

(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2013-545224

(P2013-545224A)

(43) 公表日 平成25年12月19日(2013. 12. 19)

(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 H O 2 9
HO 1 M 10/44 (2006.01)	HO 1 M 10/44 A	5 H O 3 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 4 3
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	
HO 1 M 2/26 (2006.01)	HO 1 M 2/26 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-533197 (P2013-533197)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月12日 (2011. 10. 12)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年6月12日 (2013. 6. 12)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/067787
 (87) 国際公開番号 W02012/049201
 (87) 国際公開日 平成24年4月19日 (2012. 4. 19)
 (31) 優先権主張番号 10187482.4
 (32) 優先日 平成22年10月13日 (2010. 10. 13)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 597159765
 フラウンホーファーゲゼルシャフト ツー
 ル フォルデルング デル アンゲヴァン
 テン フォルシユング エー. フアー.
 ドイツ国, デー-80686 ミュンヘン
 , ハンサンシュトラーセ 27 ツェー
 (74) 代理人 100091502
 弁理士 井出 正威
 (72) 発明者 ウィジャヤワルダナ, チャールズ
 ドイツ国、25526 ワッケン、シェー
 ネ アウスジヒト 6
 (72) 発明者 ノイマン, ゲロルト
 ドイツ国、25469 ハルステンベック
 、アカツィエンヴェーク 21 エー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内部参照電極を備えたリチウムの技術に基づく電気化学セル、その製造方法、及びそのアノードとカソードの電圧又はインピーダンスの同時モニタリング方法

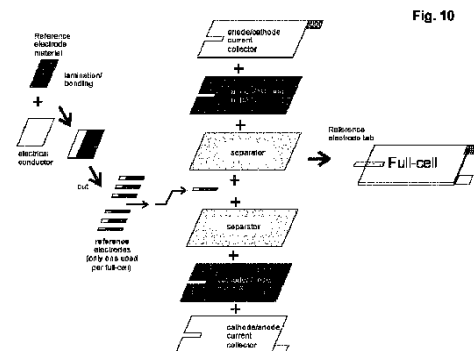
(57) 【要約】

本発明はリチウムの技術に基づく電気化学セルに関し、
 カソード材料を含む正極、
 電気絶縁性材料製のセパレータ、
 アノード材料を含む負極、

(電極及びセパレータは層又はシート状)

正極と負極の間のリチウムイオンの移動用の液体及び／
 又は固体イオン導体材料、
 を含み、前記構成要素はケーシング内で密閉され、正極
 及び負極はそれぞれさらなる電気接続用にケーシングの
 壁を貫通して延びる導電性構造を含み、さらに、正負極
 から電氣的に絶縁され、1以上の非金属リチウム化合物
 を含む層又はシート状の参照電極を前記ケーシング内に
 含み、参照電極は、さらなる電気接続用にケーシングの
 壁を貫通して延びる層又はシート状の導電性構造と電気
 接触する。本発明はさらに上記電気化学セルの作成方法
 、かかる電気化学セルのカソード及び／又はアノードの
 電圧又はインピーダンスの測定方法、セルの操作方法、
 エージング現象の低減やその寿命を改善に関する。

【選択図】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムの技術に基づく電気化学セルであって、以下の構成要素：

- －カソード材料を含む正極、
- －電気絶縁材料でできているセパレータ、
- －アノード材料を含む負極、

（但し、前記電極及び前記セパレータはシート状である）

- －前記正極と前記負極との間のリチウムイオンの移動のための液体及び／又は固体のイオン導体材料、
- を含み、

10

前記構成要素はケーシング内で密閉され、前記正極及び前記負極はそれぞれさらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延びた導電性構造を含み、

前記電気化学セルは、さらに、

- －前記ケーシング内に参照電極を含み、前記参照電極は、前記正極及び負極から電氣的に絶縁されており、かつ、少なくとも1つの非金属リチウム化合物を含むとともに、層状であり、

さらに、前記参照電極は、さらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延びる層状の導電性構造と電気接触していることを特徴とする、電気化学セル。

【請求項 2】

さらに、参照電極コレクターを含み、前記参照電極は前記参照電極コレクターと電気接触をしている、請求項 1 に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

20

【請求項 3】

前記参照電極の境界と前記隣接する電極の境界との間の距離は、少なくとも 0.3 mm、好ましくは少なくとも 0.7 mm、より好ましくは少なくとも 1.6 mm、特に好ましくは 2.1 mm である、請求項 1 又は 2 に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項 4】

前記参照電極は、前記負極及び正極から、前記セパレータの材料を介して、及び／又は、前記参照電極上及び／又は前記電極の一方若しくは両方の電極上に設けられた電気絶縁性コーティングを介して、電氣的に絶縁されている、請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

30

【請求項 5】

前記電極及び前記セパレータは、z 方向に互いに重ね合わせて配置され、それぞれが x-y 方向の面積をカバーしており、電池を上から (z 方向に) 見た場合に前記参照電極は、正極及び／又は負極によってカバーされている領域の外側に配置されている、請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項 6】

前記電極と前記セパレータは、z 方向に互いに重ね合わせて配置され、それぞれが x-y 方向の面積をカバーしており、前記セパレータ層の長さ又は幅は前記電極層のそれよりも大きく、電池の片側で前記電極層から前記セパレータ層が突出するように前記層は互いに重ね合わせて配置され、前記参照電極は前記セパレータ層の突出した長さに沿って前記セパレータ層に取り付けられている、請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

40

【請求項 7】

前記電極と前記セパレータは、z 方向に互いに重ね合わせて配置され、それぞれが x-y 方向の面積をカバーしており、少なくとも 1 つの電極が層を切欠いて形成された凹部又はノッチを有し、前記参照電極は、z 方向に見た場合、前記少なくとも 1 つの電極の前記ノッチ又は凹部の領域に配置されている、請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項 8】

前記参照電極は、前記カソード電流コレクター及び前記アノード電流コレクターの一方の

50

上に配置され、そこから絶縁性材料で離隔され、隣接する電極の凹部又はノッチ内に配置されるようにされている、請求項 7 と組み合わされた請求項 2 に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項 9】

前記非金属リチウム化合物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 、グラファイト (LiC_6)、硬質炭素 (LiC_6)、 $\text{Si}(\text{Li}_{4.4}\text{Si})$ 及び $\text{Ge}(\text{Li}_{4.4}\text{Ge})$ から選択される、請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項 10】

前記参照電極の前記電流コレクター及び前記参照電極に電気接触をしている層状の前記導電性構造は、一体的に接続されている、請求項 2 又は請求項 2 に従属している請求項の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項 11】

前記参照電極コレクターは両側が参照電極材料でカバーされている、請求項 2 又は請求項 2 に従属している請求項の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項 12】

2 つ又はそれ以上の参照電極を含む、請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項 13】

下記のステップ：

- －導電性構造に接続された正極を用意すること、
 - －導電性構造に接続された負極を用意すること、
 - －少なくとも 1 つの非金属リチウム化合物を含み、導電性構造に接続された参照電極を用意すること、
 - －電気絶縁性材料でできているセパレータを用意すること、
 - －前記電極及び前記セパレータを電気化学セルを形成するように配置し、前記参照電極は前記正極及び負極から電氣的に絶縁すること、及び
 - －それぞれの電極の導電性構造がさらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延びるように、ケーシング内に電気化学セルの構成要素をしっかりと包入すること、
- を含む、請求項 1 乃至 12 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セルの製造方法。

【請求項 14】

リチウムの技術に基づく電気化学セルのカソード及び／又はアノードの電圧を測定する方法であって、

前記セルは、下記の構成要素：

- －カソード材料を含む正極、
 - －電気絶縁性材料でできているセパレータ、
 - －アノード材料を含む負極、
- (但し、前記電極及び前記セパレータは層状又はシート状である)
- －前記正極と前記負極との間のリチウムイオンの移動のための液体及び／又は固体のイオン導体材料、
 - －前記カソード及び前記アノードから電氣的に絶縁され、少なくとも 1 つの非金属リチウム化合物を含み、層状又はシート状の導電性構造に電気接触している、層状又はシート状の参照電極、
- を含む、

前記構成要素はケーシング内で密閉され、前記正極及び前記負極のそれぞれが、前記参照電極と電気接触する前記導電性構造と同様に、さらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延びる導電性構造を含み、

下記のステップ：

10

20

30

40

50

- (a) 一度又はそれ以上の前記セルの充電及び／又は放電をすること、
- (b) 前記カソードと前記参照電極との間及び／又は前記アノードと前記参照電極との間の電圧を1回又はそれ以上測定をすること、続けて
- (c) 充電及び放電の値の間の望ましい値にレスト電位を設定すること、を含む方法。

【請求項 15】

前記アノード及び／又はカソード電圧は、前記カソードと前記参照電極との間の電圧又は前記アノードと前記参照電極との間の電圧を測ることにより測定され、セルの充電状態(SOC)は、前記アノード又はカソード電圧にセルのSOCに関連させた所定の校正曲線を使用することにより、そこから誘導される、請求項 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

前記アノード又はカソード電圧にセルの充電状態(SOC)に関連させた校正曲線を準備し、次に、前記アノード及び／又はカソード電圧を、前記カソードと前記参照電極との間の電圧又は前記アノードと前記参照電極との間の電圧を測ることにより測定し、セルのSOCをそこから誘導するステップを含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

1 回よりも多くの電圧の測定を行い、かかる測定の 2 つの間で小さい電流を前記参照電極と前記カソード又はアノードとの間に通過させて、前記参照電極の状態をフラット電圧範囲内の状態にする、請求項 14 乃至 16 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

リチウムの技術に基づく電気化学セルのカソード及びアノードのインピーダンスを独立に測定する方法であって、

20

前記セルは、下記の構成要素：

- －カソード材料を含む正極、
- －電気絶縁性材料でできているセパレータ、
- －アノード材料を含む負極、

(但し、前記電極及び前記セパレータは層状又はシート状である)

- －前記正極と前記負極との間のリチウムイオンの移動のための液体及び／又は固体のイオン導体材料、
 - －前記カソード及び前記アノードから電氣的に絶縁され、少なくとも 1 つの非金属リチウム化合物を含み、層状又はシート状の導電性構造に電気接触している、層状又はシート状の参照電極、
- を含み、

30

前記構成要素はケーシング内で密閉され、前記正極及び前記負極のそれぞれが、前記参照電極と電気接触する前記導電性構造と同様に、さらなる電気接触のためにケーシングの壁を貫通して延びる導電性構造を含み、

下記のステップ：

- (a) 前記カソードと前記アノードとの間で一定の電圧を掛けること、
 - (b) Z_{C-Ref} 及び Z_{A-Ref} ループの少なくとも 1 つのインピーダンスを測定すること（ここで、Cはカソード、Aはアノード及びRefは参照電極である）、
- を含む方法。

40

【請求項 19】

インピーダンス測定の結果を少なくとも 1 つの電極のエージングを査定するために使用し、下記の追加のステップ：

- (c) 前記インピーダンスが許容範囲内にあるかどうかを査定すること、
 - －もし、否なら、セルを終了すること、
 - －もし、是なら、インピーダンスを再測定し、前記ループを繰り返すこと、または、
- (d) 前記アノード及びカソードのインピーダンスの上昇を記録して、それぞれのエージングを推定することによりセルの寿命を推定すること、及び／又は、
- (e) 関係するインピーダンスにより前記アノード及び／又はカソードでのパワー能力の

50

損失を推定すること、
を含む請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

リチウムの技術に基づく電気化学セルの駆動方法であって、
下記のステップ：

－請求項 1 乃至 12 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セルを用意すること、

－ (i) 前記アノードと前記参照電極 (ΔV_{anode})、及び／又は、

(ii) 前記カソードと前記参照電極 ($\Delta V_{\text{cathode}}$)

の間の電圧を測定すること、

－前記電圧が許容範囲内にあるかどうかをチェックすること、及び、

－もし、是なら、必要に応じ、前記電圧を再測定すること、

－又は、もし、否なら、電圧違反の度合いが臨界点を超えているかどうかをチェックすること、及び、

－もし、是なら、セルの運転を終了すること、又は

－もし、否なら、充電レート及び／又は放電レートを変動させ、続いて必要ならば前記電圧を再測定すること、

を含む方法。

【請求項 21】

電池を最適条件で運転する方法であって、

下記のステップ：

－請求項 1 乃至 12 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セルを用意すること、

－ (i) 前記アノードと前記参照電極 (ΔV_{anode})、及び、

(ii) 前記カソードと前記参照電極 ($\Delta V_{\text{cathode}}$)

の間の電圧を測定すること、

－前記アノードと前記カソードでの個々の電圧を測定すること、及び

－前記アノード及びカソード電圧の限界を超えないようにするために、電圧差を前記電池で利用できる最適値に設定すること、

を含む方法。

【請求項 22】

電池の寿命を最長化する方法であって、

下記のステップ：

－請求項 1 乃至 12 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セルを用意すること、

－ (i) 前記アノードと前記参照電極 (ΔV_{anode})、及び／又は、

(ii) 前記カソードと前記参照電極 ($\Delta V_{\text{cathode}}$)

の間の電圧を測定すること、

－前記アノードと前記カソードでの個々の電圧を測定すること、及び、

－前記電圧が高すぎる及び／又は低すぎるかどうかを査定すること、及び、

－必要ならば、前記カソード及び／又は前記アノードに掛けられた電圧を許容可能な値へ修正すること、

を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アノードとカソードの電圧及び／又はインピーダンスの同時モニタリングを軽減し、電池がその最大能力及び高められた安全性とともに使用される可能性を提供するために、内部参照電極が組み込まれた積層構成要素を含んでなるリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

参照電極は電気化学セル内の1つ又はそれ以上の電極の電位を測定するための参照ポイントとして役立つ安定した電気化学電位を有する電極と定義される。

【0003】

これまで、参照電極は主に外部にて使用されてきた。下記の表1は先行技術の最も重要な参照電極の基本性質及びリチウムイオン／ポリマーセルに対するそれらの互換性をまとめたものである。

【表1】

表1

参照電極	参照レドックス反応	Liイオン／ ポリマーセル に対する化学 的互換性	Liイオン／ ポリマーセル に対する製造 可能な互換性	Liイオン／ ポリマーセル に対する全体 の互換性
銀 - 塩化銀 (Ag/AgCl)	$\text{AgCl} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ (0.222V 対 NHE 25°C に於いて)	不十分	互換性がない	互換性がない
カロメル参照 電極 (SCE)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg}$ + 2Cl^- (0.222V 対 NHE 25°C に於いて)	不十分	互換性がない	互換性がない
標準水素電極 (NHE)	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	互換性がない	互換性がない	互換性がない
純金属及び合 金ワイヤー	例: 1) $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ 2) $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ 3) Pt & 酸化 Pt シ ステム	いくらか互換 性がある(例 Li 金属)	互換性がない (下記文章参 照)	互換性がない

【0004】

上記のうち、Ag/AgCl、NHE及びSCE参照電極は水性電解質からなる電気化学システムで一般的に使用される。したがって、有機溶媒をベースとするリチウムポリマーセル内でこれらを直接使用するのは適切ではない。しかし、これらの電極は二重塩橋（溶媒の混合を最小限にする）（US 3,103,480、US 4,282,081、US 4,401,548）を使用することにより、有機溶液中での使用に適応できることに注目すべきである。リチウム電池の場合、かかる電極は特別な問題を抱えている。一つ目は、これらの電極は混合に対して完全に不浸透性でないため、電池中の含水率の不可避な上昇により電池の性能が大幅に低下する。電池中の含水率を可能な限り低く（すなわち、100 ppmの範囲内）保たなければならないということは周知である。二つ目は、リチウムポリマーセル中に上記のような二重塩橋電極を物理的に組み込む方法として予測可能なものがないことである。表1にあるように、純金属又は金属合金ワイヤーも参照電極として使用することができる。そのようなシステムを報告しているのは、少数の専門誌及び少なくとも1つのコマーシャルソースである[(D. W. Dees, A. N. Jansen, D. P. Abrahams, J. Power Sources 174 (2007) 1001) 及び (www.el-cell.com)]。これらの全てのシステムでは、参照電極は単にLiやLi_ySnのようなリチウム合金からなるワイヤー、又はその場で(in situ)リチウム化されたSnCuワイヤーであり、セパレータと接触するように側面から挿入される。広範囲にわたるマニュアル操作を必要とするこれらの全てのシステムは、実験室用であり、商用のリチウムイオン／ポリマーセル技術とは互換性がない。

【0005】

ワイヤー型の参照電極はW02009/036444 A2にも示されている。この文献に開示されている代替案は、ピンの形を有する参照電極、又は参照電極として金属のケーシングを使用することである。

【0006】

実験室スケールの半電池中のLi-Sn合金から作られた作り付けの参照電極については、アノード参照及びカソード参照ループに関するインピーダンスを独立して測定することができるため、例えば、電池の全てのインピーダンスに対するアノード及びカソードの相対的寄与をモニタリングすることが可能となることが示されている[D. P. Abraham, R. E. Reynolds, e. Sammann, A. N. Jansen, D. W. Dees, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 502)を参照]。この場合、電極は、その場でリチウム化された直径25 μm のスズでコーティングされた銅線から調製され、 $\text{Li}_{4.4}\text{-Sn}$ 合金が生成し、室温で比較的安定した電圧を示したと記述されている[D. P. Abraham, S. D. Poppen, A. N. Jansen, J. Liu, D. W. Dees, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4763-4775]。

【0007】

10

上記ワイヤー型の参照電極の2つの異なる変形は、アルゴン国立研究所で開発された小さい、実験室スケールのセルヘマニュアル式で組み込んで、実験に供された。1つはアノードとカソードの間に挟まれ、もう1つはフリー電解質があるセパレータのわずかに外側に置かれた。両方の形態は、アノード及びカソードでインピーダンスを別々に測定することに成功した[D. W. Dees, A. N. Jansen, D. P. Abrahams, J. Power Sources 174 (2007) 1001を参照]。しかも、これら2つの型は非常に似た結果を出したため、外部参照に適し、多くの場合セルに組み込むことが簡易である。

【0008】

20

これらのセルがアノード及びカソードでのインピーダンスを独立して測定するのに有用であることが示されているにもかかわらず、マニュアル式で挿入する必要のあるワイヤー型の参照電極は、商用のリチウムイオン／ポリマーセルに参照電極を組み込むのには実際の解決策ではない。この理由は、ワイヤー電極の物理的性状に起因する。それは主な構成要素が組み立てられた後に組み込まれる必要があり、正確に置くことは難しく、小さなワイヤーは壊れやすく又は変形しやすく、また、セルのその他の構造、例えばセパレータ、ポーチ又は他のケーシングが貫通される危険があり、即座にセルの破損の原因となり、または、セル容量を減少させ、さらに悪いことにはショートを生じさせる可能性のあるデンドライトの形成などのプロセスを通じて緩やかなセルの劣化を起こすきっかけとなる。同様の不利な結果は、参照電極としてピンを使用する場合にも生じる。

【0009】

30

JP2007-193986に、その他のアプローチ、すなわちリチウムホイルの使用について示されており、これは、アノード及びカソード活性層の約15倍の厚さ及び参照電極としてのセパレータの約20倍の厚さを有し、銅線に接続される。参照電極は、正極まで約1 mmの距離に置くことができる。このアプローチは、構成要素をラミネートすることにより参照電極をリチウムホイル電池に組み込むのには同様に適さない。なぜなら、異なる加工作業プロセスを必要とするからである。

【0010】

40

既知で市販のリチウムイオン／ポリマー電池は、通常2電極構成（アノード及びカソード）からなる。完全に組み込まれた参照電極を経由して、カソードとアノードループの電圧及びインピーダンスを含む重要な電池パラメータを独立して測定することは、未だ不可能である。しかしながら、アノード及びカソードの電圧を知ることができれば、熱暴走に繋がるような安全ではない電圧にアノード及び／又はカソードがいつ到達するかに関する情報が得られることにより、電池の安全性が高められるはずである。しかし、電池から最大容量を得るためにアノード及び／又はカソードの電圧を安全性限界の非常に近くまで駆動する必要がしばしば生じることは事実である。しかし、アノード及びカソードでの個々の電圧を測定する確かな方法が存在しない中で、安全性と容量との間でいくつかのトレードオフがなされなければならない。

【0011】

50

本発明の課題は、先行技術の不利な点を打開し、電池のファブリケーション中に個別に又は標準ファブリケーションの範囲外で行わなければならない追加の調製ステップなしで、独立してカソードとアノードループの電圧及びインピーダンスの測定を可能にする手段及

び方法を提供することである。

【発明の概要】

【0012】

上記課題は、下記構成要素：

- カソード材料を含む正極、
- 電気絶縁性材料でできているセパレータ、
- アノード材料を含む負極、

(なお、前記電極及び前記セパレータは層状又はシート状である)

- 前記正極と前記負極との間のリチウムイオン移動用の液体及び／又は固体のイオン導体材料、

を含み、

前記構成要素はケーシング（通常、平坦又はロールとして巻き取られる）内に密閉されており、前記正極及び前記負極はそれぞれ、さらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延びた導電性構造を含む、リチウムの技術に基づく電気化学セルであって、さらに

、

- 前記正極及び前記負極から電氣的に絶縁された参照電極を前記ケーシング内に含み、該参照電極は、少なくとも1つの非金属リチウム化合物を含む層状又はシート状であり、層状又はシート状の導電性構造が前記参照電極と電気接触し、かつ、さらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延びていることを特徴とする電気化学セル、を提供することにより解消される。

【0013】

「リチウムの技術に基づく」という用語は、電流の取り込み又はアウトプットのバランスを調節しているカソードとアノードとの間の電荷の移動がリチウムイオンの移動を経由して提供される、いかなる種類のセルをも含むと理解されるものとする。電気化学セルはリチウム電池でもよく、例として一次電池があるが、多くの場合はリチウム蓄電池、すなわち二次電池であり、カソード材料を含む正極、電気絶縁性材料でできているセパレータ、アノード材料を含む負極、及び正極と負極との間のリチウムイオンの移動のための液体及び／又は固体のイオン導体材料を含む。これは「従来」のリチウム電池や蓄電池などが本発明に包含されるだけでなく、リチウムイオン移動原理に基づき機能する、他の密接な関係がある電気化学セルも包含されることを意味する。これは、例えば、再充電可能なリチウム-硫黄 (Si-S) 及びリチウム-空気セルを含むシステムにも当てはまる。これらや同等のシステムも、上記された「リチウムの技術に基づく」システムとしてみなされる。

【0014】

多くの場合、さらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延びる導電性構造は、金属又はエキスパンデッドメタルの一片であるが、代わりに、例えば各電極材料から作ることができ、この場合、この材料は液体電解質の漏れを回避するように選択されること（例、孔がないもの）、又は、セル内に液体電解質が使用されていないことが条件となる。前記導電性構造は、通常、タブの形状をしている。

【0015】

カソード材料は通常カソード電流コレクターにラミネートされ、同様にアノード材料は通常アノード電流コレクターにラミネートされる。これらのコレクターはしばしば金属シート又はエキスパンデッドメタルシートからなる。これらの場合、ケーシングの壁を貫通して延びるアノードの及びカソードの導電性構造は、各電流コレクターにラミネートされた金属又はエキスパンデッドメタルの一片、好ましくはシート状の一片とすることができ、又は前記電流コレクターの一体部分とすることができる。参照電極は同等の形状で提供でき、すなわちケーシングの壁を貫通して延びる導電性構造と直接電気接触することが可能なエキスパンデッドメタル等の金属シートからなる電流コレクター上にラミネート又は塗布（例、コーティング）されてよく、また、場合によりこれと一体に接続されてもよい（下記の詳細を参照）。

【0016】

常に（例えば、電極材料がナノ微粒子材料の場合のように本来的に結合性を有する場合）必要ではないが、カソード材料及びアノード材料は、通常、層状の形態、例えば先行文献で既知のようなシート状のような形態での提供を可能とするバインダーとの混合物として存在する。バインダーとしては通常有機ポリマーが使用され、例えばフッ化アルケンが使用される。ポリビニリデン及びその共重合体は、かかる電極の調製に特に有用であると証明されている。同様に、参照電極材料もそのようなバインダーとの混合物とすることができる。また、セパレータは層状又はシート状であってよく、電気化学的に不活性であってよく、または、 $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiTaO}_3 \cdot \text{SrTiO}_3$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{LiO}_2$ 、 $\text{LiH}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_9\text{AlSiO}_8$ 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ （スポジューメン）、 $\text{LiX} + \text{ROH}$ 、式中XはCl、Br、I（LiXにつき1、2又は4個のROH）、などの固体ポリ電解質材料を含んでよい。セパレータは固体及びゲル状であることが既知である。リチウムイオンの移動は、いくつかの場合に、セパレータ内の固体／ゲル化電解質材料のみを経由して機能する。多くの場合、例えば、式A¹-D-A²を有する可塑剤などの適当な溶媒中の、例えばヘキサフルオロリン酸リチウムなどのようなリチウム塩などの液体電解質材料の存在により支えられ又は完全に提供される。式中、A¹及びA²はR¹、OR¹、SR¹又はNHR¹から独立して選択され、R¹は例えばC₁-C₆アルキルを意味し、又はR¹及びR²はDとともに5員環を有するヘテロ環を形成し、DはC=O、S=O、C=NH又はC=CH₂とすることができ、DがR¹及びR²を有するヘテロ環を形成した場合、O、S、NH及びCH₂から追加で選択することができる。しばしば使用される例としては炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、ガンマーブチロラクトン、ジオキソラン又はジメチルスルホキシドが挙げられる。

10

20

【0017】

参照電極層の厚さと同様、カソード層及びアノード層の厚さは自由に選択することができる。通常、約80 μmから500 μm、さらに好ましくは約110 μmから350 μm、特に好ましくは約120 μmから250 μmの範囲である。しかし、特殊なケース、例えば、長期使用（例えば、15から20年）のための電気化学セルでは、電圧測定の際中に電流が偶然に参照電極を通して引かれた場合の悪影響を克服するために、500 μm以上、例えば600 μmから1 mm又はそれ以上の層を使用することが好ましい。この電流は非常に少量（ピコアンペアの範囲）にもかかわらず、しばしば必然的に生じる。

【0018】

電流コレクターシートは、約5から300 μm、好ましくは約100から200 μmの厚さを有することができであるが、当該範囲外でも可能である。

30

【0019】

セルは、1つの電極、1つのセパレータ及び1つのアノードを含む単一セルであってよく、又は、1よりも多くのカソード及び／又は1よりも多くのアノードを含み、例えば第一の平らな電流コレクターが各電極とその両側の平らな面で接触し、それぞれが各カウンター電極とイオン導電性接触をしているバイセル又はマルチセルスタックであってよい。前記カウンター電極はそれらの各電流コレクターにもラミネートされる。所望により、これらの電流コレクターは、さらなるカウンター電極とイオン導電性接触することができる第二の電極材料と再び接触し、以下同様に行うことができる。外部水分及び他の汚染物質の漏れ及び接触を回避するために、前記単一セル又はバイ若しくはマルチセルスタックは、絶縁性材料、一般に有機ポリマーでできているホイル、ポーチ又は他のケーシング内に通常パッケージされる。ポーチ又は他のケーシング用のラミネートされた材料の使用が可能であり、この材料は必要であれば又は所望により金属ホイルであってもよい。しかし、単なる有機層の積層体が好ましい。電流コレクターに通じたタブ又は他の接点は、さらなる電気接続のためにホイル又は他のケーシングの壁を貫通して延びる。

40

【0020】

本発明のリチウムの技術に基づく電気化学セルは、単一セル又はバイセル若しくはマルチセルスタックであるかどうかとは無関係に、1つあるいは2つ又はそれ以上の参照電極を含んでよい。セルが電流コレクターを含むならば、前記参照電極の1つを前記または一つのカソード電流コレクター上に配置することができ、前記参照電極のもう一つを前記また

50

は一つのアノード電流コレクターに配置することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

本発明の詳細説明は下記の図を伴っている。

【図1】図1は潜在的な安全上の問題を伴った電圧オーバーシュートの可能性を強調した概略図である。

【図2】図2は電圧測定を伴う電池管理システムの概略図である。

【図3】図3は電池管理システム環境の概略図である。

【図4】図4は、A) 所望の参照電極の塩濃度プロファイルに対する仮想の電圧を示す図、及び、B) 放電中の典型的なリチウムイオンセルのアノード、セパレータ及びカソードを横断した塩濃度プロファイルを示す図である。放電の開始からの時間は分(0~11.31分)である。[B)はJ. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1890から引用した。]

【図5】図5はEC/DMCに関する拡散層の厚さ(距離)対時間のプロットを示す図であり、 $D_0 = 3.00 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ である。

【図6】図6は、A) 全電池の上側図、B) 拡散ギャップを示す拡大図である。

【図7】図7は走査速度100 $\mu\text{V/s}$ 及びLi/Li⁺参照に対する電圧の実験条件下でのLiCoO₂カソードの1回目の3サイクリックボルタモグラムである。

【図8】図8は走査速度10 $\mu\text{V/s}$ 及びLi/Li⁺参照に対する電圧の実験条件下のグラファイトアノードの直線走査ボルタモグラムである。

【図9】図9は走査速度10 $\mu\text{V/s}$ 及びLi/Li⁺参照に対する電圧の実験条件下のLi₄Ti₅O₁₂参照電極の直線走査ボルタモグラムである。

【図10】図10は本発明の電気化学セル構造の特殊なデザインを示す図である。

【図11】図11は本発明の電気化学セル構造の特殊なデザインを示す図である。

【図12】図12は本発明の電気化学セル構造の特殊なデザインを示す図である。

【図13】図13は本発明の電気化学セル構造の特殊なデザインを示す図である。

【図14】図14は異なるセル：(A) 標準リチウムセル、(B) 図10に示されている態様、(C) 図11に示されている態様(詳細は文章を参照)の充放電特性の比較を示す図である。

【図15】図15は3.0Vと4.2Vの間の1Cの10サイクルとその後の4.0Vの設定レスト電位からなる充放電プロファイルに関する、a) アノードーカソード、b) カソードー参照、及びc) アノードー参照の間の電圧の同時測定結果を示す図である。この例のアノード、カソード及び参照電極はそれぞれグラファイト、LiCoO₂及びチタン酸リチウムを含む。

【図16】図16は、(A) アノードーカソードループ及び(B) アノードー参照電極のナイキストプロットとしてプロットされたインピーダンススペクトルで示した、本発明の3電極セルに関するインピーダンス対温度測定結果を示す図である。この例のアノード、カソード及び参照電極はそれぞれグラファイト、LiCoO₂及びチタン酸リチウムを含む。

【図17】図17は、a)アノードーカソード、b)アノードー参照及びc)カソードー参照のループに関して100 mHzで測定されたインピーダンスのLn(インピーダンス)対1/温度のアレニウスプロットを示す図である。この例のアノード、カソード及び参照電極はそれぞれグラファイト、LiCoO₂及びチタン酸リチウムを含む。

【図18】図18は、0.2C充電及び1C、2C、4C、6C放電に関するa)アノードーカソード、b)カソードー参照及びc)アノードー参照の間の電圧の同時測定結果を示す図である。アノード、カソード及び参照電極はそれぞれグラファイト、LiCoO₂及びチタン酸リチウムを含む。

【図19】図19は、0.2C充電及びそれぞれのCレートにつき3放電を伴う8C、16C、32C放電に関するa)アノードーカソード、b)カソードー参照及びc)アノードー参照の間の電圧の同時測定結果を示す図である。この例のアノード、カソード及び参照電極はそれぞれグラファイト、LiCoO₂及びチタン酸リチウムを含む。

【図20】充放電サイクル中の全セル電圧測定(図20a)の結果を示す図であり、LFP参照電極(図20b)に対するアノード及びカソード電圧と同時に記録され、アノード及び

10

20

30

40

50

カソード（図20c）の異なる電圧寄与の明白な識別を可能としている。アノード及びカソードはそれぞれグラファイト及びLiCoO₂を含んでなる。（詳細は実施例を参照）

【図21】図21は、パルス放電による充放電サイクルを示す図であり、(a)及び(b)は、アノードとカソードの間(ΔV_{C-A})の電圧を表し、(c)及び(d)は、参照電極に対して測定されたアノード(ΔV_{R-A})とカソード(ΔV_{C-R})での電圧を表している。全ての充電は0.2C CC-CVで行い、放電は1-30Cの範囲（但し、i) 1C、ii) 2C、iii) 5C、iv) 10C、v) 20C及びvi) 30C）で行った。それぞれのパルスは18秒間で、次のパルスの前に60秒のオープン回路休止期が続いた。アノード、カソード及び参照電極はそれぞれグラファイト、LiCoO₂及びLTOからなる。（詳細は実施例を参照）

【図22】図22はそれぞれのパルスが18秒間で、次のパルスの前に60秒のオープン回路休止期が続くi) 1C、ii) 2C、iii) 3C及びiv) 5Cのパルス充電による充放電サイクルを示す図である。アノード、カソード及び参照電極はそれぞれグラファイト、LiCoO₂及びLTOを含んでなる。（詳細は実施例を参照）

【図23】図23は、本発明で有用ないくつかの化学電極材料に関する、電圧対リチウムイオン（塩）吸入容量のプロファイルを示す図である。

【0022】

先行技術の欠点を克服するために、本発明の発明者らは、閉鎖されたセル内で電圧及びインピーダンスを測定するための信頼できる内部参照電極は以下の特徴：

- ・最小限の電圧ドリフト、
 - ・リチウムの技術との化学的互換性、
 - ・エージング効果なしの頑丈な電極系、
- を有するべきだという結論に達した。

【0023】

本発明の電気化学セルは少なくとも1つの非金属リチウム化合物を含む又はできている参照電極を含むことを特徴とする。本発明の全ての態様では、この化合物はLi₄Ti₅O₁₂、LiFePO₄、Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O₄、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA)、LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NMC)、Li₂FePO₄F、Li(Li_aNi_xMn_yCo_z)O₂、グラファイト(LiC₆)、不規則な炭素(硬質及び軟質炭素)、Si(Li_{4.4}Si)及びGe(Li_{4.4}Ge)から選択されることが好ましい。リチウムが0価の（正電荷でない）状態にあるこれらの化合物を、リチウムなしの前駆体状態でセルの中に導入することができる。セルを最初に1サイクルさせると、リチウム原子はその中に組み込まれ、リチウム含有化合物となる。

【0024】

上記の原料下では、Li₄Ti₅O₁₂、LiFePO₄、及びLi(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O₄、がさらに好ましく、Li₄Ti₅O₁₂及びLiFePO₄、が特に好ましい。

【0025】

この発見は、以下の考察に基づく。上記の化合物は電池及び蓄電池のリチウムの技術との互換性の必要条件を満たす。金属又は合金材料に対してこれらは通常粉末状で存在しており、有機ポリマーに混合又は組み込むことができ、よって、同じ製造方法論及びカソード、アノード及び参照電極に存在する有機成分と同じ一貫性又は化学組成の使用の可能性が開かれる。参照電極の理想的な候補は、リチウムイオン／ポリマーセルにおいて例外的な安定性故に周知のもの（例、LiFePO₄、Li₄Ti₅O₁₂）であり、したがって、それらは特に好ましい。しかし、参照電極は電位差測定センサー（すなわち、平衡状態のままでいる）として作用することを考慮すると、定義上では顕著な電流を通さず、活性アノード又はカソード材料に付随するエージング現象（例えば、拡大及び収縮の連続サイクルによるエージング）は参照電極では起こらない。したがって、材料の選択はリチウムイオンの技術と互換性がある全ての他の材料や主に上記のものまで拡大できる。

【0026】

参照電極の電圧ドリフトは参照電極化学を支配するレドックス反応の不安定性から生じる。例として、古典的なAg/AgCl参照電極（ $\text{AgCl} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ ）では電位(E)はネルンストの式：

10

20

30

40

50

【数 1】

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[Cl]}$$

(式中、

 E^0 = 正式な電位；R = モル気体定数；F = ファラデー定数；

n = レドックス反応に関与する電子の数；T = 温度；

[Cl⁻] = Cl⁻の濃度。)

により決定される。

【0027】

経時的に、標準Ag/AgCl参照電極からのCl⁻の消失及びそれに伴う塩化物イオン濃度の減少がドリフト電圧を起こす。同様に、温度のドリフトも電圧シフトを引き起こす。

【0028】

本発明の第一の態様では、そのような電圧ドリフトはフラットな電圧対リチウム濃度プロファイルを備える電極を使用することにより防止される。

【0029】

ここで記述されるこのタイプの参照電極では、参照電極化学として、Li⁺に敏感であるが、電極が遭遇する全範囲のLi⁺濃度にわたってほぼ一定の電圧を保持するもの（図4）が選択される。かかる参照電極は、他の電極から電氣的に絶縁されている限り、セパレータのどこにでも配置できる。さらに、そのような電極は、その機能が電位差原理（すなわち、無視できる電流）に支配されるので小型化することができる。また、セパレータ内におけるLi⁺濃度の比較的小さな変化は、電極内におけるそれとは好対照に、セパレータ内でLi⁺の有意なビルドアップ又は枯渇を防止する（J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1890）。上記の基準をいくつかの電気化学システム候補が満たしている（図23参照）。特に、リチウムイオン／ポリマーセルに特に適したシステムは、LiFePO₄、Li₄Ti₅O₁₂などのように、他の標準（化学的互換性、エージングが無い等）も満たすものである。

【0030】

非常に長期間の使用では、電圧測定をするために引き起こされた非常に小さな電流でさえも、参照電極にリチウム化又は脱リチウム化を起こさせることがあり、この場合、電圧の有意な変化が起きるはずである。これは、参照電極とアノード若しくはカソード又はその他の電極との間に小さな電流を定期的に通過させ、参照電極の状態をフラットな電圧範囲内で良好な状態にしておくことにより回避できる。

【0031】

セルのデザインを適切にすれば、参照電極の材料の選択枝は、フラットな電圧曲線を有さないものにまで拡大できる。これらの場合、効果的な拡散バリアを有するセルジオメトリーを選択すべきである。この第二の態様は第一のものの条件の代わり又は追加として使用することができる。

【0032】

理論的基礎はセパレータ内の拡散特性に帰する。フィックの第二の法則はどのようにして拡散により濃度場が経時的に変化するかについて記述している：

10

20

30

40

【数 2】

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2}$$

【0033】

この数式は、ポジション $x = 0$ での最初の均質な濃度 (C^*) からその他の濃度までの明確な段階的な濃度変化を求めるために用いられる。しばしば、この数式は、 $x = 0$ (C_0) での濃度が、最初は ($t = 0$) のバルク (C^*) の濃度と同じとされ、その他の時間ではゼロに等しくされる下記の世界条件下で使用される。

10

【数 3】

$$\begin{aligned} C_0(x,t) &= C_0^* \text{ (for } t = 0) \\ \lim_{x \rightarrow 0} C_0(x,t) &= C_0^* \\ C_0(0,t) &= 0 \text{ (for } t > 0) \end{aligned}$$

【0034】

フィックの第二の法則の解決法は下記の式により与えられ、式中、 D_0 は種の拡散係数である。

20

【数 4】

$$C_0(x,t) = C_0^* \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2(D_0 t)^{1/2}} \right]$$

【0035】

この数式は、濃度がバルク（一般に拡散層と呼ばれる）の濃度とは異なる $x = 0$ 付近のゾーンが有限の厚さを有さないが、漸近的にバルク濃度値に届くことを記述している (Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 1268 を参照)。しかし、この各拡散層の厚さを $(D_0 t)^{1/2}$ に近似させることは一般的であり、これは、長さの単位を備え、時間 t 内に種が拡散できる距離を特徴付ける (A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications,” 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2000 参照)。拡散層の厚さを計算するのによく使用される式は以下のとおりである：

30

【0036】

拡散層の厚さ (γ) $= 2(D_s t)^{1/2}$

ここで、リチウムポリマーセル（ゲル、セラミックスなど）中のセパレータが比較的固体の性質を持つことを示すだけのために、 D_0 の代わりに表記 D_s を使用している。

40

【0037】

表 2 はリチウムイオンセルで使用されるいくつかの典型的な電解質の D_s 及び移動率の値を示している。

【表 2】

表 2

電解質	25°C での D_s (cm ² /s)	t+
EC/DMC	3.001×10^{-8}	0.598
EC/EMC	5.306×10^{-8}	0.671
EC/DEC	3.834×10^{-8}	0.441

10

【0038】

図 5 は EC/DMC の距離対時間のプロファイルを示している。これに見られるように、非常に小さい値の D_s (いくつかの水性種よりも 2-3 桁分少ない) は拡散層が極めてゆっくり成長することを意味する。例えば、約 9 時間でさえ、層は約 600 μm にしか増加しない。これはもし参照電極がアノードとカソードから短距離の位置に置かれたら、アノードとカソードとの間のセパレータ領域の塩濃度のどんな変動も感知し得ないことを示唆するものである。

【0039】

拡散距離の合理的な範囲はリチウム電池に関連した充電／放電レートの範囲を考慮することにより達成できる (C は充電／放電レートであり、以下により定義される。1 C は 1 時間以内に充電又は放電が完了することを意味する。1 又は 2 などの C の係数は、完全な充電／放電が 1 時間を前記係数で割った時間内で行われることを意味し、すなわち、2 C は 1/2 時間を意味し、100 C は 1/100 時間を意味する。)。ほぼ全てのアプリケーションで充電は 0.1 C より遅くない速さで行われ、一般的には 1 C から 10 C の間である。放電でも同じことがいえるが、例外的に、高放電率は約 30 C まで拡大できる。

20

【0040】

下記の表は異なる C-レートに関連した拡散距離を要約している。この距離は標準拡散距離の式：距離 $= 2(Dt)^{1/2}$ により計算される。リチウム電池用の典型的な有機溶媒はおよそ 1×10^{-8} cm²/s の D を有する。

【表 3】

30

表 3

充電／放電率 (C-レート)	充電／放電時間 (秒)	拡散距離 / mm
100C	36	0.02
30C	120	0.04
20C	180	0.05
10C	360	0.07
1C	3600	0.21
0.1C	36000	0.66
0.01C	360000	2.08

40

【0041】

したがって、通常の電池使用 (1 C から 30 C) の間にアノードとカソードの周囲から 1 mm を超えたセパレータ領域の中でリチウム濃度が変化する可能性はない。これを考慮すると、参照電極の境界と隣接する電極の境界との間の距離はこの態様で少なくとも 0.3 mm、好ましくは少なくとも 0.7 mm、より好ましくは少なくとも 1 mm 又は 1 mm より大きい、さらに好ましくは少なくとも 1.5 mm、さらにより好ましくは少なくとも 2.1 mm、そして特に好まし

50

くは少なくとも2.8 mmとすべきである。

【0042】

図6はどのようにして、かかる拡散バリアが全電池に実施されるかを表している。ここで、参照電極の側面(x-y方向)上の隙間が表されているが、直立面(x-z又はy-z)にも同様の隙間を設けることができる。

【0043】

上記のような適正な拡散バリアを選択することは、 Li^+ イオンの流動により引き起こされる可能性のある電圧ドリフトから参照電極をマスキングすることになる。

【0044】

適したセルジオメトリーを選択することにより、放熱のための効果的な隙間が提供されるという点で、電圧ドリフトの最小限化を手助けできる。

【0045】

フィックの法則は、化学種の拡散と同様の方法で、媒体を通した熱の拡散を支配する。したがって、放熱のための効率的な隙間の使用について、上記と同様の議論が行える。電池では、充電及び／又は放電中にアノード及び／又はカソードで熱が生じる。熱の量は充電及び／又は放電レートに依存する。参照電極電位(上記のネルンストの式に見られる)は、アノード及び／又はカソードに非常に近いところに置かれた場合、これに敏感である。本発明では、参照電極はアノード及び／又はカソードで生じた熱を放熱できるセパレータに囲まれている。したがって、熱伝達距離対時間のプロットはセパレータ内の熱拡散率により支配される図6と似たような形を有する。しかし、放熱はいくつかのデザインで可能なように熱がセパレータから周りの空気まで垂直に逃避することができるときに顕著に減少することが期待できる。これらの効果は、参照電極をどんな温度変動に対しても感受性を無くすために活用される。

【0046】

放熱のための適した隙間を選択することにより、参照電極を Li^+ イオンの流動及び／又は温度変動により引き起こされる可能性のある電圧ドリフトからマスキングすることになる。

【0047】

本発明によると、参照電極は標準リチウムイオン／ポリマープロセス(シート状のリチウム電池又は蓄電池)との製造互換性を有する。多くの場合、これらのプロセスは、各電極材料及びバインダー(多くの場合、有機ポリマー)、所望により、可塑剤及び／又は高揮発性の溶媒及び／又は導電性増強剤、例えばカーボンブラック又はグラファイトのような高い表面を有するカーボン材料などとの混合を伴うペースト状の塊の調製を含む。ペースト状の塊が、電極フィルムを提供するためにフィルム状にされ、乾燥又は硬化される。セパレータは、電極材料を加えることができない代わりに、固体の電解質材料を加えてよい以外、同様にして作成できる。別法として、セパレータはゲル状の有機ポリ電解質から作ることができる。

【0048】

上記されるように参照電極のさらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延長される導電性構造が参照電極の材料で作られる場合を除いて、それは通常金属ホイル又はシートである。さらに、金属ホイル又はシートは参照電極の電流コレクターとして作用することができる。これらの場合、通常、例としてラミネーション又はコーティングにより参照電極材料で被覆される。特に好ましい場合では、ケーシングの壁を貫通して延長される導電性構造及び電流コレクターは一体化され、例えば、それらは金属又はエキスパンデッドメタルの一片とされる。電気化学セルの内部に延びるその部分は少なくとも部分的に参照電極材料で被覆される。好ましい態様では、金属ホイル又はシートは銅(チタン酸リチウムに特に好ましい)又はアルミニウム(LiFePO_4 に特に好ましい)でできている。

【0049】

本発明の特別な態様では、金属ホイル又はシートは両側が参照電極材料の層で被覆されており、好ましくはコーティング又はラミネーションによって被覆される。これは、電極材

料が、通常そうであるように、いくつかのバインダーを含む場合に、特に利点がある。参照電極が2つのセパレータの間に挟まれる態様において、両面コーティングは上下のセパレータへのより強い結合を可能にする。これらの態様では、参照電極が電流コレクターの片側のみにしか適用されていない場合、コーティングされていない側がセパレータへの接触が弱く、又は時間が経つと分離するかもしれないという危険にさらされることになる。両方のシナリオは、セルの性能（例、電気ショートを引き起こす）及び／又は物理的健全性（例、セパレータの引き剥がし）との妥協を要するだろう。

【0050】

参照電極のさらなる電気接続のためにケーシングの壁を通して延長される導電性構造は、アノード及びカソードの電流コレクターの場合には通常そうであるように、電気化学セルのパッケージ又はケーシングを貫通して延びるタブの形状を有している。

10

【0051】

本発明の好ましい態様では、参照電極は、セパレータ材料を介して、及び／又は、参照電極上及び／又は1つの電極上に提供された電気絶縁性コーティングを介して負極及び正極から電氣的に絶縁される。かかる態様は、例えば、少なくとも2つのセパレータ層を互いに近接させて設けることにより実現でき、唯一の又は1つより多くの参照電極が2つの前記セパレータ層の間に置かれる。

【0052】

電極とセパレータが層状である場合、それらは通常、その通常かなり薄い厚さ（延長部分はz-方向）と比較して、x-y方向に例えばcmの範囲でより長い延長部分を有する。セルジオメトリーは自由に選択することができ、共通アプリケーションにおける電極又はセパレータの各層の面積は、多くの場合、例えば、セルをロール状で使用する場合、大体0.25 cm²から100 cm²又はそれ以上（例えば、 ≥ 1 m²）までの間で選択される。厚さは、10から1000 μ mの間の範囲でよく、好ましくは70から300 μ mの間である。それらの形は自由に選択できるが、セルはしばしばフラット又はシリンダーにロールアップされ、単一電極及びセパレータ層は1 mmから1 m超又はそれ以上の範囲の長さ及び／又は幅を有することができる。

20

【0053】

第二の態様の要件（参照電極の境界線とカソード及びアノードの境界線の間の最小距離）を満たすために、本発明の電気化学セルの形状には異なる可能性がある。それらのいくつかの類型は、以下に示されるように記述することができる。それらの特別なデザインは付随する図に描かれている。

30

(a) 参照電極は、正極及び／又は負極の領域の外側（この領域はx-y方向の層として定義される、すなわち、「外側」という用語はセルを上からz-方向に見た場合に使用される）に置かれる。図10及び11を参照。

(b) (a)で言及された構造は、さらに、セパレータ層の長さ又は幅を電極層のそれよりも大きくして、これらの層を互いに重ね合わせて配置させた際に、セパレータ層が電池の片側で電極層から突出するようにデザインでき、参照電極はその突出長さに沿ってセパレータ層に取り付けられる点に特徴を有する。図11を参照。

(c) 別法として、(a)で言及された構造は、さらに、少なくとも1つの電極が層を切欠いた凹部又はノッチを有しており、z-方向に見た参照電極は、1つの電極の前記ノッチ又は前記凹部の領域に置かれるようにデザインできる。これらの場合、2つのセパレータ層が存在し、参照電極を前記セパレータ層の間に置くことが好ましい。図10を参照。参照電極をカソードとアノードの面の外側に置くことは、参照電位を妨害する可能性のあるアノード及び／又はカソードから生じる電界の影響を回避する。さらに、セパレータ内ではLi⁺濃度の最小変動しか起こらない。

40

(d) 参照電極はカソード電流コレクター及びアノード電流コレクターのどちらか1つの上にそこから絶縁性材料で絶縁して配置することができ、その際、参照電極は隣接した電極の凹部又はノッチ内に位置するようにされる。図12又は13参照。絶縁性材料は、それぞれのカソード又はアノード電流コレクター上（図12を参照）及び／又は参照電極側若

50

しくはそれぞれの電流コレクターに面するその導電体ホイル上（図13参照）に配置された導電性コート又はペイントとして提供できる。これらの場合の前記電極のレベル又は面内の参照電極と隣接する電極との間の隙間も絶縁性材料で充填されるべきである。別法として、この隙間を、隣接するセパレータの材料で充填することができ、セパレータは、セルのラミネーションやシーリング時に隙間にプレスされる。

(e) 本発明の特別な態様では、リチウムの技術に基づく電気化学セルは2つ又はそれ以上の参照電極を含んでよい。これらは、例えば、カソード及びアノードのエージング現象の別々の測定値を提供するために、セルの内側又は外側で電気接続でき、あるいは互いに電気的に分離して配置することができる。それらは同じ材料、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 又は LiFePO_4 の1つで作ることができ、または異なる材料、例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ でできた一方及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ でできた他方として作ることができる。

(f) 先の(e)による特別な種類の態様では、参照電極の1つはカソード電流コレクター上に置かれ、他方またはもう一つはアノード電流コレクター上に置かれる。

【0054】

参照電極のマスキングは、所望により、Liイオンのフラックスの外側、例えば、Z軸(z方向)に沿って上面又は底面から見て、アノードとカソードの間のスペースからわずかに側方にずれたセパレータの領域、または電極又は電流コレクターの平面で、アノード／セパレータ／カソードサンドイッチの外側、例えば電極又は電流コレクターの凹部又はノッチ内、若しくはそのx又はy境界線から必要な距離を置いた位置に配置することにより、行うことができる。

【0055】

一般的に、本発明によるリチウムの技術に基づく電気化学セルは、公知の電気化学リチウムセルに対して同じか匹敵するステップを使用することにより調製できる。好ましくは、セルは以下のステップを使用して作成される。

- a) アノード、カソード及び参照電極を作成する、
- b) 全ての必要とされる材料を互いに重ね合わせて層状にする（すなわち、電流コレクター、アノード及びカソード材料、並びにポリマーのセパレータと一緒にラミネートする）、
- c) タブを電極に接続し、全てをホイルポーチに封入する、
- d) 液体電解質（必要ならば）を充填し、ポーチを不活性で水蒸気なしの雰囲気下で密閉する。

【0056】

リチウムポリマー電池中の参照電極は下記の利点を可能にする。

アノード及びカソードの電圧の同時モニタリング：最先端(SOA)のリチウムイオン／ポリマー電池は2電極形状（アノード及びカソード）からなる。完全に機能する内部参照電極を統合することにより、独立してカソード及びアノードループの電圧の測定が可能になる。さらに、アノード及びカソード電圧を知ることにより、参照電極に対するアノード及びカソード電圧の合計である全電池電圧の算出が可能になる。別法として、同じ数学的関係により、もし全電池電圧が測定されてカソード及びアノード電圧の何れか1つが測定されれば、他方の電圧を算出できる。

使用の安全性向上：アノードとカソードの電圧を知ることにより、アノード及び／又はカソードがいつ安全でない電圧に到達するかについての情報が得られることにより電池の安全性を増大させることができる。例えば、この方法では、アノード上のリチウムデンドライトの形成や、カソードでの危険な酸化プロセスの開始など、リチウム電池を悩ませる共通の問題を回避できる。二電極系では、アノードとカソードの間の電圧の差(ΔV)のみが既知の場合、標準 ΔV は図1に示されているように安全な電位差限界の違反をマスクする。参照電極を有するシステムでは、安全でない電圧がレジスターされたらいつでも電池の運転を停止状態又は変更するために、電池管理システムを使用することができる。電池管理システムは、図2に（限定されてないが）概要が述べられているような基本特性を有している。管理システムに付加される特長やオプションとしては、電圧測定の頻度の選択（例えば、連続的か、周期的か、時間間隔の変更を伴うか）、電池履歴を追跡するための測

定データの保管などが挙げられる。

【0057】

電池の最適な使用方法：

(A) エネルギー密度：電池の最大能力を得るために、しばしば、アノード及び／又はカソードの電圧を安全限度の非常に近くで運転することが必要である。しかし、アノード及びカソードでの個々の電圧を測定する確かな方法がないのであれば、安全性と最大出力の間でいくつかのトレードオフをしなければならない（すなわち、電池は充電及び放電の終了時の両方でオフセット電圧バッファを伴った状態にされる）。例えば、グラファイトアノードの場合はかかるトレードオフが強調される。グラファイトの充電中に電圧が0.1V(対. Li/Li^+)まで下がって蓄えられた容量は100 mAh/g以下で、その一方で、0.1と0Vのわずかに上の間で300 mAh/gよりも多くの容量が蓄えられる(H. Nozaki et al., J Power Sources 194 (2009) 486-493)。参照電極により提供される電圧の確かなコントロールにより、この容量の最適使用（すなわち、デンドライト成長又は電解質酸化のリスクなし）が可能になる。

(B) パワー密度：高充電及び／又は放電レートでは、電圧リミットのオーバーシュートのチャンスが増える。組み込まれた参照電極はこの問題を上記の(A)と同様の方法で軽減する。

(C) 長寿命電池：アノード及び／又はカソードの高すぎる又は低すぎる電圧は、容量減衰、アノード上でのリチウム析出、電解質の劣化、電極材料の溶解及び微量不純物（例えば、HF形成につながる H_2O を伴う反応）を伴う望ましくない化学反応の原因となる有害フィルムの形成を含む複数の理由により電池寿命を短くする。アノード及び／又はカソード電圧の追跡は、電池が上記の「使用の安全性向上」で記述したと同様の方法でかかる状況を回避することを可能にする。

【0058】

アノード及びカソードループのインピーダンスの同時モニタリング：実験室スケールの半電池の中に組み込まれた参照電極によって、独立してアノード参照及びカソード参照ループのインピーダンスを測定することが可能であり、よって、例えば電池の全体のインピーダンスへのアノード及びカソードの相対寄与のモニタリングを可能にすることが示された。(D. P. Abraham, R. E. Reynolds, E. Sammann, A. N. Jansen, D. W. Dees, Electrochim. Acta 51 (2005) 502)。この方法では、独立してアノード及びカソードのエージング特性を測定することが可能である。電流コレクターの劣化（例、腐食やフィルム形成による）が、インピーダンスの上昇に反映される。原則として、異なる周波数レジュームに由来するインピーダンスのデータは、電気化学インピーダンススペクトル(IES)の周知の原理に基づき、電荷移動率、二重層キャパシタンス、伝導率及び拡散係数などの追加の情報を提供することができる。(S-M. Park and J-K Yoo, Anal. Chem., 75 (2003) 455 A)。

【0059】

経時的に徐々に進展する上記の診断パラメータのモニタリングとは別に、アノードとカソード回路の両方に沿ったインピーダンス測定を行うことは、差し迫った電池故障（例、急な電解質の劣化に起因するフィルム形成、SEIプロテクションの損失、電気接点の分解など）を診断するのに役立つ。これはアノード及び／又はカソード回路のインピーダンスのどちらかの急な上昇により示される。かかる情報は二電極系からはすぐに得ることができないかもしれない。なぜなら、インピーダンスは電極材料中のリチウム量と共に変化することが知られており、アノード及びカソードの対立する傾向はそのようなシステムで測定されたインピーダンスの診断的価値を弱めるからである。さらに、アノード及びカソードのインピーダンスの進展についての独立した情報は、2つのうちのどちらがエージングに対して最も脆弱であるかを見分けるために役立つ情報を提供することができ、よって、よりいっそうよい電池のデザインの手助けとなる。インピーダンス測定は、電池をいつ停止するかなどの鍵となる決定ができる電池管理システムの一部とすることができる。

【0060】

充電状態(SOC)マネージメント：

リチウムイオン／ポリマーセルのSOCはいくつかの参照容量のパーセンテージに関する実容量として定義される。しばしば、この参照容量は完全に充電されたセルなので、100%SOCは完全に充電されたセルを意味する一方で、0%SOCは完全に放電されたセルを意味する。

【0061】

SOC測定のための1つの鍵となる最先端の手段は、セル電圧（アノードとカソードの間）とセルの充電レベルとの間の関係性を考慮するものである。実際、これは電圧と充電のレベルとの間に直線関係がある鉛電池の場合に極めて有用である。アノード及び／又はカソードの電圧がSOCとともに変化するとき、リチウムイオン／ポリマーセルに同じことが当てはまる。そのような校正曲線が一度設定されると、SOCを測定された電圧から推定することができる。

10

【0062】

しかし、電圧から推定されるSOCは放電又は充電履歴により影響されるという点で、ヒステレシスを伴うSOC測定の上記方法にはよく認識された誤差要因がある。全電池測定では、アノード及びカソードの如何なるヒステレシスも付加され、よって、電圧測定に由来するSOCはカソード及びアノードの両方に由来するエラーを有する。

【0063】

SOCを測定する別法は、カソード又はアノードの電圧をSOCに関連付けることである。これは参照電極が存在し、アノード又はカソード電圧が測定できる時のみに可能である。このようにしてSOCを測定することによりアノード又はカソードのヒステレシスのみが測定エラーに寄与する。実際に、電圧（及び校正曲線）がアノード又はカソードの電圧に関係する以外は、SOCの全電池電圧からの誘導は上記と同じステップに従えばよい。

20

【0064】

したがって、本発明は、さらに、リチウムの技術に基づく電気化学セルのカソード及び／又はアノードの電圧を測定する方法を含み、セルは下記の構成要素：

- －カソード材料を含む正極、
- －電気絶縁性材料でできているセパレータ、
- －アノード材料を含む負極、

（なお、前記電極及びセパレータは層状又はシート状である）

- －正極と負極の間のリチウムイオンの移動用の液体及び／又は固体のイオン導体材料、
- －カソード及びアノードから電氣的に絶縁され、少なくとも1つの非金属リチウム化合物を含み、層状又はシート状の導電性構造と電気接触している、層状又はシート状の参照電極、

30

を含み、
前記構成要素はケーシング内で密閉され、参照電極と電気接触している導電性構造と同様に、正極及び負極のそれぞれがさらなる電気接触のためにケーシングの壁を通して延びる導電性構造を含み、

下記のステップ：

- (a) 一回又はそれ以上の回数、セルの充電及び／又は放電をすること、
 - (b) カソードと参照電極との間及び／又はアノードと参照電極との間の電圧を1回又はそれ以上の回数測定すること、続けて、
 - (c) 充電及び放電の値の間の望ましい値にレスト電位を設定すること、
- を含む。

40

【0065】

この方法では、リチウムの技術に基づく前記電気化学セルのカソード及びアノードの電圧は、カソードと参照電極との間、及びアノードと参照電極との間の電圧を同時に測ることにより同時に測定できる。

【0066】

本発明のさらなる態様では、前記の方法で、アノード及び／又はカソード電圧はカソードと参照電極との間の電圧又はアノードと参照電極との間の電圧を測ることにより測定され

50

、セルの充電状態(SOC)は、アノード又はカソード電圧にセルのSOCに関連させた所定の又はその場所で作成(in situ)の校正曲線を使用することにより、そこから導かれる。

【0067】

これらの全ての態様では、カソードとアノード間との電圧は、数式：

$$\Delta V_{C-A} = \Delta V_{C-Ref} + \Delta V_{A-Ref}$$

(式中、Cはカソード、Aはアノード、Refは参照電極を示す。)

が満たされているかどうかを証明するために追加的に測定することができる。

【0068】

さらに、これらの全ての態様では、セルの充電及び／又は放電が1回又は1回若しくは2回より多くなされ、充電及び放電は一定のCレート又は変動レートのどちらかでなされる

10

【0069】

特別な態様では、電圧は1回よりも多く測定され、かかる測定の2つの間で、小さい電流を参照電極とカソード又はアノードとの間を通過させて、参照電極の状態をフラットな電圧範囲内で良好に保たれた状態にする。

【0070】

さらに、本発明は、リチウムの技術に基づく電気化学セルのカソード及びアノードのインピーダンスを独立して測定する方法を含み、セルは下記の構成要素：

ーカソード材料を含む正極、

ー電気絶縁性材料でできているセパレータ、

ーアノード材料を含む負極、

20

(但し、前記電極及びセパレータは層状又はシート状である)

ー正極と負極との間のリチウムイオンの移動用の液体及び／又は固体のイオン導体材料、
ーカソード及びアノードから電氣的に絶縁され、少なくとも1つの非金属リチウム化合物を含み、層状又はシート状の導電性構造と電気接触している、層状又はシート状の参照電極、

を含み、

前記構成要素はケーシング内で密閉され、参照電極と電気接触している導電性構造と同様に、正極及び負極のそれぞれがさらなる電気接触のためにケーシングの壁を貫通して延びる導電性構造を含み、

30

下記のステップ：

(a) カソードとアノードの間で一定の電圧をかけること、

(b) Z_{C-Ref} 及び Z_{A-Ref} ループの少なくとも1つのインピーダンスを測定すること(ここで、Cはカソード、Aはアノード、Refは参照電極である)、
を含む。

【0071】

この方法では、インピーダンス測定の結果を少なくとも1つの電極のエージング査定に使用することが可能であり、追加のステップ：

(c) 前記インピーダンスが許容範囲内にあるかどうかを査定し、

ーもし、否なら、セルを終了すること、

40

ーもし、是なら、インピーダンスを再測定し、前記ループを繰り返すこと、または、

(d) 前記アノード及びカソードのインピーダンスの上昇を記録して、それぞれのエージングを推定することによりセルの寿命を推定すること、及び／又は、

(e) 関係するインピーダンスにより前記アノード及び／又はカソードでのパワー能力の損失を推定すること、

を含む。

【0072】

本発明は、さらに、リチウムの技術に基づく電気化学セルの管理方法を提供し、下記のステップ：

ー本発明によるリチウムの技術に基づく電気化学セルを用意すること、

50

- － (i) 前記アノードと参照電極 (ΔV_{anode})、及び／又は、
 - (ii) 前記カソードと前記参照電極 ($\Delta V_{\text{cathode}}$)
- の間の電圧を測定すること、
- － 前記電圧が許容範囲内にあるかどうかをチェックすること、及び、
 - － もし、是なら、必要に応じ、前記電圧を再測定すること、
 - － 又は、もし、否なら、電圧違反の度合いが臨界点を超えているかどうかをチェックすること、及び、
 - － もし、是なら、セルの運転を終了すること、又は
 - － もし、否なら、充電レート及び／又は放電レートを変動させ、続いて必要であれば前記電圧を再測定すること、
- を含む。

10

【0073】

また、本発明は、電池の最適使用を管理する方法を提供し、下記のステップ：

- － 本発明によるリチウムの技術に基づく電気化学セルを用意すること、
- － (i) 前記アノードと前記参照電極 (ΔV_{anode})、及び、
- (ii) 前記カソードと前記参照電極 ($\Delta V_{\text{cathode}}$)

の間の電圧を測定すること、

- － 前記アノード及び前記カソードでの個々の電圧を測定すること、
- － 電位差を前記電池で使用できる最適値に設定すること、

を含む。

20

【0074】

最後に、本発明は、電池の寿命を最長化する方法を提供し、下記のステップ：

- － 本発明によるリチウムの技術に基づく電気化学セルを用意すること、
- － (i) 前記アノードと前記参照電極 (ΔV_{anode})、及び／又は、
- (ii) 前記カソードと前記参照電極 ($\Delta V_{\text{cathode}}$)

の間の電圧を測定すること、

- － 前記アノード及び前記カソードでの個々の電圧を測定すること、及び、
- － 前記電圧が高すぎる及び／又は低すぎるかどうかを査定すること、及び、
- － 必要ならば、前記カソード及び／又は前記アノードにかけられた電圧を許容可能な値へ修正すること、

を含む。

30

【0075】

本発明は、例えば大衆消費電子製品(MP3プレーヤー、携帯電話)用の電池、自動車セクター用の電池(例、電気及びハイブリッド自動車用の電池)、再生可能資源(例、太陽及び風力エネルギー)からエネルギーを蓄えるための大型電池のように、どの形式及びどの用途の電池及び蓄電池も包含する。

【実施例】**【0076】**

以下の実施例は、本発明の電気化学セル及びそれを用いた測定方法の様々な態様を例示している。

40

【0077】**実施例1：電極の調製**

正極：カソード材料コバルト酸リチウム(LiCoO_2)を含む正極を鑄造プロセスにより調製した。鑄造スラリーは、 LiCoO_2 、グラファイト、カーボンブラック、及びバインダーとしてのPVDF(Kynar LBG2)をそれぞれ90%、2.5%、2.5%、及び5%の比でアセトン中に均質に混合したものからなっていた。スラリーのキャストは、平坦なガラス基質上に載せたプラスチックホイル上にドクターブレードを用いて行った。溶媒を蒸発させた後、カソードの特別な容量が 3.15 mAh/cm^2 及び厚さ $208 \text{ }\mu\text{m}$ であることを測定した。この電極材料を、厚さ $120 \text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム電流コレクターの上にラミネートした。

【0078】

50

負極：アノード材料グラファイトを含む負極を鋳造プロセスにより調製した。鋳造スラリーは、グラファイト、カーボンブラック、及びバインダーとしてのPVDF(Kynar LBG2)をそれぞれ85%、5%、及び10%の比でアセトン中に均質に混合したものからなっていた。スラリーのキャストは、平坦なガラス基質上に載せたプラスチックホイル上にドクターブレードを用いて行った。溶媒を蒸発させた後、アノードの特別な容量が 3.47 mAh/cm^2 及び厚さ $135 \text{ }\mu\text{m}$ であることを測定した。この電極材料を、厚さ $120 \text{ }\mu\text{m}$ の銅電流コレクターの上にラミネートした。

【0079】

参照電極：参照電極材料チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)を含む参照電極を鋳造プロセスにより調製した。鋳造スラリーは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、カーボンブラック、グラファイト、及びバインダーとしてのPVDF(Kynar LBG2)をそれぞれ82%、4%、2%、及び12%の比でアセトン中に均質に混合したものからなっていた。スラリーのキャストは平坦なガラス基質上に載せたプラスチックホイル上にドクターブレードを用いて行った。溶媒を蒸発させた後、アノードの特別な容量が 2.51 mAh/cm^2 及び厚さ $175 \text{ }\mu\text{m}$ であることを測定した。この電極材料を、厚さ $120 \text{ }\mu\text{m}$ の銅電流コレクターの上にラミネートした。

【0080】

実施例2：電極材料の特性

実施例1により調製された3つの型の電極について直線走査ボルタンメトリー(LSV)又はサイクリックボルタンメトリー(CV)が行われた。全ての実験は、リチウム金属ホイルが参照及びカウンター電極として働く電気化学セルで行われた。使用された電解質は、 1M LiPF_6 を含む、炭酸エチレン(EC)及び炭酸ジメチル(DEC)が1:1の電池グレード混合物であった。作用電極の電極領域(すなわち、実施例1の電極ホイルを丸く切り抜いたもの)は 1.3 cm^2 であった。全ての実験はアルゴン雰囲気下で行われた。ボルタンメトリックピークをよりよく分析できるように遅いスキャンレートが使用された。特に、電極のボルタングラム(図7-9)を得るために、グラファイト及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ には $10 \text{ }\mu\text{V/s}$ が使用され、 LiCoO_2 には $100 \text{ }\mu\text{V/s}$ が使用された。

【0081】

LiCoO_2 については、複数のスキャン(図7)でボルタンメトリックピークの展開を検証するために、3回サイクルされた。 LiCoO_2 の場合、1回目及び2回目のスキャンの間に顕著な違いがあった：陽極のピークはわずかに負電圧及びより低いピーク電流へシフトする一方で、2回目のスキャンで陰極電流は、新しいピーク(すなわち、 3.8V と 3.7V の間)の出現により特徴付けられた。2回目と3回目の間のスキャンの違いは小さく、3回目のスキャンにより LiCoO_2 の活性表面の形成が本質的に完了したことを示している。このタイプのCVsスキャンの展開は文献(Dana A. Totir, Boris D. Cahan and Daniel A. Scherson, *Electrochimica Acta* 45, 161-166 (1999)参照)と一致し、高品質の LiCoO_2 電極であることを証明している。

【0082】

グラファイトの場合、文献(H. Wang and M. Yoshio, *Journal of Power Sources* 93, 123-129 (2001))に記載の古典的固体-電解質-界面(SEI)の形成によりピークの展開はより激しい。2回目のスキャン以降のスキャンの均一性はSEI形成が完了したことを示している。図8は3回目のサイクルのCVを表している。ここでも、CVは文献と一致している。

【0083】

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のLSVは急な勾配 $\Delta A/\Delta V$ (図9)を有する鋭いピークを示している。この実験で使用される走査 $10 \text{ }\mu\text{V/s}$ のスキャンレートで、 $\Delta A/\Delta V$ は約 20 mV/mA である。この非常に小さい勾配(より低い走査レートでいっそう小さくなる(A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2000))と LiCoO_2 及びグラファイトに見られる複数の広いピークがないことは、参照電極の古典的非極性電極特性(すなわち、電流の増加を伴う電圧の非常に小さいシフト)の機能、すなわち、本発明における $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の使用方法を支持する。

【0084】

要約すると、実施例1で製造された3つの全ての電極材料（アノード、カソード及び参照電極）は高品質な電極に期待される電気化学特性のタイプを示すものであり、以下の実施例3-5に記載のとおり、全リチウムポリマーセルの組立てに適していることを証明している。

【0085】

実施例3：全セルデザイン1及びその組立て

全セルは実施例1に記載のように調製された電極材料と $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 及びPVDFをそれぞれ75%及び25%の比で含むセパレータを使用して組み立てられた。セパレータの厚さは $55\text{ }\mu\text{m}$ であった。図10は本発明の1つの態様のセルの組立て案を例示している。

10

【0086】

カソード材料は $120\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのアルミニウム電流コレクターの上にラミネートされた。アノードは $120\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの銅電流コレクターの上にラミネートされた。カソード及びアノードの両方は、 $58\times 33\text{ mm}$ の外側寸法を有し、片側の中心から電極を切欠いて形成した $8\times 5\text{ mm}$ のくぼみを備えていた。セパレータはアノード及びカソードに比べてわずかに大きかった。参照電極材料は $120\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの銅電流コレクターの上にラミネートされた。セル用の参照電極は細長片に切ることによって得られ、該細長片の活性電極材料($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)上の切片はアノード及びカソードのくぼみに比べてわずかに小さかった。参照電極の細長片は、参照電極がアノード及びカソードのくぼみに直接一列に並ぶように2つのセパレータの間に挿入された。全システムは熱及び圧力下でラミネートされた。抵抗測定により、参照電極と他の2つの電極との間に電気的なショートカットがないことが示された。参照電極を含む全てのラミネートされた部分は、緩やかな引っ張りに対する構成要素の頑丈さにより実証されたように、強く結合された。セルは熱密閉ホイルポーチに収容され、 1M LiPF_6 を含む炭酸エチレン(EC)及び炭酸ジメチル(DEC)1:1の標準電解質混合物が充填され、完全なシステムの密閉をアルゴン下のグローブボックスの中で行った。

20

【0087】

実施例4：全セルデザイン2及びその組立て

本発明の別の態様が図11に例示されている。使用される電極材料は実施例1に記載のものと同一である。デザインは実施例2に記載のものとは以下の点：i. 参照電極は全電池の1つの長いエッジに沿って一列に並べられることii. アノード及びカソードの面積はそれぞれ $58\times 33\text{ mm}$ でくぼみを含まないこと、で異なる。全システムは熱及び圧力下でラミネートされた。抵抗測定により、参照電極と他の2つの電極との間に電気的なショートカットがないことが示された。参照電極を含む全てのラミネートされた部分は、緩やかな引っ張りに対する構成要素の頑丈さにより実証されたように、強く結合された。セルは熱密閉ホイルポーチに収容され、 1M LiPF_6 を含む炭酸エチレン(EC)及び炭酸ジメチル(DEC)1:1の標準電解質混合物が充填され、完全なシステムの密閉をアルゴン下のグローブボックスの中で行った。

30

【0088】

実施例5：他の全セルデザイン

実施例2及び3の態様と異なる他の2つの態様では、1つのセパレータのみが使用される。参照電極とカソード及びアノードとの間の直接電気接触は、アノード／カソード（図12）又は参照電極（図13）上に電気絶縁性コーティングを有することにより回避される。別法として、電気絶縁性コーティングは保護をより良くするために参照電極及びアノード／カソードの両方になすことができる。

40

【0089】

実施例6：参照電極の物理的な存在によりセルの通常の充放電の挙動が阻害されないことを証明する

実施例3及び4に記載の2つのタイプの全セルを、標準の二電極充放電モード（すなわち、参照を使用しない）で検査した。参照電極なしである以外は実施例4に記載の全セルとジオメトリー及び組成が同じの全セルについて対照実験が行われた。この実験は、参照電

50

極の物理的存在が電池の性能に影響を及ぼすかどうかを明らかにする。図14は、新たに作成された全セルの共通一定電流—一定電圧プロトコル(CC-CV)下での代表的な結果を示すものであり、a) 0.1C CC相で2フルサイクル、b) 0.2C CC相で1フルサイクル、c) 1C CC相で1フルサイクルである。最後のレスティング電位は0.2C下で3.8Vに設定された。電圧範囲は3.0と4.2Vの間だった。TOSCAT 5200 battery cycler (東洋システム) (CCは一定電流を意味する；CVは一定電圧を意味する)。

【0090】

図14で明らかなように、電圧対時間プロット及び電流対時間プロットの両方に関して、参照電極を有する2つの全電池のプロファイル (図14b及びc) は標準全セル (図14a) と同様の挙動を示した。したがって、本発明の参照電極の物理的存在は全セルの通常充放電の挙動に影響しないと結論できる。

10

【0091】

実施例7：連続充放電サイクルのa)アノード—カソード、b)カソード—参照及びc)アノード—参照の間の電圧の同時測定

本発明に記載の参照電極を有する三電極セルについて、1Cでの3.0V乃至4.2Vにおける一定の充放電を10回サイクル行った後、4.0Vのレスト電位に付した。カソードとアノードとの間の電圧 (ΔV_{C-A}) の通常測定に加えて、アノードと参照電極の間 (ΔV_{A-Ref}) 及びカソードと参照電極の間 (ΔV_{C-Ref}) で同じ値を同時に測定した。サイクリングのためにTOSCAT 5200 battery cyclerを使用し、一方で参照電極とアノード及びカソードとの間の電圧を測定するために電圧計を使用した。図15に全セットの電圧測定が示されている。全ての電圧曲線は $\Delta V_{C-A} = \Delta V_{C-Ref} + \Delta V_{A-Ref}$ を保ち、同じ周期性を示した。これは ΔV_{A-Ref} 及び ΔV_{C-Ref} を同時に測定できることを確認するものである。ここで、アノード及びカソード電圧はチタン酸リチウム (LTO) 参照電極に対して与えられたものである。LTO電気化学電位対リチウムに基づいて、必要であればLi/Li又は他のどの参照電圧に対するアノード及びカソードの電圧範囲を計算することが可能である。

20

【0092】

実施例8：参照電極の使用による三電極電池のアノード及びカソードループのインピーダンスの測定

インピーダンス測定はZahner IM6 (Zahner-elektrik GmbH, Kronach, Germany)を使用することによってなされた。アノードとカソード (Z_{C-A})、アノードと参照 (Z_{A-Ref}) 及びカソードと参照 (Z_{C-Ref}) 間のループインピーダンスの間の挙動及び関係性を実証するために、温度を-10°Cと30°Cの間で変動させ、一方で電圧を4.0Vで一定に保たった。インピーダンスは温度に直接関係することが公知であり、よってインピーダンスを探るための非常に便利な方法を提供する。図16は、ナイキストプロット状の Z_{C-A} 及び Z_{A-Ref} 間のインピーダンス測定を表している。セミサークルの幅の増大が証拠であるように、インピーダンスは温度の減少とともに明らかな増加を示している。絶対値の観点では、参照電極に比べてアノード及びカソードの表面積が非常に大きいことにより $Z_{C-A} < Z_{A-Ref}$ となるが、質的にインピーダンスの挙動は非常に似たままである。図17は100 mHzで測定されたインピーダンスの Z_{C-A} 、 Z_{A-Ref} 及び Z_{C-Ref} 対1/温度のアレニウスのプロットを表している。ここで、データは温度範囲で Z_{A-Ref} 及び Z_{C-Ref} は大体等しいことを示唆している。これは、温度の低下とともにセパレータ内の電解質の導電性が減少することが周知であるため、温度の低下がセパレータのインピーダンスに影響を及ぼす可能性が高いことを考慮すると、予想できることである。したがって、この実験は、 Z_{C-A} 、 Z_{A-Ref} 及び Z_{C-Ref} を測定し、追跡することにより、1.4.に記載の電池性能の有用な診断を可能にする実現可能性を示すものである。

30

40

【0093】

実施例9：変動レートでの連続充放電サイクルにおける三電極セルのa)アノード—カソード、b)カソード—参照及びc)アノード—参照間の電圧の同時測定

一定の0.2Cでの充電及び1C、2C、4C及び6Cでの放電に従った充放電プロファイルを用いた以外実施例7に記載の同様の条件下に、参照電極を有する電池をサイクルに付した。4つ

50

の放電はそれぞれの放電レートでなされ、全セル電圧範囲は3.0-4.2Vに設定した。図18aは、a)アノードーカソード、b)カソードー参照、c)アノードー参照間の電圧の同時測定を表している。図18bは上記電圧曲線の電圧に相当する電流対時間プロットを表している。この特定の場合では、アノード及びカソードの全セル電圧への貢献を測定する際に参照電極が重要な役目を担うという結果が例示されている。例えば、充電中にアノードは電圧の平坦域にすぐに到達し、一方でカソードは全セルの上昇する電圧とともにゆっくりと上昇する。別の実験では、1.3.2に記載のハイパワーアプリケーションによる電圧違反の開始を測定するために放電レートを激しく増加させた。図19は0.2C充電レート及び8C、16C及び32C放電レートについて各Cレートで3充放電サイクル行った電圧プロファイルを表している。図18に見られるような一般的な性質は16Cまで続く。しかし、32Cで電圧の有意なオーバーシュートが起きる。この場合、放電は非常に速く、放電の1回目のデータを
10
得る時間には電圧は3.0Vの放電限度を超えた。これはアノード及びカソードの電圧が、カソード側で大体300mV、アノード側で大体150mVだけ限度を超す（より低いCレートに比べて）原因ともなる。

【0094】

実施例10：リン酸鉄リチウム(LFP)参照電極を使用したa)アノードーカソード、b)カソードー参照、c)アノードー参照間の電圧の同時測定

参照電極としてリン酸鉄リチウム(LiFePO_4 又はLFP)を使用した場合について、上記の3つの電圧(カソードとアノード(ΔV_{C-A})、カソードと参照(ΔV_{C-R})及び参照とアノード(ΔV_{R-A})の間)の同時測定のさらなる実施例を記載する。セルの調製は、参照電極(ここではLFP)が大きな違いである以外、実施例7の上記の場合と同様に行った。LFP参照電極材料は、
20
実施例1のLTO電極と同様に調製し、LFP容量は0.7 mAh/cm²であった。

【0095】

セルは一定電流(CC)一定電圧(CV)充電及びCC放電からなる充放電サイクルプロファイルを用いてテストされた。正確な順序は以下のとおりである：(1)0.5Cで3.0Vまで放電、(2) i) 1Cで4.2Vまで充電し、続いてCV相(1/10Cの電流とマッチする電流にセットされたカットオフ)、 ii) 1Cで3.0Vまで放電、及びiii) 1時間のオープン回路電位でのレストを有するサイクルを10サイクル、(3) i) 0.5Cで4.2Vまで充電し、続いてCV相(1/10Cに対応する電流にセットされたカットオフ)、 ii) 0.5Cで3.0Vまで放電、及びiii) 1時間のオープン回路電位でのレストを有するサイクルを1サイクル、及び、(4) 3.7Vでレストさせる。図
30
20はアノードとカソードの間の電圧プロファイル(図20a)、及び、同時測定されたアノードとカソードの参照電極に対する電圧(図20b)を示している。単一の充放電サイクルの特徴は拡大図(図20c)でより明らかにすることができる。

【0096】

全ての電圧曲線は $\Delta V_{C-A} = \Delta V_{C-R} + \Delta V_{R-A}$ を保持しつつ同一の周期性を示し、LFPからなる参照電極を使用して3つ全ての電圧を同時測定することができることが確認された。この実施例では、アノード及びカソードでの電圧プロファイルが特性毎に異なる(すなわち、充電中アノードに比べてカソードでかなり大きな電圧のシフトがあり、オープン回路レスト中カソードに比べてアノードで大きな電圧の振れがある)。かかる情報は最新の2電極セルでは得られず、この実施例でLFPを含む参照電極の補助があつてのみ可能である。
40

【0097】

実施例11：パルス放電中のa)アノードーカソード、b)カソードー参照、c)アノードー参照間の電圧の同時測定

全セルテストの上記の実施例では、充電及び放電プロファイルは特徴が全て連続的であった(すなわち、一定の充電及び放電電流)。ここで、テストを、電池の典型的なハイパワーキャラクター化法である迅速放電パルスプロファイルに拡張した。特に、テストは、本発明が、上記能力がもたらす上記利点を保持しつつ、アノード及びカソードでの迅速な電圧パルスをモニタリングするために適していることを確認するためにデザインされた。実施例7で使用されたものと同様のセルが使用され、参照電極はLTO参照電極であった。

10

20

30

40

50

【0098】

図21は3.0Vと4.2Vの間の一連の充放電サイクルを表している。図21(a)及び(b)は、アノードとカソードの間の電圧(ΔV_{C-A})を表しており、図21(c)及び(d)は、参照電極に対して測定されたアノードでの電圧(ΔV_{R-A})及びカソードでの電圧(ΔV_{C-R})を表している。全ての充電イベントは0.2C CC-CVで行われた。放電は図21に示されているように1-30Cの範囲で行われ、i) 1C、ii) 2C、iii) 5C、iv) 10C、v) 20C及びvi) 30Cである。ここで、それぞれのパルスは18秒間で、次のパルスの前に60秒のオープン回路休止期が続いた。オープン回路電位での30分間の休止が放電と充電の間に許容され。結果は予想されたとおり、放電プロセスを完了するのに要した時間がCレートに反比例することを示した。さらに重要なことは、ここでもまた、全ての電圧曲線が $\Delta V_{C-A} = \Delta V_{C-R} + \Delta V_{R-A}$ を保持しつつ、同一の周期性を示していることであり、パルス放電条件下で参照電極を使用して ΔV_{R-A} 及び ΔV_{C-R} を同時測定することが可能なことが確認された。さらにまた、パルス放電を通して観察されたダイナミックな電圧プロファイルにより、単一の18秒間のパルス中でも細かく正確にアノード及びカソードでの電圧を追跡することが可能となる。

10

【0099】

実施例12：パルス充電中のa)アノードーカソード、b)カソードー参照、c)アノードー参照間の電圧の同時測定

ここで、実施例11で使用されたものと同じシステムがパルス充電中のアノード及びカソードの挙動を測定するために使用された。図22に示されているように、パルス充電はi) 1C、ii) 2C、iii) 3C、及びiv) 5Cで行われ、それぞれのパルスは18秒間で、次のパルスの前に60秒のオープン回路休止期が続いた。放電は常に一定の電流(CC)の1Cで行われ、また充電をする前にオープン回路電位での30分間の休止が許容された。ここでもまた、結果は、充電プロセスを完了するのに要した時間がCレートに反比例することを示した。さらに重要なことは、全ての電圧曲線が $\Delta V_{C-A} = \Delta V_{C-R} + \Delta V_{R-A}$ を保持しつつ、同一の周期性を示していることであり、パルス充電条件下で参照電極を使用して ΔV_{R-A} 及び ΔV_{C-R} を同時測定することが可能なことが確認された。電圧プロファイルはパルス充電を通してダイナミックのままであり、よって単一パルス中でも正確にアノード及びカソードでの電圧の追跡が可能となる。

20

【図 1】

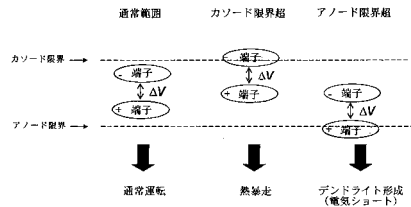


Fig. 1

【図 2】

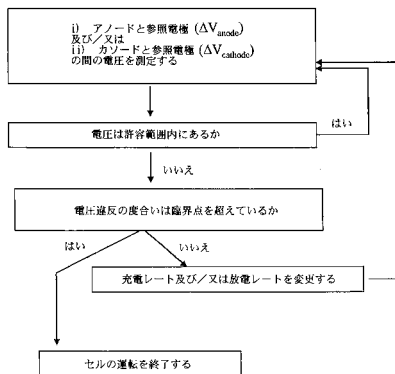


Fig. 2

【図 3】

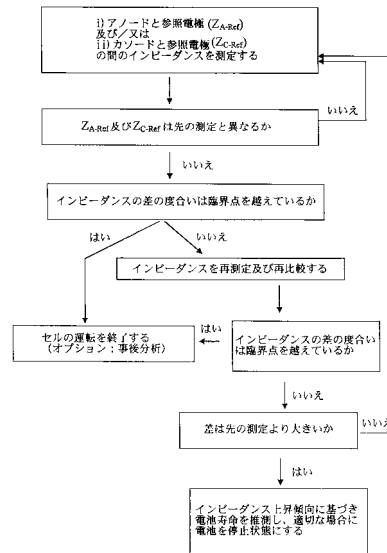


Fig. 3

【図 4】

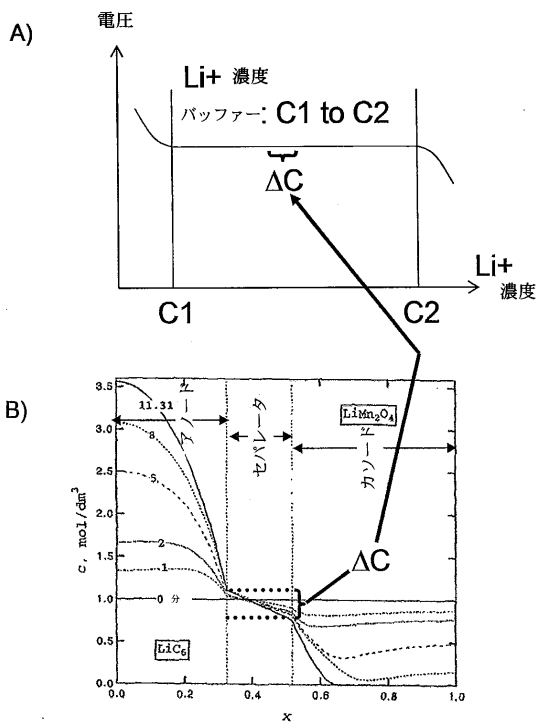


Fig. 4

【図 5】

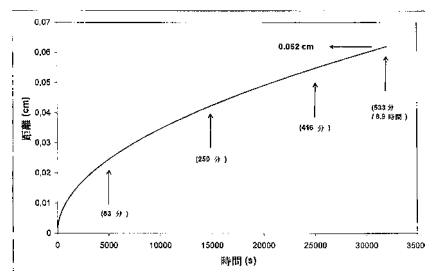


Fig. 5

【図 6】

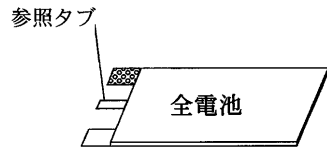


Fig. 6a)

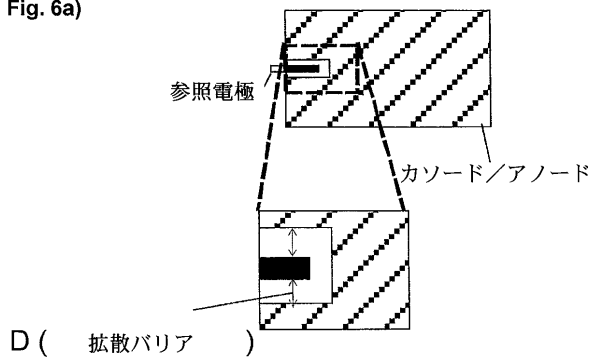
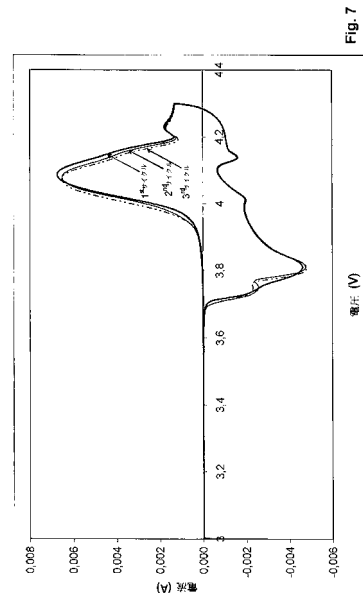


Fig. 6b)

【図 7】



【図 8】

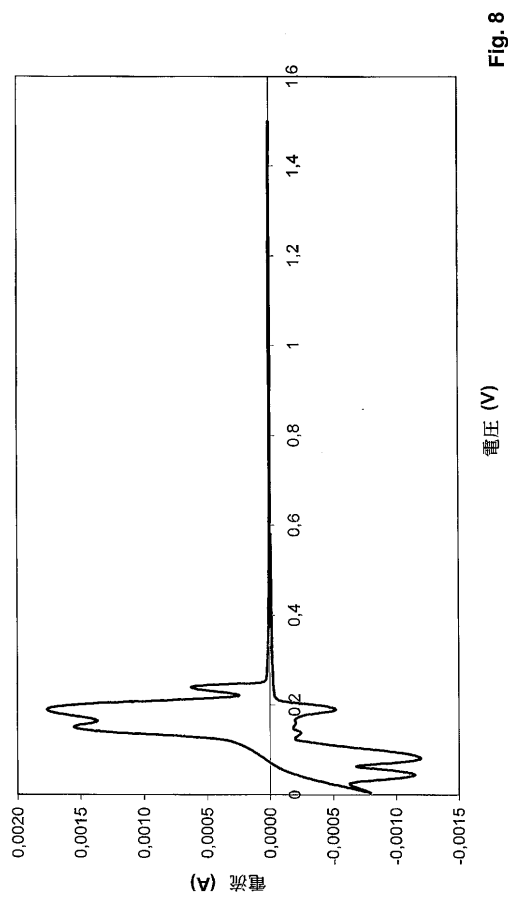


Fig. 8

【図 9】

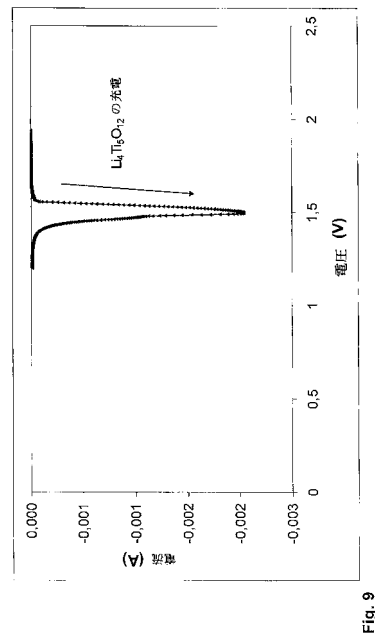


Fig. 9

【図 10】

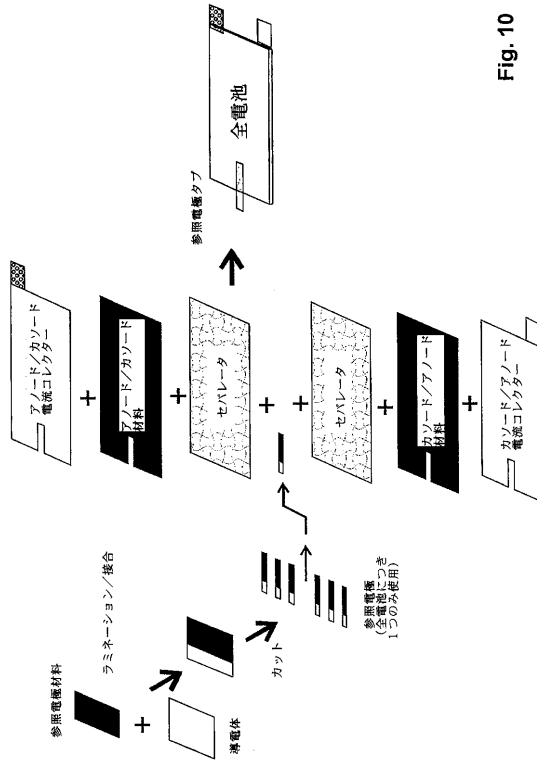


Fig. 10

【図 11】

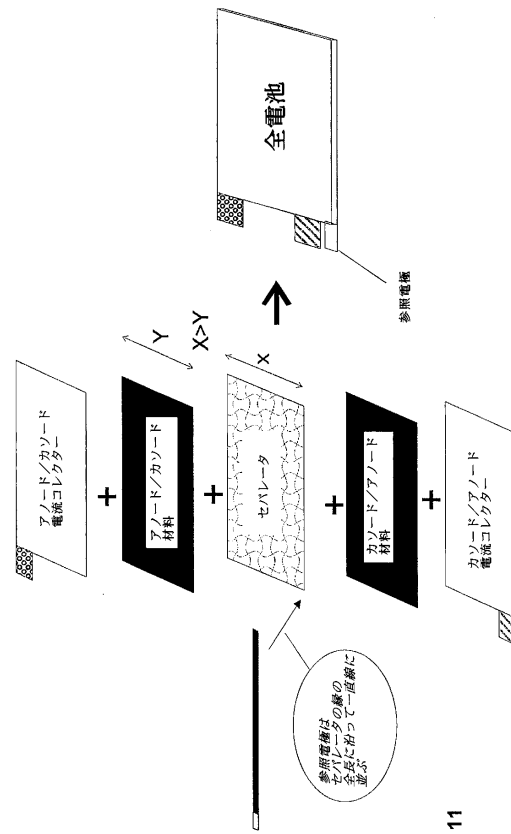


Fig. 11

【図 12】

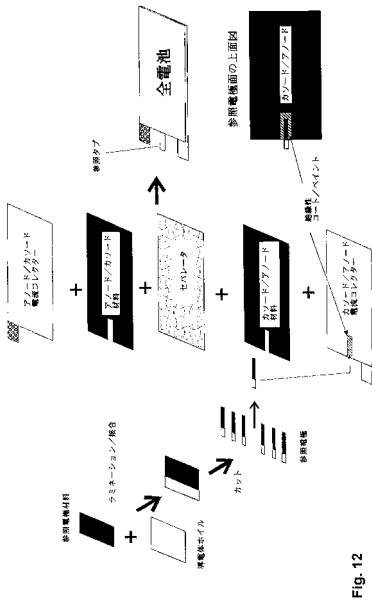


Fig. 12

【図 13】

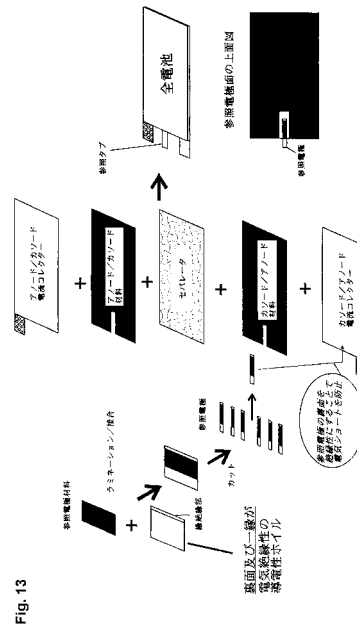


Fig. 13

【図 14】

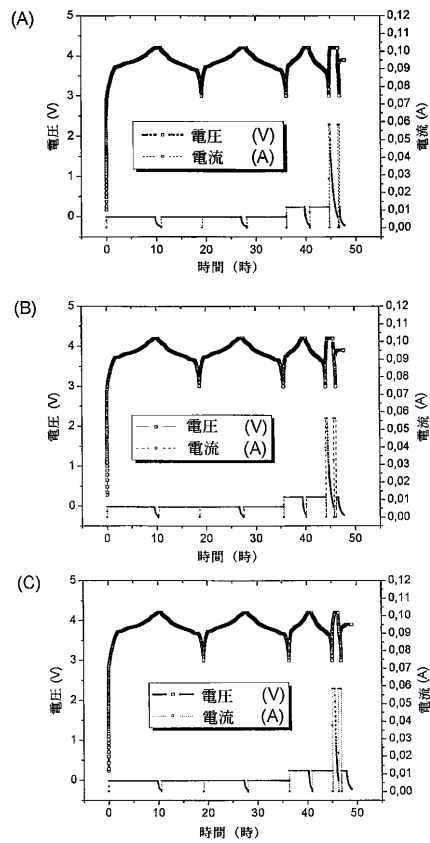


Fig. 14

【図 16】

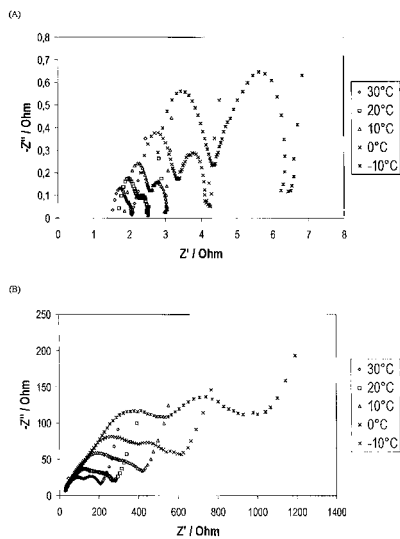


Fig. 16

【図 15】

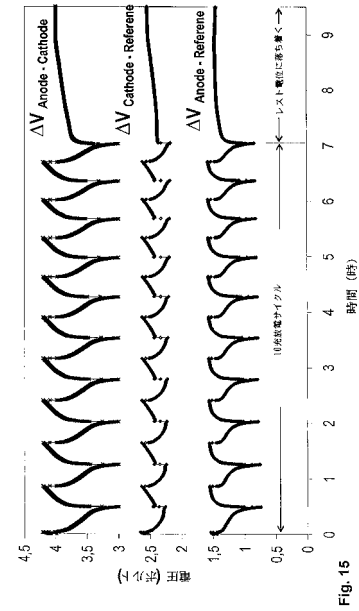


Fig. 15

【図 17】

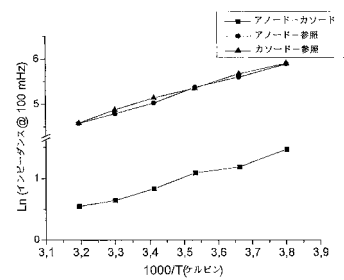


Fig. 17

【図 18】

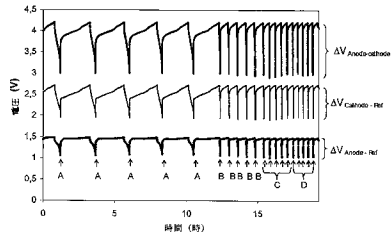


Fig. 18a)

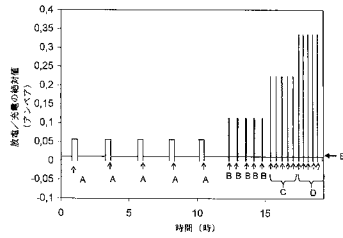


Fig. 18b)

【図 19】

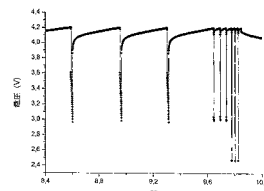


Fig. 19a)

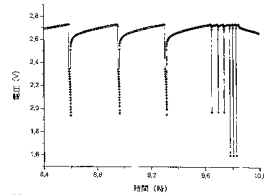


Fig. 19b)

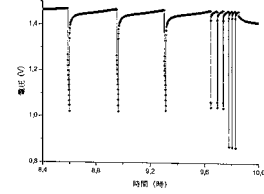


Fig. 19c)

【図 20】

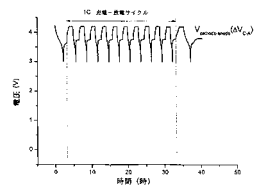


Fig. 20a)

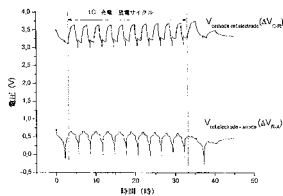


Fig. 20b)

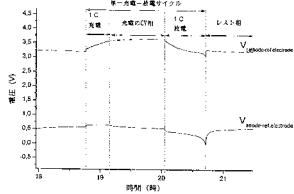


Fig. 20c)

【図 21】

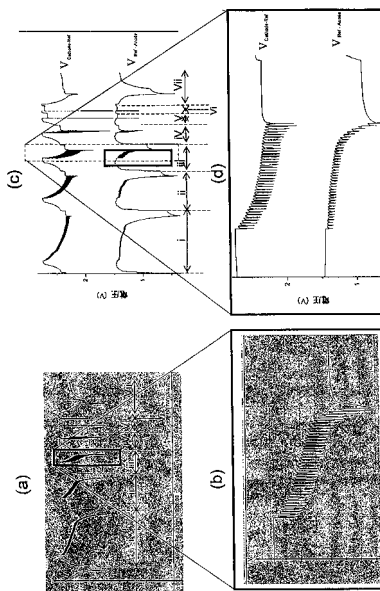


Fig. 21

【図 22】

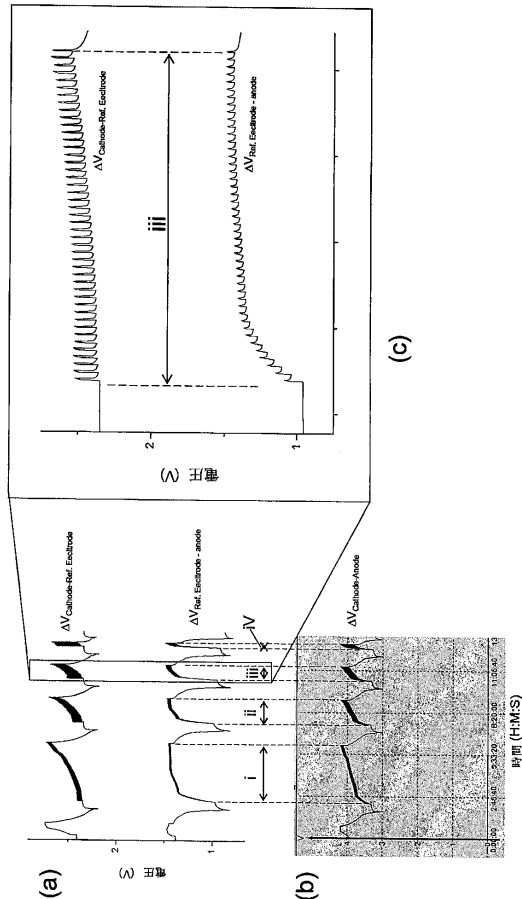


Fig. 22

【図 23】

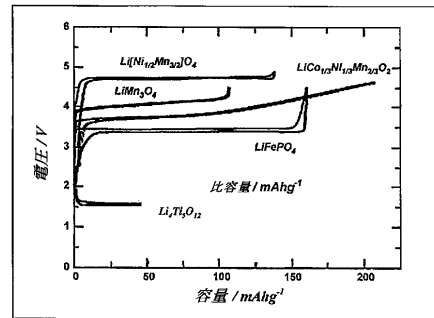


Fig. 23

【手続補正書】

【提出日】平成24年12月7日(2012.12.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムの技術に基づく電気化学セルであって、以下の構成要素：

- ーカソード材料を含む正極、
- ー電気絶縁材料でできているセパレータ、
- ーアノード材料を含む負極、

(但し、前記電極及び前記セパレータはシート状である)

- ー前記正極と前記負極との間のリチウムイオンの移動のための液体及び／又は固体のイオン導体材料、

を含み、

前記構成要素はケーシング内で密閉され、前記正極及び前記負極はそれぞれさらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延びた導電性構造を含み、

前記電気化学セルは、さらに、

- ー前記ケーシング内に参照電極を含み、前記参照電極は、前記正極及び負極から電氣的に絶縁されており、かつ、隣接する電極と少なくとも1.5mmの間隔を置いており、

さらに、前記参照電極は、さらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延びる導電性金属ホイル又はシートを備えるとともに、層状の参照電極材料でカバーされることにより、前記導電性金属ホイル又はシートと電気接触するようにされており、かつ、前記ケ

ーシング内で少なくとも1つの非金属リチウム化合物を含むことを特徴とする、電気化学セル。

【請求項2】

前記参照電極の境界と前記隣接する電極の境界との間の距離は、少なくとも1.6 mm、好ましくは少なくとも2.1 mm、より好ましくは少なくとも2.8mmである、請求項1に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項3】

前記参照電極は、前記負極及び正極から、前記セパレータの材料を介して、及び／又は、前記参照電極上及び／又は前記電極の一方若しくは両方の電極上に設けられた電気絶縁性コーティングを介して、電氣的に絶縁されている、請求項1又は2に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項4】

前記電極及び前記セパレータは、z方向に互いに重ね合わせて配置され、それぞれがx-y方向の面積をカバーしており、電池を上から(z方向に)見た場合に前記参照電極は、正極及び／又は負極によってカバーされている領域の外側に配置されている、請求項1乃至3の何れか1項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項5】

前記電極と前記セパレータは、z方向に互いに重ね合わせて配置され、それぞれがx-y方向の面積をカバーしており、前記セパレータ層の長さ又は幅は前記電極層のそれよりも大きく、電池の片側で前記電極層から前記セパレータ層が突出するように前記層は互いに重ね合わせて配置され、前記参照電極は前記セパレータ層の突出した長さに沿って前記セパレータ層に取り付けられている、請求項1乃至4の何れか1項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項6】

前記電極と前記セパレータは、z方向に互いに重ね合わせて配置され、それぞれがx-y方向の面積をカバーしており、少なくとも1つの電極が層を切欠いて形成された凹部又はノッチを有し、前記参照電極は、z方向に見た場合、前記少なくとも1つの電極の前記ノッチ又は凹部の領域に配置されている、請求項1乃至5の何れか1項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項7】

前記参照電極は、前記カソード電流コレクター及び前記アノード電流コレクターの一方の上に配置され、そこから絶縁性材料で離隔され、隣接する電極の凹部又はノッチ内に配置されるようにされている、請求項6に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項8】

前記非金属リチウム化合物は、前記電極が平坦な電圧対リチウムイオン濃度プロファイルを持つように選択され、好ましくは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 、 LiMn_2O_4 、及び $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)から選択される、請求項1乃至7の何れか1項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項9】

前記参照電極コレクターは両側が参照電極材料でカバーされている、請求項1乃至8の何れか1項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項10】

2つ又はそれ以上の参照電極を含む、請求項1乃至9の何れか1項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セル。

【請求項11】

下記のステップ：

- ー導電性構造に接続された正極を用意すること、
- ー導電性構造に接続された負極を用意すること、
- ー導電性金属ホイル又はシートを備えるとともに、層状の参照電極材料でカバーされることにより、前記導電性金属ホイル又はシートと電気接触するようにされ、かつ、前記ケー

シング内で少なくとも1つの非金属リチウム化合物を含んでなる参照電極を用意すること

、
－電気絶縁性材料でできているセパレータを用意すること、
－前記電極及び前記セパレータを電気化学セルを形成するように配置し、前記参照電極を隣接する電極と少なくとも1.5 mmの間隔を置いて配置するとともに、前記正極及び負極から電氣的に絶縁すること、及び
－それぞれの電極の導電性構造及び前記参照電極の導電性金属ホイル又はシートがさらなる電気接続のためにケーシングの壁を貫通して延びるように、ケーシング内に電気化学セルの構成要素をしっかりと包入すること、
を含む、請求項1乃至10の何れか1項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セルの製造方法。

【請求項12】

リチウムの技術に基づく電気化学セルのカソード及び／又はアノードの電圧を測定する方法であって、

前記セルは、下記の構成要素：

－カソード材料を含む正極、
－電気絶縁性材料でできているセパレータ、
－アノード材料を含む負極、
(但し、前記電極及び前記セパレータは層状又はシート状である)
－前記正極と前記負極との間のリチウムイオンの移動のための液体及び／又は固体のイオン導体材料、
－前記正極及び前記負極から電氣的に絶縁されており、かつ、隣接する電極と少なくとも1.5 mmの間隔を置いており、さらに、導電性金属ホイル又はシートを備えるとともに、層状の参照電極材料でカバーされることにより、前記導電性金属ホイル又はシートと電気接触するようにされ、かつ、前記ケーシング内で少なくとも1つの非金属リチウム化合物を含んでなる参照電極、
を含み、

前記構成要素はケーシング内で密閉され、前記正極及び前記負極のそれぞれが、前記参照電極の前記導電性金属ホイル又はシートと同様に、さらなる電気接触のためにケーシングの壁を貫通して延びる導電性構造を含み、

下記のステップ：

(a) 一度又はそれ以上の前記セルの充電及び／又は放電をすること、
(b) 前記カソードと前記参照電極との間及び／又は前記アノードと前記参照電極との間の電圧を1回又はそれ以上測定をすること、続けて
(c) 充電及び放電の値の間の範囲から選ばれた値にレスト電位を設定すること、
を含む方法。

【請求項13】

前記アノード及び／又はカソード電圧は、前記カソードと前記参照電極との間の電圧又は前記アノードと前記参照電極との間の電圧を測ることにより測定され、セルの充電状態(SOC)は、前記アノード又はカソード電圧にセルのSOCに関連させた所定の校正曲線を使用することにより、そこから誘導される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記アノード又はカソード電圧にセルの充電状態(SOC)に関連させた校正曲線を準備し、次に、前記アノード及び／又はカソード電圧を、前記カソードと前記参照電極との間の電圧又は前記アノードと前記参照電極との間の電圧を測ることにより測定し、セルのSOCをそこから誘導するステップを含む、請求項12に記載の方法。

【請求項15】

リチウムの技術に基づく電気化学セルのカソード及びアノードのインピーダンスを独立に測定する方法であって、

前記セルは、下記の構成要素：

ーカソード材料を含む正極、
 ー電気絶縁性材料でできているセパレータ、
 ーアノード材料を含む負極、
 (但し、前記電極及び前記セパレータは層状又はシート状である)
 ー前記正極と前記負極との間のリチウムイオンの移動のための液体及び／又は固体のイオン導体材料、
 ー前記正極及び前記負極から電氣的に絶縁されおり、かつ、隣接する電極と少なくとも 1.5 mm の間隔を置いており、さらに、導電性金属ホイル又はシートを備えるとともに、層状の参照電極材料でカバーされることにより、前記導電性金属ホイル又はシートと電気接触するようにされ、かつ、前記ケーシング内で、少なくとも 1 つの非金属リチウム化合物を含んでなる参照電極、
 を含み、
 前記構成要素はケーシング内で密閉され、前記正極及び前記負極のそれぞれが、前記参照電極の前記導電性金属ホイル又はシートと同様に、さらなる電気接触のためにケーシングの壁を貫通して延びる導電性構造を含み、
 下記のステップ：

(a) 前記カソードと前記アノードとの間で一定の電圧を掛けること、
 (b) Z_{C-Ref} 及び Z_{A-Ref} ループの少なくとも 1 つのインピーダンスを測定すること（ここで、Cはカソード、Aはアノード及びRefは参照電極である）、
 を含む方法。

【請求項 16】

インピーダンス測定の結果を少なくとも 1 つの電極のエージングを査定するために使用し、下記の追加のステップ：

(c) 前記インピーダンスが許容範囲内にあるかどうかを査定すること、
 ーもし、否なら、セルを終了すること、
 ーもし、是なら、インピーダンスを再測定し、前記ループを繰り返すこと、または、
 (d) 前記アノード及びカソードのインピーダンスの上昇を記録して、それぞれのエージングを推定することによりセルの寿命を推定すること、及び／又は、
 (e) 関係するインピーダンスにより前記アノード及び／又はカソードでのパワー能力の損失を推定すること、
 を含む請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

リチウムの技術に基づく電気化学セルの駆動方法であって、
 下記のステップ：

ー請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セルを用意すること、
 ー (i) 前記アノードと前記参照電極 (ΔV_{anode})、及び／又は、
 (ii) 前記カソードと前記参照電極 ($\Delta V_{cathode}$)
 の間の電圧を測定すること、
 ー前記電圧が許容範囲内にあるかどうかをチェックすること、及び、
 ーもし、是なら、必要に応じ、前記電圧を再測定すること、
 ー又は、もし、否なら、電圧違反の度合いが臨界点を超えているかどうかをチェックすること、及び、
 ーもし、是なら、セルの運転を終了すること、又は
 ーもし、否なら、充電レート及び／又は放電レートを変動させ、続いて必要ならば前記電圧を再測定すること、
 を含む方法。

【請求項 18】

電池を最適条件で運転する方法であって、
 下記のステップ：

—請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セルを用意すること、

— (i) 前記アノードと前記参照電極 (ΔV_{anode})、及び、

(ii) 前記カソードと前記参照電極 ($\Delta V_{\text{cathode}}$)

の間の電圧を測定すること、

—前記アノードと前記カソードでの個々の電圧を測定すること、及び

—前記アノード及びカソード電圧の限界を超えないようにするために、電圧差を前記電池で利用できる最適値に設定すること、
を含む方法。

【請求項 19】

電池の寿命を最長化する方法であって、

下記のステップ：

—請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のリチウムの技術に基づく電気化学セルを用意すること、

— (i) 前記アノードと前記参照電極 (ΔV_{anode})、及び／又は、

(ii) 前記カソードと前記参照電極 ($\Delta V_{\text{cathode}}$)

の間の電圧を測定すること、

—前記アノードと前記カソードでの個々の電圧を測定すること、及び、

—前記電圧が高すぎる及び／又は低すぎるかどうかを査定すること、及び、

—必要ならば、前記カソード及び／又は前記アノードに掛けられた電圧を許容可能な値へ修正すること、
を含む方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/067787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/48 H01M4/00 H01M10/052 H01M10/0585 H01M4/13
ADD. H01M6/50

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.
X	WO 2009/036444 A2 (A123 SYSTEMS INC [US]; FULOP RICARDO [US]; CHIANG YET-MING [US]; THOMA) 19 March 2009 (2009-03-19)	1,2,4-6, 9-18, 20-22
Y	figures 1,5; examples 1,2 paragraphs [0012], [0013], [0097], [0067] - [0072], [0093] - [0095], [0101], [0104] - [0112], [0114], [0117]	19
X	JP 2007 193986 A (NISSAN MOTOR) 2 August 2007 (2007-08-02) figure 6; examples 11,12,13 paragraphs [0015], [0016], [0022] - [0025], [0027] - [0044], [0045] - [0047]	1-11,13, 14
Y	US 2007/166617 A1 (GOZDZ ANTONI S [US] ET AL) 19 July 2007 (2007-07-19) paragraphs [0016], [0018], [0064], [0069], [0071] - [0074], [0077] - [0079]	19

☐ 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

9 January 2012

Date of mailing of the international search report

18/01/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veit, Claudia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/067787

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2009036444	A2	19-03-2009	CN 101855773 A	06-10-2010
			EP 2206190 A2	14-07-2010
			JP 2010539657 A	16-12-2010
			KR 20100075913 A	05-07-2010
			US 2009104510 A1	23-04-2009
			WO 2009036444 A2	19-03-2009

JP 2007193986	A	02-08-2007	NONE	

US 2007166617	A1	19-07-2007	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 2/30 (2006.01)		H O 1 M 2/30		B
H O 1 M 10/0567 (2010.01)		H O 1 M 10/0567		

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 グルデ, ペーター

ドイツ国、2 5 5 2 4 イツェホーエ、ドロセルヴェーク 1 9

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL07 AM02 AM03 AM05 AM06
 BJ02 BJ04 BJ12 BJ27 CJ08 CJ22 DJ05 EJ01 HJ02 HJ04
 5H030 AA01 AA06 AS01 AS08 AS14 BB02 BB03 BB04 BB06 BB21
 FF42 FF43 FF44
 5H043 AA02 AA04 BA19 CA04 CA08 CA13 DA09 EA01 EA11 JA13D
 JA13E JA15D JA15E KA01D KA01E KA08D KA08E KA09D KA09E