

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-517032

(P2010-517032A)

(43) 公表日 平成22年5月20日 (2010.5.20)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
GO 1 N 27/30	(2006.01)	GO 1 N	27/30	3 1 1 Z	5 H 0 2 7
HO 1 M 10/04	(2006.01)	GO 1 N	27/30	3 1 1 C	5 H 0 2 8
HO 1 M 8/04	(2006.01)	HO 1 M	10/04	Z	
		HO 1 M	8/04	Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-546825 (P2009-546825)	(71) 出願人	502142323
(86) (22) 出願日	平成19年6月25日 (2007. 6. 25)		コミサリア、ア、レネルジ、アトミクセー ーエーア
(85) 翻訳文提出日	平成21年7月29日 (2009. 7. 29)		COMMISSARIAT A L' EN ERGIE ATOMIQUE
(86) 国際出願番号	PCT/IB2007/002752		フランス国 75015 パリ、パティモ ン “ル ボナン デ”, リュ ルブラン , 25
(87) 国際公開番号	W02008/090403	(74) 代理人	100075812
(87) 国際公開日	平成20年7月31日 (2008. 7. 31)		弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	PCT/IB2007/000813	(74) 代理人	100088889
(32) 優先日	平成19年1月22日 (2007. 1. 22)		弁理士 橋谷 英俊
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100082991
			弁理士 佐藤 泰和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 参照電極、製造方法、及び参照電極を備える電池

(57) 【要約】

参照電極は、活物質を構成するペースト (8) と、電解質溶液を含浸させた多孔質材料 (9) とを連続して充填させた内部空洞を有するケーシング (1) を備える。銀線 (4) の突出端部は、内部空洞 (2) の底部でペースト (8) 中に埋め込まれている。ペースト (8) は、銀化合物の粉末と、アルカリ電解質溶液とを含んでいる。銀化合物は、電解質溶液の負イオンを含む任意の不溶性の銀塩又は酸化銀である。含浸多孔質材料 (9) は、好ましくは、複数のマットセパレータ部片により構成され、閉栓 (10) により機械的に圧縮されており、これにより、内部空洞 (2) が閉じられ、多孔質液絡 (11) が形成されている。

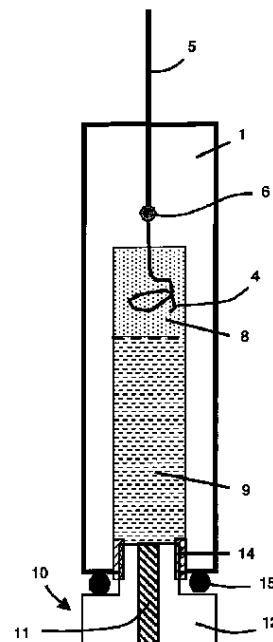


Figure 4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケーシング(1)の内部空洞(2)内に、銀化合物の粒子を含む活物質と、電解質溶液を含浸させた多孔質材料とを連続して備え、前記内部空洞(2)の底部に固定された銀線(4)が、前記活物質中に部分的に埋め込まれており、前記内部空洞(2)が、多孔質液絡を形成する閉栓(10)により閉じられている参照電極であって、

前記銀化合物は、前記電解質溶液の負イオンを含む不溶性の銀塩又は酸化銀であり、

前記活物質は、前記銀化合物の粉末と前記電解質溶液とを含むペースト(8)で形成されており、

前記含浸多孔質材料(9)は、前記閉栓(10)により機械的に圧縮されていることを特徴とする参照電極。

10

【請求項 2】

前記含浸多孔質材料(9)は、複数のマットセパレータ部片により構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の参照電極。

【請求項 3】

前記含浸多孔質材料(9)は、ガラス繊維、ポリプロピレン繊維、又はポリエチレン繊維で形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の参照電極。

【請求項 4】

前記内部空洞(2)は、内側にねじ山が設けられた開口端(3)を備え、前記開口端(3)は、前記閉栓(10)の相補形のねじ(13)でねじ留めされていることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の参照電極。

20

【請求項 5】

前記銀線(4)の前記埋め込まれた部分は、らせん状に巻かれていることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の参照電極。

【請求項 6】

前記閉栓(10)は、多孔質液絡体(11)を取り囲むプラスチック体(12)を備えることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の参照電極。

【請求項 7】

前記多孔質液絡体(11)は、黒鉛で形成されていることを特徴とする請求項 6 に記載の電極。

30

【請求項 8】

前記電解質は、アルカリ電解質であり、前記銀化合物は、 Ag_2O 、 $AgCl$ 、 $AgBr$ 、及び AgI の間で選択されることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の参照電極。

【請求項 9】

前記電解質は、 H_2SO_4 であり、前記銀化合物は、 Ag_2SO_4 であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の参照電極。

【請求項 10】

前記内部空洞(2)が、内側にねじ山が設けられた開口端(3)を備えることを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の参照電極の製造方法であって、

40

前記ケーシング(1)の前記内部空洞(2)内で、前記銀線(4)の突出端部のまわりに前記ペースト(8)を堆積させることと、

残りの前記空洞を、前記電解質溶液に浸漬された前記多孔質材料で、前記内側にねじ山が設けられた開口端(3)の 2 つの端部間に位置する中間部分まで充填することと、

前記含浸マットセパレータ部片を圧縮し、且つ、前記内部空洞(2)を閉じるよう、前記内部空洞(2)の前記開口端に前記閉栓(10)をねじ留めすることと、

を含む方法。

【請求項 11】

前記含浸多孔質材料は、前記内部空洞(2)を閉じた後、前記閉栓(10)により、体積で 4 ~ 5 % 圧縮されることを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

50

【請求項 12】

前記ペースト(8)は、電解質1ミリリットルあたり銀化合物 1.69 ± 0.05 gの比で、前記銀化合物粉末を前記電解質溶液と混合することにより得られることを特徴とする請求項10及び11のうちの1項に記載の方法。

【請求項 13】

請求項1から9のいずれか1項に記載の参照電極を備える電池であって、前記参照電極の前記電解質溶液は、前記電池の電解質溶液と同じであることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケーシングの内部空洞内に、銀化合物の粒子を含む活物質(active material)と、電解質溶液を含浸させた多孔質材料(porous material)とを連続して備え、内部空洞の底部に固定された銀線が、前記活物質中に部分的に埋め込まれており、前記内部空洞が、多孔質液絡(porous liquid junction)を形成する閉栓(closing plug)により閉じられている参照電極に関する。

【背景技術】

【0002】

参照電極は一般に、電気化学の実験において電極電位の測定に使用される。参照電極は主に、安定電位を有する電気化学酸化還元対を備え、この場合、電気化学セル(cell)の作用電極の電位は、作用電極と参照電極との間の電圧差として定義される。

【0003】

既知の参照電極には、例えば、標準水素電極(白金めっき上の酸化還元対 H^+ / H_2)、飽和カロメル電極(飽和 KCl 水溶液中の Hg / Hg_2Cl_2)、飽和硫酸水銀電極(飽和 K_2SO_4 水溶液中の Hg / Hg_2SO_4)等がある。ただし、標準水素電極については、特別な条件(一定の温度、及び水素ガスで泡立たせること)が必要となるため、実際に使用されることは多くない。

【0004】

参照電極は、好ましくは電気化学セルと同じ電解質を含み、両者の電解質は、塩橋又は液絡を介して(例えば、多孔質膜を介して)接触している。この塩橋又は液絡は、電解質間のイオン電流は維持するが、電気化学セルから参照電極中へのイオンの拡散は大きく遅延させる(逆も同様)。

【0005】

アルカリ電解質を有する電気化学セルに実験用に通常使用される参照電極は、 $NaOH$ 又は KOH の電解質を用いた市販の酸化水銀参照電極 Hg / HgO である。この種類の参照電極の主な欠点は、その高いコスト、大きなサイズ、水銀の使用による環境への危険、及び電極体がガラス製の場合における低い機械的強度である。更には、水銀が室温で液体状態であることが、電極の構造や製造をより複雑にする。

【0006】

国際特許出願WO-A-2004/019022は、少なくとも1つのセルに恒久的に組み込まれた Ag / Ag_2SO_4 参照電極を有する鉛酸蓄電池(battery)を開示している。この場合、参照電極は、電池の酸濃度及び充電状態を測定するためだけでなく、電池の充電及び/又は放電のプロセスを制御するために使用可能である。重力が、電解質を漏洩させ、これにより、参照電極と鉛酸蓄電池との間の拡散交換(diffusion exchange)が加速され、電極の寿命及び安定性が減少する可能性がある。更には、この参照電極の銀線がかなり長いことで、比較的高いコストになる。

【0007】

コンクリートの強化用に使用された鋼鉄の腐食速度を監視するための、コンクリート埋設用の Ag / Ag_2O 参照電極が、日本特許出願JP-A-06317553に開示されている。この Ag / Ag_2O 酸化還元対は、アルカリ媒体中の電極電位の測定用の参照電極として適しているように見える。しかしながら、この既知の構造体は電池には適していない。特に、

10

20

30

40

50

液絡及び電極封止体として、木製栓や、コルク栓や、石膏（gypsum fibrosum）や、モルタルを使用することが、電池組み込み用の参照電極には不適切である。更には、電解質（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）も、開示された活物質の組成（ Ag 及び Ag_2O の粒子と、カーボンブラックと、水酸化カルシウム飽和溶液を含む吸水ポリマーゲルとの混合物）も、電池の監視用途には適切ではない。より詳細には、水酸化カルシウムの低い可溶性、及び電解質のゲル化が、現在市販されている参照電極と比較して、大幅な参照電極抵抗の増加につながるであろう。

【0008】

日本特許出願JP-A-59154350では、 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ 参照電極が、銀表面の酸化により形成され、液絡は使用されない。即ち、この電極は、実際には疑似参照電極（pseudo-reference electrode）を構成し、その電位は、電解質の組成及び濃度の変化に強く依存する。

10

【0009】

低コストの参照電極を使用できることは、蓄電池（ニッケル - カドミウム、ニッケル - 金属水素化物、ニッケル - 亜鉛）及びアルカリ燃料電池（例えば、燃料材料として NaBH_4 を用いる）において非常に重要である。このような電気化学的電源は、様々な応用分野、例えば、電気自動車又はハイブリッド自動車において、光起電力貯蔵システム、バックアップ・エネルギー・システム等として使用可能である。これらの応用分野で必要とされるセルの大きなアレイは、電池への高い投資コストをもたらす。従って、これらのエネルギー貯蔵システムの持続時間（duration）及び保守の面での要件は、極めて高い。組み込み参照電極を、これらの電池内で、これらの電池の正極板及び負極板上の電気化学プロセス用のセンサ及び制御ツールとして、充電時や、放電時や、フローティング時や、開回路時に使用することで、貯蔵システムの耐久性及び効率を向上させることができる。加えて、組み込み参照電極は、アルカリセル及びアルカリ電池の充電状態（SOC）及び健康状態（SOH）や、アルカリ燃料電池の健康状態を評価するためのより正確な方法を開発するのに使用可能であろう。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、電気化学の実験における電極電位の測定用だけでなく、蓄電池及び燃料電池内に恒久的に組み込むのに適した、低コストの参照電極を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明によれば、この目的は、添付の特許請求の範囲により達成され、より詳細には、前記銀化合物が、前記電解質溶液の負イオンを含む不溶性の銀塩又は酸化銀であり、前記活物質が、前記銀化合物の粉末と前記電解質溶液とを含むペーストで形成され、前記含浸多孔質材料が、前記閉栓により機械的に圧縮されることにより達成される。

【0012】

本発明の別の目的は、このような参照電極の製造方法、及びこのような参照電極を備える電池を提供することである。

【0013】

40

その他の利点及び特徴は、専ら非限定的な例として与えられ、且つ、添付の図面に示されている、本発明の特定の実施形態についての以下の説明からより明確になるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明に係る参照電極の中空体を示す断面図である。

【図2】本発明に係る参照電極の閉栓の特定の実施形態を示す上面図である。

【図3】本発明に係る参照電極の閉栓の特定の実施形態を示す断面図である。

【図4】本発明に係る組み立てられた参照電極の特定の一実施形態を示す断面図である。

【図5】本発明に係る組み立てられた参照電極の特定の一実施形態を示す断面図である。

【図6】本発明の $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ 参照電極と、既知の $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 参照電極及びH

50

$\text{g} / \text{Hg}_2 \text{SO}_4$ 参照電極の、電気化学モジュールのインピーダンススペクトル（ボード線図）、即ち、周波数に対するインピーダンスを示したグラフである。

【図 7】本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2 \text{O}$ 参照電極と、既知の $\text{Ag} / \text{Ag}_2 \text{SO}_4$ 参照電極及び $\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{SO}_4$ 参照電極の、電気化学モジュールのインピーダンススペクトル（ボード線図）、即ち、周波数に対する位相角を示したグラフである。

【図 8】本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2 \text{O}$ 参照電極を用いて、走査速度 $50 \text{ mV} / \text{s}$ で測定された、 1 M の NaOH 中における Pb のサイクリックボルタモグラムを示す。

【図 9】既知の $\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{SO}_4$ 参照電極を用いて、走査速度 $50 \text{ mV} / \text{s}$ で測定された、 1 M の NaOH 中における Pb のサイクリックボルタモグラムを示す。

【図 10】本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2 \text{O}$ 参照電極と、既知の $\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{SO}_4$ 参照電極とを用いてそれぞれ測定された、 5 M の NaOH 中に開回路電位で浸された Pb 電極の電気化学インピーダンススペクトル（ボード線図）を示す。

【図 11】本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2 \text{O}$ 参照電極と、既知の $\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{SO}_4$ 参照電極とを用いてそれぞれ測定された、 5 M の NaOH 中に開回路電位で浸された Pb 電極の電気化学インピーダンススペクトル（ボード線図）を示す。

【図 12】本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2 \text{O}$ 参照電極を用いて測定された、 1.6 Ah のニッケル - カドミウム蓄電池の 1 充電 / 放電サイクルの間の、正電極電位（曲線 A）及び負電極電位（曲線 B）の変化を示したグラフである。

【図 13】図 12 と同じ条件で、セル電圧（曲線 C）と、正電極電位と負電極電位との差（曲線 D）と、電流（曲線 E）をそれぞれ、時間に対して示したグラフである。

【図 14】本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2 \text{O}$ 参照電極を用いて測定された、 1.6 Ah のニッケル - カドミウム蓄電池と、その正電極及び負電極と、半電池インピーダンスデータから計算された実インピーダンス（net impedance）の、電気化学インピーダンススペクトル（ボード線図）を示す。

【図 15】本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2 \text{O}$ 参照電極を用いて測定された、 1.6 Ah のニッケル - カドミウム蓄電池と、その正電極及び負電極と、半電池インピーダンスデータから計算された実インピーダンス（net impedance）の、電気化学インピーダンススペクトル（ボード線図）を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

図 1、図 4、及び図 5 に示すように、参照電極は、内部空洞 2 を有するケーシング 1 を備え、内部空洞 2 は、内側にねじ山が設けられた開口端（open end）3 を有する。ケーシング 1 は、好ましくは、任意の熱可塑性ポリマー材料で形成され、当該ポリマー材料は、高濃度の電解質溶液（例えば、 $\text{Ag} / \text{Ag}_2 \text{O}$ 参照電極に関しては、 NaOH 、 KOH 、又は LiOH 等のアルカリ水溶液）中で化学的且つ物理的に耐性があり、且つ、銀化合物（ $\text{Ag} / \text{Ag}_2 \text{O}$ 参照電極に関しては、 $\text{Ag}_2 \text{O}$ ）の分解をもたらす光化学反応を防止するように不透明であることが好ましい。適切なポリマーとなり得るのは、ポリエチレン、ポリプロピレン、PTFE、ABS、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等である。ケーシング 1 の外側の輪郭は、参照電極の将来の用途の仕様に応じて、円筒形又は角柱形とすることができる。内部空洞 2 は、好ましくは円筒状である。

【0016】

内部空洞 2 の底部（閉口端（closed end））に固定された銀線 4 は、内部空洞 2 中に突き出ている。図 1 及び図 4 では、銀線 4 の第 1 の端部が、ケーシング 1 内に埋め込まれており、ケーシング内で閉口端（図 1 及び図 4 では上端）の所に位置する接点 6 において、プラスチックで被覆された接続ケーブル 5 に接続されている。

【0017】

図 5 に示す一代替実施形態では、銀線 4 の第 1 の端部は、ケーシング 1 の閉口端に対応する外側凹部（outer recess）内に配置された電気コネクタ 7 に、接点 6 において接続されている。電気コネクタ 7 は、例えば BNC、PIN、バナナジャック、スクリューキャップ、ステレオジャック等、既知のどのような種類のものでもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

銀線 4 の第 1 の端部は、好ましくは、ケーシングの成型時に、ポリマーの溶解及び成型用の既知の対応する金型 (matrix) 及び機械を用いて、ポリマーケーシング 1 中に挿入される。

【 0 0 1 9 】

次いで、ケーシング 1 の内部空洞 2 は、好ましくは、銀線 4 を覆うように高濃度の HNO_3 (50 重量%) 溶液で充填される。硝酸は、銀線 4 の表面を化学的に清浄にするために、内部空洞 2 に 10 分間入れたままにしておく。次いで、内部空洞 2 は、蒸留水又は脱塩水で洗浄される。洗浄後、内部空間は、圧縮空気急速に乾燥してもよいし、乾燥炉内でよりゆっくりと (例えば、空気雰囲気中において 60 で 4 時間) 乾燥してもよい。

10

【 0 0 2 0 】

次いで、図 4 及び図 5 に示すように、内部空洞 2 は、活物質、好ましくは、ペースト 8 で部分的に充填され、銀線 4 の突出部分が埋め込まれる。好ましい一実施形態では、ペースト 8 は、粉末状の銀化合物 (例えば、 Ag_2O 粉末) と適切な電解質溶液とを以下の比率で混合することで調製される。

$$m(\text{銀化合物}) / V(\text{電解質}) = 1.69 \pm 0.05 \text{ g / ml}$$

【 0 0 2 1 】

銀化合物は、関連する電解質溶液の負イオンを含むどのような不溶性の銀塩又は酸化銀でもよい。

【 0 0 2 2 】

同様な粘度を有するペーストを、濃度及び組成が異なる別の電解質を用いて調製してもよい。

20

【 0 0 2 3 】

ペーストは、注射器型の装置を用いて、内部空洞 2 の底部の上に堆積させてよい。ペーストは、内部空洞のうち、銀線 4 が配置されている空間全体を満たす必要があり、それにより、銀の全表面を使用することが可能になる。使用するペースト 8 の量、及び参照電極の長さを最小にするよう、銀線 4 の突出部分は、好ましくは、図 1、図 4、及び図 5 に示すように、らせん状に巻かれる。

【 0 0 2 4 】

次いで、図 4 及び図 5 に示すように、残りの空洞が、電解質溶液を含浸させた多孔質材料 9 で充填される。その結果、電解質は、多孔質材料 9 内への吸収により、内部空洞 2 のこの部分に固定 (immobilize) される。

30

【 0 0 2 5 】

多孔質材料 9 は、柔軟な多孔質材料であり、好ましくは、密閉ニッケル - カドミウム蓄電池や密閉ニッケル - 金属水素化物蓄電池を製造する際に一般的に使用されるマットセパレータ材料 (mat separator material) の形に切断された、複数の部片 (piece) により構成される。吸収性のマットセパレータは、好ましくは、長さ 2 ~ 3 mm 及び幅 0.5 ~ 1 mm の部片に切断される。次いで、部片の材料は、電解質溶液に浸漬 (soak) され、内部空洞 2 は、ケーシングの、内側にねじ山が設けられた開口端 3 の 2 つの端部間に位置する中間部分 (intermediate section) まで、即ち、ねじ山が設けられた開口端 3 の内側エッジ (internal edge) のわずかに上まで、含浸部片で充填される。

40

【 0 0 2 6 】

また、多孔質材料 9 は、繊維、例えば、ガラス繊維、ポリプロピレン繊維、又はポリエチレン繊維で形成されていてもよい。

【 0 0 2 7 】

次いで、後に詳細に説明する閉栓 10 が、内部空洞 2 の開口端にねじ留めされ、これにより、含浸多孔質材料 (impregnated porous material) が圧縮され、内部空洞 2 が閉じられる。内部空洞 2 内に最初に入れ込む含浸多孔質材料 9 の量は、閉栓により加えられる力により、多孔質材料の体積が 4 ~ 5 % 減少するほどの量とする。例えば、含浸多孔質材料 9 で充填された内部空洞の長さが、組み立ての済んだ参照電極内において、即ち、閉接

50

合栓 (closing junction plug) 10 により閉じられた後において、50 mm になる場合、この長さは、閉接合栓 10 の取り付け前には、約 52.5 mm とする必要がある。こうして、参照電極内部における含浸多孔質材料 9 の機械的圧縮により、電極内部のオーム接点の長期安定性が確保されることになる。吸収性マットセパレータ材料を使用することで、この機械的圧縮を、少なくとも同じセパレータ材料を使用する蓄電池の寿命の間は保持することが可能となる。

【0028】

閉接合栓 10 は、参照電極の電解質と当該参照電極が配置されたセル又は電池の電解質との間の液絡を形成する多孔質液絡体 11 を備える。そのため、含浸多孔質材料の機械的圧縮により、更に、閉接合栓 10 の多孔質材料と、含浸多孔質材料 9 の固定された電解質と、活物質を構成するペースト 8 と、銀線 4 の表面との間の連続的な高伝導性イオン結合が確保される。この圧縮によれば更に、機械的振動が多く発生するシステム (例えば、ハイブリッド自動車及び電気自動車の応用分野) における電極品質不良が防止される。

【0029】

組み立て後、参照電極は、好ましくは、その電位を安定化させるために、参照電極内に使用された電解質溶液と同じ電解質溶液中に 48 時間入れられる。

【0030】

図 2 及び図 3 に示すように、閉栓 10 は、好ましくは、多孔質液絡体 11 を取り囲む (例えばポリマーの) プラスチック体 12 を備える。多孔質液絡体 11 は、好ましくは、プラスチック体 12 の成型時に、ポリマーの溶解及び成型用の既知の対応する金型及び機械を用いて、プラスチック体 12 中に挿入される。ケーシング 1 と同様、プラスチック体 12 は、好ましくは、任意の熱可塑性ポリマー材料で形成され、当該ポリマー材料は、高濃度の電解質溶液 (例えば、 $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O}$ 参照電極に関しては、 NaOH 、 KOH 、及び LiOH 、また、 $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{SO}_4$ 参照電極に関しては、 H_2SO_4) 中で化学的且つ物理的に耐性があることが好ましい。多孔質液絡体 11 は、電解質溶液中で耐性がある別の材料でできていてもよい。適切な材料は、例えば、多孔質のセラミックス、多孔質のバイコール (Corning Glass の登録商標)、塩基耐性多孔質のガラスであり、また、好ましくは、黒鉛である。黒鉛は、その高い多孔度と共に、その入手可能性、低コスト、及び良好なイオン伝導度を考慮すると、特に適切である。黒鉛を使用することで、多孔質材料 9 内に固定された電解質が重力により漏洩することが防止され、参照電極と電池との間の拡散交換時間が著しく増加し、その結果、参照電極の寿命及び安定性が向上する。

【0031】

図 2 から図 5 に示すように、閉栓 10 の多孔質液絡体 11 は、好ましくは、プラスチック体 12 で取り囲まれた円筒形の貫通体 (cylindrical through body) である。提示した実施形態では、閉栓 10 は、大きな頭部 (head) (図 3 では下部) と、雄ねじ 13 を有する細い突出部 (shank) (図 3 では上部) とを備え、この突出部は、ケーシング 1 の、内側にねじ山が設けられた相補形の開口端 3 と協同して、ねじ接続部 14 を形成する (図 4 及び図 5)。電解質溶液に対して耐性がある柔軟な材料で形成されたプラスチック・オー・リング 15 が、好ましくは、参照電極の内部空洞 2 を電気化学セル環境に対して封止するために、突出部の周囲に、頭部に近接して配置される。

【0032】

閉栓 10 の頭部は、異なる外側輪郭を有することができる。これは例えば、円形、六角形等でよい。閉栓 10 の両面 (内部空間 2 の方の表面、電気化学セルの方の表面) は、平坦でもよいし、円錐形状を有していてもよい。閉栓 10 の長さは、電極のオーム抵抗がこの長さに正比例するので、好ましくは 10 mm 未満である。多孔質液絡体 11 の直径は、例えば 0.3 から 5 mm の間に含まれる。参照電極のオーム抵抗が多孔質液絡体 11 の直径の二乗に反比例するので、この直径は、可能な限り大きくするべきである。多孔質液絡体 11 の直径の最適値は、それが黒鉛で形成されている場合、約 $2\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm}$ である。小型参照電極では、多孔質液絡体 11 の直径は、0.3 から 0.5 mm の間に含まれるようにしてもよい。

10

20

30

40

50

【0033】

本発明は、酸化還元対としての $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O}$ を、 NaOH 、 KOH 、又は LiOH をベースとするアルカリ電解質溶液と共に使用することに限定されない。より具体的には、以下の酸化還元対、及び関連する電解質を使用することも可能である。

・ Ag / AgCl を、 KCl 、 NaCl 、 LiCl 、 CaCl_2 、又は HCl の水溶液電解質と共に使用する。

・ Ag / AgBr を、 KBr 、 NaBr 、 LiBr 、 CaBr_2 、又は HBr の水溶液電解質と共に使用する。

・ Ag / AgI を、 KI 、 NaI 、 LiI 、 CaI_2 、又は HI の水溶液電解質と共に使用する。

・ $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{SO}_4$ を、電解質としての H_2SO_4 と共に使用する。

【0034】

図6から図15は、本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O}$ 参照電極の電気的特性が、意図された用途によく適していることを示している。

【0035】

より具体的には、図6及び図7は、黒鉛接合部（長さ6mm、直径2mm）を有する本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O} / 5\text{M}$ の NaOH 参照電極の電気化学インピーダンススペクトル（EIS）と、既知の $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{SO}_4 / 5\text{M}$ の H_2SO_4 参照電極及び $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / 5\text{M}$ の H_2SO_4 参照電極の電気化学インピーダンススペクトルとの間に、顕著な差異がないことを示している。測定は、5Mの NaOH 中の3電極電気化学セル内で、Ptメッシュ対電極を使用して開回路で、上述の異なる参照電極について行った。すべての場合で、参照電極のインピーダンスの値は、非常に広い周波数領域、即ち、2Hzから50kHzにおいて2.5kΩ以下である。これは、参照電極の低いオーム抵抗が電気化学測定の高い雑音余裕度になるので、重要である。参照電極抵抗は、主として多孔質液絡によるものであり、液絡として黒鉛を使用することにより、非常に効果的な費用対性能比が得られる。

【0036】

図8及び図9のサイクリックボルタモグラムは、本発明の参照電極を用いた測定と、既知の参照電極を用いた測定とで、測定時のノイズレベルの差がないことを示しており、そのため、本発明の参照電極は、電気化学サイクリックボルタンメトリ測定に適している。走査範囲は、図8では-1500~-700mVであり、図9では-1755~-955mVであり、2つの電極の間の255mVの電位差は、予め決められている。両ボルタモグラムの間の一致はほぼ全面的であり、アノードピークの幅のわずかな差は、おそらく、あまり良好ではないPb電極の再現精度によるものである。

【0037】

図10及び図11は、5Mの NaOH 中に開回路電位で浸されたPb電極の、本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O}$ 参照電極を用いて測定された電気化学インピーダンススペクトル（EIS）と、市販の $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4$ 参照電極を用いて測定された電気化学インピーダンススペクトルとの間に、顕著な差異がないことを示している。両スペクトルにはノイズがない。従って、本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O}$ 参照電極は、精密な電気化学インピーダンススペクトロスコピー測定に適している。

【0038】

本発明の低コスト参照電極は、電池監視用に、少なくとも1つのセルを含む電池内や、燃料電池（fuel cell）内に恒久的に組み込んでよい。その場合、参照電極の電解質溶液と、電池又は燃料電池の電解質溶液は、同一にする。

【0039】

一例として、図12は、使用期間の終わりに5Mの NaOH で充満した、1.6AhのNi-Cdのらせん状に巻かれた蓄電池、の1充電/放電サイクルの間に、本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O}$ 参照電極を用いて測定した正電極電位及び負電極電位の変化を示している。図13は、電流（曲線E）、測定セル電圧、及び計算セル電圧をそれぞれ示しており、この

10

20

30

40

50

計算セル電圧は、同じ $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O}$ 参照電極に対して独立して測定された正電極電位と負電極電位との間の差を計算することで得られた。測定及び計算された両電圧の曲線 C と曲線 D は完全に一致し、これにより、本発明の参照電極が、蓄電池の半電池電位 (half-cell potential) の監視及び調整用に、蓄電池内に恒久的に組み込むのに適していることが示されている。

【0040】

本発明の参照電極を用いて、蓄電池の正極板又は負極板の部分インピーダンスを測定することもまた可能である。図 14 及び図 15 に示された、上述の 1.6 Ah の $\text{Ni} - \text{Cd}$ 蓄電池の電気化学インピーダンススペクトルはそれぞれ、本発明の $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O}$ 参照電極を用いて、24 時間の休止期間後に開回路条件で計算され測定された。計算電池インピーダンスは、以下の関係を用いて得られた。

$$Z'_{\text{cell}} = Z'_{\text{pos}} + Z'_{\text{neg}} \quad (\text{インピーダンスの実部})$$

$$Z''_{\text{cell}} = Z''_{\text{pos}} + Z''_{\text{neg}} \quad (\text{インピーダンスの虚部})$$

【0041】

即ち、正極板と負極板は、直列に接続されると考えられる。結果として、ノイズがなくなり、両タイプの電池インピーダンススペクトルがよく一致することになる。

【0042】

本発明の参照電極の蓄電池内への組み込みは、この参照電極を、セルの上部又は側壁部に設けることで行ってもよいし、弁調整セル (valve-regulated cell) ではセルの弁栓内に設けることで行ってもよいし、フラデッドセル (flooded cell) の場合にはセルのキャップ内に設けることで行ってもよい。

【図 1】

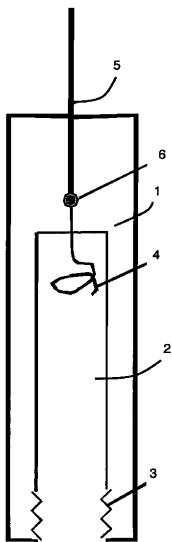


Figure 1

【図 2】

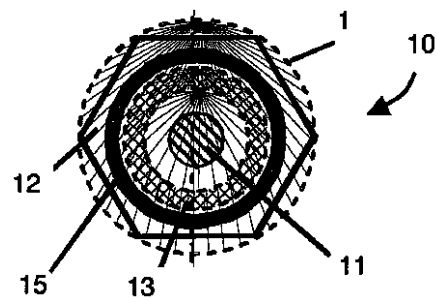


Figure 2

【図3】

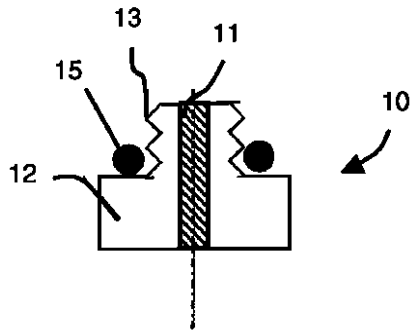


Figure 3

【図4】

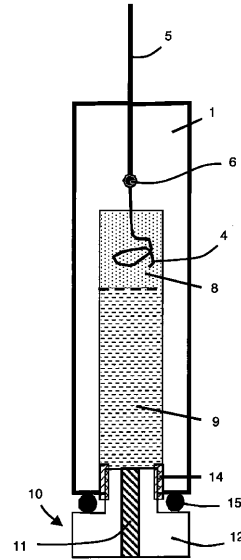


Figure 4

【図5】

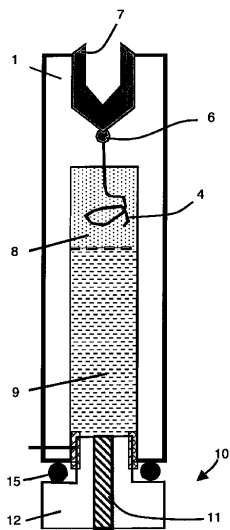
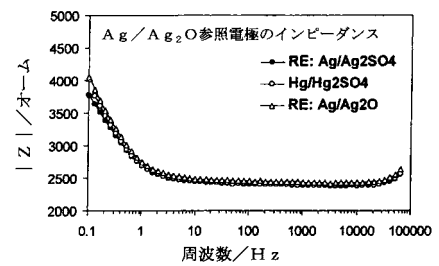
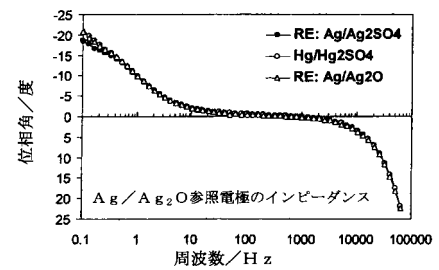


Figure 5

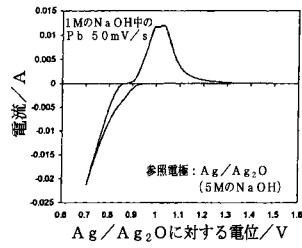
【図6】



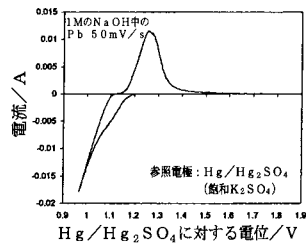
【図7】



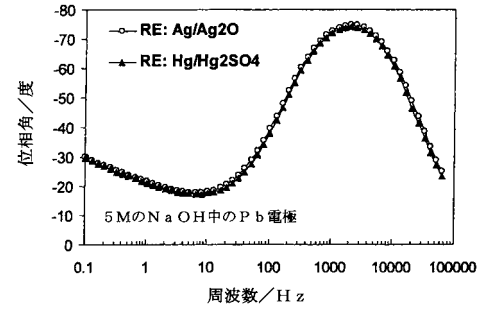
【図 8】



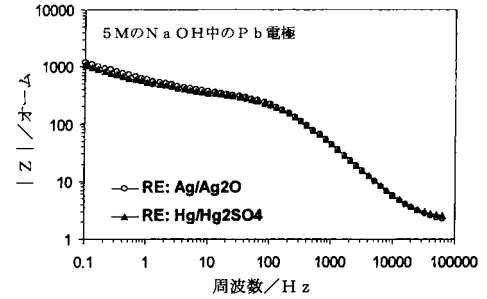
【図 9】



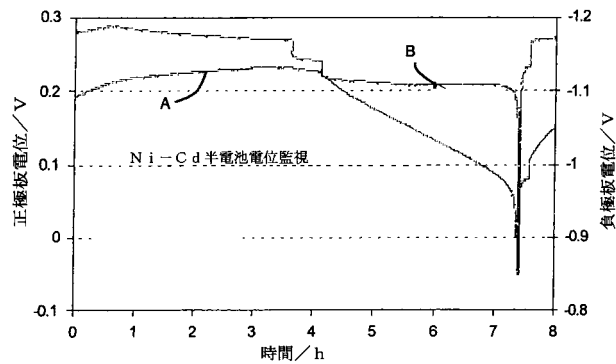
【図 10】



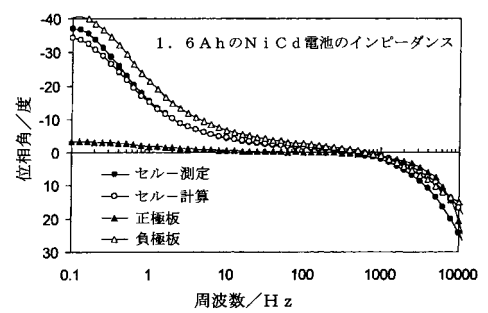
【図 11】



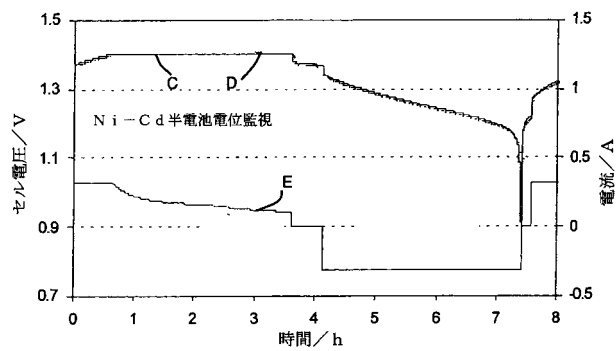
【図 12】



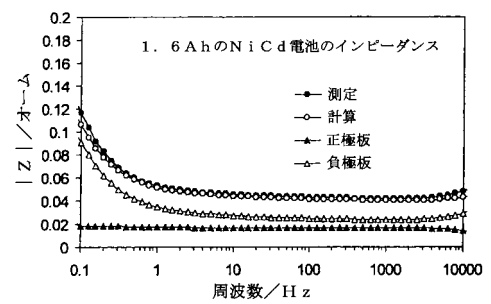
【図 14】



【図 13】



【図 15】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2007/002752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M10/48 G01N27/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/019022 A (RUETSCHI PAUL [CH]) 4 March 2004 (2004-03-04) page 5, line 22FF; figure 1	1-13
A	JP 06 317553 A (NAKAGAWA CORROSION PROTECT) 15 November 1994 (1994-11-15) the whole document	1-13
A	DE 195 33 059 A1 (JUCHHEIM GMBH & CO M K [DE]) 13 March 1997 (1997-03-13) column 8, line 14FF; figures 1-4	1-13
A	US 4 645 583 A (SHIRAI TSUNEO [JP] ET AL) 24 February 1987 (1987-02-24) column 5, lines 3-39; figures 1-3	1-13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 January 2008		10/01/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Del Piero, Giannino

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2007/002752

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004019022	A	04-03-2004	NONE	
JP 6317553	A	15-11-1994	JP 3053043 B2	19-06-2000
DE 19533059	A1	13-03-1997	NONE	
US 4645583	A	24-02-1987	JP 62058153 A	13-03-1987

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096921

弁理士 吉元 弘

(74)代理人 100103263

弁理士 川崎 康

(74)代理人 100124372

弁理士 山ノ井 傑

(72)発明者 エンジェル、ジフコフ、カーチェフ

フランス国エクス - レ - バン、リュ、マルリオ、2

Fターム(参考) 5H027 AA03 KK54 KK56

5H028 AA05 AA10 BB11 BB17 EE05