

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5018681号
(P5018681)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int.Cl.	F I				
HO 1 M 10/44	(2006.01)	HO 1 M 10/44		P	
HO 1 M 10/48	(2006.01)	HO 1 M 10/48		P	
HO 1 M 10/052	(2010.01)	HO 1 M 10/00	1 O 2		
HO 1 M 4/58	(2010.01)	HO 1 M 4/58	1 O 1		
HO 1 M 4/66	(2006.01)	HO 1 M 4/66		A	

請求項の数 12 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-199774 (P2008-199774)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成20年8月1日(2008.8.1)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2010-40256 (P2010-40256A)	(74) 代理人	110000291 特許業務法人コスモス特許事務所
(43) 公開日	平成22年2月18日(2010.2.18)	(72) 発明者	原 富太郎 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
審査請求日	平成21年3月24日(2009.3.24)	(72) 発明者	辻子 曜 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	荒井 卓一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の制御方法、及び、リチウムイオン二次電池システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2相共存型の充放電を行う正極活物質を有する正極と、
負極活物質及び負極集電部材を有する負極と、を備える
リチウムイオン二次電池であって、ハイブリッド自動車の電源としてハイブリッド自動車に搭載されて使用されているリチウムイオン二次電池を制御する方法であって、

上記負極集電部材が溶解する負極電位の値を溶解負極電位値とし、負極電位値が上記溶解負極電位値に達したときの上記リチウムイオン二次電池の電池電圧を溶解電池電圧値とすると、

上記リチウムイオン二次電池は、

上記リチウムイオン二次電池の電池電圧値が上限電池電圧値から上記溶解電池電圧値に低下するまで上記リチウムイオン二次電池を放電したときの正極電位の挙動を表す放電時正極電位曲線上に位置する点のうち、負極電位値が上記溶解負極電位値であるときの正極電位値を示す点を溶解正極対応点とし、電池電圧値が上記上限電池電圧値であるときの正極電位値を示す点を上限正極対応点としたとき、上記放電時正極電位曲線において、上記上限正極対応点から上記溶解正極対応点に至るまでの電気量範囲のうち、上記溶解正極対応点を起点として上記上限正極対応点に向かう50%以上の範囲にわたって、正極電位の変動幅が0.1V以内となるフラット部が現れる特性を有し、

上記リチウムイオン二次電池の電池電圧値が上記上限電池電圧値から上記溶解電池電圧値に低下するまで上記リチウムイオン二次電池を放電したとき、負極電位が、放電末期

において、上記溶解負極電位値に近づくにしたがって上昇して上記溶解負極電位値に至る特性を示すリチウムイオン二次電池であり、

上記フラット部の正極電位の最高値を B (V)、上記溶解負極電位値を C (V) としたとき、

上記リチウムイオン二次電池の電池電圧が、 $(B - C)$ V より大きく $(B - C + 0.2)$ V 以下の範囲のいずれかの値に設定した下限電池電圧値にまで低下した場合に、上記リチウムイオン二次電池に対し所定電気量を充電する充電ステップを備える

リチウムイオン二次電池の制御方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池の制御方法であって、

前記ハイブリッド自動車¹が停車状態であるとき、前記充電ステップの処理を行うリチウムイオン二次電池の制御方法。

10

【請求項 3】

請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池の制御方法であって、

前記ハイブリッド自動車¹が停車状態であるとき、前記リチウムイオン二次電池の電池電圧を検出する電圧検出ステップと、

上記電圧検出ステップで検出された電池電圧が、前記下限電池電圧値にまで低下しているか否かを判定する下限判定ステップと、を備え、

上記下限判定ステップにおいて上記電池電圧が上記下限電池電圧値にまで低下していると判定された場合に、前記充電ステップの処理を行う

リチウムイオン二次電池の制御方法。

20

【請求項 4】

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池の制御方法であって、

前記充電ステップの処理を行った後の前記リチウムイオン二次電池の電池電圧が、前記下限電池電圧値よりも大きい値でない場合、上記リチウムイオン二次電池の異常であると判断する異常判断ステップを備える

リチウムイオン二次電池の制御方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池の制御方法であって、

前記正極活物質は、 $LiM_{1(1-x)}M_2xPO_4$ (M_1 は、Fe または Mn であり、 M_2 は、Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, B, Nb の少なくともいずれか (但し、 M_1 が Mn のときは Mn を除く) であり、 $0 < x < 0.1$) で表される化合物である

リチウムイオン二次電池の制御方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のリチウムイオン二次電池の制御方法であって、

前記正極活物質は、 $LiFePO_4$ であり、

前記負極集電部材は、銅からなり、

前記下限電池電圧値を、 2.2 V より大きく 2.4 V 以下の範囲のいずれかの値に設定する

リチウムイオン二次電池の制御方法。

40

【請求項 7】

2 相共存型の充放電を行う正極活物質を有する正極と、

負極活物質及び負極集電部材を有する負極と、を有する

リチウムイオン二次電池であって、ハイブリッド自動車の電源としてハイブリッド自動車に搭載されて使用されているリチウムイオン二次電池、及び、

上記リチウムイオン二次電池の充放電を制御する制御手段、を備える

リチウムイオン二次電池システムであって、

50

上記負極集電部材が溶解する負極電位の値を溶解負極電位値とし、負極電位値が上記溶解負極電位値に達したときの上記リチウムイオン二次電池の電池電圧を溶解電池電圧値とすると、

上記リチウムイオン二次電池は、

上記リチウムイオン二次電池の電池電圧値が上限電池電圧値から上記溶解電池電圧値に低下するまで上記リチウムイオン二次電池を放電したときの正極電位の挙動を表す放電時正極電位曲線上に位置する点のうち、負極電位値が上記溶解負極電位値であるときの正極電位値を示す点を溶解正極対応点とし、電池電圧値が上記上限電池電圧値であるときの正極電位値を示す点を上限正極対応点としたとき、上記放電時正極電位曲線において、上記上限正極対応点から上記溶解正極対応点に至るまでの電気量範囲のうち、上記溶解正極対応点を起点として上記上限正極対応点に向かう50%以上の範囲にわたって、正極電位の変動幅が0.1V以内となるフラット部が現れる特性を有し、

10

上記リチウムイオン二次電池の電池電圧値が上記上限電池電圧値から上記溶解電池電圧値に低下するまで上記リチウムイオン二次電池を放電したとき、負極電位が、放電末期において、上記溶解負極電位値に近づくにしたがって上昇して上記溶解負極電位値に至る特性を示すリチウムイオン二次電池であり、

上記フラット部の正極電位の最高値をB(V)、上記溶解負極電位値をC(V)としたとき、

上記制御手段は、

上記リチウムイオン二次電池の電池電圧が、 $(B - C)V$ より大きく $(B - C + 0.2)V$ 以下の範囲のいずれかの値に設定した下限電池電圧値にまで低下した場合に、上記リチウムイオン二次電池に対し所定電気量を充電する制御を行うリチウムイオン二次電池システム。

20

【請求項8】

請求項7に記載のリチウムイオン二次電池システムであって、

前記リチウムイオン二次電池システムは、ハイブリッド自動車に搭載されてなり、前記制御手段は、

上記ハイブリッド自動車が停車状態であるとき、前記リチウムイオン二次電池に対し所定電気量を充電する制御を行うリチウムイオン二次電池システム。

30

【請求項9】

請求項8に記載のリチウムイオン二次電池システムであって、

前記ハイブリッド自動車が停車状態であるか否かを判定する停車判定手段と、

上記ハイブリッド自動車が停車状態であると判定した場合、前記リチウムイオン二次電池の電池電圧の検出を上記ハイブリッド自動車の停車中に行うことを指示する電圧検出指示手段と、

上記指示によって検出された電池電圧が、前記下限電池電圧値にまで低下しているか否かを判定する下限判定手段と、を備え、

前記制御手段は、

上記下限判定手段によって、上記検出された電池電圧が上記下限電池電圧値にまで低下していると判定された場合に、上記リチウムイオン二次電池に対し所定電気量を充電する制御を行うリチウムイオン二次電池システム。

40

【請求項10】

請求項7～請求項9のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池システムであって、

前記所定電気量の充電を行った後の前記リチウムイオン二次電池の電池電圧が、前記下限電池電圧値よりも大きい値でない場合、上記リチウムイオン二次電池の異常であると判断する異常判定手段を備える

リチウムイオン二次電池システム。

【請求項11】

50

請求項 7 ~ 請求項 10 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池システムであって、

前記正極活物質は、 $LiM_{1(1-x)}M_2xPO_4$ (M_1 は、 Fe または Mn であり、 M_2 は、 $Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, B, Nb$ の少なくともいずれか (但し、 M_1 が Mn のときは Mn を除く) であり、 $0 < x < 0.1$) で表される化合物である

リチウムイオン二次電池システム。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のリチウムイオン二次電池システムであって、

前記正極活物質は、 $LiFePO_4$ であり、

前記負極集電部材は、銅からなり、

前記下限電池電圧値を、 $2.2V$ より大きく $2.4V$ 以下の範囲のいずれかの値としてなる

リチウムイオン二次電池システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池の制御方法、及び、リチウムイオン二次電池システムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、正極活物質として、組成式 $LiFePO_4$ 等で表されるオリビン構造のリチウム遷移金属複合酸化物を用い、負極活物質として炭素系材料を用いたリチウムイオン二次電池が提案されている (特許文献 1, 2 参照)。 $LiFePO_4$ 等で表されるオリビン構造のリチウム遷移金属複合酸化物は、充放電電位が充放電の際にも略一定であり、リチウムイオンを脱離・吸蔵してもほとんど変化しない。その理由は、例えば、 $LiFePO_4$ で表されるオリビン構造のリチウム遷移金属複合酸化物は、 Li の吸蔵・脱離時に、 $LiFePO_4$ と $FePO_4$ との 2 相共存状態となるからであると考えられる。

【0003】

【特許文献 1】特開 2003 - 36889 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 12613 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、 $LiFePO_4$ 等の 2 相共存型の充放電を行う正極活物質を用いることで、充電状態の変化に伴う入力密度や出力密度の変化が少なく、出力特性の安定したリチウムイオン二次電池を構成することが可能となる。近年、このようなリチウムイオン二次電池を、ハイブリッド自動車の駆動用電源として用いるための研究がなされている。

【0005】

ところで、このようなリチウムイオン二次電池では、放電末期に負極電位が上昇する特性を有している。特許文献 1, 2 では、負極集電部材を構成する素材として、銅を用いることが提案されているが、銅からなる負極集電部材 (銅箔など) は、負極電位が $1.2V$ 程度にまで上昇すると溶解してしまう。その後、溶解した銅の析出により、正負極間の短絡 (内部短絡) が生じ、早期に寿命に至る虞がある。このため、負極電位が負極集電部材の溶解電位値にまで上昇しないように制御する必要があった。

【0006】

リチウムイオン二次電池をハイブリッド自動車の電源として用いた場合、ハイブリッド自動車が停車状態 (走行停止状態であって、走行可能状態、かつ、エンジンが稼働していない状態) にあるときでも、例えば、自動車に搭載されているの電子機器 (電池コントローラ、エアコン、オーディオ機器など) によって、リチウムイオン二次電池の電力が消費

10

20

30

40

50

される。このため、負極電位が負極集電部材の溶解電位値に近い値に達した状態で、長時間停車状態が続くと、蓄電量の減少に伴って負極電位が上昇し、負極電位が負極集電部材の溶解電位値に達してしまう虞があった。

【0007】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、負極集電部材の溶解を抑制して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制するリチウムイオン二次電池の制御方法、及び、リチウムイオン二次電池システムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

その解決手段は、2相共存型の充放電を行う正極活物質を有する正極と、負極活物質及び負極集電部材を有する負極と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、ハイブリッド自動車の電源としてハイブリッド自動車に搭載されて使用されているリチウムイオン二次電池を制御する方法であって、上記負極集電部材が溶解する負極電位の値を溶解負極電位値とし、負極電位値が上記溶解負極電位値に達したときの上記リチウムイオン二次電池の電池電圧を溶解電池電圧値とすると、上記リチウムイオン二次電池は、上記リチウムイオン二次電池の電池電圧値が上限電池電圧値から上記溶解電池電圧値に低下するまで上記リチウムイオン二次電池を放電したときの正極電位の挙動を表す放電時正極電位曲線上に位置する点のうち、負極電位値が上記溶解負極電位値であるときの正極電位値を示す点を溶解正極対応点とし、電池電圧値が上記上限電池電圧値であるときの正極電位値を示す点を上限正極対応点としたとき、上記放電時正極電位曲線において、上記上限正極対応点から上記溶解正極対応点に至るまでの電気量範囲のうち、上記溶解正極対応点を起点として上記上限正極対応点に向かう50%以上の範囲にわたって、正極電位の変動幅が0.1V以内となるフラット部が現れる特性を有し、上記リチウムイオン二次電池の電池電圧値が上記上限電池電圧値から上記溶解電池電圧値に低下するまで上記リチウムイオン二次電池を放電したとき、負極電位が、放電末期において、上記溶解負極電位値に近づくにしたがって上昇して上記溶解負極電位値に至る特性を示すリチウムイオン二次電池であり、上記フラット部の正極電位の最高値をB(V)、上記溶解負極電位値をC(V)としたとき、上記リチウムイオン二次電池の電池電圧が、(B-C)Vより大きく(B-C+0.2)V以下の範囲のいずれかの値に設定した下限電池電圧値にまで低下した場合に、上記リチウムイオン二次電池に対し所定電気量を充電する充電ステップを備えるリチウムイオン二次電池の制御方法である。

【0009】

本発明の制御方法では、ハイブリッド自動車の電源としてハイブリッド自動車に搭載されて使用されているリチウムイオン二次電池の電池電圧が、(B-C)Vより大きく(B-C+0.2)V以下の範囲のいずれかの値に設定した下限電池電圧値にまで低下した場合に、このリチウムイオン二次電池に対し、強制的に所定電気量を充電する。

【0010】

ここで、負極電位が溶解負極電位値C(V)に達したときに示すリチウムイオン二次電池の電池電圧値(溶解電池電圧値)は、このときの正極電位値(溶解正極電位値Aとする)(V)から溶解負極電位値C(V)を差し引いた値(A-C)Vとなる。本発明の制御対象となるリチウムイオン二次電池(負極が容量低下する前(例えば、初期状態))は、放電時正極電位曲線において、上限正極対応点から溶解正極対応点に至るまでの電気量範囲のうち溶解正極対応点を起点として上限正極対応点に向かう50%以上の範囲にわたるフラット部が現れる特性を有している。従って、溶解正極電位値A(V)は、放電時正極電位曲線のフラット部上の点(溶解正極対応点)で示される値となる。フラット部の正極電位は、B-0.1(V)以上B(V)以下の範囲のいずれかの値になるので、溶解電池電圧値(A-C)は、(B-0.1-C)V以上(B-C)V以下の範囲のいずれかの値となる。

【0011】

従って、下限電池電圧値を(B-C)Vより大きい値に設定して、電池電圧が下限電池

10

20

30

40

50

電圧値にまで低下した場合にリチウムイオン二次電池に対し、強制的に所定電気量を充電することで、電池電圧が溶解電池電圧値にまで低下するのを、すなわち、負極電位が溶解負極電位値C (V) にまで上昇するのを防止できる。これにより、負極集電部材の溶解を抑制して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制できる。

【0012】

しかも、本発明の制御方法では、下限電池電圧値を、 $(B - C + 0.2)$ V以下の値としている。従って、下限電池電圧値と溶解電池電圧値との差は、最大でも、 $(B - C + 0.2) - (B - 0.1 - C) = 0.3$ Vとなる。すなわち、下限電池電圧値を、溶解電池電圧値との差が0.3 V以内となる、極めて溶解電池電圧値に近い値に設定している。これにより、電池電圧が溶解電池電圧値に近い値に至るまで、リチウムイオン二次電池の放電が可能となるので、放電容量を大きくすることができる。

10

【0013】

また、本発明の制御対象となるリチウムイオン二次電池では、使用に伴って容量劣化することがあるが、これは、主に、負極(負極活物質)の劣化(容量低下)に起因する。2相共存型の充放電を行う正極活物質(LiFePO₄など)は、極めて劣化(容量低下)し難い特性を有しているからである。このため、使用に伴って容量低下が進行した場合でも、放電時正極電位曲線にかかるフラット部の正極電位値は、ほとんど変動しない。さらに、溶解負極電位値Cは、負極集電部材を構成する成分(金属)によって決まる値なので、使用に伴って容量低下が進行した場合でも、ほとんど変動しない。

【0014】

20

しかも、負極が容量低下する前(初期状態)のリチウムイオン二次電池では、フラット部は、放電時正極電位曲線における溶解正極対応点から上限正極対応点に至るまでの電気量範囲のうち、溶解正極対応点を起点として上限正極対応点に向かう50%以上の範囲にわたっている。従って、使用に伴って容量低下が進行した場合でも(少なくとも、容量が半分になるまでは)、負極電位が溶解負極電位値Cに至ったときの正極電位は、フラット部の正極電位の最高値B以下となり、電池電圧は $(B - C)$ V以下の値となる。

【0015】

このような電池特性に鑑みて、本発明では、前述のように、下限電池電圧値を $(B - C)$ Vより大きい値として、電池電圧が下限電池電圧値にまで低下した場合に、リチウムイオン二次電池に対し、強制的に所定電気量を充電するようにした。これにより、電池(負極)の容量低下が進行した場合でも(少なくとも、容量が半分になるまでは)、電池電圧が溶解電池電圧値にまで低下するのを、すなわち、負極電位が溶解負極電位値C (V) にまで上昇するのを防止できる。従って、電池(負極)の容量低下が進行した場合でも、負極集電部材の溶解を抑制して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制できる。

30

【0016】

なお、本明細書において、正極電位及び負極電位は、リチウムイオンを基準とした電位(vs Li/Li+)をいう。

また、本発明の制御対象となるリチウムイオン二次電池の負極活物質としては、例えば、炭素系材料を挙げることができる。炭素系材料としては、天然黒鉛系材料、人造黒鉛系材料(メソカーボンマイクロビーズなど)、難黒鉛化炭素系材料などを例示できる。

40

【0017】

さらに、上記のリチウムイオン二次電池の制御方法であって、前記ハイブリッド自動車が停車状態であるとき、前記充電ステップの処理を行うリチウムイオン二次電池の制御方法とすると良い。

【0018】

従来、電池電圧が溶解電池電圧値に近い値に至るまで放電可能とした場合は、前述のように、ハイブリッド自動車が停車状態であるときに、電池電圧が溶解電池電圧値に達し(すなわち、負極電位が溶解負極電位値に達し)、負極集電部材の溶解が進行してしまう虞があった。

【0019】

50

ここで、停車状態とは、走行停止状態であって、走行可能状態、かつ、エンジンが稼働していない状態をいう。走行可能状態とは、リチウムイオン二次電池から、ハイブリッド自動車の駆動用モータに電力を供給可能となっている状態をいい、アクセルを踏めば走行できる状態である。この停車状態では、自動車に搭載されている電子機器（電池コントローラ、エアコン、オーディオ機器など）によって、リチウムイオン二次電池の電力が消費される（すなわち、リチウムイオン二次電池が放電している）。

【0020】

これに対し、本発明の制御方法では、ハイブリッド自動車が停車状態であるとき、リチウムイオン二次電池の電池電圧が下限電池電圧値にまで低下した場合に、リチウムイオン二次電池に対し、強制的に所定電気量を充電する。これにより、ハイブリッド自動車が停車状態であっても、リチウムイオン二次電池の電池電圧が溶解電池電圧値に達する（すなわち、負極電位が溶解負極電位値に達する）のを抑制して、負極集電部材の溶解を抑制することができる。従って、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制することができる。しかも、稼働中の電子機器を継続して稼働させることができる。

10

【0021】

なお、充電ステップにおいてリチウムイオン二次電池を充電する方法としては、例えば、エンジンの稼働により発電させて充電する方法や、車両に搭載した補助バッテリーからリチウムイオン二次電池に電力を供給する方法を挙げることができる。

【0022】

さらに、上記いずれかのリチウムイオン二次電池の制御方法であって、前記充電ステップは、前記所定電気量を、前記リチウムイオン二次電池の電池電圧が前記上限電池電圧値から前記下限電池電圧値に達するまでの間に上記リチウムイオン二次電池から放電される電気量の5%以上に相当する電気量とするリチウムイオン二次電池の制御方法とするのが好ましい。

20

【0023】

充電ステップにおいて充電する電気量が僅かだと、短時間で、再び、下限電池電圧値に至ってしまう。下限電池電圧値は、負極集電部材が溶解する溶解電池電圧値に極めて近い値であるので、できる限り、電池電圧が下限電池電圧値に近づかないようにするのが好ましい。

【0024】

そこで、充電ステップにおいて、リチウムイオン二次電池の電池電圧が上限電池電圧値から下限電池電圧値に達するまでの間にリチウムイオン二次電池から放電される電気量の5%以上に相当する電気量を充電することで、電池電圧を下限電池電圧値から大きく遠ざけることができる。これにより、負極電位を溶解負極電位値Cから大きく遠ざけることができるので、負極電位が溶解負極電位値Cに近づく危険性を低下できる。

30

【0025】

さらに、上記のリチウムイオン二次電池の制御方法であって、前記充電ステップは、前記所定電気量を、前記リチウムイオン二次電池の電池電圧が前記上限電池電圧値から前記下限電池電圧値に達するまでの間に上記リチウムイオン二次電池から放電される電気量の5%以上10%以下に相当する電気量とするリチウムイオン二次電池の制御方法とするのが好ましい。

40

【0026】

充電ステップにおいて充電する電気量を大きくするほど、負極電位が溶解負極電位値Cに近づく危険性を低下できるので好ましいが、過剰な充電は、エネルギー効率が悪くなる（例えば、エンジンの稼働により発電させて充電する場合は、燃料の無駄な消費）ので好ましくない。充電する電気量を、リチウムイオン二次電池の電池電圧が上限電池電圧値から下限電池電圧値に達するまでの間にリチウムイオン二次電池から放電される電気量の5%以上10%以下に相当する電気量とすることで、負極電位が溶解負極電位値Cに近づく危険性を低下しつつ、エネルギー効率の低下も抑制することができる。

【0027】

50

さらに、上記いずれかのリチウムイオン二次電池の制御方法であって、前記ハイブリッド自動車¹⁰が停車状態であるとき、前記リチウムイオン二次電池の電池電圧を検出する電圧検出ステップと、上記電圧検出ステップで検出された電池電圧が、前記下限電池電圧値にまで低下しているか否かを判定する下限判定ステップと、を備え、上記下限判定ステップにおいて上記電池電圧が上記下限電池電圧値にまで低下していると判定された場合に、前記充電ステップの処理を行うリチウムイオン二次電池の制御方法とすると良い。

【0028】

本発明の制御方法では、ハイブリッド自動車¹⁰が停車状態であるときに検出された電池電圧が下限電池電圧値にまで低下していると判定された場合に、充電ステップの処理を行う。ハイブリッド自動車¹⁰が停車状態であるときは、走行状態であるときに比べて電池電圧が安定している。このため、ハイブリッド自動車¹⁰が停車状態であるときに検出した電池電圧に基づいて、下限電池電圧値にまで低下しているか否かを判定することで、判定精度を高めることができる。本発明の制御方法では、このように精度の良い判定結果に基づいて充電ステップの処理を行うので、負極電位が溶解負極電位値C (V)にまで上昇するのを、より適切に防止することができる。

【0029】

さらに、上記いずれかのリチウムイオン二次電池の制御方法であって、前記充電ステップの処理を行った後の前記リチウムイオン二次電池の電池電圧が、前記下限電池電圧値よりも大きい値でない場合、上記リチウムイオン二次電池の異常であると判断する異常判断ステップ²⁰を備えるリチウムイオン二次電池の制御方法とすると良い。

【0030】

リチウムイオン二次電池が正常(使用可能状態)であれば、充電ステップの処理を行った後の電池電圧は、下限電池電圧値よりも大きい値となる。従って、本発明の制御方法によれば、リチウムイオン二次電池に異常(例えば、内部短絡)が生じている場合は、これを適切に判断することができる。

【0031】

さらに、上記いずれかのリチウムイオン二次電池の制御方法であって、前記正極活物質は、 $LiM_1(1-x)M_2xPO_4$ (M1は、FeまたはMnであり、M2は、Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, B, Nbの少なくともいずれか(但し、M1がMnのときはMnを除く)であり、 $0 < x < 0.1$)で表される化合物であるリチウムイオン二次電池の制御方法とすると良い。³⁰

【0032】

正極活物質として上記の組成式で表される化合物を用いた場合、放電時正極電位曲線において、広い電氣量範囲にわたってフラット部が現れる。しかも、この化合物は極めて劣化し難い特性を有しているので、負極活物質が大きく劣化した場合でも、放電時正極電位曲線の変動が極めて少ない。従って、使用に伴って容量低下が進行した場合でも、負極電位が溶解負極電位値Cに至ったときの正極電位は、フラット部の正極電位の最高値B以下となり、電池電圧は(B - C)V以下の値となる。

【0033】

従って、本発明の制御方法によれば、電池(負極)の容量低下が進行した場合でも、電池電圧が溶解電池電圧値にまで低下するのを、すなわち、負極電位が溶解負極電位値C (V)にまで上昇するのを、適切に防止できる。従って、負極集電部材の溶解を防止して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを防止できる。⁴⁰

【0034】

さらに、上記のリチウムイオン二次電池の制御方法であって、前記正極活物質は、 $LiFePO_4$ であり、前記負極集電部材は、銅からなり、前記下限電池電圧値を、2.2Vより大きく2.4V以下の範囲のいずれかの値に設定するリチウムイオン二次電池の制御方法とすると良い。

【0035】

正極活物質として $LiFePO_4$ を用いた場合、フラット部の正極電位の最高値Bは、⁵⁰

約 3.4 V となる。銅製の負極集電部材を用いた場合は、溶解負極電位値 C (負極集電部材が溶解する負極電位の値) は約 1.2 V となる。従って、溶解電池電圧値 (負極電位が溶解負極電位値 C に至ったときの電池電圧値) は、約 2.2 V (= 3.4 - 1.2) となる。

【0036】

従って、下限電池電圧値を、2.2 V より大きく 2.4 V 以下の範囲のいずれかの値に設定して制御することで、ハイブリッド自動車が停車状態であったとしても、負極電位が 1.2 V (溶解負極電位値 C) にまで上昇するのを抑制することができる。

【0037】

他の解決手段は、2相共存型の充放電を行う正極活物質を有する正極と、負極活物質及び負極集電部材を有する負極と、を有するリチウムイオン二次電池であって、ハイブリッド自動車の電源としてハイブリッド自動車に搭載されて使用されているリチウムイオン二次電池、及び、上記リチウムイオン二次電池の充放電を制御する制御手段、を備えるリチウムイオン二次電池システムであって、上記負極集電部材が溶解する負極電位の値を溶解負極電位値とし、負極電位値が上記溶解負極電位値に達したときの上記リチウムイオン二次電池の電池電圧を溶解電池電圧値とすると、上記リチウムイオン二次電池は、上記リチウムイオン二次電池の電池電圧値が上限電池電圧値から上記溶解電池電圧値に低下するまで上記リチウムイオン二次電池を放電したときの正極電位の挙動を表す放電時正極電位曲線上に位置する点のうち、負極電位値が上記溶解負極電位値であるときの正極電位値を示す点を溶解正極対応点とし、電池電圧値が上記上限電池電圧値であるときの正極電位値を示す点を上限正極対応点としたとき、上記放電時正極電位曲線において、上記上限正極対応点から上記溶解正極対応点に至るまでの電気量範囲のうち、上記溶解正極対応点を起点として上記上限正極対応点に向かう 50% 以上の範囲にわたって、正極電位の変動幅が 0.1 V 以内となるフラット部が現れる特性を有し、上記リチウムイオン二次電池の電池電圧値が上記上限電池電圧値から上記溶解電池電圧値に低下するまで上記リチウムイオン二次電池を放電したとき、負極電位が、放電末期において、上記溶解負極電位値に近づくにしたがって上昇して上記溶解負極電位値に至る特性を示すリチウムイオン二次電池であり、上記フラット部の正極電位の最高値を B (V)、上記溶解負極電位値を C (V) としたとき、上記制御手段は、上記リチウムイオン二次電池の電池電圧が、(B - C) V より大きく (B - C + 0.2) V 以下の範囲のいずれかの値に設定した下限電池電圧値にまで低下した場合に、上記リチウムイオン二次電池に対し所定電気量を充電する制御を行うリチウムイオン二次電池システムである。

【0038】

本発明のリチウムイオン二次電池システムでは、ハイブリッド自動車の電源としてハイブリッド自動車に搭載されて使用されているリチウムイオン二次電池の電池電圧が、(B - C) V より大きく (B - C + 0.2) V 以下の範囲のいずれかの値に設定した下限電池電圧値にまで低下した場合に、このリチウムイオン二次電池に対し、強制的に所定電気量を充電する。

【0039】

前述のように、下限電池電圧値を (B - C) V より大きい値に設定して、電池電圧が下限電池電圧値にまで低下した場合にリチウムイオン二次電池に対し、強制的に所定電気量を充電することで、電池電圧が溶解電池電圧値にまで低下するのを、すなわち、負極電位が溶解負極電位値 C (V) にまで上昇するのを防止できる。これにより、負極集電部材の溶解を抑制して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制できる。

【0040】

しかも、下限電池電圧値を、(B - C + 0.2) V 以下の値、すなわち、極めて溶解電池電圧値に近い値に設定している。これにより、電池電圧が溶解電池電圧値に近い値に至るまで、リチウムイオン二次電池の放電が可能となるので、放電容量を大きくすることができる。

【0041】

10

20

30

40

50

さらに、下限電池電圧値を $(B - C)$ Vより大きい値に設定することで、前述のように、電池(負極)の容量低下が進行した場合でも(少なくとも、容量が半分になるまでは)、電池電圧が溶解電池電圧値にまで低下するのを、すなわち、負極電位が溶解負極電位値 C (V)にまで上昇するのを防止できる。従って、電池(負極)の容量低下が進行した場合でも、負極集電部材の溶解を抑制して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制できる。

【0042】

なお、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、例えば、炭素系材料を挙げることができる。炭素系材料としては、天然黒鉛系材料、人造黒鉛系材料(メソカーボンマイクロビーズなど)、難黒鉛化炭素系材料などを例示できる。

10

【0043】

さらに、上記のリチウムイオン二次電池システムであって、前記リチウムイオン二次電池システムは、ハイブリッド自動車に搭載されてなり、前記制御手段は、上記ハイブリッド自動車が停車状態であるとき、前記リチウムイオン二次電池に対し所定電気を充電する制御を行うリチウムイオン二次電池システムとするが良い。

【0044】

本発明のリチウムイオン二次電池システムでは、ハイブリッド自動車が停車状態であるとき、リチウムイオン二次電池の電池電圧が下限電池電圧値にまで低下した場合に、リチウムイオン二次電池に対し、強制的に所定電気を充電する。これにより、ハイブリッド自動車が停車状態であっても、リチウムイオン二次電池の電池電圧が下限電池電圧値に達する(すなわち、負極電位が溶解負極電位値に達する)のを抑制して、負極集電部材の溶解を抑制することができる。従って、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制することができる。しかも、稼働中の電子機器を継続して稼働させることができる。

20

【0045】

さらに、上記のリチウムイオン二次電池システムであって、前記制御手段は、前記所定電気を、前記リチウムイオン二次電池の電池電圧が前記上限電池電圧値から前記下限電池電圧値に達するまでの間に上記リチウムイオン二次電池から放電される電気の5%以上に相当する電気量として、上記リチウムイオン二次電池を充電する制御を行うリチウムイオン二次電池システムとするのが好ましい。

【0046】

リチウムイオン二次電池の電池電圧が上限電池電圧値から下限電池電圧値に達するまでの間にリチウムイオン二次電池から放電される電気の5%以上に相当する電気を充電することで、電池電圧を下限電池電圧値から大きく遠ざけることができる。これにより、負極電位を溶解負極電位値 C から大きく遠ざけることができるので、負極電位が溶解負極電位値 C に近づく危険性を低下できる。

30

【0047】

さらに、上記のリチウムイオン二次電池システムであって、前記制御手段は、前記所定電気を、前記リチウムイオン二次電池の電池電圧が前記上限電池電圧値から前記下限電池電圧値に達するまでの間に上記リチウムイオン二次電池から放電される電気の5%以上10%以下に相当する電気量として、上記リチウムイオン二次電池を充電する制御を行うリチウムイオン二次電池システムとするのが好ましい。

40

【0048】

充電する電気を、リチウムイオン二次電池の電池電圧が上限電池電圧値から下限電池電圧値に達するまでの間にリチウムイオン二次電池から放電される電気の5%以上10%以下に相当する電気量とすることで、負極電位が溶解負極電位値 C に近づく危険性を低下しつつ、エネルギー効率の低下も抑制することができる。

【0049】

さらに、上記いずれかのリチウムイオン二次電池システムであって、前記ハイブリッド自動車が停車状態であるか否かを判定する停車判定手段と、上記ハイブリッド自動車が停車状態であると判定した場合、前記リチウムイオン二次電池の電池電圧の検出を上記ハイ

50

ブリッド自動車の停車中に行うことを指示する電圧検出指示手段と、上記指示によって検出された電池電圧が、前記下限電池電圧値にまで低下しているか否かを判定する下限判定手段と、を備え、前記制御手段は、上記下限判定手段によって、上記検出された電池電圧が上記下限電池電圧値にまで低下していると判定された場合に、上記リチウムイオン二次電池に対し所定電気量を充電する制御を行うリチウムイオン二次電池システムとすると良い。

【0050】

本発明のリチウムイオン二次電池システムでは、ハイブリッド自動車が停車状態であるときに検出された電池電圧に基づいて、下限電池電圧値にまで低下しているか否かを判定する。これにより、電池電圧が下限電池電圧値にまで低下しているか否かの判定精度を高めることができる。さらに、このように精度の良い判定結果に基づいてリチウムイオン二次電池の充電を行うので、負極電位が溶解負極電位値C(V)にまで上昇するのを、より適切に防止することができる。

10

【0051】

さらに、上記いずれかのリチウムイオン二次電池システムであって、前記所定電気量の充電を行った後の前記リチウムイオン二次電池の電池電圧が、前記下限電池電圧値よりも大きい値でない場合、上記リチウムイオン二次電池の異常であると判断する異常判定手段を備えるリチウムイオン二次電池システムとすると良い。

【0052】

リチウムイオン二次電池が正常(使用可能状態)であれば、所定電気量の充電を行った後の電池電圧は、下限電池電圧値よりも大きい値となる。従って、本発明のリチウムイオン二次電池システムでは、リチウムイオン二次電池に異常(例えば、内部短絡)が生じている場合、これを適切に判断することができる。

20

【0053】

さらに、上記いずれかのリチウムイオン二次電池システムであって、前記正極活物質は、 $LiM_{1(1-x)}M_2xPO_4$ (M1は、FeまたはMnであり、M2は、Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, B, Nbの少なくともいずれか(但し、M1がMnのときはMnを除く)であり、 $0 < x < 0.1$)で表される化合物であるリチウムイオン二次電池システムとすると良い。

【0054】

本発明のリチウムイオン二次電池システムでは、上記正極活物質を有していることで、前述のように、電池(負極)の容量低下が進行した場合でも、電池電圧が溶解電池電圧値にまで低下するのを、すなわち、負極電位が溶解負極電位値C(V)にまで上昇するのを、適切に防止できる。従って、電池(負極)の容量低下が進行した場合でも、負極集電部材の溶解を防止して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを防止できる。

30

【0055】

さらに、上記のリチウムイオン二次電池システムであって、前記正極活物質は、 $LiFePO_4$ であり、前記負極集電部材は、銅からなり、前記下限電池電圧値を、2.2Vより大きく2.4V以下の範囲のいずれかの値としてなるリチウムイオン二次電池システムとすると良い。

40

【0056】

正極活物質として $LiFePO_4$ を用いた場合、フラット部の正極電位の最高値Bは、約3.4Vとなる。銅製の負極集電部材を用いた場合は、溶解負極電位値C(負極集電部材が溶解する負極電位の値)は約1.2Vとなる。従って、溶解電池電圧値(負極電位が溶解負極電位値Cに至ったときの電池電圧値)は、約2.2V(=3.4-1.2)となる。以上より、下限電池電圧値を、2.2Vより大きく2.4V以下の範囲のいずれかの値(例えば、2.3V)とすることで、ハイブリッド自動車が停車状態であったとしても、負極電位が1.2V(溶解負極電位値C)にまで上昇するのを抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0057】

50

次に、本発明の実施形態について、図面を参照しつつ説明する。

ハイブリッド自動車1は、図1に示すように、車体2、エンジン3、フロントモータ4、リヤモータ5、リチウムイオン二次電池システム6、ケーブル7、及び発電機9を有し、エンジン3とフロントモータ4及びリヤモータ5との併用で駆動するハイブリッド自動車である。具体的には、このハイブリッド自動車1は、リチウムイオン二次電池システム6をフロントモータ4及びリヤモータ5の駆動用電源として、エンジン3とフロントモータ4及びリヤモータ5とを用いて走行できるように構成されている。

【0058】

このうち、リチウムイオン二次電池システム6は、ハイブリッド自動車1の車体2に取り付けられており、ケーブル7によりフロントモータ4及びリヤモータ5に接続されている。このリチウムイオン二次電池システム6は、図2に示すように、複数のリチウムイオン二次電池100(単電池)を互いに電氣的に直列に接続した組電池10と、電圧検知手段40と、電流検知手段50と、温度検知手段70と、電池コントローラ30とを備えている。

10

【0059】

電圧検知手段40は、組電池10を構成する各々の二次電池100の電池電圧値(端子間電圧値)を検知する。また、電流検知手段50は、組電池10を構成する二次電池100を流れる電流値を検知する。また、温度検知手段70は、組電池10を構成する各々の二次電池100の温度と、組電池10の周囲の環境温度を検知する。

【0060】

20

電池コントローラ30は、ROM31、CPU32、RAM33等を有している。この電池コントローラ30は、ハイブリッド自動車1が走行状態であるとき、電圧検知手段40で検知された各々のリチウムイオン二次電池100の電池電圧に基づいて、リチウムイオン二次電池100の充放電の制御を行う。具体的には、予め、放電下限電池電圧値(本実施形態では2.3V)と上限電池電圧値(本実施形態では4.0V)とをROM31に記憶させておき、ハイブリッド自動車1の走行時に、組電池10を構成するリチウムイオン二次電池100の電池電圧が上限電池電圧値~下限電池電圧値の範囲から外れないように、リチウムイオン二次電池100の充放電を制御する。

【0061】

さらに、電池コントローラ30は、ハイブリッド自動車1が停車状態であるか否かを判定する。具体的には、ハイブリッド自動車1の制御を司るコントロールユニット60から送信される信号に基づいて、ハイブリッド自動車1が走行停止状態であって、走行可能状態、かつ、エンジンが稼働していない(停止)状態であるか否かを判定する。コントロールユニット60では、リチウムイオン二次電池システム6が起動状態で、シフトポジションが「Nポジション」または「Pポジション」であるときは、ハイブリッド自動車1が走行停止状態であると判断し、走行停止状態信号を電池コントローラ30に送信する。

30

【0062】

また、コントロールユニット60では、組電池10から車両各部(フロントモータ4、リヤモータ5など)へ電力の供給・遮断を切り替えるSMR(システム・メイン・リレー)がON(接続状態)であるとき、走行可能状態であると判断し、走行可能状態信号を電池コントローラ30に送信する。また、コントロールユニット60では、エンジン回転数がほぼ「0」である場合に、エンジン3が稼働していないと判断し、エンジン3が停止している旨のエンジン停止状態信号を電池コントローラ30に送信する。

40

従って、電池コントローラ30は、走行停止状態信号、走行可能状態信号、及びエンジン停止状態信号を検知した場合に、ハイブリッド自動車1が停車状態であると判定する。

【0063】

さらに、本実施形態の電池コントローラ30は、ハイブリッド自動車1が停車状態であると判定した場合、電圧検知手段40によって各々のリチウムイオン二次電池100の電池電圧を検知し、リチウムイオン二次電池100の電池電圧が、下限電池電圧値(本実施形態では2.3V)に達していないかどうかを判断する。具体的には、ハイブリッド自動

50

車 1 が停車状態であると判定した場合、電圧検知手段 4 0 に対し、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の電池電圧の検出を、ハイブリッド自動車 1 の停車中に行うことを指示する。その後、電圧検知手段 4 0 によって検出された電池電圧のいずれかが下限電池電圧値に達しているか否かを判定する。

【 0 0 6 4 】

ところで、ハイブリッド自動車 1 が停車状態であるときは、走行状態であるときに比べて電池電圧が安定している。本実施形態では、上述のように、ハイブリッド自動車 1 が停車状態であるときに検出した電池電圧に基づいて、下限電池電圧値にまで低下しているか否かを判定するので、判定精度を高めることができる。

【 0 0 6 5 】

さらに、電池コントローラ 3 0 は、電圧検知手段 4 0 によって検出された電池電圧のいずれかが下限電池電圧値に達していると判断した場合は、エンジン 3 の始動を指示する。これにより、エンジン 3 が稼働状態（アイドリング状態）となり、これに伴って、発電機 9 が駆動する。この発電機 9 により発電された電力を、組電池 1 0 を構成するリチウムイオン二次電池 1 0 0 に供給することで、リチウムイオン二次電池 1 0 0 に対し所定電気の充電を行うことができる。

【 0 0 6 6 】

さらに、電池コントローラ 3 0 は、リチウムイオン二次電池 1 0 0 に対し所定電気の充電を行った後、電圧検知手段 4 0 に対し、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の電池電圧を検出することを指示する。さらに、電圧検知手段 4 0 によって検出された電池電圧のいずれもが、下限電池電圧値よりも大きい値であるかどうかを判定する。電池電圧が下限電池電圧値よりも大きい値でないリチウムイオン二次電池 1 0 0 があつた場合、そのリチウムイオン二次電池 1 0 0 は異常であると判断する。リチウムイオン二次電池 1 0 0 が正常（使用可能状態）であれば、充電を行った後の電池電圧は、下限電池電圧値よりも大きい値となるからである（図 6 参照）。従って、本実施形態のリチウムイオン二次電池システム 6 では、リチウムイオン二次電池 1 0 0 に異常（例えば、内部短絡）が生じている場合は、これを適切に判断することができる。

【 0 0 6 7 】

なお、本実施形態では、電池コントローラ 3 0 が、制御手段、停車判定手段、電圧検出指示手段、下限判定手段、及び異常判定手段に相当する。

【 0 0 6 8 】

次に、リチウムイオン二次電池 1 0 0 について、図面を参照しつつ説明する。

リチウムイオン二次電池 1 0 0 は、図 3 に示すように、直方体形状の電池ケース 1 1 0 と、正極端子 1 2 0 と、負極端子 1 3 0 とを備える、角形密閉式のリチウムイオン二次電池である。このうち、電池ケース 1 1 0 は、金属からなり、直方体形状の收容空間をなす角形收容部 1 1 1 と、金属製の蓋部 1 1 2 とを有している。電池ケース 1 1 0（角形收容部 1 1 1）の内部には、電極体 1 5 0、正極集電部材 1 2 2、負極集電部材 1 3 2 などが收容されている。

【 0 0 6 9 】

電極体 1 5 0 は、断面長円状をなし、シート状の正極 1 5 5、負極 1 5 6、及びセパレータ 1 5 7 を捲回してなる扁平型の捲回体である（図 4 及び図 5 参照）。正極 1 5 5 は、アルミニウム箔からなる正極集電部材 1 5 1 と、その表面に塗工された正極合材 1 5 2 を有している。負極 1 5 6 は、銅箔からなる負極集電部材 1 5 8 と、その表面に塗工された負極合材 1 5 4 を有している。

【 0 0 7 0 】

電極体 1 5 0 は、その軸線方向（図 3 において左右方向）の一方端部（図 3 において右端部）に位置し、正極集電部材 1 5 1 の一部のみが渦巻状に重なる正極捲回部 1 5 5 b と、他方端部（図 3 において左端部）に位置し、負極集電部材 1 5 8 の一部のみが渦巻状に重なる負極捲回部 1 5 6 b とを有している。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

50

正極 155 には、正極巻回部 155 b を除く部位に、正極活物質 153 を含む正極合材 152 が塗工されている（図 5 参照）。また、負極 156 には、負極巻回部 156 b を除く部位に、負極活物質 154 を含む負極合材 159 が塗工されている（図 5 参照）。正極巻回部 155 b は、正極集電部材 122 を通じて、正極端子 120 に電氣的に接続されている。負極巻回部 156 b は、負極集電部材 132 を通じて、負極端子 130 に電氣的に接続されている。

【0072】

本実施形態では、正極活物質 153 として、 LiFePO_4 で表される化合物を用いている。 LiFePO_4 で表される化合物は、2 相共存型の充放電を行う活物質であり、結晶構造が異なる 2 つの結晶が共存した状態で充放電の反応が行われるものである。

また、負極活物質 154 として、天然黒鉛系の炭素材料を用いている。詳細には、平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ 、格子定数 $C0$ が $0.67\ \text{nm}$ 、結晶子サイズ Lc が $27\ \text{nm}$ 、黒鉛化度 0.9 以上の天然黒鉛系材料を用いている。

【0073】

また、セパレータ 157 として、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン 3 層構造複合体多孔質シートを用いている。また、非水電解液として、EC（エチレンカーボネート）と DEC（ジエチルカーボネート）とを、4 : 6（体積比）で混合した溶液中に、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を 1 モル/リットルの割合で溶解したものをを用いている。

【0074】

このリチウムイオン二次電池 100 について、公知の手法により、放電時の正極電位の挙動を表す放電時正極電位曲線 K1、及び、放電時の負極電位の挙動を表す放電時負極電位曲線 K2 を取得した。具体的には、まず、 $1/5C$ の電流値で、電池電圧が上限電池電圧値（ $4.0\ \text{V}$ ）に至るまで、定電流充電を行った。その後、電池電圧を上限電池電圧値に保ちつつ定電圧充電を行い、電流値が定電圧充電を開始したときの電流値の $1/10$ まで低下したところで充電を終了した。

【0075】

次いで、このリチウムイオン二次電池 100 の内部に、棒状の金属リチウムからなる参照極を挿入し、 $1/5C$ の一定電流で、二次電池 100 の放電を行った。このとき、所定時間毎に、正極電位（vs Li/Li^+ ）及び負極電位（vs Li/Li^+ ）を測定し、この測定結果に基づいて、放電時正極電位曲線 K1 及び放電時負極電位曲線 K2 を作成した。得られた放電時正極電位曲線 K1 及び放電時負極電位曲線 K2 を図 6 に示す。なお、図 6 では、放電時正極電位曲線 K1 を実線で、放電時負極電位曲線 K2 を破線で表している。

【0076】

なお、リチウムイオン二次電池 100 に含まれる正極活物質 153（ LiFePO_4 ）が理論的に最大限蓄積できる理論電気容量（リチウムイオン二次電池 100 は正極規制であるため、これが電池理論容量となる）を 1 時間で充電（または放電）することができる電流値を、 $1C$ としている。

【0077】

また、正極電位（vs Li/Li^+ ）から負極電位（vs Li/Li^+ ）を差し引いた値を電池電圧として取得し、これらの電池電圧値に基づいて、放電時の電池電圧の挙動を表す放電時電池電圧曲線 K3 を作成した。この放電時電池電圧曲線 K3 を、図 6 に一点鎖線で示す。

なお、図 6 では、電池電圧値が上限電池電圧値（ $4.0\ \text{V}$ ）であるときを放電深度 0% 、下限電池電圧値（ $2.3\ \text{V}$ ）に達したときを放電深度 100% としている。

【0078】

ところで、本実施形態のリチウムイオン二次電池 100 では、負極集電部材 158 として銅箔を用いている。従って、負極の電位が $1.2\ \text{V}$ 程度にまで上昇すると、負極集電部材 158 を構成する銅が溶解してしまう。その後、溶解した銅が析出することで、正負極間の短絡（内部短絡）が生じ、早期に寿命に至る虞がある。ここで、負極集電部材 158 が溶解する負極電位の値を溶解負極電位値（本実施形態では $1.2\ \text{V}$ ）とする。また、負

10

20

30

40

50

極電位値が溶解負極電位値に達したときのリチウムイオン二次電池の電池電圧を溶解電池電圧値（本実施形態では2.1V）とする。

【0079】

図6において、放電時正極電位曲線K1上に位置する点のうち、負極電位値が溶解負極電位値（1.2V）であるときの正極電位値を示す点を溶解正極対応点P1とし、電池電圧値が上限電池電圧値（本実施形態では4.0V）であるときの正極電位値を示す点を上限正極対応点P2とする。このとき、放電時正極電位曲線K1は、図6に示すように、上限正極対応点P2から溶解正極対応点P1に至るまでの電気量範囲E1のうち、溶解正極対応点P1を起点として上限正極対応点P2に向かう50%以上（本実施形態では約95%）の範囲にわたって、正極電位の変動幅が0.1V以内（本実施形態では、正極電位が3.3V～3.4Vの範囲内）となるフラット部F1を有する。

10

【0080】

また、図6に示すように、リチウムイオン二次電池100の電池電圧値が上限電池電圧値から溶解電池電圧値に低下するまでリチウムイオン二次電池100を放電したとき、負極電位は、放電末期において、溶解負極電位値に近づくとしたがつて上昇して溶解負極電位値に至る。具体的には、放電時負極電位曲線K2上に位置する点のうち、溶解負極電位値（1.2V）を示す点を溶解負極対応点P3とし、電池電圧値が上限電池電圧値（本実施形態では4.0V）であるときの負極電位値を示す点を上限負極対応点P4とする。このとき、放電時負極電位曲線K2は、図6に示すように、上限負極対応点P4から溶解負極対応点P2からに至るまでの電気量範囲E2のうち、上限負極対応点P4を起点として溶解負極対応点P3に向かう85%程度の範囲（フラット部F2とする）では、負極電位が0.2Vしか上昇（本実施形態では、負極電位が0.1Vから0.3Vにまで上昇）しない。ところが、フラット部F2を超えた放電末期には、溶解負極電位値（1.2V）に近づくとしたがつて大きく上昇して、溶解負極電位値（1.2V）に達する。

20

【0081】

ここで、フラット部F1の正極電位の最高値をB（本実施形態では3.4V）、溶解負極電位値をC（本実施形態では1.2V）とすると、本実施形態では、下限電池電圧値を、 $(B - C)$ Vより大きく $(B - C + 0.2)$ V以下の範囲のいずれかの値に設定している。具体的には、本実施形態では、 $B = 3.4$ 、 $C = 1.2$ であるのに対し、下限電池電圧値を2.3Vに設定しているため、下限電池電圧値 $= B - C + 0.1$ となる。

30

【0082】

ここで、負極電位が溶解負極電位値C（V）に達したときに示すリチウムイオン二次電池100の電池電圧値（溶解電池電圧値）は、このときの正極電位値（溶解正極電位値Aとする）（V）から溶解負極電位値C（V）を差し引いた値 $(A - C)$ Vとなる。溶解正極電位値A（V）は、放電時正極電位曲線K1のフラット部F1の端点（溶解正極対応点P1）で示される値、すなわち、 $(B - 0.1)$ Vとなる（図6参照）。従って、本実施形態では、溶解電池電圧値は、 $(B - 0.1 - C)$ Vとなる。

【0083】

本実施形態のリチウムイオン二次電池システム6では、下限電池電圧値を溶解電池電圧値 $(B - 0.1 - C)$ Vより大きい値（本実施形態では $B - C + 0.1$ ）に設定し、いずれかのリチウムイオン二次電池100の電池電圧が下限電池電圧値にまで低下した場合に、リチウムイオン二次電池100に対し所定電気量だけ充電する。このため、電池電圧が溶解電池電圧値にまで低下するのを、すなわち、負極電位が溶解負極電位値C（V）にまで上昇するのを防止できる。具体的には、本実施形態では、負極電位が1.0V以上になるのを抑制することができる（図6参照）。これにより、負極集電部材の溶解を抑制して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制できる。

40

【0084】

しかも、下限電池電圧値を、 $(B - C + 0.2)$ V以下の値としている。具体的には、下限電池電圧値を、 $(B - C + 0.1)$ Vとしている。従って、下限電池電圧値と溶解電池電圧値との差は、 $(B - C + 0.1) - (B - 0.1 - C) = 0.2$ Vとなる。すなわ

50

ち、下限電池電圧値を、溶解電池電圧値との差が0.2Vとなる極めて溶解電池電圧値に近い値に設定している。これにより、電池電圧が溶解電池電圧値に近い値に至るまで、リチウムイオン二次電池100の放電が可能となるので、放電容量を大きくすることができる(図6参照)。

【0085】

ところで、従来、電池電圧が溶解電池電圧値に近い値に至るまで放電可能とした場合は、ハイブリッド自動車(1)が停車状態であるときに、電池電圧が溶解電池電圧値に達し(すなわち、負極電位が溶解負極電位値に達し)、負極集電部材の溶解が進行してしまう虞があった。具体的には、ハイブリッド自動車(1)が停車状態にあるときでも、例えば、ハイブリッド自動車(1)に搭載されているの電子機器(電池コントローラ、エアコン、オーディオ機器など)によって、リチウムイオン二次電池の電力が消費される。このため、負極電位が負極集電部材の溶解電位値に近い値に達した状態で、長時間停車状態が続くと、リチウムイオン二次電池の蓄電量の減少に伴って負極電位が上昇し、負極電位が溶解負極電位値に達してしまう虞があった。

10

【0086】

これに対し、本実施形態では、前述のように、ハイブリッド自動車(1)が停車状態であるとき、いずれかのリチウムイオン二次電池100の電池電圧が下限電池電圧値にまで低下した場合に、リチウムイオン二次電池100に対し、強制的に所定電気量を充電する。これにより、ハイブリッド自動車(1)が停車状態であっても、リチウムイオン二次電池100の電池電圧が溶解電池電圧値に達する(すなわち、負極電位が溶解負極電位値Cに達する)のを抑制して、負極集電部材158の溶解を抑制することができる。従って、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制することができる。しかも、稼働中の電子機器を継続して稼働させることができる。

20

【0087】

また、リチウムイオン二次電池100に充電する電気量が僅かだと、短時間で、再び、下限電池電圧値に至ってしまう。下限電池電圧値は、負極集電部材158が溶解する溶解電池電圧値に極めて近い値であるので、できる限り、電池電圧が下限電池電圧値に近づかないようにするのが好ましい。

【0088】

そこで、本実施形態では、いずれかのリチウムイオン二次電池100の電池電圧が下限電池電圧値にまで低下した場合、リチウムイオン二次電池100の電池電圧が上限電池電圧値から下限電池電圧値に達するまでの間にリチウムイオン二次電池100から放電される電気量E3(図6において、放電深度0%から100%に至るまでの放電電気量)の5%に相当する電気量E4を充電するようにした。電気量E3の5%以上に相当する電気量を充電することで、電池電圧を下限電池電圧値から大きく遠ざけることができる。これにより、負極電位を溶解負極電位値Cから大きく遠ざけることができるので、負極電位が溶解負極電位値Cに近づく危険性を低下できる。

30

【0089】

一方、リチウムイオン二次電池100に充電する電気量を大きくするほど、負極電位が溶解負極電位値Cに近づく危険性を低下できるので好ましいが、過剰な充電は、エネルギー効率が悪くなる(例えば、エンジンの稼働により発電させて充電する場合は、燃料の無駄な消費)ので好ましくない。これに対し、本実施形態では、充電する電気量を、電気量E3の5%以上10%以下に相当する電気量(具体的には5%)としているので、負極電位が溶解負極電位値Cに近づく危険性を低下しつつ、エネルギー効率の低下も抑制することができる。

40

【0090】

なお、リチウムイオン二次電池100に充電された電気量は、電流検知手段50で検知された電流値を積算して算出することができる。従って、電気量E3の5%に相当する電気量E4を予め電池コントローラ30のROM31に記憶させておき、電池コントローラ30は、充電を開始した後、電流検知手段50によって検知された電流値を積算し、電流

50

積算値が電気量 E 4 に達したら、充電を停止する。これにより、電気量 E 3 の 5 % に相当する電気量 E 4 を、適切に、各々のリチウムイオン二次電池 1 0 0 に充電することができる。

【 0 0 9 1 】

また、リチウムイオン二次電池 1 0 0 は、使用に伴って容量劣化することがあるが、これは、主に、負極 1 5 6 (負極活物質 1 5 4) の劣化 (容量低下) に起因する。正極活物質 1 5 3 (LiFePO_4) は、極めて劣化 (容量低下) し難い特性を有しているからである。ここで、リチウムイオン二次電池 1 0 0 が容量劣化した後の放電時正極電位曲線、放電時負極電位曲線、及び放電時電池電圧曲線を、図 7 に示す。なお、図 7 では、容量低下前の放電時負極電位曲線及び放電時電池電圧曲線を、二点差線で表している。

10

【 0 0 9 2 】

図 7 に示すように、使用に伴って容量低下した場合でも、放電時正極電位曲線にはフラット部 F 4 が現れる。これは、図 6 に示すように、負極 1 5 6 が容量低下する前のリチウムイオン二次電池 1 0 0 において、フラット部 F 1 が、放電時正極電位曲線 K 1 における上限正極対応点 P 2 から溶解正極対応点 P 1 に至るまでの電気量範囲 E 1 のうち、溶解正極対応点 P 1 を起点として上限正極対応点 P 2 に向かう 5 0 % 以上 (本実施形態では約 9 5 %) の範囲にわたっているからである。

【 0 0 9 3 】

しかも、放電時正極電位曲線にかかるフラット部 F 4 の正極電位値は、容量低下前のフラット部 F 1 (図 6 参照) の正極電位値とほとんど変わらない。また、溶解負極電位値 C は、負極集電部材 1 5 8 を構成する成分 (銅) によって決まる値なので、使用に伴って容量低下が進行した場合でも、ほとんど変動しない。

20

【 0 0 9 4 】

従って、使用に伴って容量低下した場合でも、図 7 に示すように、負極電位が溶解負極電位値 C (1 . 2 V) に至ったときの正極電位値 (溶解正極電位値 A) は、フラット部 F 1 の正極電位の最高値 B (3 . 4 V) 以下 (具体的には、 3 . 3 5 V) となり、溶解電池電圧値は (B - C) V (= 3 . 4 - 1 . 2 = 2 . 2 V) 以下の値 (具体的には、 2 . 1 5 V) となる。

【 0 0 9 5 】

このような電池特性に鑑みて、本実施形態では、前述のように、下限電池電圧値を (B - C) V (= 2 . 2 V) より大きい値 (具体的には、 B - C + 0 . 1 = 2 . 3 V) として、電池電圧が下限電池電圧値にまで低下した場合に、リチウムイオン二次電池 1 0 0 に対し、強制的に所定電気量を充電するようにした。これにより、リチウムイオン二次電池 1 0 0 (負極 1 5 6) の容量低下が進行した場合でも、電池電圧が溶解電池電圧値にまで低下するのを、すなわち、負極電位が溶解負極電位値 C (V) にまで上昇するのを防止できる。具体的には、本実施形態では、負極電位が 1 . 0 V 以上になるのを抑制することができる (図 7 参照)。従って、リチウムイオン二次電池 1 0 0 (負極 1 5 6) の容量低下が進行した場合でも、負極集電部材 1 5 8 の溶解を抑制して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制できる。

30

【 0 0 9 6 】

以上より、下限電池電圧値を (B - C) V より大きい値に設定して充電を行うことで、リチウムイオン二次電池が容量低下する前 (例えば、初期状態) のみならず、リチウムイオン二次電池が容量低下した場合でも、負極集電部材 1 5 8 の溶解を抑制して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制できるといえる。

40

【 0 0 9 7 】

次に、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池 1 0 0 の制御方法について説明する。図 8 は、本実施形態にかかるリチウムイオン二次電池の制御方法の流れを示すフローチャートである。

まず、ステップ S 1 において、電池コントローラ 3 0 は、ハイブリッド自動車 1 が停車状態であるか否かを判定する。前述のように、電池コントローラ 3 0 は、コントロールユ

50

ニット60から送信された走行停止状態信号、走行可能状態信号、及びエンジン停止状態信号を検知した場合に、ハイブリッド自動車1が停車状態であると判定する。ステップS1において停車状態でない(No)と判定された場合は、所定時間経過後、再び、ステップS1の処理を行う。

【0098】

一方、ステップS1において停車状態である(Yes)と判定された場合は、ステップS2に進み、電池コントローラ30は、電圧検知手段40に対し、組電池10を構成する各々のリチウムイオン二次電池100の電池電圧(端子間電圧)の検出を指示する。これにより、電圧検知手段40によって、組電池10を構成する各々のリチウムイオン二次電池100の電池電圧(端子間電圧)が検出される。その後、ステップS3に進み、電圧検知手段40によって検出された電池電圧のいずれかが、下限電池電圧値(本実施形態では2.3V)に達しているか否かを判定する。

10

【0099】

ステップS3において、いずれの電池電圧も下限電池電圧値(2.3V)に達していない(No)と判定された場合は、所定時間経過後、再び、ステップS2, S3の処理を行う。一方、ステップS3において、いずれかの電池電圧が下限電池電圧値(2.3V)に達している(Yes)と判定された場合は、ステップS4に進み、電池コントローラ30は、エンジン3の始動を指示する。これにより、エンジン3が稼働状態(アイドリング状態)となり、これに伴って、発電機9が駆動する。

【0100】

20

次いで、ステップS5に進み、リチウムイオン二次電池100への充電を開始する。具体的には、発電機9により発電された電力を、組電池10を構成する各々のリチウムイオン二次電池100に供給する。

その後、ステップS6に進み、充電量が電気量E3(図6において、放電深度0%から100%に至るまでの放電電気量)の5%に相当する電気量E4に達したか否かを判定する。具体的には、電池コントローラ30は、充電を開始させた後、電流検知手段50によって検知された電流値を積算しつつ、電流積算値が電気量E4に達したか否かを判定する。

【0101】

ステップS6において、充電量(電流積算値)が電気量E4に達していない(No)と判定された場合は、所定時間経過後、再び、ステップS6の処理を行う。

30

一方、ステップS6において、充電量(電流積算値)が電気量E4に達した(Yes)と判定された場合は、ステップS7に進み、リチウムイオン二次電池100への充電を停止する。その後、ステップS8に進み、エンジン3を停止させる。

【0102】

次に、ステップS9に進み、充電停止から1分が経過したか否かを判定する。ステップS9において、1分経過していない(No)と判定された場合は、再び、ステップS9の処理を行う。一方、ステップS9において、1分経過した(Yes)と判定された場合は、ステップSAに進み、電池コントローラ30は、電圧検知手段40に対し、組電池10を構成する各々のリチウムイオン二次電池100の電池電圧(端子間電圧)の検出を指示する。これにより、電圧検知手段40によって、組電池10を構成する各々のリチウムイオン二次電池100の電池電圧(端子間電圧)が検出される。

40

【0103】

なお、充電直後は、リチウムイオン二次電池100電池電圧が不安定になりがちであることから、本実施形態では、上述のように、ステップS9において充電後1分経過するのを待って、ステップSAにおいて電池電圧を検出するようにしている。これにより、各々のリチウムイオン二次電池100の電池電圧を、正確に検出することができる。

【0104】

次いで、ステップSBに進み、電圧検知手段40によって検出された電池電圧値のいずれもが、下限電池電圧値(2.3V)よりも大きい値になっているか否かを判定する。ス

50

ステップS Bにおいて、いずれの電池電圧値も、下限電池電圧値よりも大きい値である (Yes) と判定された場合は、ステップS Cに進み、組電池10を構成するいずれのリチウムイオン二次電池100も正常であると判断する。リチウムイオン二次電池100が正常 (使用可能状態) であれば、下限電池電圧値 (2.3V) に達した状態から、電気量E3の5%に相当する電気量E4を充電した後の電池電圧は、下限電池電圧値よりも大きい値 (約2.8V) となるからである (図6参照)。

【0105】

一方、ステップS Bにおいて、いずれかの電池電圧値が下限電池電圧値以下である (No) と判定された場合は、ステップS Dに進み、そのリチウムイオン二次電池100は異常であると判断する。この場合、例えば、電池コントローラ30から電池異常信号を出力して、運転者等に電池異常が発生していることを警告する (例えば、電池異常警告ランプを点灯させる) のが好ましい。ステップS AまたはステップS Bの処理を行うことで、一連の処理が終了する。その後、所定時間経過すると、再び、ステップS 1の処理を行う。

10

【0106】

なお、本実施形態では、ステップS 2の処理が、電圧検出ステップに相当する。また、ステップS 3の処理が、下限判定ステップに相当する。また、ステップS 5～S 7の処理が、充電ステップに相当する。また、ステップS B～S Dの処理が異常判断ステップに相当する。

【0107】

以上において、本発明を実施形態に即して説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることはいうまでもない。

20

【0108】

例えば、実施形態のリチウムイオン二次電池システム6では、正極活物質としてLiFePO₄を有するリチウムイオン二次電池100を用いた。しかしながら、リチウムイオン二次電池の正極活物質は、LiFePO₄に限定されるものではなく、LiMnPO₄を用いても良い。正極活物質としてLiMnPO₄を有するリチウムイオン二次電池を用いた場合、フラット部の正極電位の最高値Bは約4.0Vとなる。溶解負極電位値Cは、1.2Vと変わらない。

【0109】

従って、正極活物質としてLiMnPO₄を有するリチウムイオン二次電池を用いた場合、下限電池電圧値を、2.8V (= B - C) より大きく3.0V (= B - C + 0.2) 以下の範囲のいずれかの値 (例えば、2.9V) に設定して、実施形態と同様の制御 (ステップS 1～S Dの処理) を行うようにすれば良い。これにより、負極集電部材の溶解を抑制して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制できる。しかも、リチウムイオン二次電池の放電容量を大きくすることができる。

30

【0110】

また、実施形態では、ハイブリッド自動車の停車状態において、電池電圧が下限電池電圧値に達した場合に充電を行う例を挙げたが、停車状態以外の状態 (走行状態やアイドリング状態など) でも、電池電圧が下限電池電圧値に達した場合に充電を行うようにしても良い。

40

【0111】

また、実施形態では、ハイブリッド自動車に搭載したリチウムイオン二次電池を制御の対象とした。しかしながら、ハイブリッド自動車に限らず、他の電子機器の電源として使用しているリチウムイオン二次電池についても、電池電圧が下限電池電圧値に達した場合に充電を行うようにすると良い。これにより、負極集電部材の溶解を抑制して、内部短絡により電池が早期に寿命に至るのを抑制できる。

【0112】

また、実施形態では、ステップS 1において、ハイブリッド自動車1が停車状態であることを確認した後、ステップS 2に進み、リチウムイオン二次電池100の電池電圧を検

50

出した。しかしながら、ハイブリッド自動車 1 が停車状態であることを確認した後、温度検知手段 70 によって、組電池 10 の周囲の環境温度と各リチウムイオン二次電池 100 の温度を検出し、いずれの温度も 0 ~ 40 である場合に限り、リチウムイオン二次電池 100 の電池電圧を検出するようにしても良い。いずれかの温度が上記範囲から外れている場合は、電池電圧が安定していない虞があるからである。

【0113】

さらに、ハイブリッド自動車 1 が停車状態であることを確認した後、過去 10 秒間にわたる組電池 10 の周囲の環境温度の変動幅が 3 以内であるか否かを判定し、3 以内である場合に限り、リチウムイオン二次電池 100 の電池電圧を検出するようにしても良い。環境温度の変動が大きい場合は、たとえ、組電池 10 の周囲の環境温度と各リチウムイオン二次電池 100 の温度がいずれも 0 ~ 40 であったとしても、電池電圧が安定していない虞があるからである。

10

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図 1】ハイブリッド自動車 1 の概略図である。

【図 2】リチウムイオン二次電池システム 6 の概略図である。

【図 3】リチウムイオン二次電池 100 の断面図である。

【図 4】電極体 150 の断面図である。

【図 5】電極体 150 の部分拡大断面図であり、図 4 の B 部拡大図に相当する。

【図 6】リチウムイオン二次電池 100 (容量劣化前)の放電特性図である。

20

【図 7】リチウムイオン二次電池 100 (容量劣化後)の放電特性図である。

【図 8】リチウムイオン二次電池の制御方法の流れを示すフローチャートである。

【符号の説明】

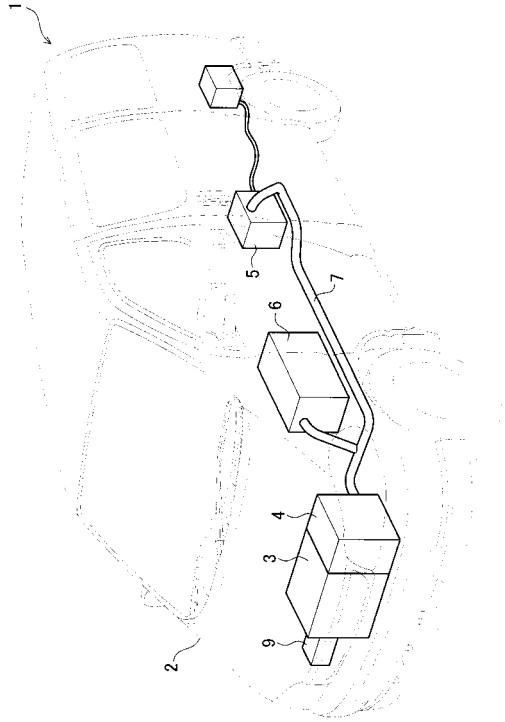
【0115】

- 1 ハイブリッド自動車
- 6 リチウムイオン二次電池システム
- 30 電池コントローラ (制御手段、停車判定手段、電圧検出指示手段、下限判定手段、及び異常判定手段)
- 100 リチウムイオン二次電池
- 150 電極体
- 153 正極活物質
- 154 負極活物質
- 155 正極
- 156 負極
- 157 セパレータ
- 158 負極集電部材 (銅箔)
- B フラット部の正極電位の最高値
- C 溶解負極電位値
- K1 放電時正極電位曲線
- P1 溶解正極対応点
- P2 上限正極対応点
- F1 フラット部

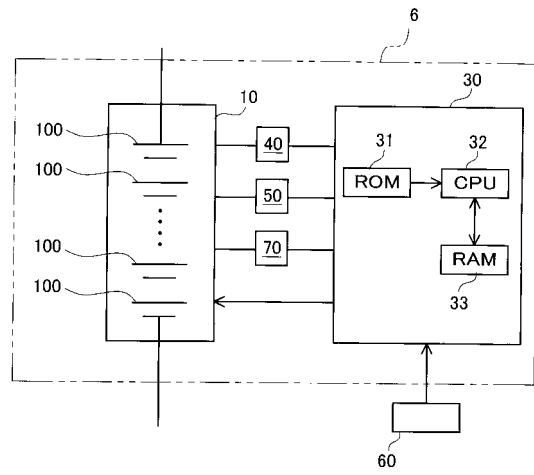
30

40

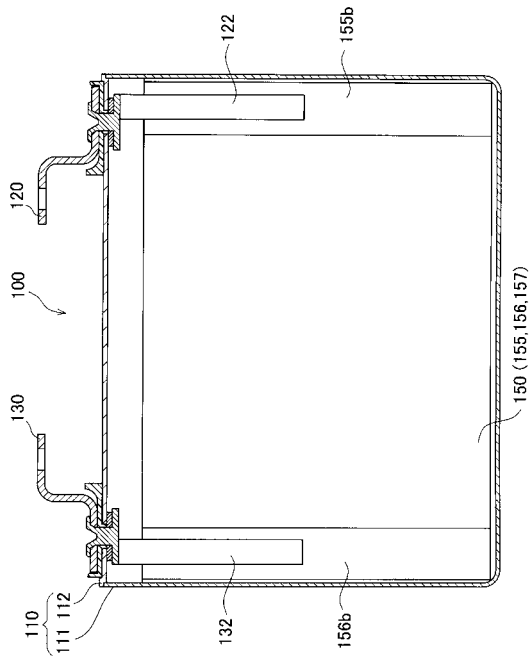
【図1】



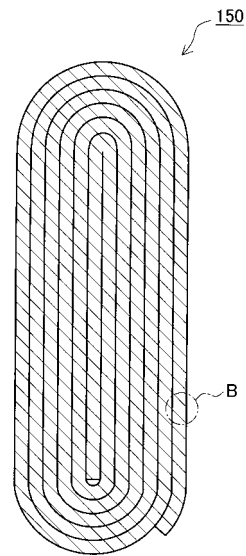
【図2】



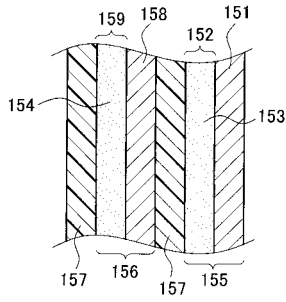
【図3】



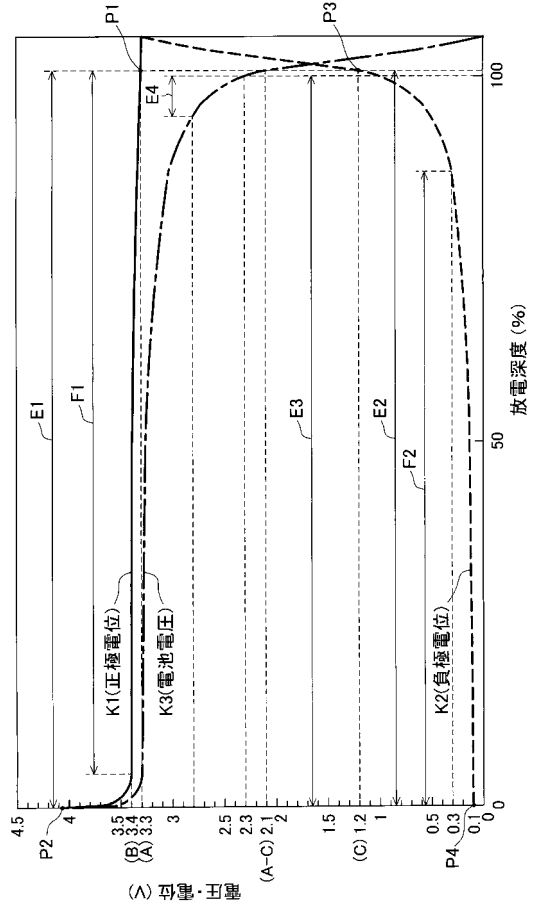
【図4】



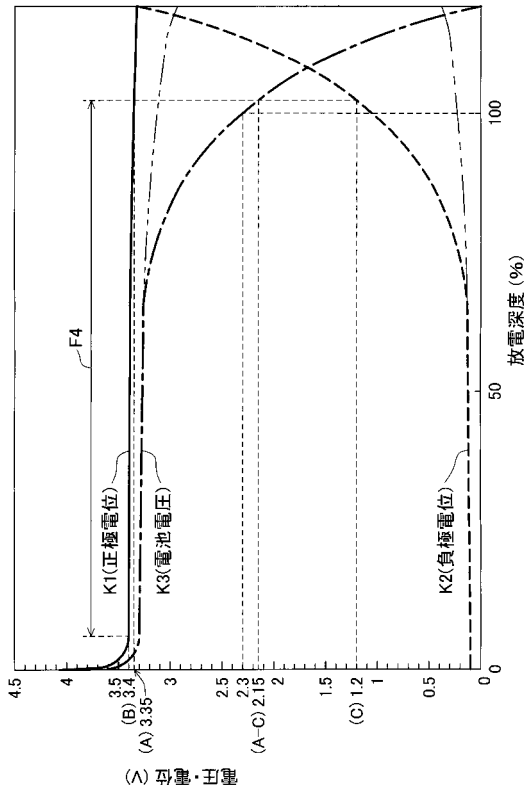
【図5】



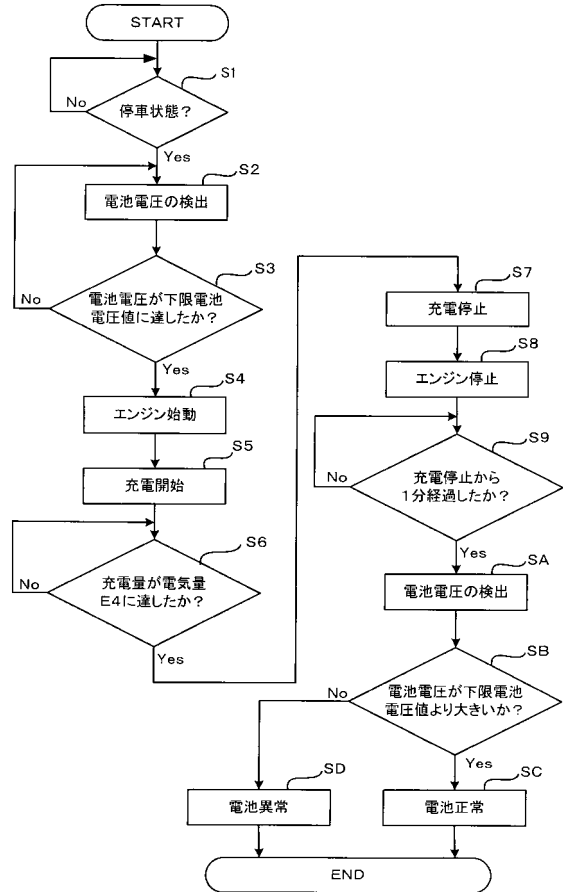
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

- (72)発明者 矢野 剛志
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 寺本 大介
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 湯浅 幸恵
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 和佐田 景子
愛知県豊田市明和町6-50-3

審査官 山内 達人

- (56)参考文献 特開2007-234565(JP,A)
特開2007-335157(JP,A)
特開2007-250433(JP,A)
国際公開第2008/041684(WO,A1)
特開2006-304551(JP,A)
特開2003-259508(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/42-10/48
H02J 7/00-7/12
H02J 7/34-7/36
H01M 4/58
H01M 4/66
H01M 10/052