

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6788666号  
(P6788666)

(45) 発行日 令和2年11月25日(2020.11.25)

(24) 登録日 令和2年11月4日(2020.11.4)

|                         |                |
|-------------------------|----------------|
| (51) Int.Cl.            | F I            |
| HO 1 M 10/42 (2006.01)  | HO 1 M 10/42 P |
| HO 1 M 10/48 (2006.01)  | HO 1 M 10/48 P |
| HO 1 M 2/10 (2006.01)   | HO 1 M 2/10 E  |
| HO 1 M 10/052 (2010.01) | HO 1 M 10/052  |
| HO 1 M 4/13 (2010.01)   | HO 1 M 4/13    |

請求項の数 20 (全 17 頁) 最終頁に続く

|                    |                               |           |                      |
|--------------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2018-510404 (P2018-510404)  | (73) 特許権者 | 315014590            |
| (86) (22) 出願日      | 平成28年8月24日 (2016.8.24)        |           | オキシス エナジー リミテッド      |
| (65) 公表番号          | 特表2018-526783 (P2018-526783A) |           | イギリス国 オックスフォード オーエック |
| (43) 公表日           | 平成30年9月13日 (2018.9.13)        |           | クス14 3ディービー アビンドン カ  |
| (86) 国際出願番号        | PCT/GB2016/052631             |           | ルハム サイエンス センター イー1   |
| (87) 国際公開番号        | W02017/033013                 | (74) 代理人  | 100147485            |
| (87) 国際公開日         | 平成29年3月2日 (2017.3.2)          |           | 弁理士 杉村 憲司            |
| 審査請求日              | 令和1年5月28日 (2019.5.28)         | (74) 代理人  | 230118913            |
| (31) 優先権主張番号       | 1515108.7                     |           | 弁護士 杉村 光嗣            |
| (32) 優先日           | 平成27年8月25日 (2015.8.25)        | (74) 代理人  | 100175477            |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 英国 (GB)                       |           | 弁理士 高橋 林太郎           |
| (31) 優先権主張番号       | 102015000046241               |           |                      |
| (32) 優先日           | 平成27年8月25日 (2015.8.25)        |           |                      |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | イタリア (IT)                     |           |                      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電池において、

- a) 電気化学ユニットであり、i) セルアノード、セルカソード、並びに前記セルアノード及び前記セルカソードに接触する電解質を有する少なくとも1個の電気化学セル、並びにii) 前記電気化学ユニットの表面上に備え付けた第1接触電極を有する、該電気化学ユニットと、
- b) 前記電気化学ユニットに隣接して位置決めした第2接触電極であり、この位置決めにより前記第1及び第2の接触電極が互いに対面し、前記第1及び第2の接触電極相互間の接触抵抗が測定できるようになる、該第2接触電極と、
- c) 前記第1及び第2の接触電極相互間の前記接触抵抗を測定するように構成されたデバイスであって、前記第1及び第2の接触電極相互間の測定された前記接触抵抗は前記電気化学セルの収縮又は膨張を示す、デバイスと、

を備える、電池。

【請求項 2】

請求項1記載の電池において、前記第2接触電極は、前記電気化学ユニットを収容するよう構成された電池ケースの表面上に備え付ける、電池。

【請求項 3】

請求項1記載の電池において、前記電池は、さらに、

セルアノード、セルカソード、並びに該セルアノード及びセルカソードに接触する電解

質を含む少なくとも 1 個の電気化学セルを有する第 2 電気化学ユニットを備え、

前記第 2 接触電極は前記第 2 電気化学ユニットの表面に備え付けられている、電池。

【請求項 4】

リチウム硫黄電池である請求項 1 ~ 3 のうちいずれか一項記載の電池において、

前記セルアノードはリチウムアノードを含むものであり、また

前記セルカソードは、電気活性硫黄材料及び導電性材料の混合物を含むものである、電池。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 記載の電池において、前記電気化学ユニットそれぞれは、分割部材によって隣接する電気化学ユニットから分離し、前記分割部材上に前記接触電極が備え付けられている、電池。

10

【請求項 6】

請求項 5 記載の電池において、前記分割部材は、金属フォイルのシートを含むものである、電池。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 記載の電池において、前記分割部材は、絶縁材料のシートを含むものである、電池。

【請求項 8】

請求項 5 ~ 7 のうちいずれか一項記載の電池において、前記接触電極それぞれは、前記分割部材の表面上に析出された導電体から形成されている、電池。

20

【請求項 9】

請求項 8 記載の電池において、前記導電体は導電パターンを有する、電池。

【請求項 10】

請求項 8 記載の電池において、前記導電体はカーボンブラックを含むものである、電池。

【請求項 11】

請求項 8 又は 10 記載の電池において、前記接触電極は、導電体及び結合剤を含むペーストとして塗布される、電池。

【請求項 12】

30

請求項 1 ~ 11 のうちいずれか一項記載の電池において、前記接触電極は、前記対面する接触電極間の接触抵抗を測定するための前記デバイスに接触するように構成された接触タブが設けられている、電池。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のうちいずれか一項記載の電池において、2 つより多く前記電気化学ユニットを備える、電池。

【請求項 14】

請求項 13 記載の電池において、前記電気化学ユニットそれぞれは、複数の電気化学セルを有する、電池。

【請求項 15】

40

請求項 1 ~ 14 のうちいずれか一項記載の電池の充電状態を推定する方法において、  
前記第 1 及び第 2 の接触電極相互間の前記接触抵抗を測定するように構成された前記デバイスによって測定された、現時点における現接触抵抗値を受け取るステップと、

前記現接触抵抗値を、前記電池における既知の充電状態に対応する少なくとも 1 つの先行接触抵抗値と比較するステップと、及び

少なくとも部分的に前記現接触抵抗値を前記少なくとも 1 つの先行接触抵抗値と比較することに基づいて前記電池の充電状態を推定するステップと、  
を備える、方法。

【請求項 16】

請求項 15 記載の方法において、さらに、少なくとも部分的に前記現接触抵抗値及び前

50

記電池の推定した充電状態に基づいて前記電池の健康状態を推定するステップを備える、方法。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 14 のうちいずれか一項記載の電池の健康状態を推定する方法において、  
前記第 1 及び第 2 の接触電極相互間の前記接触抵抗を測定するように構成された前記デバイスによって測定された、既知の充電状態での現時点における現接触抵抗値を受け取る  
ステップと、

前記現接触抵抗値を複数の先行接触抵抗値と比較する比較ステップであり、前記複数の先行接触抵抗値のそれぞれは、前記電池における既知の充電状態に対応するものである、  
該比較ステップと、

少なくとも部分的に前記現接触抵抗値を前記複数の先行接触抵抗値と比較することに基づいて前記電池の健康状態を推定するステップと、  
を備える、方法。

【請求項 18】

請求項 17 記載の方法において、さらに、  
前記電池の前記健康状態を容認可能な範囲と比較するステップと、及び  
前記健康状態が前記容認可能な範囲から外れる場合に前記電池の潜在的危険性を決定するステップと  
を備える、方法。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 14 のうちいずれか一項に記載の電池の電池管理システムにおいて、  
前記第 1 及び第 2 の接触電極相互間の前記接触抵抗を測定するように構成された前記デバイスによって測定された、現時点における現接触抵抗値を受け取るよう構成されたコントローラと、

少なくとも 1 個のプロセッサと、  
実行されるとき前記少なくとも 1 個のプロセッサに以下の動作をさせる命令を含むメモリであって、前記動作は、

前記現接触抵抗値を、前記電池における既知の充電状態に対応する少なくとも 1 つの先行接触抵抗値と比較すること、及び

少なくとも部分的に前記現接触抵抗値を前記少なくとも 1 つの先行接触抵抗値と比較することに基づいて前記電池の充電状態を推定すること  
である、該メモリと、  
を備える、電池管理システム。

【請求項 20】

請求項 19 記載の電池管理システムにおいて、前記メモリは、さらに、実行されるとき前記少なくとも 1 個のプロセッサに作用して、少なくとも部分的に前記現接触抵抗値及び前記電池の推定した充電状態に基づいて前記電池の健康状態を推定する動作をさせる命令を含むものである、電池管理システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池（バッテリー）、とくにリチウム - 硫黄（Li - S）電池の充電状態（SOC : State of Charge）及び / 又は健康状態（SOH : State of Health）を決定する方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

充電状態（SOC） / 健康状態（SOH）の推定は、耐用寿命中における正しい電池使用及び安全使用の確保にとっての基本である。これらパラメータをモニタリングする多くの手法があり、これら手法としては、電池電圧測定法、インピーダンス分光法、クーロン

10

20

30

40

50

計数法、種々の適応システム導入又はこれら方法の組合せがある。

【0003】

特許文献1（米国特許第5567541号）は、電池成分の量に基づいて電池の充電状態を測定する方法及び装置に関連する。とくに、特許文献1は電池の外周縁の長さを決定するのに、ひずみゲージ使用を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第5567541号明細書

【発明の概要】

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の実施形態における態様によれば、少なくとも1個の電気化学セルを有する電気化学ユニットを備えている電池を提供する。前記少なくとも1個の電気化学セルは、セルアノード、セルカソード、並びに前記セルアノード及び前記セルカソードに接触する電解質を有する。前記電気化学ユニットは、さらに、前記電気化学ユニットの表面上に備え付けた第1接触電極を有する。電池は、さらに、前記電気化学ユニットに隣接して位置決めした第2接触電極であり、この位置決めにより前記第1及び第2の接触電極が互いに対面し、前記第1及び第2の接触電極相互間の接触抵抗が測定できるようになる、該第2接触電極を備える。

20

【0006】

したがって、電池の充電又は放電中における電気化学セルの収縮又は膨張を示す第1接触電極と第2接触電極との間における接触抵抗を測定することができる。このようにして、電池の充電状態及び/又は健康状態を決定することができる。

【0007】

第1及び第2の接触電極は電解質から電気的に絶縁することができる。第2接触電極は第1接触電極に隣接するよう位置決めすることができる。第2接触電極は第1接触電極に接触するよう位置決めすることができる。

【0008】

第1接触電極は、電気化学ユニットの外表面上に設けることができる。第1及び第2の接触電極は電解質に接触しないようにすることができる。

30

【0009】

用語接触抵抗は、2つの電極間での物理的接触による抵抗を意味する。接触抵抗は、第1及び第2の接触電極間で電極相互が接触するときの抵抗である。

【0010】

一実施例において、第1及び第2の接触電極は表面粗さを有することができる。電極相互間の接触圧力が増加するにつれて、第1及び第2の接触電極は互いにより強く押し付け合わされ、この結果、接触表面積が増大する。接触表面積が増大するにつれて、第1及び第2接触電極の抵抗は、組み合わされる電気的成分として加わる圧力に反比例して減少する。このことは、第1及び第2接触電極における導電性部分間の距離が減少することに起因する。さらに、電極間の電氣的表面積は、電極相互間で圧迫されている（又は接触している）導電粒子がより多くの数なることに起因して、より大きくなる。このことは、接触電極相互間の電氣的経路をより良好にし、したがって、センサ抵抗をより小さくすることに寄与する。

40

【0011】

電気化学ユニットはポーチ内に設けることができる。ポーチは少なくとも1個の電気化学セルを収納することができる。したがって、セルアノード、セルカソード及び電解質はポーチ内に存在する。第1接触電極はポーチの表面上に設けることができる。第1接触電極はポーチの外表面上に設けることができる。一実施形態において、前記第2接触電極は、1つ又はそれ以上の電気化学ユニットを収容するよう構成された電池ケースの表面上に

50

備え付けることができる。

【0012】

代替的又は付加的に、電池は、さらに、セルアノード、セルカソード、並びに該セルアノード及びセルカソードに接触する電解質を含む少なくとも1個の電気化学セルを有する第2電気化学ユニットを備えることができる。前記第2接触電極は前記第2電気化学ユニットの表面に備え付けることができる。第1及び第2の電気化学ユニットは互いに隣接させて位置決めすることができる。

【0013】

第2電気化学ユニットは第2ポーチ内に設けることができる。したがって、セルアノード、セルカソード及び電解質は第2ポーチ内に存在する。第2接触電極はポーチの表面上に設けることができる。第2接触電極は第2ポーチの外表面上に設けることができる。第1及び第2のポーチ互いに隣接するよう位置決めすることができ、これにより第1及び第2の接触電極が互いに対面し、第1接触電極と第2接触電極との間の接触抵抗を測定できるようにする。

【0014】

電池はリチウム硫黄電池とすることができ、この場合、前記セルアノードはリチウムアノードを含むものであり、また前記セルカソードは、電気活性硫黄材料及び導電性材料の混合物を含むものである。リチウム硫黄電池の例は、例えば、国際公開第2014/155070号及び同第2015/092384号に記載されている。

【0015】

リチウム硫黄セルは、例えば、リチウム金属又はリチウム金属の合金から形成したリチウムアノードと、元素状硫黄又は他の電気活性硫黄材料から形成したカソードを有する。硫黄又は他の電気活性硫黄材料は、炭素のような導電性材料と混合し、導電率を向上する。電気活性硫黄材料及び導電性材料はすりつぶし、次にスラリーを形成するよう溶剤及び結合剤と混合することができる。このスラリーを電流コレクタ、例えば、金属（例えば、銅又はアルミニウム）フォイルのシートに塗布し、次いで溶剤を除去するよう乾燥することができる。この結果として生ずる構体をカレンダー仕上げして複合材を形成し、この複合材を所望形状に切断し、カソードを形成する。セパレータをカソード上に配置し、またリチウムアノードをセパレータ上に配置することができる。電解質をセル内に導入し、カソード及びセパレータを濡らす。

【0016】

電気活性硫黄材料は、元素状硫黄、硫黄をベースとする有機化合物、硫黄をベースとする無機化合物、及び硫黄含有ポリマーを含むことができる。好適には、元素状硫黄を使用する。

【0017】

固体導電性材料は任意の適当な導電性材料とすることができる。好適には、この固体導電性材料は炭素で形成することができる。例えば、カーボンブラック、炭素繊維、グラフェン、及びカーボン・ナノチューブがある。他の適当な材料としては、金属（例えば、フレーク状、詰め物状、及び粉末状）及び導電ポリマーがある。好適には、カーボンブラックを使用する。

【0018】

リチウム硫黄セルは、リチウム塩及び有機溶剤を含む電解質を有することができる。電解質は電極間に存在又は配置し、電荷がアノードとカソードとの間で転移できるようにする。電解質に使用するのに適当な有機溶剤としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピルプロピオネート、酢酸メチル、ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ジグリム(2-メトキシエチル・エーテル)、テトラグリム、エチレン・カーボネート、プロピレン・カーボネート、ブチロラクトン、ヘキサメチル・ホスホアミド、ピリジン、ジメチル・スルホキシド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N, N, N, N-テトラエチル・スルファミド、及びスルホン、並びにそれらの混合

10

20

30

40

50

物である。スルホン、例えば、スルホランが好適である。適当なリチウム塩としては、リチウム・リン酸ヘキサフルオロ ( $\text{LiPF}_6$ )、リチウム・ヒ酸ヘキサフルオロ ( $\text{LiAsF}_6$ )、リチウム・過塩素酸塩 ( $\text{LiClO}_4$ )、リチウム・トリフルオロメタンスルフォアミド ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、及びリチウム・スルホン酸トリフルオロメタン ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ) がある。このようなリチウム塩は電解質に電荷担持種を提供し、電極でレドックス (酸化還元) 作用を生ずることを可能にする。

#### 【0019】

リチウム硫黄セルが放電するとき、硫黄又は他の電気活性硫黄材料が還元されて、電解質内に溶解する多硫化物種を形成する。この多硫化物種はさらに還元されて硫化リチウムを形成することができる。したがって、放電中カソードの組成が変化し、これによりセルが放電されるときカソードの少なくとも一部が電解質内に溶解する。このことは、一般的に結果としてセル全体の体積変化を生じ、本明細書に記載の実施形態によりこの体積変化を測定し、セルの充電状態及び/又は健康状態を表示することができる。充電するときは反応が逆に起こり、硫化リチウムが再び酸化されて硫黄を形成する。

#### 【0020】

電気化学ユニットそれぞれは、接触電極が備え付けられている分割部材によって隣接する電気化学ユニットから分離することができる。分割部材はポーチの壁によって設けることができる。このポーチは封止ケースとすることができる。分割部材は、可撓性材料、例えば可撓性ポリマー材料とすることができる。幾つかの実施形態において、分割部材はポリマーコーティングしたアルミニウムフォイルとすることができる。

#### 【0021】

分割部材は、金属フォイルのシートを含むことができる。分割部材は、さらに、分割部材の一方の側面を他方の側面から絶縁する絶縁層を有することができる。

#### 【0022】

分割部材は、絶縁材料のシートを含むことができる。

#### 【0023】

接触電極それぞれは、分割部材の表面上に析出された導電体から形成することができる

#### 【0024】

導電体は導電性材料を含むことができる。導電性材料は  $0.5\text{ k}$  より大きい抵抗値を有することができる。幾つかの実施形態において、導電体は導電パターンを有することができる。導電パターンを採用する場合、測定されるのは接触する2つの導電パターン間の接触抵抗であり、各パターンを横切る又は各パターン平面における抵抗ではない。導電パターンは金属で構成することができる。1つの特別な実施形態において、導電パターンは金属フレーク及びポリマーを含むことができる。他の実施形態において、導電パターンは炭素又は炭素含有材料で形成することができる。

#### 【0025】

導電体は炭素を含むことができる。好適な例としては、カーボンブラック、炭素繊維、グラフェン及び/又はカーボン・ナノチューブがある。好適には、カーボンブラックを採用する。

#### 【0026】

接触電極は、導電体、結合剤及び溶剤、並びに随意的に、抵抗性材料 (プラスチック材料、セラミック/金属混合物) を含むペースト又はスラリーとして塗布することができる。抵抗性材料においてセラミックを金属に添加することによって、抵抗性材料の抵抗は増加することができる。適当な結合剤としては、PEO、PVDF、導電ポリマーがある。適当な溶剤としては、極性を有する溶剤又は無極性の溶剤 (例えば、水) がある。

#### 【0027】

一実施形態において、接触電極は炭素を含むペースト又はスラリーとして塗布する。このような炭素ベースのペースト又はスラリーのコーティングは、1~70重量%の炭素を含むことができる。1つの実施例において、ペースト又はスラリーのコーティングは、5~50重量%、好適には10~40重量%の炭素を含む。塗布後に、溶剤はほとんど蒸発

して100重量%にも達する炭素及び結合剤のコーティングが残る。

【0028】

結合剤対炭素の比は70:30に達するまでのものとすることができる。幾つかの実施形態において、炭素対結合剤の比は50:50に達するまでのものとすることができる。好適な実施形態において、炭素対結合剤の比は40:60である。このようにして、溶剤がスラリーから蒸発した後には、接触電極は、40~70重量%の炭素、例えば、40~50重量%の炭素を含むことができる。

【0029】

接触電極は、セル表面、例えば分割部材に塗布することができる(例えば、ペーストとして)。接触電極の塗布はセル表面の大部分を覆うように行う。したがって、接触抵抗は大きな面積にわたり測定され得る。1つの実施例において、分割部材はポーチの形式を取り、これにより電気化学ユニットは絶縁ポーチ又はハウジング内に包囲される。接触電極は、ポーチ又はハウジングの外表面に塗布することができる。各ポーチ又はハウジングは、互いに隣接するよう配置することができ、これによりそれぞれの接触電極は互いに対面する。ポーチ又はハウジングは外側ケース内に収納することができる。外側ケースの内表面に接触電極を設けることができる。ポーチ又はハウジングの接触電極が外側ケースにおける接触電極に対面するようポーチ又はハウジングを配置することができ、これにより、ポーチにおける接触電極と外側ケースにおける接触電極との間の接触抵抗を測定することができる。

10

【0030】

接触電極には、前記対面する接触電極間の接触抵抗を測定するためのデバイスに接触するよう構成された接触タブを設けることができる。電池は、さらに、このようなデバイスを備えることができる。

20

【0031】

電池は、2つより多い電気化学ユニットを備えることができる。

【0032】

各電気化学ユニットは複数個の電気化学セルを有することができる。

【0033】

本発明の実施形態における他の態様によれば、電池の充電状態を推定する方法を提供する。この方法は、現時点における現接触抵抗値を受け取るステップと、前記現接触抵抗値を、前記電池における既知の充電状態に対応する少なくとも1つの先行接触抵抗値と比較するステップと、及び少なくとも部分的に前記現接触抵抗値を前記少なくとも1つの先行接触抵抗値と比較することに基づいて前記電池の充電状態を推定するステップと、を備える。

30

【0034】

このように、電池の充電状態は接触抵抗値を用いて推定する。接触抵抗値はセル表面に対する圧力を示すことができる。

【0035】

この方法は、さらに、少なくとも部分的に前記現接触抵抗値及び前記電池の推定した充電状態に基づいて前記電池の健康状態を推定するステップを備えることができる。

40

【0036】

このようにして、電池の健康状態は接触抵抗値に基づいて推定される。電池の健康状態は、付加的にそれぞれが既知の充電状態における複数の先行接触抵抗値に基づいて推定し得る。先行接触抵抗値は他の電池からのものとするすることができる。この他の電池は、試作品電池とすることができる。

【0037】

本発明の実施形態における一態様によれば、電池の健康状態を推定する方法を提供する。この方法は、既知の充電状態での現時点における現接触抵抗値を受け取るステップと、前記現接触抵抗値を複数の先行接触抵抗値と比較する比較ステップであり、前記複数の先行接触抵抗値のそれぞれは、前記電池における既知の充電状態に対応するものである、該

50

比較ステップと、少なくとも部分的に前記現接触抵抗値を前記複数の先行接触抵抗値と比較することに基づいて前記電池の健康状態を推定するステップと、を備える。

【0038】

このようにして、電池の健康状態は、現接触抵抗値及びそれぞれの接触抵抗値に対応する充電状態が既知である複数の先行接触抵抗値を用いて決定することができる。

【0039】

この方法は、さらに、前記電池の前記健康状態を容認可能な範囲と比較するステップと、及び前記健康状態が前記容認可能な範囲から外れる場合に前記電池の潜在的危険性を決定するステップとを備えることができる。

【0040】

このようにして、電池の安全性は、健康状態推定方法を用いて決定することができる。

【0041】

本発明の実施形態における他の態様によれば、電池の電池管理システムを提供する。この電池管理システムは、現時点における現接触抵抗値を受け取るよう構成されたコントローラと、少なくとも1個のプロセッサと、実行されるとき前記少なくとも1個のプロセッサに以下の動作をさせる命令を含むメモリであって、前記動作は、前記現接触抵抗値を、前記電池における既知の充電状態に対応する少なくとも1つの先行接触抵抗値と比較すること、及び少なくとも部分的に前記現接触抵抗値を前記少なくとも1つの先行接触抵抗値と比較することに基づいて前記電池の充電状態を推定することである、該メモリと、を備える。

【0042】

メモリは、さらに、実行されるとき前記少なくとも1個のプロセッサに作用して、少なくとも部分的に前記現接触抵抗値及び前記電池の推定した充電状態に基づいて前記電池の健康状態を推定する動作をさせる命令を含むものとすることができる。

【0043】

本発明の実施形態におけるさらに他の態様によれば、リチウム硫黄電池内のセルにおける充電状態を推定する方法を提供する。この方法は、前記セルの充電状態を示す現時点の現充電状態値を受け取るステップと、前記現充電状態値の一次導関数を、前記電池の既知の充電状態を示す少なくとも1つの先行充電状態値の一次導関数と比較するステップと、及び少なくとも部分的に前記現充電状態値の一次導関数を、前記電池の既知の充電状態を示す前記少なくとも1つの先行充電状態値の一次導関数と比較することに基づいて前記電池の充電状態を推定するステップとを備える。

【0044】

充電状態値はセルの膨張又は収縮の程度を示すものとすることができる。

【0045】

充電状態値は圧力センサの値とすることができる。前記圧力センサの値は接触抵抗値とすることができる。前記抵抗値は接触抵抗値とすることができる。

【0046】

本発明の実施形態を以下に添付図面につきさらに説明する。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】リチウム硫黄電池のサイクル寿命中におけるセルの厚さ及びセル電圧を示すグラフである。

【図2】図1に示すサイクルからの個別サイクル中におけるセルの厚さ及びセル電圧を示すグラフである。

【図3】電気化学セルの収縮又は膨張を測定するのに使用する接触抵抗センサの概略図である。

【図4】単独セルに関する2つの異なるサイクルでの放電中における接触抵抗値の変動を示すグラフである。

【図5】図5は、抵抗に一次導関数を付与することができる複数の力率を示す6つのグラ

10

20

30

40

50



フのうち1つである。

【図6】本発明の実施形態による複数のセルの組立体（アセンブリ）を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0048】

本発明をリチウム硫黄電池に関連して説明するが、充電又は放電中に膨張又は収縮を受ける電気化学セル電池にも等しく適用されるものと理解されたい。

【0049】

図1は、リチウム硫黄電池のサイクル寿命中におけるセルの厚さ及びセル電圧を示すグラフである。このグラフは、後でセル放電が行われる充電の約120サイクル中におけるセル電圧及びセル変位の変化双方を示す。リチウム硫黄電池において、各サイクルのピークセル電圧は、約0.02ボルトだけ僅かに減少することが分かる。実際、リチウム硫黄電池の利点の1つは、ピークセル電圧が繰り返しの充電/放電サイクリングで大幅に減少しない点である。同様に、各サイクルにおける最小セル電圧も、1.5ボルト付近でほぼ一定に留まる。セルの満充電と完全放電との間で約0.95ボルトの電圧変動がある。

【0050】

図1は、さらに、電池の繰り返しの充電/放電中にセル変位に変動があることを示す。充電及び放電は、電気化学セル内のアノード（負極）及びカソード（正極）で生ずる化学的プロセスに起因するセル膨張及び収縮の結果としてのセル変位の変動を引き起こす。セル変位は充電状態及びセルの健康状態に関連する。リチウム硫黄電池において、放電中における変位プロファイルは、セルが膨張することから減少する。しかし、セルを充電している（セルが収縮する）間に変位は増加する。周期的サイクルはセルの寿命サイクルにわたり変動する変位を有し、これはすなわち、繰り返される充電及び放電が最終的に材料の劣化及びセル寿命に起因する不可逆的なセル膨張を引き起こすからである。

【0051】

とくに、セル変位の変動は、サイクル数に基づいて膨張及び収縮の量における変動が存在することを示す。例えば、57回目のサイクルでは、約-1.65mmの最大値と約-1.67mmの最小値との間で変動するセル変位を示し、これは約0.02ミリメートルの総セル変位変動である。これに比べて114回目のサイクルでは、セル変位は、約-1.565mmの最大値から約-1.60mmの最小値まで変動し、これは約0.035ミリメートルの総セル変位変動であり、57回目のサイクルで見られた変動量のほぼ2倍である。

【0052】

各サイクルの変位範囲の変動の他に、さらに、各サイクルにおける変位最大値及び最小値は、セルの寿命サイクルにわたり独立した変動を呈する。例えば、ほぼ57回目のサイクルに至るまでは、各サイクルの最小変位値はサイクル数とともに、第1回目のサイクルでの約-1.575ミリメートルから第57回目のサイクルでの約-1.67ミリメートルまで減少する。第57回目のサイクルを越えてからは、最小変位値は再び約-1.59ミリメートルまで増加する。セルの膨張率が電池に対して最大セル変位値若しくは最小セル変位値で、又は他の既知の基準ポイントで決定することができる場合、電池の健康状態は、同一のセル膨張寿命サイクルを呈することが知られている同様の電池におけるセル膨張率の先の測定に基づいて決定することができる。図1において、セル膨張率は、セル変位である。このことは、電池が耐用寿命終了時に達し、交換しなければならない前に与えられた電池に残っている充電サイクル数を計算できるので有用である。幾つかの電池において、このことは先行サイクルで満充電されずに放電した場合であっても使えることができ、したがって、電池の放電履歴は、電池の健康状態を推定するのに使用されたセル膨張率の期待値を得るのに用いる同様の電池の放電履歴とは合致しない。

【0053】

さらに、当然のことながら、幾つかの場合において、その電池で測定されたセル膨張率がセル膨張率の期待値で観測されるセル膨張率の範囲から外れる場合がある。このことは

、安全又は効率のため交換されるべき不良電池であることを示し得る。

【 0 0 5 4 】

図 2 は、リチウム硫黄電池に関する個別サイクル中におけるセル厚さ及びセル電圧を示すグラフである。図 1 のグラフは電池の健康状態を決定するのに有用なデータを示すが、図 2 のグラフは電池の充電状態を決定するのに有用なデータを示す。図 1 及び図 2 は 2 つの異なる電池からのデータを示すことに留意されたい。セル電圧は、満充電されるときに約 2.45 ボルトの最大初期電圧から完全放電したときの約 1.50 ボルトまで非線形的に変動することを示す。約 75 % 充電 ( 25 % 放電 ) から約 25 % 充電 ( 75 % 放電 ) に至る電圧平坦域が存在し、ここで、電圧は、75 % 充電での約 2 ボルトから約 50 % 充電での約 2.05 ボルトまでゆっくりと上昇してから 25 % 充電における 2.02 ボルトに低下する。この非線形的挙動は非決定論的動作でもある。例えば、約 2.05 ボルトのセル電圧は、約 80 パーセント又は 50 パーセント未満の電池充電レベルに一致し得る。リチウム硫黄電池の充電状態を推定するのにセル電圧を用いることは実用的でなく、また信頼性に欠ける。

10

【 0 0 5 5 】

変位も非線形的に約 - 1.613 ミリメートルの初期最大値から約 - 1.635 ミリメートルの最小値まで変動する。しかし、セル電圧とは異なって、変位の形式でのセル膨張率はほぼ決定論的である。換言すれば、電池の充電状態と電池変位値との間に 1 : 1 の関係がある。多項式関数をそのデータに当てはめて、電池の充電状態をセル変位値の関数としてモデル化することができる。

20

【 0 0 5 6 】

しかし、線形可変差動変圧器 ( L V D T ) を電池内に組み込むことはサイズ及び構造上の制限に起因して実用的ではない。したがって、代替的解決法が必要である。セル膨張率を測定するのに特に有利な方法は、薄膜式の圧力センサを使用することである。この圧力センサは、セル表面上に、また他の制約表面に対向させて位置決めする。このようにして、セル内で生ずる化学反応が、セル内の化合物の化学的組成における変化を引き起こすとき、セル内の圧力変化がセルを膨張又は収縮させる。セルは制約表面によって膨張をほぼ阻止され、これによりセル表面と制約表面との間に圧力変化を生ずることになる。当然のことながら、制約表面は、電池ケーシングとする、又は他の電気化学セルのセル壁とすることができる。任意な接触圧力センサを用いてセルの壁に対する接触圧力を測定することができるが、本明細書に記載の実施形態は、1 対の金属フォイル電極から形成した薄膜式の圧力センサを使用する。センサは、代表的には 1 mm 未満の厚さであり、電池の内部構造に不利な妥協をすることなく、セル間に据え付けることができる。

30

【 0 0 5 7 】

図 3 は、電気化学セルの収縮又は膨張を測定するのに使用する接触抵抗センサの概略図である。この図から、この圧力センサは、第 1 表面上に備え付けて第 1 センサ電極を形成する抵抗パターンの形式である導電パターンを備え、この導電パターンは、第 2 表面上に備え付けて第 2 センサ電極を形成する他の抵抗パターンの形式である他の導電パターンにオーバーレイする。接触抵抗は、第 1 センサ電極及び第 2 センサ電極が接触するとき、第 1 及び第 2 のセンサ電極間における抵抗である。第 1 及び第 2 のセンサ電極は表面粗さを有する。接触圧力が増加するにつれて、第 1 及び第 2 のセンサ電極は互いにより強く押し合わされ、この結果として接触の表面積が増加する。この表面積が増加するにつれて、センサ ( 電極対 ) の抵抗は加わる圧力に反比例して減少する。このことは、第 1 及び第 2 のセンサ電極における導電性部分間の距離が減少するからである。さらに、電極間における電氣的表面積は、電極相互間で圧迫されている ( 又は接触している ) 導電粒子がより多くの数なることに起因して、より大きくなる。このことは、センサ電極相互間の電氣的経路をより良好にし、したがって、センサ抵抗がより小さくすることに寄与する。一実施形態において、導電パターン電極は歪みゲージから形成する。歪みゲージは、通常歪みゲージを形成する平行導体ラインの指向方向に加えられる応力によって抵抗変化を示すように設計されているが、この実施形態においては、歪みゲージは歪みゲージ平面に直交する平面

40

50

で相互作用し、2つの歪みゲージ相互間における圧力変化に感受性を示す圧力センサを形成する。歪みゲージはカーボンをベースとするインクを有することができる。当然のことながら、第1及び第2のセンサ電極を形成するのに使用されていると記載したが、抵抗を有する任意な導電性薄膜又はパッドを使用することができ、表面粗さに起因してセンサ電極の平面に直交する方向の圧力増加が接触抵抗の減少を生ずる結果となる。さらに、当然のことながら、抵抗変化を測定した増幅するための多数の技術が存在する。本明細書に記載する実施形態は、それぞれが既知の抵抗 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ を有して第1及び第2のセンサ電極それぞれを形成する2つの個別センサ電極によるホイートストン・ブリッジを使用する。

【0058】

10

接触抵抗センサの形式とした圧力センサは、他の制約表面との間でセル表面上のほぼいかなる場所にも位置決めすることができるが、本発明の実施形態は、接触抵抗センサをセル表面のほぼ中央に位置決めする。本発明の実施形態は単独の接触抵抗センサについてのみ説明したが、当然のことながら、複数の接触抵抗センサを電池内における複数の電気化学セル間に使用することができる。幾つかの実施形態において、複数の接触抵抗センサを電気化学セルの表面のあちこち異なる場所に位置決めすることができる。一実施形態において、圧力センサは電気化学セルに塗布されるスラリーから形成する。このスラリーは、以下に図6につきさらに説明する。

【0059】

図4は、第2回サイクル及び第10回サイクルに関する放電中における接触抵抗センサを装着した単独セルの接触抵抗値の変動を示すグラフである。このグラフは、セル電圧の放電に対する相関関係は、図1から予期されるように、複数のサイクル間でほぼ不変であることを示す。これとは対照的に、放電中に測定される抵抗値はサイクル数に基づいて変動する。実際、第10回サイクルに対する抵抗測定値は、電池が満充電状態にあるときの第1回サイクルに対する抵抗測定値よりも高い抵抗を示し、また電池が満充電状態にあるときの第1回サイクルに比較してより低い抵抗を示すことが分かる。このことは、第10回サイクルに比較して第1回サイクルの方がより高いセル圧力変化があることを示す。上述したように、このことは、セル内における化学反応の不可逆性の増大に起因し、これがセル膨張をもたらす。

20

【0060】

30

このグラフは、さらに、各サイクルに対する抵抗測定値に当てはめた多項式的抵抗傾向を含む。抵抗傾向線は5次多項式として表現することができる。4つの(それ以上もあり得る)平坦域と4つの変節二ーが現れる。それらは充電状態(SOC)特性に対応し、これら二ー(第1優先マーク)は、2.4V付近の第1電圧平坦域の開始時、約2Vにおける第1電圧平坦域の終了時、約2.05Vにおける第2平坦域の最大電圧ポイント、及び約2Vにおける高抵抗放電平坦域の前で見られる。抵抗特性におけるこれら読み値のすべては線形的ではなく、同一電圧に対して出力(第1二ーを除いての)値は、約200オーム~600オームの差である。抵抗特性の感度は、より高いサンプリング・レート(この場合、5分のサンプル間隔)によって向上することができる。

【0061】

40

抵抗特性における勾配変化を決定するために、電池管理システム(BMS)は抵抗一次導関数 $dR/dt$ を計算することができる。導関数及びひいては変化認識の品質は抵抗サンプリング・レートによって決まる。

【0062】

図5は抵抗に一次導関数を付与することができる複数の力率を示す6つのグラフである。乗算プロセスはBMSによって実施することができる。 $dR/dt$ サンプルに力率を累乗することにより、抵抗特性の変化を「拡大(magnify)」し、また局所的最大値を離散値として供出することができる。これら値をBMSが使用して抵抗特性(二ー及び平坦域)の変化を推定することができ、最終的に電池のSOCを推定することができる。

【0063】

50

小さい力率 ( $n = 0.5, 1, 2$ ) は、セル放電の開始時に対して有用であり、またより高い力率は放電の中間期及び終了時に有用である。BMSは、異なる力率によって一次導関数の操作を行うことができ、同時に結果におけるピークを探し出すことができる。 $10^{-1}$  オーム<sup>n</sup>/hにも達する第1「ピーク」結果は、抵抗曲線における第2ニーを示唆し、また約 $10^{-2}$  オーム<sup>n</sup>/hの第3ニー及び約 $10^{-3}$  オーム<sup>n</sup>/hの第4ニーを示唆する。放電電圧測定とともに、BMSは正確に放電中にセル/電池のSOCを推定することができる。図5におけるグラフは、データの特定部分を示す第1番目、第2番目、3番目、第4番目のニーを1<sup>st</sup>、2<sup>nd</sup>、3<sup>rd</sup>、4<sup>th</sup>の標識で注記して示す。図で分かるように、1<sup>st</sup>及び2<sup>nd</sup>のニーに対する $dR/dt$ の値は、 $dR/dt$ を0.5で累乗するとき、そのデータにおいて最も顕著となる。3<sup>rd</sup>のニーに対する $dR/dt$ の値は、 $dR/dt$ を1で累乗するとき、そのデータにおいて最も顕著となる。4<sup>th</sup>のニーに対する $dR/dt$ の値は、 $dR/dt$ を5で累乗するとき、そのデータにおいて最も顕著となるが、2、3、及び4の累乗によっても特に強調される。

10

【0064】

図5は抵抗測定的一次導関数に関するものであるが、当然のことながら、同様の技術を任意な他のセル膨張率的一次導関数を計算するのにも適用することができる。

【0065】

図2及び4に示すグラフは負荷の使用により電池を能動的に放電する状況を表すが、電池が負荷に接続しない休止期間の下にあり、この結果、電池の自己放電を行ったときの電池の充電状態を正確に計算することも重要である。図2及び4のグラフを生ずるのに使用したリチウム硫黄電池の一実施形態において、電池の総容量は1.65 Ahであることが分かった。電池が完全放電前に50時間の自己放電休止期間の下にあったとき、残容量は1.35 Ahであることが分かった。この特別な電池において、自己放電の大部分が最初の10~20時間で生じたもので、この時点で接触抵抗センサが測定する抵抗は安定化したことが分かった。安定化した抵抗は、セルは膨張も収縮もしないことを示し、このことは電池の自己放電を無視できることを示唆する。

20

【0066】

図6は本発明の実施形態による複数のセルの組立体(アセンブリ)を示す説明図である。第1セルAには、第1側面に第1センサ電極A及び第1側面とは反対側の第2側面に第2センサ電極Bを設ける。第2セルBは第1セルAとほぼ同様であり、第1及び第2のセンサ電極A、Bを有する。第2セルBは第1セルAに隣接して設け、これにより第1セルAの第2センサ電極B及び第2セルBの第1センサ電極Aは互いに対面して設けられ、接触抵抗センサCの形式とした圧力センサを形成する。接触抵抗センサCは、第1セルA又は第2セルBのいずれかのセル内における圧力が増加して、接触抵抗センサに対する圧力が増加するにつれて減少した抵抗を示す。ここに説明した実施形態は2つのセルを考慮するが、当然のことながら、より多くのセルを設け、各セルが第1センサ電極A及び第2センサ電極Bを有し、隣接セル間で接触抵抗センサを形成することができる。幾つかの実施形態において、多重セルを1つ又はそれ以上の電気化学ユニット内に設けることができる。各電気化学ユニットは、ポーチの形式とした分割部材によって隣接の電気化学ユニットから分離する。このようにして、第1センサ電極Aは第1電気化学ユニットを収納する第1ポーチに備え付けることができ、また第2センサ電極Bは第2電気化学ユニットを収納する第2ポーチに備え付けることができる。分割部材は電気化学セルの電解質に接触しないのが一般的である。

30

40

【0067】

第1センサ電極A及び第2センサ電極Bは、セル製造中に形成される活性セル表面によって形成することができる。当然のことながら、活性セル表面は、充電状態の値を決定するセンサとして作用できる電気化学セルの任意な表面であり、代表的には膨張率又は収縮率を決定するためのセンサ形式とする。このようにして、センサは個別コンポーネントであるのではなく、むしろセル自体内に予め組み込まれる。この実施形態において、活性セル表面は、セル表面領域(ポーチの外表面)を導電性カーボン塗料で下塗りしかつセンサ

50

接点を付着することによって形成する。導電性カーボン塗料上には、炭素をベースとするスラリーから形成したセンサ電極を塗布する。下塗り及びスラリー塗布の数種類の方法が現在知られており、例えば、印刷、噴霧及びブレード拡散がある。

【0068】

この実施形態において、硫黄カソードスラリーを使用して活性セル表面を作成した。概して、スラリー混合物は、導体（高表面積のカーボン、例えば、カーボンブラック）、絶縁体（例えば、元素状硫黄、ポリマー等）、結合剤（例えば、PEO）、及び溶剤を含む。一実施形態において、スラリー混合物は、10%カーボンブラック、70%硫黄、及び20%PEOを（重量%で）含む。当然のことながら、スラリー混合物は、セル表面領域にスラリー混合物を塗布した後に異なる混合物になり得る。例えば、スラリー混合物内の溶剤は、スラリー混合物をセル表面領域に塗布する間にほとんど蒸発することがあり得る。

10

【0069】

このようにして、活性セル表面は望ましい特性、及び約0.5 k $\Omega$  ~ 10 k $\Omega$  の高い可変抵抗をもたらすべきである。圧力センサの抵抗特性にとって、線形的圧力印加に対して非線形的抵抗変動を有することは有利である。これはすなわち、非線形的挙動は、上述の導関数方法を用いて識別することができ、また電池の充電状態に関連する平坦域及び勾配変化を特徴付けるからである。

【0070】

当然のことながら、センサ電極は電気化学セルの電解質に接触しない。センサ電極は一般的に電気化学セルの外部に設ける。

20

【0071】

当然のことながら、本明細書はセル膨張率に言及するが、充電又は放電プロセスの結果としてセル内におけるアノード及び/又はカソードの化学反応によりセル内の圧力又は体積の変化に基づく変動を呈する多数の異なるセル膨張率を使用することができる。例えば、セル側辺長さの変化を測定するようセンサをセルに装着することができる。代案として、セルケーシングがセルケーシングを包囲する電池ケーシングに対して加える圧力変化を測定するようセンサをセルに装着することができる。このようにして、電気化学セル内の圧力変化を示すセンサ値は、電気化学セル内の圧力が増加する状況で電気化学セルが依然としてほぼ同一体積を維持する場合でも、セル膨張率と称することができる。換言すれば、電気化学セル内の圧力が一定に維持されるならば、電気化学セルは体積を変化しなければならない。

30

【0072】

本明細書の説明及び特許請求の範囲全体にわたり、用語「備える（comprise）」及び「含有する（contain）」及びその変化形は、「限定しないが以下のものを含む（including but not limited to）」を意味し、また他の部分、付加物、コンポーネント、完全体又はステップを排除することは意図しない（排除しない）。本明細書の説明及び特許請求の範囲全体にわたり、単数形は、文脈がそうでないことを要求しない限り複数形も包含する。とくに、不定冠詞を使用する場合、その仕様は、文脈がそうでないことを要求しない限り複数形並びに単数形を予期するものと理解すべきである。

40

【0073】

本発明の特定の態様、実施形態又は実施例に関連して説明した特徴、完全体、特性、化合物、化学的部分又は基は、両立不可でない限り、任意な他の態様、実施形態又は実施例に適用できると理解されたい。本明細書（任意な添付の特許請求の範囲、要約書、及び図面を含む）に記載のすべての特徴、及び/又は記載された任意の方法若しくはプロセスにおけるすべてのステップは、このような特徴及び/又はステップのうち少なくとも幾つかが互いに排他的である組合せを除いて任意な組合せで組み合わせることができる。本発明は、任意な上述した実施形態の詳細に限定されない。本発明は、本明細書（任意な添付の特許請求の範囲、要約書、及び図面を含む）に記載の特徴のうち任意な1つの新規なもの又は任意の新規な組合せに拡張される、又は記載された任意の方法若しくはプ

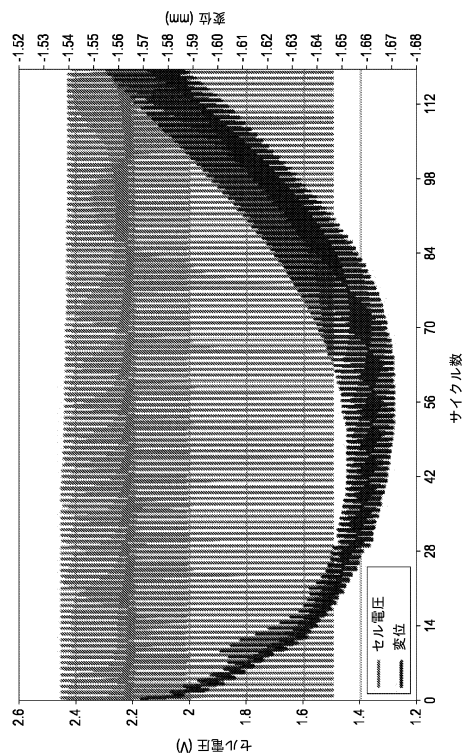
50

ロセスにおけるステップの任意な１つの新規なもの又は任意の新規な組合せに拡張される。

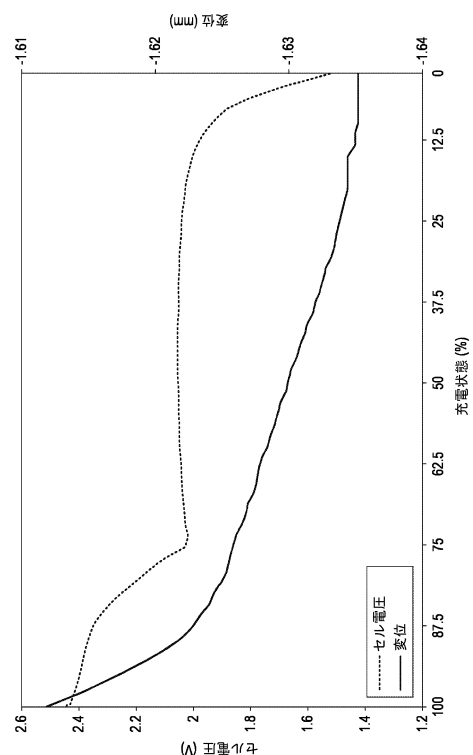
【 0 0 7 4 】

読者の注意は本件出願に関連して本明細書と同時に又は先に出願された、及び本明細書が公衆縦覧に公開されているすべての文書及び文献に向けられ、またこのようなすべての文書及び文献の内容は参照により本明細書に組み入れられるものとする。

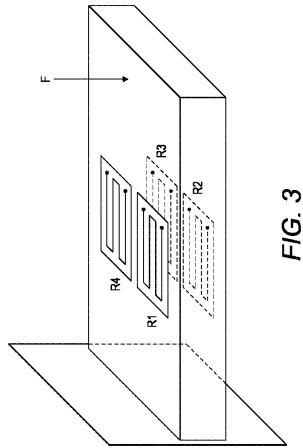
【 図 1 】



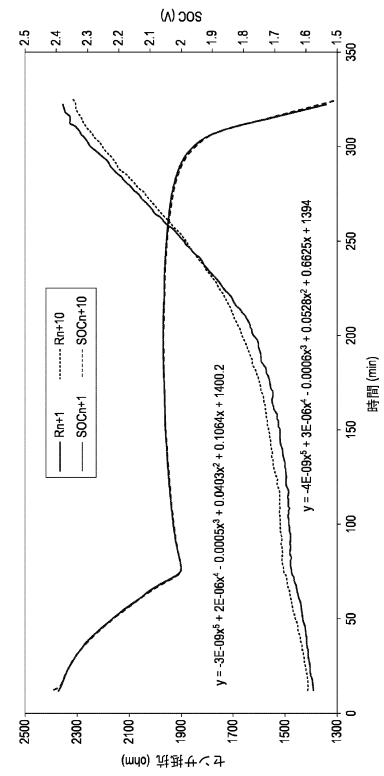
【 図 2 】



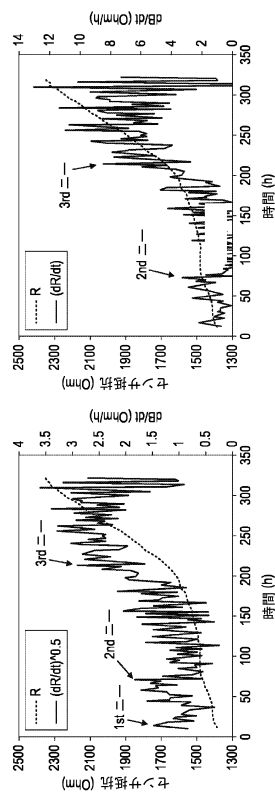
【図 3】



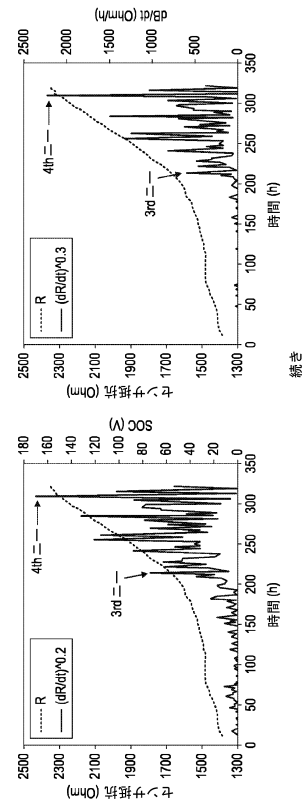
【図 4】



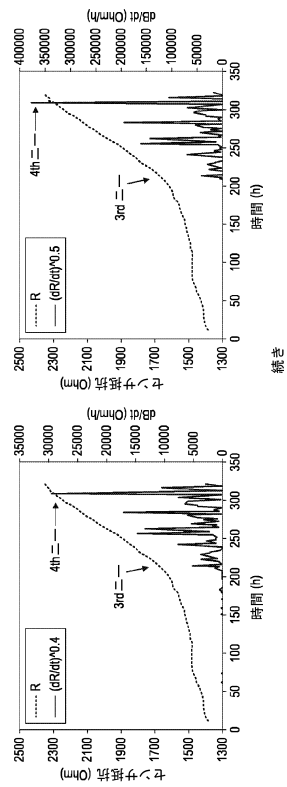
【図 5 - 1】



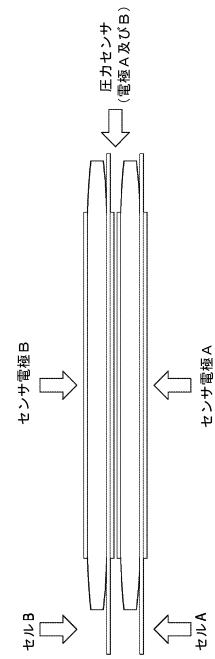
【図 5 - 2】



【図 5 - 3】



【図 6】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/38 Z  
H 0 1 M 10/48 3 0 1

(72)発明者 ルーカス カバシク  
イギリス国 オーエックス14 3ディービー オックスフォードシャー アビンドン カルハム  
サイエンス センター イー1 オキシス エナジー リミテッド内

審査官 大濱 伸也

(56)参考文献 特開2007-066612(JP,A)  
特開2013-104796(JP,A)  
特開2010-032349(JP,A)  
特開2012-190600(JP,A)  
特開2006-012761(JP,A)  
特開2009-017752(JP,A)  
特開2014-068434(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 1 0 / 4 2 - 1 0 / 4 8  
H 0 1 M 2 / 1 0  
H 0 1 M 4 / 1 3  
H 0 1 M 4 / 3 8  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2