

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6090750号
(P6090750)

(45) 発行日 平成29年3月8日(2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(51) Int.Cl.	F 1
HO2 J 7/00	(2006.01)
GO1 R 31/36	(2006.01)
HO1 M 10/0525	(2010.01)
HO1 M 10/48	(2006.01)
HO2 J 7/00	Q
GO1 R 31/36	A
HO1 M 10/0525	
HO1 M 10/48	P

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2013-199579 (P2013-199579)
 (22) 出願日 平成25年9月26日 (2013.9.26)
 (65) 公開番号 特開2015-65119 (P2015-65119A)
 (43) 公開日 平成27年4月9日 (2015.4.9)
 審査請求日 平成28年3月7日 (2016.3.7)

(73) 特許権者 509186579
 日立オートモティブシステムズ株式会社
 茨城県ひたちなか市高場2520番地
 (74) 代理人 110002365
 特許業務法人サンネクスト国際特許事務所
 (74) 代理人 100084412
 弁理士 永井 冬紀
 (72) 発明者 米元 雅浩
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
 審査官 杉田 恵一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】蓄電装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極から成る1つまたは複数の蓄電素子と、
 前記蓄電素子を制御する制御部と、を備え、
 前記蓄電素子の負極の活物質は、少なくとも黒鉛を含み、
 前記制御部は、第1放電が実行された際の放電曲線である第1放電曲線と、前記第1放電よりも放電レートが低い第2放電が実行された際の放電曲線である第2放電曲線とに基づいて、前記蓄電素子の反応律速が前記正極または前記負極のいずれであるかを診断し、前記診断した結果に応じて、前記蓄電素子の作動範囲である蓄電素子作動範囲を設定する蓄電装置。

10

【請求項 2】

請求項1に記載の蓄電装置において、
 前記制御部は、

前記第1放電によって放電される容量である放電容量Q1と、前記第2放電によって放電される容量である放電容量Q2をそれぞれ計測し、前記放電容量Q2から前記放電容量Q1を引いた値Q2 - Q1を算出し、

前記Q2 - Q1が所定の閾値より大きければ、前記蓄電素子の反応律速が正極であると診断して、放電末期側を含まないように前記蓄電素子作動範囲を設定し、

前記Q2 - Q1が所定の閾値より小さければ、前記蓄電素子の反応律速が負極であると診断して、放電初期側を含まないように前記蓄電素子作動範囲を設定する蓄電装置。

20

【請求項 3】

請求項 1 に記載の蓄電装置において、

前記制御部は、

前記第 1 放電によって放電される容量である放電容量 Q_1 と、前記第 2 放電によって放電される容量である放電容量 Q_2 をそれぞれ計測し、前記放電容量 Q_1 を前記放電容量 Q_2 で割った値 Q_1 / Q_2 を算出し、

前記 Q_1 / Q_2 が所定の閾値より小さければ、前記蓄電素子の反応律速が正極であると診断して、放電末期側を含まないように前記蓄電素子作動範囲を設定し、

前記 Q_1 / Q_2 が所定の閾値より大きければ、前記蓄電素子の反応律速が負極であると診断して、放電初期側を含まないように前記蓄電素子作動範囲を設定する蓄電装置。 10

【請求項 4】

請求項 1 に記載の蓄電装置において、

前記制御部は、

前記第 1 放電によって放電される容量である放電容量 Q_1 を計測し、

前記第 2 放電曲線の前記放電容量 Q_1 における電圧値 V_2 が所定の閾値より大きければ、前記蓄電素子の反応律速が正極であると診断して、放電末期側を含まないように前記蓄電素子作動範囲を設定し、

前記電圧値 V_2 が所定の閾値より小さければ、前記蓄電素子の反応律速が負極であると診断して、放電初期側を含まないように前記蓄電素子作動範囲を設定する蓄電装置。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電装置に関する。

【背景技術】

【0002】

車載用リチウムイオン二次電池のように長期間の使用が想定される場合においては、長寿命化のニーズがある。しかし、リチウムイオン二次電池はその使用履歴に応じて劣化の進行が変化する。特に、使用される電圧（または、SOC（State Of Charge：充電状態））の範囲によっては急激に劣化する領域がある。そのため、劣化状態に応じて作動電圧範囲、または作動 SOC 範囲を適切に設定する必要がある。 30

【0003】

特許文献 1 には、リチウムイオン電池の容量劣化に応じて上限電圧（または、上限 SOC）を高くして、使用可能な電圧範囲（または SOC 範囲）を大きくする発明が開示されている。

【0004】

しかし、リチウムイオン電池の劣化現象は正極、負極によって条件が異なる。具体的には、正極は放電末期（SOC が低い状態、電池電圧が低い状態）で劣化しやすく、負極は放電初期（SOC が高い状態、電池電圧が高い状態、満充電に近い状態）で劣化しやすい。そして、リチウムイオン電池の性能は、正極、負極の劣化が進行している側に大きく依存する。すなわち、反応律速は、劣化が進行している電極に依存する。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2012-85452 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そのため、主に劣化している電極がこれ以上劣化しないような電池の充放電制御が必要であった。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0007】

請求項1による発明の蓄電装置は、正極と負極から成る1つまたは複数の蓄電素子と、蓄電素子を制御する制御部と、を備え、蓄電素子の負極の活物質は、少なくとも黒鉛を含み、制御部は、第1放電が実行された際の放電曲線である第1放電曲線と、第1放電よりも放電レートが低い第2放電が実行された際の放電曲線である第2放電曲線とに基づいて、蓄電素子の反応律速が正極または負極のいずれであるかを診断し、診断した結果に応じて、蓄電素子の作動範囲である蓄電素子作動範囲を設定する。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、長寿命な電池および長寿命な蓄電装置を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の一実施形態の二次電池の一部切欠図。

【図2】本発明の一実施形態の蓄電装置の概略構成図。

【図3】本発明の一実施形態の蓄電装置の概略構成図。

【図4】本発明の一実施形態の二次電池において、反応律速が正極の場合と負極の場合の放電曲線の違いを示した図。

【図5】本発明の一実施形態の蓄電装置のフロー図。

【図6】実施例の評価結果。

【発明を実施するための形態】

20

【0010】

実施形態

図1は、本実施形態のリチウムイオン二次電池10（以下、単に単電池10とも表記する）を示す図である。単電池10の電池容器26には、複合リチウム酸化物を活物質とする正極板11とリチウムイオンを保持する材料を活物質とする負極板12とをセパレータ13を介して、渦巻き状に捲回し作製された電極捲回群22が、所定の電解液とともに収容されている。

【0011】

正極板11に塗布された正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム及びその変性体（コバルト酸リチウムにアルミニウムやマグネシウムを固溶させたものなど）、ニッケル酸リチウム及びその変性体（一部のニッケルをコバルト置換させたもの）、マンガン酸リチウム及びその変性体、及びこれらの複合酸化物（ニッケル、コバルト、マンガン、鉄、アルミ、モリブデン）が挙げられる。またオリビン系化合物やスピネル型リチウムマンガン化合物を単独、以上の化合物を複合した酸化物も用いることができる。

30

【0012】

正極用導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどカーボンブラックや各種グラファイトを単独、あるいは組み合わせて用いることができる。

【0013】

正極用接着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVD F）、ポリフッ化ビニリデンの変性体、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、アクリレート単位を有するゴム粒子接着剤などを用いることができ、この際に反応性官能基を導入したアクリルモノマー、またはアクリレートオリゴマーを接着剤中に混入させることも可能である。

40

【0014】

負極板12に塗布された負極活物質としては、各種天然黒鉛や人造黒鉛を用いたり、各種天然黒鉛や人造黒鉛に非晶質炭素（難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素）を混合した材料を用いたりすることができる。

【0015】

負極用接着剤としては、PVD F及びその変性体をはじめ各種バインダーを用いること

50

ができるが、リチウムイオンの受け入れ性向上の観点から、スチレン - ブタジエン共重合体 (SBR) 及びその変性体に、カルボキシメチルセルロース (CMC) をはじめとするセルロース系樹脂などを併用、もしくは少量添加するのがより好ましい。

【0016】

このとき負極用導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどカーボンブラックや各種グラファイトを単独、あるいは組み合わせて用いることができる。

【0017】

セパレータについては、リチウムイオン二次電池の使用範囲内に耐えうる組成であれば、特に限定されないが、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系の微多孔フィルムを単層あるいは複合して用いるのが一般的である。このセパレータの厚みは、10 ~ 40 μm が好ましい。

10

【0018】

電解液に関しては、電解質として、LiPF₆ 及びLiBF₄などの各種リチウム化合物を用いることができる。また、溶媒としてエチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC) ジエチルカーボネート (DEC) を単独もしくは組み合わせて用いることができる。また、正極電極及び負極電極上に良好な被膜を形成させ、過充放電時の安定性を保証するためにビニレンカーボネート (VC) やシクロヘキシルベンゼン (CHB) およびその変性体を用いることが好ましい。

【0019】

20

本実施形態における電極捲回群の形状は必ずしも真円筒形である必要は無く、捲回群断面が橢円である長円筒型や捲回断面が長方形のような角柱形状でも良い。代表的な使用形態としては、筒状で、底のある電池缶に電極捲回群と電解液を充填し、電極板から電流を取り出すタブがキャップと電池缶に溶接された状態で封じられている形態が好ましい。

【0020】

また、電極捲回群を充填する電池缶は、特に限定されるものではないが、耐腐食のために鉄にメッキを施した電池缶、ステンレス鋼製電池缶など、強度、耐腐食性、加工性に優れるものが好ましい。また、アルミニウム合金や各種エンジニアリングプラスチックと金属の併用も可能である。

【0021】

30

図2は本実施形態の蓄電装置を示す図である。蓄電装置は、N個 (Nは、1以上の整数) の二次電池モジュール50-1~50-Nを並列接続し、一つのバッテリーコントローラ52でN個の二次電池モジュール50-1~50-Nの充放電を制御するように構成されている。二次電池モジュール50-1~50-Nの各々は、蓄電素子である組電池41と、組電池41の電圧を検出する電圧検出器42と、組電池41の電流を検出する電流検出器43と、組電池41の温度を検出する温度検出器44と、組電池41を構成する複数の単電池10の充放電をそれぞれ独立して行うためのスイッチ装置45と、組電池41の充放電をそれぞれ制御するセルコントローラ51とを備えている。

【0022】

組電池41は、図1に示した単電池10を複数個、直列接続して構成されているものとするが、直並列接続した組電池、並列接続した組電池でもよい。また、N個の組電池41を直列接続して二次電池モジュールを構成した場合、最高電位となる組電池41の正極と、最低電位となる組電池41の負極がインバータを介して電動モータなどの負荷に接続される。

40

【0023】

電流検出器43は、組電池43を構成する単電池10それぞれの電流を検出する。電流検出器43は、検流計、シャント抵抗を使用したもの、あるいはクランプメータを使用できるが、これらに限定されない。

温度検出器44は、組電池41の温度を検出する。温度検出器44は、たとえば、熱電対、サーミスタを使用できるが、これらに限定されない。温度検出器44は、組電池41

50

の表面温度、内部温度、組電池を収容する筐体の表面温度、あるいは組電池 4 1 の周辺の温度を測定することにより、組電池温度として使用することができる。

【 0 0 2 4 】

セルコントローラ 5 1 とバッテリーコントローラ 5 2 は、ともに、C P U、R O M、R A M、その他の周回路を有する。バッテリーコントローラ 5 2 に付されている矢印は、組電池 4 1 の将来の使用の状況を判別する判別部を有する上位コントローラ（不図示）からの指令を、バッテリーコントローラ 5 2 が受けることを意味する。セルコントローラ 5 1 は、バッテリーコントローラ 5 2 からの指令に従って、所定のプログラムにより、組電池 4 1 の充放電制御を行う。

【 0 0 2 5 】

セルコントローラ 5 1 にはタイマーが内蔵されており、組電池 4 1 の放電時間などを計測する。また、正極や負極の劣化状態を診断する時刻、すなわち、反応律速が正極か負極かを診断する時刻を記憶し、バッテリーコントローラ 5 2 の指示により診断すべき時刻か否かを判定する。

【 0 0 2 6 】

図 3 のシステムブロック図を用いて、バッテリーコントローラ 5 2 の構成とその動作を示す。セルコントローラ 5 1 から組電池 4 1 の電圧、電流、温度、上記充放電に関する時間、及び電流と時間から計算される容量のデータをバッテリーコントローラ 5 2 のデータ記録部 5 2 1 に送信する。データ記録部 5 2 1 で受信したデータをもとに電池状態演算部 5 2 2 でデータを演算する。電池状態検知部 5 2 3 では、電池状態演算部 5 2 2 で演算した結果から電池状態を検知する。検知した結果に応じて組電池 4 1 の劣化状態の診断（反応律速が正極負極のどちらであるかの診断）を行い、劣化状態の診断結果をセルコントローラ 5 1 に送信する。セルコントローラ 5 1 は組電池 4 1 の劣化状態の診断結果に応じて、電池の作動電圧範囲または、作動 S O C 範囲を設定し、スイッチ 4 5 で充放電制御する。

【 0 0 2 7 】

図 4 は、組電池 4 1 における放電曲線を示す図である。ここで、放電曲線とは、電池の電圧挙動の容量（または S O C ）依存性のことである。以下に示す図 4 の説明は組電池についてのものだが、これは単電池 1 0 においても同様である。図 4 (a) は、組電池 4 1 を構成する単電池 1 0 の正極が主に劣化している場合、すなわち、反応律速が正極である場合における放電曲線を示す図である。横軸は容量を示し、縦軸は電池電圧を示す。図示右側が放電初期（満充電に近い状態）、図示左側が放電末期を示す。図 4 (a) には、2 種類の放電曲線が示されている。これらは放電レートに違いがある。高い放電レートの放電を第 1 放電と呼ぶこととする。第 1 放電の具体的な放電レートは、1 C 相当である。一方、低い放電レートの放電を第 2 放電と呼ぶこととする。第 2 放電の具体的な放電レートは、0 . 0 2 C 相当である。第 1 放電時の放電曲線は、座標 (0 , V s) から座標 (Q 1 , V e) までを結ぶ。ここで、V s は満充電付近の基準となる電池電圧（基準電圧 V s ）であり、V e は放電終了時の電池電圧（終了電圧 V e ）であり、Q 1 は第 1 放電時の放電容量である。第 2 放電時の放電曲線は、座標 (0 , V s) から座標 (Q 2 , V e) までを結ぶ。ここで、Q 2 は第 2 放電時の放電容量であり、Q 1 よりも大きい値を取る。図 4 (b) は、組電池 4 1 を構成する単電池 1 0 の負極が主に劣化している場合、すなわち、反応律速が負極である場合における放電曲線を示す図である。図 4 (a) と図 4 (b) の違いは以下に示す点だけなので、図 4 (b) の詳細な説明は省略する。なお、V 2 に関しては、図 5 の説明の際に述べる。

【 0 0 2 8 】

図 4 (a) における第 2 放電の放電曲線の振る舞いと、図 4 (b) における第 2 放電の放電曲線の振る舞いには差が見られない。一方、図 4 (a) における第 1 放電の放電曲線の振る舞いと、図 4 (b) における第 1 放電の放電曲線の振る舞いのうち、特に放電末期に差が見られる。図 4 (a) における第 1 放電の放電曲線のほうが、図 4 (b) における第 1 放電の放電曲線よりも、少ない放電量で V e に到達する。すなわち、図 4 (a) にお

10

20

30

40

50

ける放電容量 Q_1 と図 4 (b) における放電容量 Q_1 とでは、図 4 (a) における放電容量 Q_1 のほうが小さい。その結果、放電容量 Q_1 と放電容量 Q_2 の差 ($Q_2 - Q_1$) は、図 4 (a) に示す反応律速が正極の場合よりも図 4 (b) に示す反応律速が負極の場合のほうが小さいという特徴を組電池 4 1 は有する。本発明の蓄電装置のバッテリーコントローラ 5 2 は、この特徴を利用して正極が劣化しているか、負極が劣化しているかを診断する。 $Q_2 - Q_1$ 以外にも指標はあるが、それについては図 5 に示すステップ S 6 の説明箇所で後述する。

【 0 0 2 9 】

図 4 に示されているいずれの放電曲線においても、放電初期において電池の電圧は高く、放電末期において電池の電圧は低いというように、電池の放電曲線は容量に対して単調に変化する。換言すれば、電池の放電曲線は SOC に対して単調に変化する。このように電池の放電曲線は、SOC に対して単調に変化するため、一つの放電曲線において、電池の電圧と SOC は一対一に対応する。これは、電池の作動電圧範囲と作動 SOC 範囲においても同様であり、ある電池の作動電圧範囲を決めると、ある作動 SOC 範囲が一義的に決まる。そこで、簡単のため、以下では上述した「電池の作動電圧範囲または作動 SOC 範囲」の総称を「蓄電素子作動範囲」と呼ぶことにする。

10

【 0 0 3 0 】

本発明における蓄電素子作動範囲は、正極と負極のどちらが主に劣化しているかによって、設定を変える。上述のように、正極は放電末期側で劣化しやすく、負極は放電初期側で劣化しやすい。正極が主に劣化している場合には、これ以上正極が劣化しないようにする必要がある。よって、蓄電素子作動範囲は放電末期側を含まない範囲に設定される。例えば、高電圧側 (高 SOC 側) に蓄電素子作動範囲を設定する。一方、負極が主に劣化している場合には、これ以上負極が劣化しないようにする必要がある。よって、蓄電素子作動範囲は放電初期側を含まない範囲に設定される。例えば、低電圧側 (低 SOC 側) に蓄電素子作動範囲を設定する。

20

【 0 0 3 1 】

図 5 は、本発明の蓄電装置のバッテリーコントローラ 5 2 の充放電制御方法を示したフロー図である。この図で示されるフローは、バッテリーコントローラ 5 2 のプログラムを所定周期で実行することにより、定期的に実行される。前回のフローから今回のフローまでの期間は、あらかじめ定められている。ステップ S 1 でバッテリーコントローラ 5 2 の制御を開始する。ステップ S 2 では、バッテリーコントローラ 5 2 は、セルコントローラ 5 1 に、反応律速が正極であるか負極であるかを診断する診断時期かどうかについて後述の判定基準をもとに判定させる。診断時期であると判定されればステップ S 3 へと進み、診断時期でないと判定されればステップ S 8 に進む。また、ステップ S 2 における判定結果について、セルコントローラ 5 1 は、バッテリーコントローラ 5 2 に信号を送る。ステップ S 2 における診断時期であるかどうかの判定基準のパラメータとしては、前回の診断時期からの経過期間、または前回の診断時期からの走行距離、前回の診断時期からの総充放電容量、前回の診断時期からの充放電サイクル数、現在の電池電圧、現在の SOC、現在の燃料残量、などがある。これらの判定基準パラメータを 1 つまたは複数組み合わせることで、診断時期であるかどうかの判定基準とする。

30

【 0 0 3 2 】

ステップ S 3 では、バッテリーコントローラ 5 2 は、まず、セルコントローラ 5 1 に第 1 放電を指令して、組電池 4 1 に対して、基準電圧 V_s から開始して終了電圧 V_e に到達するまで第 1 放電を実行させ、その放電曲線を記録させる。その後で、バッテリーコントローラ 5 2 は、セルコントローラ 5 1 に第 2 放電を指令して組電池 4 1 に対して、基準電圧 V_s から開始して終了電圧 V_e に到達するまで第 2 放電を実行させ、その放電曲線を記録させる。この時、セルコントローラ 5 1 は、第 1 放電を開始してから、第 2 放電が終了するまでの時間、および電圧、電流、温度などを測定データとして記録する。

40

ステップ S 4 において、バッテリーコントローラ 5 2 は、ステップ S 3 で得られた測定データをセルコントローラ 5 1 から受信する。

50

【0033】

ステップS5において、バッテリーコントローラ52は、ステップS3で得られた測定データに基づき、反応律速が正極か負極かを診断するための指標を算出する。ここで、図4を参照して説明する。上述の指標としては、第2放電時の放電容量Q2から第1放電時の放電容量Q1を引いた値Q2-Q1が好適である。また、放電容量の比Q1/Q2も指標となり得る。あるいは、第2放電時の放電曲線上のQ1で定義される電圧V2も指標となり得る。

【0034】

ステップS6において、バッテリーコントローラ52は、ステップS5で算出した指標と所定の閾値を比較し、反応律速が正極か負極かを診断する。具体的に、指標が差Q2-Q1のときは、Q2-Q1が所定の閾値よりも大きければ正極が主に劣化（反応律速が正極）であると診断し、Q2-Q1が所定の閾値よりも小さければ負極が主に劣化（反応律速が負極）であると診断する。指標が比Q1/Q2のときは、Q1/Q2が所定の閾値よりも小さければ正極が主に劣化（反応律速が正極）であると診断し、Q1/Q2が所定の閾値よりも大きければ負極が主に劣化（反応律速が負極）であると診断する。指標が電圧V2のときは、V2が所定の閾値よりも大きければ正極が主に劣化（反応律速が正極）であると診断し、V2が所定の閾値よりも小さければ負極が主に劣化（反応律速が負極）であると診断する。なお、上述の所定の閾値は、上述の指標に合わせて適切な値が設定される。上述のように、正極は放電末期側で劣化しやすく、負極は放電初期側で劣化しやすい。このことから、反応律速が正極と診断された場合は、正極がこれ以上劣化しないようにするために放電末期側を含まないように蓄電素子作動範囲を高電圧側（高SOC側）に設定する。一方、反応律速が負極と診断された場合は、負極がこれ以上劣化しないようにするために放電初期側を含まないように蓄電素子作動範囲を低電圧側（低SOC側）に設定する。

【0035】

ステップS7において、バッテリーコントローラ52は、ステップS6で決定された蓄電素子作動範囲をセルコントローラ51へ送信する。

ステップS8において、バッテリーコントローラ52の制御を終了する。

【0036】

本発明の蓄電装置は、以下のような構成を備え、以下のような作用効果を奏する。

(1) 正極と負極から成る1つまたは複数の組電池41(蓄電素子)と、組電池41を制御するセルコントローラ51およびバッテリーコントローラ52(制御部)と、を備える。組電池41の負極の活物質は少なくとも黒鉛を含む。バッテリーコントローラ52の指示により、セルコントローラ51は、第1放電、および、第1放電よりも放電レートの低い放電である第2放電を組電池41に対して実行する。バッテリーコントローラ52は、第1放電が実行された際の放電曲線と、第2放電が実行された際の放電曲線に基づいて、組電池41の反応律速が正極または負極のいずれであるかを診断し、診断した結果に応じて、組電池41の作動範囲(以下、蓄電素子作動範囲)を設定し、セルコントローラ51にその蓄電素子作動範囲の情報を送信する。したがって、セルコントローラ51は、上述の電池作動範囲内で組電池41を充放電制御する。これにより、組電池41の電池容量劣化を抑制し、組電池41を長寿命化することができる。組電池41が長寿命化することで蓄電装置も長寿命化することになる。

【0037】

(2) 診断の際の具体的な指標を以下に示すQ2-Q1としてもよい。蓄電装置のバッテリーコントローラ52は、第1放電によって放電される容量である放電容量Q1と、第2放電によって放電される容量である放電容量Q2をそれぞれ計測し、放電容量Q2から放電容量Q1を引いた値Q2-Q1を算出する。Q2-Q1が所定の閾値より大きければ、蓄電素子の反応律速が正極であると診断して、放電末期側を含まないように蓄電素子作動範囲を設定し、Q2-Q1が所定の閾値より小さければ、蓄電素子の反応律速が負極であると診断して、放電初期側を含まないように蓄電素子作動範囲を設定する。これにより、

10

20

30

40

50

利用可能な S O C 幅を維持しながら、電池の劣化速度を低減することが可能となるため、蓄電池および蓄電システムを長寿命化することができる。

【 0 0 3 8 】

(3) 診断の際の具体的な指標を以下に示す Q_1 / Q_2 としてもよい。蓄電装置のバッテリーコントローラ 52 は、第 1 放電によって放電される容量である放電容量 Q_1 と、第 2 放電によって放電される容量である放電容量 Q_2 をそれぞれ計測し、放電容量 Q_1 を放電容量 Q で割った値 Q_1 / Q_2 を算出する。 Q_1 / Q_2 が所定の閾値より小さければ、蓄電素子の反応律速が正極であると診断して、放電末期側を含まないように蓄電素子作動範囲を設定し、 Q_1 / Q_2 が所定の閾値より大きければ、蓄電素子の反応律速が負極であると診断して、放電初期側を含まないように蓄電素子作動範囲を設定する。これにより、利用可能な S O C 幅を維持しながら、電池の劣化速度を低減することができる。10

【 0 0 3 9 】

(4) 診断の際の具体的な指標を以下に示す V_2 としてもよい。蓄電装置のバッテリーコントローラ 52 は、第 1 放電によって放電される容量である放電容量 Q_1 を計測し、第 2 放電曲線の Q_1 における電圧値 V_2 が所定の閾値より大きければ、蓄電素子の反応律速が正極であると診断して、放電末期側を含まないように蓄電素子作動範囲を設定し、電圧値 V_2 が所定の閾値より小さければ、蓄電素子の反応律速が負極であると診断して、放電初期側を含まないように蓄電素子作動範囲を設定する。これにより、利用可能な S O C 幅を維持しながら、電池の劣化速度を低減することができる。

【 0 0 4 0 】

実施例

ここでは、作動 S O C 範囲（蓄電素子作動範囲）を切り替える制御を行う実施例 1 と、作動 S O C 範囲を切り替える制御を行わない従来技術の比較例 1、比較例 2 の電池容量劣化の違いについて説明し、作動 S O C 範囲の切り替え制御の必要性について説明する。

【 0 0 4 1 】

実施例 1、比較例 1、2 いずれにおいても、実施形態で説明した単電池 10 を用いた。単電池 10 の電極材料として、正極活物質は層状 Mn 酸リチウムを用い、導電材はカーボンブラック、結着剤にはポリフッ化ビニリデンを用いた。負極活物質には天然黒鉛を用い、結着剤にはスチレン - プタジエン共重合体（バインダ樹脂）とカルボキシメチルセルロースを 98 : 1 : 1 の割合で混合した材料を用いた。なお、単電池 10 の大きさと形状は、直径 18 mm、長さ 65 mm の円筒形である。30

【 0 0 4 2 】

充放電のサイクル数は 2000 サイクル、容量劣化を加速させる為、環境温度を 50 でサイクル試験を実施した。充放電サイクル時の充電レートは 0.5 C で、放電レートは 1 C である。実施例 1 のサイクルでは、反応律速が正極か負極かの診断結果に基づき作動 S O C 範囲を 0 ~ 80 % の範囲または 20 ~ 100 % の範囲のいずれかを選択する。比較例 1 のサイクルでは、作動 S O C 範囲を 0 ~ 80 % の範囲に固定している。比較例 2 のサイクルでは、作動 S O C 範囲を 20 ~ 100 % の範囲に固定している。ここでは、放電初期を含まない具体的な作動 S O C 範囲、すなわち、負極が劣化しにくい作動 S O C 範囲として、0 ~ 80 % の範囲としている。放電末期を含まない具体的な作動 S O C 範囲、すなわち、正極が劣化しにくい作動 S O C 範囲として、20 ~ 100 % の範囲としている。40

【 0 0 4 3 】

実施例 1 においては、反応律速が正極か負極かを診断した。400 サイクルに 1 回の頻度で診断した。診断時に行われる第 1 放電と第 2 放電の放電レートは以下である。第 1 放電における放電レートは 1 C とした。第 2 放電における放電レートは 0.02 C とした。

【 0 0 4 4 】

以上の条件で、実施例 1、比較例 1、比較例 2 で、2000 サイクルのサイクル試験を実施した後の電池容量を測定し、電池の劣化を示す指標である容量維持率で結果を比較した。測定結果を図 6 の表に示す。図 6 において本発明の例である実施例 1 における容量維持率は 86 % であった。比較例 1 では 75 % であった。比較例 2 では 81 % であった。よ50

って、本発明を適用した場合のほうが、従来技術を適用した場合よりも容量維持率が高かった。以上から、本発明の適用により作動S O C範囲を制御することで二次電池の電池容量劣化を抑制することができるため、長寿命な二次電池システムを提供することができる。なお、上記の実施例においては単電池10で実施したが、組電池41で実施した場合でも単電池と同様の結果となる。

【0045】

本発明は上記の実施形態および実施例に限定されるものではなく、その要旨に逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できる。例えば、電池を捲回形のリチウムイオン二次電池としたが、複数の正極板と、複数の負極板とをセパレータを介して交互に積層してなる積層型のリチウムイオン二次電池に適用しても良い。例えば、蓄電素子としてリチウムイオン二次電池を用いたが、リチウムイオンキャパシタを用いてもよい。

10

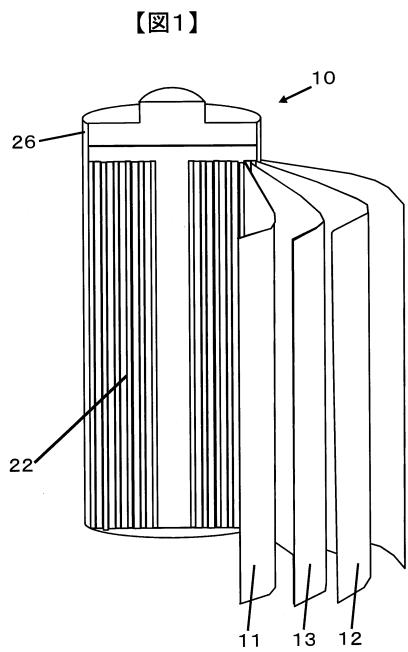
【符号の説明】

【0046】

- 1 1 : 正極板
- 1 2 : 負極板
- 1 3 : セパレータ
- 2 2 : 電極捲回群
- 2 6 : 電池容器
- 4 1 : 組電池
- 4 2 : 電圧検出部
- 4 3 : 電流検出部
- 4 4 : 温度検出部
- 5 1 : セルコントローラ
- 5 2 : バッテリーコントローラ
- Q 1、Q 2 : 放電容量
- V 2 : 電圧

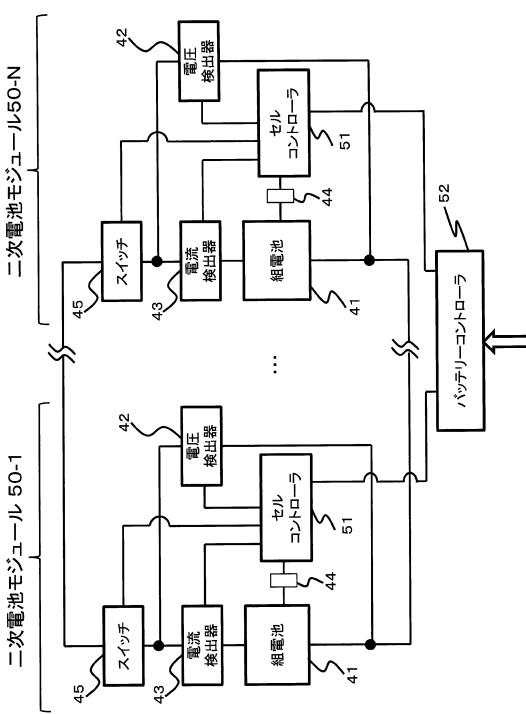
20

【図1】



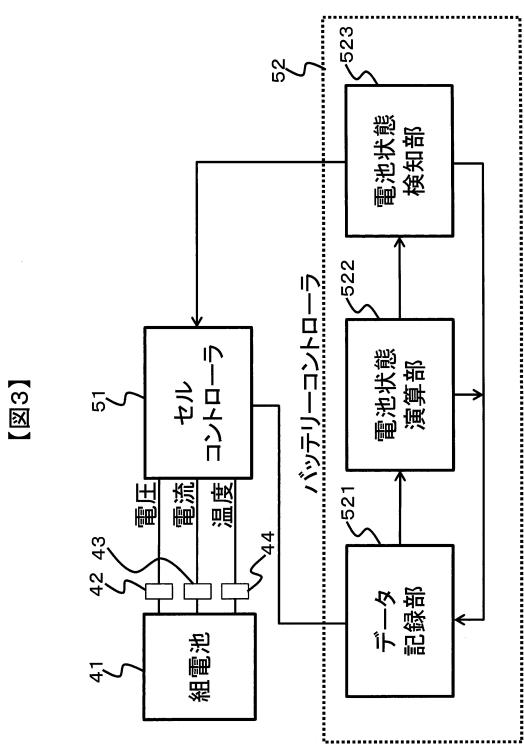
【図1】

【図2】



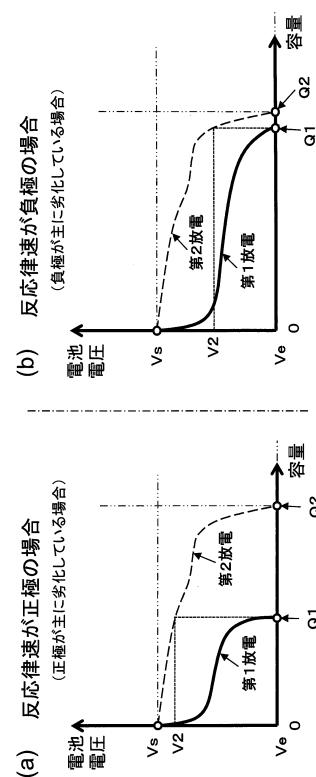
【図2】

【図3】

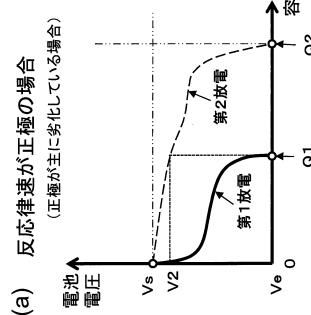
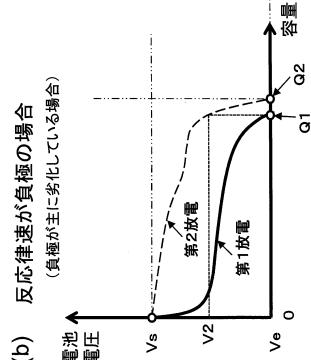


【図3】

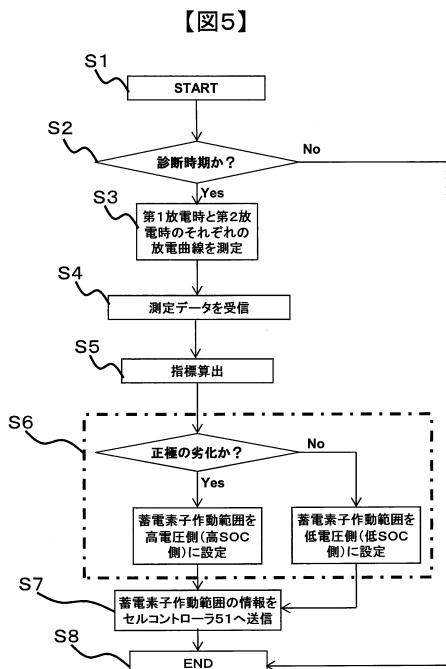
【図4】



【図4】

(a) 反応律速が正極の場合
(正極が主に劣化している場合)(b) 反応律速が負極の場合
(負極が主に劣化している場合)

【図5】



【図6】

【図6】

実施例 1	比較例 1	比較例 2
作動 SOC範囲を 0 ~ 80 % 又は 20 ~ 100 % で切り替え	作動 SOC範囲を 0 ~ 80 % に固定	作動 SOC範囲を 20 ~ 100 % に固定
96%	75%	81%

2000サイクル後の
容量維持率

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-181910(JP,A)
特開2010-249797(JP,A)
特開2011-215083(JP,A)
特開2011-220917(JP,A)
特開2012-85452(JP,A)
特開2013-81357(JP,A)
特開2014-139897(JP,A)
国際公開第2011/145250(WO,A1)
国際公開第2012/124244(WO,A1)
国際公開第2013/157132(WO,A1)
国際公開第2015/025402(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 01 R	3 1 / 3 6
H 01 M	1 0 / 0 5 2 5
H 01 M	1 0 / 4 8
H 02 J	7 / 0 0