されていない切欠部 8 8 を有する。

【 0 0 8 3 】

この切欠部 8 8 には、参照極 8 0 が配置されている。具体的には、正極基材 7 4 の表面におけるこの切欠部 8 8 に、図示しない絶縁部材で被覆された参照極 8 0 が配置されている。参照極 8 0 は、図示しない絶縁部材を介して正極基材 7 4 の表面に配置されているため、正極基材 7 4 と参照極 8 0 とは電氣的に絶縁されている。なお、多孔性の絶縁部材を用いることで、絶縁部材のイオン (非水電解質) の伝導性は確保される。

30

【 0 0 8 4 】

図 9 (b) に示すセパレータ 7 2 は、板状である。また、セパレータ 7 2 は、平面視略矩形状である。

【 0 0 8 5 】

図 9 (c) に示す負極板 7 3 は、板状の負極基材 8 1 と、この負極基材 8 1 の両面に積層される負極活物質層 8 2 とを備える。負極基材 8 1 は、略矩形状の基材本体 8 3 と、基材本体 8 3 の一端縁 (図 9 (c) における上側端面の右側) に設けられるタブ部 8 4 とを有する。

40

【 0 0 8 6 】

このような正極板 7 1 とセパレータ 7 2 と負極板 7 3 とがこの順に積層されてなる電極体 7 0 においては、参照極 8 0 は、正極活物質層 7 5 と負極活物質層 8 2 とが対向していない領域に配置されている。

【 0 0 8 7 】

この第 5 実施形態の電極体 7 0 を備える蓄電システムにおいても、第 1 実施形態の蓄電システムと同様に、測定される参照極 8 0 の電位から負極活物質層 8 2 の表面の電位を推計し、充電の際の負極活物質層表面への電析の発生を抑制できる。また、切欠部 8 8 は正極活物質層 7 5 に囲まれていることにより、イオンの浸潤濃度が高いため、このような切

50

欠部 88 に参照極 80 を配置することで、この浸潤濃度により電位変化を検出することができる。このため、第 5 実施形態の電極体 70 を備える蓄電システムによれば、より高精度で負極活物質層の表面電位を推計することができる。また、切欠部 88 に参照極 80 を配置することで、参照極 80 を配置することに伴う電極体の厚みの増加を抑制することができる。

【0088】

なお、平面視で参照極 80 の周囲の半分超が正極活物質層 75 に囲まれていることが好ましく、2/3 以上が正極活物質層 75 に囲まれていることがより好ましい。また、図 9 (a) において、切欠部 88 は、略矩形状の正極活物質層 75 の端縁部分に形成しているが、他の部分に切欠部を設けることもできる。例えば、略矩形状の正極活物質層 75 の角部分を切り欠いてもよいし、中央部分に穴状に切り欠かれていてもよい。

10

【0089】

< 第 6 実施形態 >

図 10 に、第 6 実施形態に係る蓄電システムに備わる蓄電素子 91 の一部を示す。第 6 実施形態は、負極板と外部端子（負極端子）とを接続する接続体の表面に参照極を配置した形態である。図 10 は、蓄電素子 91 における電極体 92、外部端子としての正極端子 93、負極端子 94 及び参照極端子 95、正極接続体 96、負極接続体 97、並びに参照極 98 を図示している。蓄電素子 91 は、その他にケース、非水電解質等を有するが、これらの記載は省略する。電極体 92 等は、ケースに収容され、このケースには非水電解質が注入されている。

20

【0090】

電極体 92 は、参照極が配置されていないこと以外は、第 1 実施形態の電極体 15 と同様である。正極端子 93、負極端子 94 及び参照極端子 95 は、蓋体 99 の外面にそれぞれ配置されている。

【0091】

正極接続体 96 は、電極体 92 の一端である正極板の正極基材 100 と、正極端子 93 とを電氣的に接続している。負極接続体 97 は、電極体 92 の他端である負極板の負極基材 101 と、負極端子 94 とを電氣的に接続している。正極接続体 96 及び負極接続体 97 は、金属製の板状部材を用いることができる。

【0092】

参照極 98 は、図示しない多孔性の絶縁部材で被覆された状態で、負極接続体 97 の表面に配置されている。参照極 98 は、図示しない絶縁部材を介して負極接続体 97 の表面に配置されているため、負極接続体 97 と参照極 98 とは電氣的に絶縁されている。なお、多孔性の絶縁部材を用いることで、絶縁部材のイオン（非水電解質）の伝導性は確保される。すなわち、参照極 98 は、非水電解質に接触した状態で配置される。また、参照極 98 は、リード線 102（参照極接続体）を介して、参照極端子 95 と電氣的に接続されている。リード線 102 の周面は、絶縁部材で被覆されている。

30

【0093】

第 6 実施形態に係る蓄電システムにおける他の構成は、上述した第 1 実施形態を参照することができる。この第 6 実施形態の蓄電素子 91 を備える蓄電システムにおいても、第 1 実施形態の蓄電システムと同様に、測定される参照極 98 の電位から負極活物質層の表面の電位を推計し、充電の際の負極活物質層表面への電析の発生を抑制できる。また、接続体（負極接続体 97）は、正極板、負極板及びセパレータと比べて硬い、すなわち剛性が高い。従って、参照極 98 を接続体の表面に配置することにより、参照極 98 の配置を容易に行うことができる。また、接続体は、正極板、負極板及びセパレータと比較して、経時変化がほとんど無い。従って、参照極 98 を接続体に配置することにより、安定性高く参照極が配置され、安定性高く電位測定をすることができる。

40

【0094】

< その他の実施形態 >

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、上記態様の他、種々の変更、改良を

50

施した態様で実施することができる。例えば、上記各実施形態を組み合わせたような蓄電システムであってもよい。また、上記実施の形態においては、蓄電素子が非水電解質二次電池である形態を中心に説明したが、その他の蓄電素子であってもよい。その他の蓄電素子としては、キャパシタ（電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ）等が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

本発明に係る蓄電システムにおける蓄電素子の構成については特に限定されるものではなく、円筒型電池、角型電池（矩形状の電池）、扁平型電池等が一例として挙げられる。本発明は、上記の蓄電素子を複数有する蓄電装置を備える蓄電システムとしても実現することができる。蓄電装置の一実施形態を図 1 1 に示す。図 1 1 において、蓄電装置 1 1 0 は、複数の蓄電ユニット 1 2 0 を備えている。それぞれの蓄電ユニット 1 2 0 は、複数の蓄電素子 1 3 0 を備えている。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 6 】

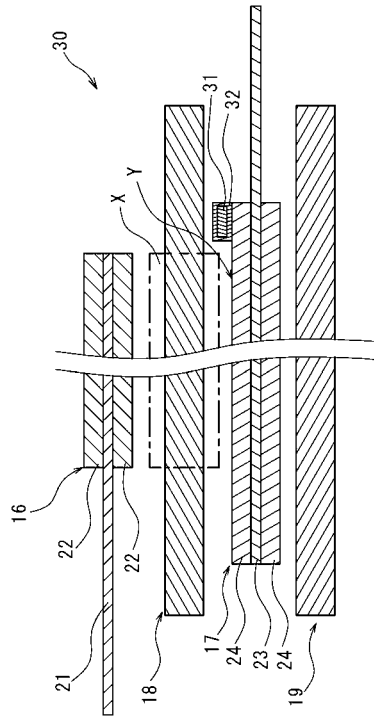
本発明は、電気自動車（E V）、ハイブリッド自動車（H E V）、プラグインハイブリッド自動車（P H E V）等の自動車用電源等における蓄電システム及び充電方法として好適に用いることができる。

【符号の説明】

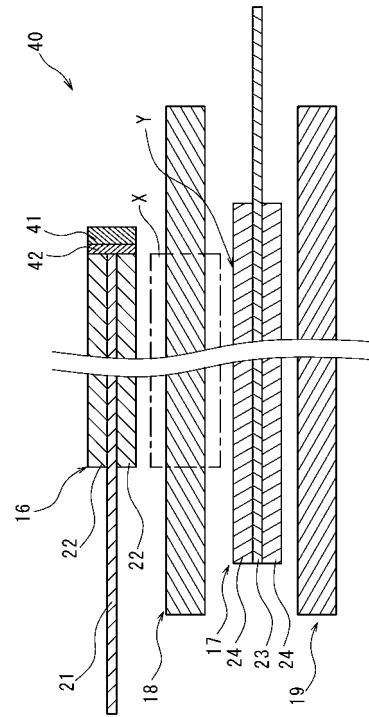
【 0 0 9 7 】

1 0	蓄電システム	20
1 1、9 1	蓄電素子	
1 1 a、9 3	正極端子	
1 1 b、9 4	負極端子	
1 1 c、9 5	参照極端子	
1 2	充電装置	
1 3	演算部	
1 4	制御部	
1 5、3 0、4 0、5 0、7 0、9 2	電極体	
1 5 a	一端部	
1 5 b	他端部	30
1 6、5 3、7 1	正極板	
1 7、5 1、7 3	負極板	
1 8、1 9、5 2、7 2	セパレータ	
2 0、3 1、4 1、6 0、8 0、9 8	参照極	
2 1、6 1、7 4、1 0 0	正極基材	
2 2、6 2、7 5	正極活物質層	
2 3、5 4、8 1、1 0 1	負極基材	
2 4、5 5、8 2	負極活物質層	
2 5、3 2、4 2	絶縁部材	
5 6、6 3、7 6、8 3	基材本体	40
5 7、5 9、6 4、7 7、8 4	タブ部	
5 8	セパレータ本体	
8 8	切欠部	
9 6	正極接続体	
9 7	負極接続体	
9 9	蓋体	
1 0 2	リード線（参照極接続体）	
1 1 0	蓄電装置	
1 2 0	蓄電ユニット	
1 3 0	蓄電素子	50

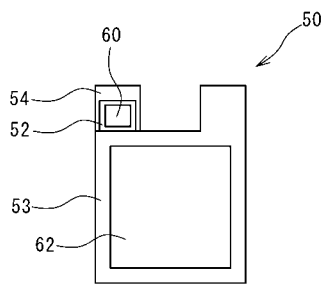
【図 4】



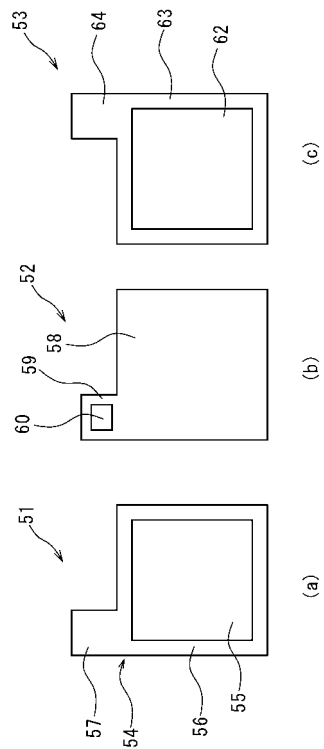
【図 5】



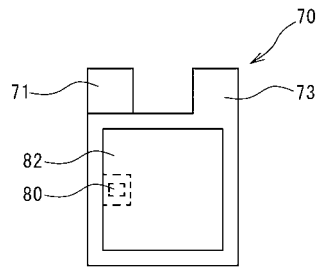
【図 6】



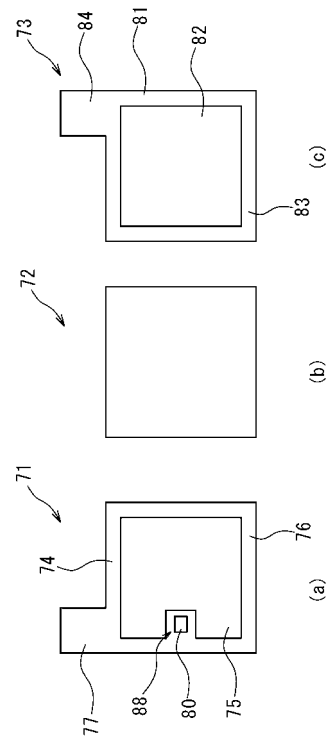
【図 7】



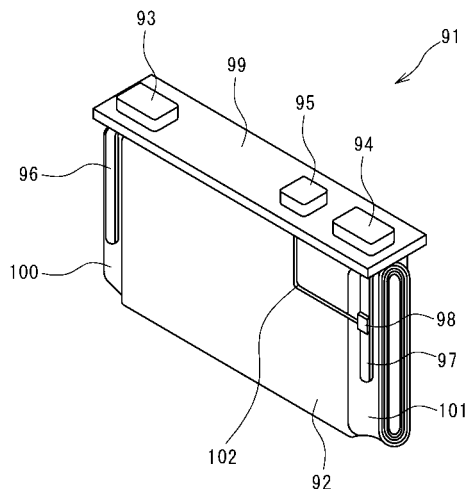
【図 8】



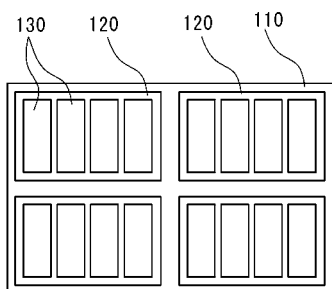
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(74)代理人 100159581

弁理士 藤本 勝誠

(74)代理人 100159499

弁理士 池田 義典

(74)代理人 100158540

弁理士 小川 博生

(74)代理人 100106264

弁理士 石田 耕治

(74)代理人 100187768

弁理士 藤中 賢一

(72)発明者 増田 英樹

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 リチウムエネルギーアンドパワー株式会社内

F ターム(参考) 5E078 AA02 AA05 AA15 AB02 AB06 AB13 AB16 BA04 BA09 BA75

BB31 BB40 CA11 FA23 KA03 KA07 LA07 LA08 ZA11 ZA12

5G503 AA01 BA01 BB02 CA01 CA11

5H029 AJ02 AK03 AL02 AL07 AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ03 CJ05

CJ06 CJ08 DJ02 HJ18

5H030 AA10 AS08 BB01 FF43 FF44