(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第6453854号 (P6453854)

(45) 発行日 平成31年1月16日(2019.1.16)

(24) 登録日 平成30年12月21日(2018.12.21)

(51) Int.Cl.			FΙ			
HO1M	10/04	(2006.01)	HO1M	10/04	\mathbf{W}	
HO1M	10/052	(2010.01)	HO1M	10/052		
HO1M	10/0562	(2010.01)	HO1M	10/0562		
HO1M	10/0565	(2010.01)	HO1M	10/0565		
HO1M	10/0566	(2010.01)	HO1M	10/0566		
					護求頃の数	17

請求項の数 17 (全 14 頁) 最終頁に続く

特願2016-513987 (P2016-513987) (21) 出願番号 (86) (22) 出願日 平成26年5月7日(2014.5.7) (65) 公表番号 特表2016-522971 (P2016-522971A) (43)公表日 平成28年8月4日(2016.8.4) (86) 国際出願番号 PCT/US2014/037209 (87) 国際公開番号 W02014/186195 (87) 国際公開日 平成26年11月20日 (2014.11.20) 審査請求日 平成29年5月1日(2017.5.1)

(31) 優先権主張番号 61/824, 211

(32) 優先日 平成25年5月16日 (2013.5.16)

(33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 14/189,517

(32) 優先日 平成26年2月25日 (2014.2.25)

(33) 優先権主張国 米国(US)

||(73)特許権者 515317215

イーシー パワー, エルエルシー

アメリカ合衆国 16803 ペンシルベ ニア州, ステイト カレッジ, サイエンス

パーク ロード 341

||(74)代理人 100092783

弁理士 小林 浩

||(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100187964

弁理士 新井 剛

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】複数の抵抗レベルを有する蓄電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

蓄電池であって、

<u>負極シート(9、10)であって、前記負極シートに沿って複数のタブ(9a)と、前</u>記負極シートの一端にストリップタブ(11)とを有する前記負極シートと、

<u> 正極シート(13、14)であって、前記正極シートに沿って複数のタブ(13a)と</u> <u>、前記正極シートの一端にストリップタブ(15)とを有する前記正極シートと</u>

を備え、

前記負極シート及び前記正極シートに沿った複数のタブは、第1の温度(T_1)および第2の温度(T_2)間の前記蓄電池の温度範囲に<u>おいて前記蓄電池を動作させるための</u>あるレベルの内部抵抗(R_1)<u>を提供し</u>、<u>前記負極シート及び前記正極シートのストリップタブは、 T_1 または T_2 のいずれかの外側において前記蓄電池を動作させるための</u>第2のレベルの内部抵抗(R_2)を提供し、

 T_1 よりも 2 低い温度における R_2 の値は、 T_1 における R_1 の値の少なくとも 2 倍であるか、または、 T_2 よりも 2 高い温度における R_2 の値は、 T_2 における R_1 の値の少なくとも 2 倍であり、

前記負極シート及び前記正極シートに沿った前記複数のタブは、低抵抗端子(2、2 ')を形成し、前記負極シート及び前記正極シートの前記ストリップタブは、高抵抗端子(1、1 ')を形成し、

前記蓄電池は、R 1 で前記蓄電池を動作させるための前記低抵抗端子とR 2 で前記蓄電

池を動作させるための前記高抵抗端子とを切り替えるための、温度センサにより駆動され るスイッチをさらに備える、前記蓄電池。

【請求項2】

T $_1$ よりも $_2$ 低い温度における R $_2$ の値は、 T $_1$ における R $_1$ の値の少なくとも $_2$ 倍 であり、

T,よりも2 高い温度におけるR,の値は、T,におけるR,の値の少なくとも2倍 である、請求項1に記載の蓄電池。

【請求項3】

T,は、5 未満であり、T,は45 よりも高い、請求項1に記載の蓄電池。

【請求項4】

 T_1 よりも 2 低い温度における R_2 の値は、 T_4 における R_4 の値の少なくとも 5 倍 であるか、または、Tっよりも2 高い温度におけるRっの値は、TっにおけるRュの値 の少なくとも5倍である、請求項1に記載の蓄電池。

【請求項5】

前記スイッチは、サーモスタットまたはバイメタルスイッチである、請求項1に記載の 蓄電池。

【請求項6】

前記温度センサは、前記蓄電池内部または前記蓄電池のセルの外表面に実装された熱電 対またはサーミスタである、請求項5に記載の蓄電池。

【請求項7】

前記蓄電池は、温度で調節される電極導電率を可能にする、前記蓄電池のセルの1つま たは複数の電極接合剤に添加された感熱材料を備える、請求項1に記載の蓄電池。

【請求項8】

前記蓄電池は、温度の関数として電解質の粘度および/またはイオン伝導率を変化させ る1つまたは複数の感熱添加剤を電解質中に備える、請求項1に記載の蓄電池。

【請求項9】

前記蓄電池はリチウムイオン電池である、請求項1に記載の蓄電池。

【請求項10】

正極活物質は、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケ ルコバルトマンガン酸リチウム、リチウム多含有層状酸化物、またはこれらの混合物を含 む、請求項9に記載の蓄電池。

【請求項11】

負極活物質は、グラファイト、シリコン、シリコン合金、リチウム金属または金属合金 を含む、請求項9に記載の蓄電池。

【請求項12】

前記蓄電池は、液体、ポリマーゲル、または固体の形態の電解質を備える、請求項9に 記載の蓄電池。

【請求項13】

前記蓄電池は、ニッケル水素電池である、請求項1に記載の蓄電池。

【請求項14】

前記蓄電池は、袋形態、円柱形態、角柱形態、または角ばった形態を有する、請求項1 に記載の蓄電池。

【請求項15】

請求項1に記載の前記蓄電池と、

Rっでの前記蓄電池の動作とRっでの前記蓄電池の動作とを切り替えることができる制 御装置と、

を備える、電池システム。

【請求項16】

TヵおよびTっの温度を判定するための温度センサをさらに備える、請求項15に記載 の電池システム。

10

20

30

40

【請求項17】

蓄電池を動作させる方法であって、

 T_1 および T_2 に対して R_1 で請求項 1 の前記 $\underline{\underline{X}}$ 電池を動作させるステップと、前記 $\underline{\underline{X}}$ 電池が T_1 または T_2 の外側にあるとき R_2 で前記 $\underline{\underline{X}}$ 電池を動作させるステップと、

を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

関連出願の相互参照

本願は、2013年5月16日に出願された米国仮出願第61/824,211号の利益を主張する、2014年2月25日に出願された米国出願第14/189,517号の一部継続出願であり、両出願の全開示は、これをもって本明細書に参照によって繰り込まれているものとする。

[0002]

本発明は、概して、蓄電池に関し、より詳細には、2つ以上の内部抵抗レベルを有するように構成された蓄電池に関する。このような電池は、2つ以上の内部抵抗レベルを有するリチウムイオン電池を含む。

【背景技術】

[0003]

電子機器、移動手段およびグリッドエネルギーストレージ用の蓄電池は、通常、極限温度における低い性能および安全性に対する懸念という欠点を有する。低温度、特に氷点下の温度、においては、蓄電池、特にリチウムイオン電池、は、電池セル内で生ずる鈍い電気化学反応速度および移動プロセスのために非常に低い電力性能および低いエネルギーを示す。高温においては、リチウムイオン電池は、安全性に対する危険となる。使用され得るあらゆる動作温度において、移動手段およびグリッドエネルギーストレージにおけるこれらの電池の頑健かつ安全な使用に対する強い必要性が存在する。

[0004]

電池性能を制御する電気化学的および移動プロセスは、急速な内部温度上昇によって大幅に改善することができるので、低い環境温度において電池セル内における急速な内部加熱を促進することがさらに望まれる。また、電池が正常な温度を超えて動作し始めるとき、電池が熱暴走に突入するとき等の電池が安全性に対する危険となる充分前に、電圧または電流の顕著な変化を検知することができることも望まれる。本明細書において二重抵抗電池と称される、2つのレベルの内部抵抗を有する電池を発明することによって、両必要性に対処することができる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

[0005]

本開示の利点は、2つ以上の内部抵抗レベルを有する、リチウムイオン電池等の蓄電池である。このような電池は、ある温度範囲に対してある内部抵抗レベルで動作し、別の温度または温度範囲において別の抵抗レベルで動作することに利点がある。様々な抵抗レベル間の差は、2~50倍以上とすることができる。異なる抵抗レベル間の切り替えは、蓄電池の性能および安全性を改善することができる。

[0006]

これらおよび別の利点は、第1の温度(T_1)と第2の温度(T_2)の間の電池の温度範囲に対するあるレベルの内部抵抗(R_1)と、 T_1 または T_2 のいずれかの外側にある第2のレベルの内部抵抗(R_2)と、を備え、 T_1 よりも約2 低い温度における R_2 の値は、 T_1 における R_1 の値の少なくとも 2 倍であるか、または、 T_2 よりも約2 高い温度における R_2 の値は、 T_2 における R_1 の値の少なくとも 2 倍である、蓄電池によっ

10

20

30

40

て、少なくとも部分的に、満たされる。蓄電池は、さらなる抵抗レベル、例えば、第3の温度範囲(T_3 、 T_4)に関連付けられた第3の抵抗レベル(R_3)等、を有することができる。 T_1 よりも約2 低い温度における R_2 の値は、 T_1 における R_1 の値の少なくとも 2 倍から 5 0 倍であり、かつ、 T_2 よりも約2 高い温度における R_2 の値は、 T_2 における R_1 の値の少なくとも 2 倍から 5 0 倍である。

[0007]

開示の実施形態は、R $_1$ において電池を動作させるための少なくとも2つの端子およびR $_2$ において電池を動作させるための少なくとも2つの端子を有する、2つの抵抗レベルを有する蓄電池、例えば二重抵抗レベル電池、を含む。二重抵抗電池は、温度センサ、またはR $_1$ において電池を動作させるための端子とR $_2$ において電池を動作させるための端子とR $_2$ において電池を動作させるための端子とを切り替えるための制御装置によって駆動されるスイッチをさらに含むことができる

10

[0008]

開示のさらなる実施形態は、温度で調節される電極導電率を可能にする、電池のセルの1つもしくは複数の電極接合剤に添加された感熱材料、ならびに/あるいは、温度の関数として電解質の粘度および/もしくはイオン伝導率を変化させる、1つまたは複数の感熱添加剤を電解質中に含む、蓄電池を含む。このような特徴は、温度の関数として蓄電池の内部抵抗レベルを変化させるように作用することができる。

[0009]

本開示の別の観点は、複数の内部抵抗レベルを有する蓄電池を動作させるための方法である。方法は、ある温度範囲において、例えば、 T_1 および T_2 と画定される温度範囲において、第 1 の内部抵抗レベルで蓄電池を動作させるステップと、別の温度範囲またはそれ以上において第 2 の内部抵抗レベルで、例えば、電池が T_1 および/または T_2 の外側にあるとき R_3 で、電池を動作させるステップと、を含む。

[0010]

本発明のさらなる利点は、当業者であれば以下の詳細な説明から容易に明らかになり、 当該説明には、本発明の好ましい実施形態のみが、発明を実施するベストモードとして意 図された単なる例示として、示されると共に記載されている。理解されるように、発明は 、別の実施形態および異なる実施形態が可能であり、そのいくつかの詳細は、発明から逸 脱することなくすべて、様々な自明の点において変更が可能である。したがって、図面お よび明細書は、限定としてではなく、実質例示としてみなされるべきである。

30

20

[0011]

添付の図面が参照され、当該図面において、同一の参照数字指示を有する要素は、全体を通して同様の要素を表す。

【図面の簡単な説明】

[0012]

【図1】本開示の実施形態による理想化された蓄電池における温度の関数としての抵抗を 示す概略図である。

【図2】本開示の実施形態による、セパレータを挟む2つの電極シートから構成される二 重抵抗セル構造を図示する。

40

【図3A】本開示の実施形態による巻き二重抵抗電池の斜視図を示す。

【図3B】本開示の実施形態による巻き二重抵抗電池の断面図を示す。

【図4】本開示の実施形態による、二対の端子を有する組立二重抵抗電池を図示し、端子の一方の対は低内部抵抗用であり、端子の他方の対は高抵抗用である。

【図5A】本開示の実施形態による、低抵抗レベルで動作する二重抵抗電池における電流を図示する。

【図5B】本開示の実施形態による、高抵抗レベルで動作する二重抵抗電池における電流 を図示する。

【図 6 】本開示の実施形態による二重抵抗電池を制御するように構成された電池管理システムを示す図である。

【図7A】本開示の実施形態による複数レベル抵抗電池の性能をさらに図示する一連のグラフを示す。図7Aは、電池温度の関数として典型40Ah二重抵抗電池の内部抵抗特性を示す。

【図7B】図7Bは、従来の40Ah電池の内部抵抗特性を示す。

【図7C】図7Cは、図7Aおよび図7Bと関連付けられた抵抗レベルおよび温度について温度変化に対する抵抗変化(dR/dT)を示すチャートである。

【図8】本開示の実施形態による、-20 環境から1Cレートで放電された図7Aの40Ah二重抵抗電池の電圧および温度曲線を示す。

【図9】 - 20 環境から1Cレートで放電された従来の電池および二重抵抗電池の放電曲線を比較するグラフ、ならびに25 における両電池の参照性能曲線である。

【図10】短絡事故をうける従来の電池および二重抵抗電池のセル電圧および温度展開を 比較するグラフである。

【発明を実施するための形態】

[0013]

本開示は、2つ以上の内部抵抗レベルを有する蓄電池(rechargeable battery)に関する。本明細書において使用されるように、用語「電池」は、1つまたは複数の電気化学セルを含むいずれかの再充電可能な電気化学エネルギー貯蔵装置を表すために使用される。本開示の電池構成は、限定はされないが、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、ニッケル水素電池、ニッケルマンガンコバルト電池、リチウム硫黄電池、およびリチウム空気電池等の様々な電池に適用することができる。このような電池は、移動手段用途、航空宇宙用途、軍事用途、および定置エネルギー貯蔵用途に有用である。本開示の蓄電池の利点は、電池の内部抵抗が電池の温度に依存して段階的態様で変化可能であることである

[0014]

例えば、正常または最適な動作温度である間等、正常な動作条件にある間、本開示の実施形態による蓄電池の内部抵抗は、例えば、従来の電池と同程度に、低くすることができる。しかし、電池がこの正常なまたは最適な範囲外にある温度にさらされると、電池は、異なる、例えばより高い、抵抗レベルで動作させることができる。本開示の一観点において、蓄電池は、特定の温度または温度範囲に依存して変化する複数の内部抵抗レベルを有することができる。すなわち、本開示の蓄電池は、第1の温度範囲(T_1 、 T_2)に関連付けられた第1の抵抗レベル(R_1)、第2の温度範囲(T_3 、 T_4)に関連付けられた第2の抵抗レベル(R_2)、第3の温度範囲(T_5 、 T_6)に関連付けられた第3の抵抗レベル(R_3)、等を有することができる。いずれかの特定の温度範囲に関連付けられた抵抗レベルは、好ましくは、段階関数または二乗関数に関連付けられた変化のように急激に変化する。すなわち、温度範囲の間および温度範囲内において、比較的に急激な抵抗レベルの変化が存在する。

[0015]

本開示の実施形態において、蓄電池は、電池の温度に依存して少なくとも2つのレベルの内部抵抗(二重抵抗電池(dual resistance battery))を有することができる。本明細書に使用されるように、電池の温度は、内部温度または外部表面温度とすることができる。本実施形態の二重抵抗電池は、電池の内部温度が最適温度より低いとき、より高い抵抗レベルで動作して、これによって電池を加熱して電池性能を改善するように構成するとができる。例えば、電池の内部温度が正常範囲未満、例えば約5 未満または氷点下環境(約0 未満の温度、例えば約 - 1 0 または - 2 0 未満)のような正常な動作温度未満、であるとき、二重抵抗電池の内部抵抗は、電池が正常な温度範囲(例えば、約40 c m 2 ~約200 c m 2 の範囲)で動作するときよりも数倍高くなる。結果として、(電池の熱発生がその内部抵抗に比例するので)相当に強化された内部加熱が存在し、これは電池の内部温度の急上昇をもたらす。そして、これにより、氷点下環境で動作している間、電池の電力およびエネルギー出力が急速に改善される。

[0016]

40

10

20

30

そのような二重抵抗電池は、電池の内部温度が正常な動作範囲の上限を超えると(例えば、約45 よりも高い、例えば約50、60 および70 よりも高い等)高内部抵抗へと切り替わるように構成することもできる。このようなより高い内部温度は、酷使または故障で生じ得る。高内部抵抗は、セル過充電の場合に、かなり大きくなったセル電圧過剰を生じさせ、このためセルが熱的暴走条件に入る前に早期検知および外部充電システムの停止を非常に容易にする。短絡の場合、例えば、より高い内部抵抗は、より緩やかでかつ制御されたレートで電池エネルギーを放出し、これによってセル温度上昇速度を落とし、セルを熱的暴走から保護するであろう。正常な温度範囲の上限におけるこの高内部抵抗特徴は、電池の内在的な安全性を確保する。

[0017]

本開示の実施形態において、電池温度に依存する少なくとも 2 つのレベルの内部抵抗を示す蓄電池が記載される。蓄電池は、第 1 の温度(T_1)と第 2 の温度(T_2)との間の電池の温度範囲に対するあるレベルの内部抵抗(R_1)、および T_1 または T_2 のいずれかの外側にある第 2 のレベルの内部抵抗(R_2)を有することができる。好ましくは、 R_2 の値は、 T_1 よりも低いときおよび / または T_2 よりも高いとき急速に変化する。例えば、 T_1 よりも約 2 低い温度における R_2 の値は T_1 における T_2 における T_1 の値の少なくとも 2 倍であり、または T_2 よりも約 2 高い温度における T_1 の値は、 T_2 における T_1 の値な T_1 の値は、 T_2 における T_1 の値は、 T_2 における T_2 の値は、 T_3 の値は、 T_4 の T_1 の T_2 における T_2 の T_3 の T_4 の

[0018]

[0019]

2つ以上の内部抵抗レベルを有する蓄電池は、リチウムイオン電池において実施することができる。2つ以上の内部抵抗レベルを有するようにリチウムイオン蓄電池を構成することは、複雑かつ高価な電池管理システムを必要とすることなく、異常な低温または高温環境において安全にかつ頑健にこのような電池を動作させることができることに利点がある。このようなリチウムイオン電池において、電池は、低温、例えば最適な温度範囲外、におけるその内部抵抗に急上昇するように構成することができる。このような抵抗の急上昇が生ずるとき、電池によって発生した内部熱は高められ、そして急速な内部ウォームアップをもたらし、これにより電池の電力およびエネルギー性能が大幅に改善される。電池の内部熱発生は、その内部抵抗に比例する。したがって、リチウムイオン蓄電池の2~50倍の抵抗の増大は、電池が動作する最適な温度未満の温度において熱発生の比例的な増大を有することができる。

[0020]

加えて、蓄電池は、高温において、電池の安全性も改善するより高い内部抵抗レベルで動作することができる。例えば、酷使されている場合、例えば、過充電または過放電の場合、電池温度がT₂を超え、実質的に電圧過剰または不足をそれぞれ増幅すると、二重抵抗電池は高内部抵抗レベルへと切り替えることができる。これにより、電圧限界に基づく外部電子制御ユニット、例えば電池制御装置、を提供し、さらなる温度上昇および破滅的な熱暴走の前に電池動作を停止する十分な機会を確保することができる。

[0021]

10

20

30

10

20

30

40

50

本開示の実施形態において、 2 つ以上の内部抵抗レベルを有する蓄電池は、電池システムに包含することができる。電池システムは、様々な抵抗レベル間で電池の動作を切り替えることができる制御装置をさらに含むことができる。例えば、所定の温度または温度範囲におけるある抵抗レベル(例えば R_1)での電池の動作と、温度範囲の他の温度における別の抵抗レベル(例えば R_2)での電池の動作とを切り替えることができる制御装置をさらに含むことができる。また、電池システムは、電池または 1 つ以上の電池セルの内部温度、例えば温度範囲(T_1 、 T_2)、(T_3 、 T_4)、(T_5 、 T_6)等、を判定するための温度センサも含むことができる。温度センサは、セルの温度を検知するために、セル内部または電池のセル外表面に実装された熱電対またはサーミスタとすることができる

[0022]

動作において、制御装置は、ある温度範囲内においてある抵抗レベルで電池を動作させ、別の温度範囲または所定の温度よりも上もしくは下、などにおいて第2の抵抗レベルで電池を動作させることができる。すなわち、第1の温度(T_1)から第2の温度(T_2)までの電池の温度範囲に対してあるレベルの内部抵抗(R_1)、および T_1 または T_2 のいずれかの外側に対して第2のレベルの内部抵抗(R_2)を有する蓄電池は、 T_1 および T_2 に対して R_1 で動作することができ、電池が T_1 または T_2 の外側であるとき R_2 で動作することができる。

[0023]

本開示の多抵抗蓄電池 (multi-resistant rechargeable battery) は、限定はされない が、(a)電池内に熱的に活性化されたセル構成を配するステップ、(b)温度で調節さ れる電極導電率を可能にする、セルの1つもしくは複数の電極接合剤に添加された感熱性 材料で電池を構成するステップ、ならびに/または(c)温度の関数として電解質の粘度 および/もしくはイオン伝導率を変化させるセルの電解質における1つもしくは複数の感 熱添加剤で電池を構成するステップ、を含むいくつかの方法によって作製することができ る。本開示の多抵抗蓄電池は、袋形態、円柱形態、角柱形態または角ばった形態等、いず れかの従来の形態とすることができ、Liイオン、ニッケル水素、ニッケルマンガンコバ ルト等用に使用される材料等のいずれかの従来の再充電可能カソードおよびアノード活物 質で作製することができる。例えば、正極活物質(positive-electrode active material)は、コバルト酸リチウム、リン酸鉄リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケルコバルト マンガン酸リチウム、リチウム多含有層状酸化物、またはこれらの混合物を含むことがで きる。負極活物質(negative-electrode active material)は、例えば、グラファイト、 シリコン、シリコン合金、金属合金、リチウム金属、チタン酸リチウム等のリチウム合金 等を含むことができる。本開示の蓄電池は液体、ポリマーゲル、または固体の形態の電解 質をさらに含むことができる。

[0024]

本開示の実施形態において、蓄電池は、少なくとも2つの抵抗レベルを有するセル構成を含む。例えば、図2は、金属(例えば銅)ホイル9上に被覆されたアノード材料(例えばグラファイト)10を有する負極シート(9、10)、金属(例えばアルミニウム)ホイル13上に被覆されたカソード材料14を有する正極シート(13、14)、ならびに両シート間にあるセパレータ12および8を備える電池セル設計を図示する。このセルボコ3の波形形状は、これらのホイルから機械加工された集電タブ(それぞれ9aおよび13a)を表す。これらのシートが巻かれ、図3Aに示すように円柱状のロールまたは平りである。ボイルの会ができる。ボイルのよび正ができる。ボイルのは、これられると、負および正シート上のこれらの小さなタブは、これられると共に溶接結合され、電池の負端子9<u>b</u>および正端子13<u>b</u>を形成し、これらはいずれかの従来の蓄電池と共に使用することができる。端子9<u>b</u>および13<u>b</u>に加えて、本実施形態の多抵抗蓄電池は、負の(negative)金属ホイル9上にストリップタブ11元、および正の(positive)金属ホイル13上に別のストリップタブ15をさらに含む。これらのストリップタブは、ホイル9および13にそれぞれ溶接することができる。ゼリーロ

ール状に巻いた後、これらの2つのストリップタブは、図3Aに示すように2つの新たな端子を生じさせ、その一方は負極用の端子であり、他方は正極用の端子である。平たいゼリーロールの断面および2つのストリップタブの位置は、図3Bにさらに図示される。この図面は、ホイル9および13の両主面が活物質で被覆されていることも示す。

[0025]

二重抵抗電池は、例えば、角柱容器に図2~3に示すようなゼリーロール状のものを差し込み、電解質で満たすことによって作製することができる。2対の負端子および正端子があるこのような電池は図4に示される。溶接結合された複数のタブから結果として得られる対(pair)2および2[']は、従来の電池のように低内部抵抗を供与し(例えば9aおよび13a)、一方、端子1および1[']は、図2において11および15として表示された2つのストリップタブから生じ、第2の高内部抵抗での電池の動作を提供する。

[0026]

図5 A および5 B は、図2~4の例によって作製された二重抵抗電池において抵抗レベルがどのように変化するのかを図示する。図5 A に矢印によって示されるように、電池活物質から発生した電流がその一番近くにある小さなタブ、続いて端子2 および2 'までと非常に短い距離を移動するので、電池の内部抵抗は小さくすることができる。一方、端子対1 および1 'が使用される場合、図5 B に矢印によって示されるかなり長い経路を進む電流によって電池の内部抵抗は急激に上昇する。サーモスタットまたはバイメタルスイッチ等の感熱スイッチがセル温度による低抵抗端子対(2、2 ')と高抵抗端子対(1、1')との切り替えに使用されると、図1に図示される特性を本質的に有する二重抵抗電池が作製される。

[0027]

あるいは、低抵抗端子(2、2,)から高抵抗端子(1、1,)への切り替えおよびその逆の切り替えは、電池管理システムにおける電気回路を有する制御装置およびセル温度センサによって実行することができる。例えば、図6に示すように、電池システムは、多抵抗蓄電池、例えば図2~5に示すような二重抵抗電池(3)と、温度センサ(20)および電気接点(6、7)と電気的に通信する制御装置(5)とを含む。電池が使用される間、温度センサ(20)は、電池温度を検知し、それを制御装置(5)に送信することになる。電池温度が温度範囲(T₁、T₂)内である場合、制御装置(5)は、電池の端子(2、2[,])と接続するようにスイッチ(6)および(7)に命令し、電池の内部抵抗を低くする。一方、検知温度が範囲(T₁、T₂)の外側である場合、制御装置(5)は、端子(1、1[・])と接続するようにスイッチ(6)および(7)に命令し、これにより高い内部抵抗が生じることになる。

[0028]

有利には、二重抵抗電池は、リチウムイオン蓄電池、ニッケル水素電池、またはリチウム硫黄もしくはリチウム空気電池等の先進リチウム電池等のすべての電池化学用に、およびすべての形態要素、袋、円筒、角柱または角ばった形態のいずれか、用に実施することができる。図2~5の上述のセル構成は、あるセットの端子用のあるレベルの内部抵抗(R1)、および第2のセットの端子用の第2のレベルの内部抵抗(R2)を有する二重抵抗蓄電池を作製するために使用することができる。セル構造は、とりわけ、巻き電極および積層電極設計を収容することができる。さらに、内部抵抗のレベルを3つ以上有する電池も本開示により構成することができる。

【実施例】

[0029]

以下の実施例は、本発明のある好ましい実施形態をさらに例示することを目的とし、限定するものでは決してない。当業者であれば、本明細書に記載された特定の物および方法についての多数の均等物を認識するであろう、または慣用の実験法のみを使用して確認することができるであろう。

[0030]

50

10

20

30

10

20

30

40

50

袋セル(pouch cell)の形態で、リチウムニッケルマンガンコバルト(NMC)カソードおよびグラファイトアノードで作製された40Ahの実験室規模の二重抵抗電池を開発した。この電池の内部抵抗は、図7Aに示され、抵抗の切り替えは、それぞれ、約0 および約50 で生じるように設計されている。40Ah二重抵抗電池を試験する間、熱電対が電池の外表面上に実装され、電池温度を読み取るように電圧計に接続される。低抵抗端子と高抵抗端子間の切り替えは、電池温度の示度に応じて手動で行う。該示度が0 と50 の温度範囲外である場合、外部電子負荷を、高抵抗端子(1、1')に接続する。該示度が該温度範囲内である場合、外部電子負荷を、低抵抗端子(2、2')に手動で接続する。あるいは、熱電対示度に基づく自動スイッチは、端子(2、2')と端子(1、1')とを切り替えるように考案することができる。

[0031]

このLiイオン電池を動作させる最適範囲において、内部抵抗は、最新式のLiイオンセルのように低い(例えば、約1m~6m))ことが図7Aから明らかである。しかしながら、抵抗は、セル温度が氷点下よりも低くなると5倍に(6m から30m に)急上昇し、セル温度が50 よりも高くなると20倍に(1.25m から25m に)急上昇する。セルが氷点下よりも低い環境温度で放電すると、高セル内部抵抗は、相当な電池エネルギーを消費する通常使用電池パック対流加熱プロセスの必要性を排除する急速セル加熱(I²Rの熱発生率、Rはセル抵抗)を可能にし、これによって駆動範囲(drive range)を徹底的に縮小する。

[0032]

比較例において、別の40Ah電池が開発され、集電器にストリップタブ(11)および(15)がなく、したがって高抵抗端子(1、1[・])がないこと以外は上述の二重抵抗蓄電池と同様の方法で組み立てられた。この比較例の電池は、1つの内部抵抗レベル、例えば蓄電池と関連付けられた典型的な抵抗レベル、のみを有する。単一の抵抗レベルを有する電池は、以下の論述において従来の電池と呼ばれることになる。この電池の内部抵抗は図7Bに示される。図7Bに示すように、従来の電池の内部抵抗は、温度に対して大体連続的に変化する。例えば、図7Aに示すような温度の関数としての抵抗レベルの急激な変化は存在しない。図7Cは、本開示の蓄電池の抵抗と従来の電池の抵抗との差異をさらに示す。図7Cは、図7Aおよび図7Bに関連付けられた抵抗レベルおよび温度について温度変化に対する抵抗変化(dR/dT)を示す。

[0033]

図8は、上述の二重抵抗電池の-20 環境温度からの1C放電間の電圧および温度曲線を示す。セル内部温度は、高内部抵抗による高速内部熱発生によって、電池動作の最初の40秒で0 に急上昇していることが分かる。その後、電池は低抵抗レベルへ切り替え、セル電圧は約3.7~3.8Vへと回復し、そして1C放電が続く間次第に低下することが分かる。-20 環境からの総放電エネルギーは、室温における約144.9Whと比較して、約125.6Whであると計算される。室温下において、従来のLiイオン電池と本実施例による二重抵抗電池の両方は、二重抵抗電池の内部抵抗が従来の電池と同じ低レベルのままであるので同じエネルギーおよび電力性能を達成する。しかしながら、・20 からの二重抵抗電池の放電エネルギーは、室温における放電エネルギーの87%である。対照的に、従来の電池は、-20 環境における 1 C 放電で85.9Whを発生させ、これは従来の電池の59.3%にすぎない。-20 環境における従来の電池と二重抵抗電池についての1C放電曲線の直接比較は、室温(25)における参照性能曲線と共に図9に示される。低温における電池性能の向上において二重抵抗電池に有意な利点があることは明らかである。

[0034]

二重抵抗電池技術の電気自動車への影響はTesla Model Sの自動車を検討することによって実証することができる。このような自動車は、西海岸に沿った環境温度において推定285マイルのドライブ距離を有する。しかしながら、温度が氷点下くらいに低くなる東海岸では、このような自動車はたった176マイルのドライブ距離しか有さない。このよ

うな自動車が本実施例に示された性能を有する二重抵抗電池を備えていたのなら、同自動車は東海岸の最低温度のいくつかにおいて約248マイルを達成することができたであろう。

[0035]

図10は、内部短絡(ISC)を受けたときの二重抵抗電池と従来のLiイオン電池の両方の電圧およびセル温度応答を示す。両電池について、内部温度は、ISCの最初の3秒以内で約50 まで上昇する。しかしながら、その後、2つの電池は、大きく異なる応答を始める。従来の電池は、10秒以内で90 を超えるまで激しい温度上昇を続け、熱暴走に至る。これに反して、二重抵抗電池は、セル温度が50 を超えると、高内部抵抗レベルに切り替えることができ、これによってISCの間、電池エネルギー放出を緩和させることができる。このため、二重抵抗電池の温度上昇は、従来のLiイオン電池の温度上昇と比べて、約8倍の時間がかかる。この特別追加の時間は、特に、電池システムが効果的な冷却を作動させる能力を有している場合、破滅的な熱暴走を回避するための、二重抵抗電池のための付加的な価値のある時間となることができる。Boeing Dreamliner 787電池の最近の事故は、このようなLiイオン電池の自己保護能力の不可欠的な重要性を明らかにしている。

[0036]

別の特別な実施例において、二重抵抗電池が定電流で過充電される場合、内部温度が50 まですぐに上昇し、続いて、内部抵抗およびセル電圧が急激に高くなるだろう。電池の抵抗が図7に示すように1.25m から25m へと切り替わると、高内部抵抗は、充電の間、相当高い電圧、例えば1C充電で約0.95V以上の電圧過剰、を生じさせる。このような顕著な電圧過剰は、外部電気回路によって容易に検知することができ、これによりセル内部温度が電解質と他の電池材料との副反応を開始させるほどの十分に高い値に到達する前に過充電を終わらせることができる。

[0037]

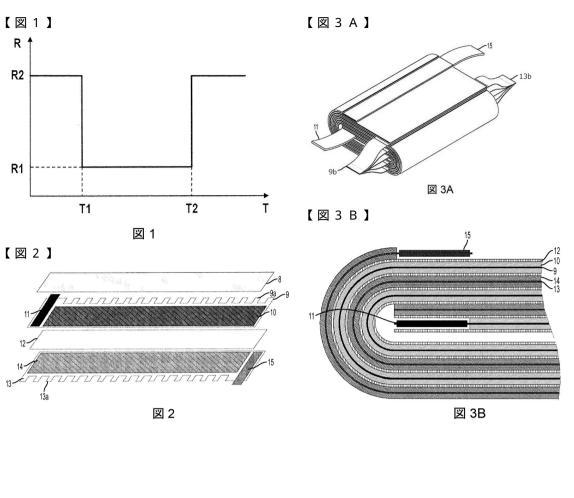
前述の結果は、本開示の複数抵抗蓄電池が電気自動車およびパワーグリッド用の頑健かつ安全なエネルギー貯蔵システムをどのようにして提供することができるかを示す。試験結果は、Liイオン電池について示されているが、先進のLiイオン電池、ニッケル水素(Ni-MH)電池、および他の電池化学に基づく複数抵抗蓄電池は、同じ利点を有することが予想される。

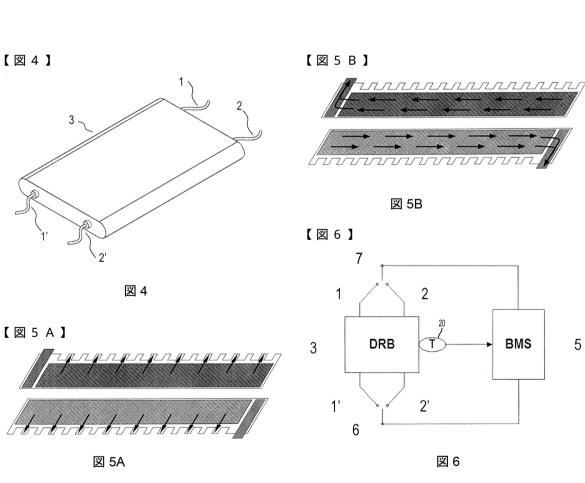
[0038]

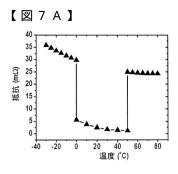
本発明の好ましい実施形態およびその汎用性の実施例のみが本開示に示されかつ記載されている。本発明は、様々な他の組み合わせおよび環境において使用可能であり、本明細書に述べられているような発明的概念の範囲内において変更可能または改変可能であることが理解されよう。したがって、例えば、当業者であれば、本明細書に記載された特定の物、方法および構成についての多数の均等物を認識するであろう、または慣用の実験法のみを使用して確認することができるであろう。そのような均等物は、本発明の範囲内にあるとみなされ、特許請求の範囲に包含される。

10

20









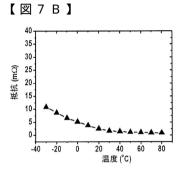


図 7B



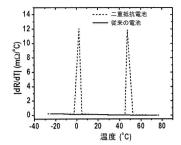
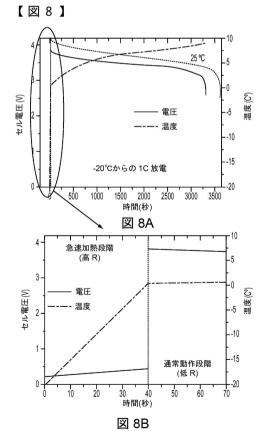


図 7C



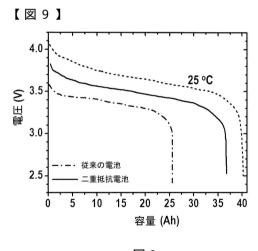


図 9

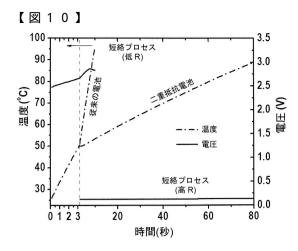


図 10

フロントページの続き

(51) Int.CI. FΙ H 0 1 M 10/0587 (2010.01) H 0 1 M 10/0587 H 0 1 M 10/30 H 0 1 M Ζ (2006.01) 10/30 H 0 1 M 10/44 H 0 1 M 10/44 Ρ (2006.01) H 0 1 M 10/48 (2006.01) H 0 1 M 10/48 3 0 1 H 0 1 M 2/26 (2006.01) H 0 1 M 2/26 Α 7 H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/38 H 0 1 M 4/505 (2010.01) H 0 1 M 4/505 H 0 1 M 4/525 H 0 1 M 4/525 (2010.01) H 0 1 M 4/58 (2010.01) H 0 1 M 4/58

(72)発明者 ワン,チャオ-ヤン

アメリカ合衆国 16803 ペンシルベニア州, ステイト カレッジ, プールバード イノベーション 200, スイート 250

(72)発明者 ツァオ,ウェイ

アメリカ合衆国 16803 ペンシルベニア州, ステイト カレッジ, ブールバード イノベーション 200, スイート 250

審査官 赤樫 祐樹

(56)参考文献 特開2010-205710(JP,A)

特開平09-171808(JP,A)

特開平07-220755(JP,A)

特開平06-215749(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 4 - 1 0 / 4 8

H 0 1 M 2 / 2 6