

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 1 月 20 日(20.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/007805 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/48 (2006.01) G01R 31/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061906
- (22) 国際出願日: 2010 年 7 月 14 日(14.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-168924 2009 年 7 月 17 日(17.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社(HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1078556 東京都港区南青山 2-1-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒木 一浩 (ARAKI Kazuhiro) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央 1 丁目 4-1 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 磯野 道造(ISONO Michizo); 〒1020093 東京都千代田区平河町 2 丁目 7 番 4 号 砂防会館別館内 磯野国際特許商標事務所気付 Tokyo (JP).

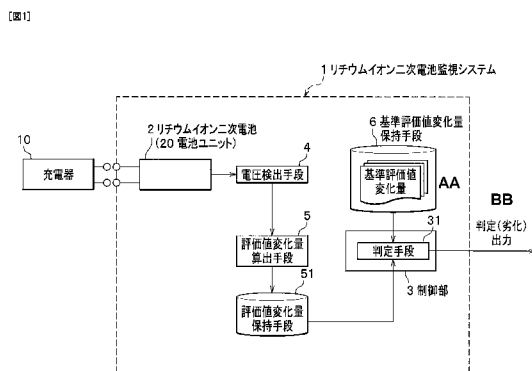
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MONITORING SYSTEM FOR LITHIUM ION SECONDARY CELL AND MONITORING METHOD FOR LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池監視システム及びリチウムイオン二次電池監視方法



- 1 Monitoring System for Lithium Ion Secondary Cell
10 Charger
2 Lithium Ion Secondary Cell
20 Battery Unit
3 Control Unit
31 Assessing Means
4 Voltage Detecting Means
5 Calculating Means for Estimated Value Variation
51 Retaining Means for Estimated Value Variation
6 Retaining Means for Reference Estimated Value Variation
AA Reference Estimated Value Variation
BB Assessment (Deterioration) Output

(57) Abstract: Provided is a monitoring system for lithium ion secondary cells capable of detecting deterioration in the lithium ion secondary cell with high precision. The monitoring system for lithium ion secondary cell (1) having a control unit (3) that monitors the state of the lithium ion secondary cell (2) is equipped with a voltage detecting means (4) for detecting the terminal voltage of a battery unit (20) that uses one or more of the aforementioned lithium ion secondary cell (2); a calculating means for estimated value variation that calculates the voltage variation per each unit of time from the terminal voltage detected by the aforementioned voltage detecting means (4) as the estimated value variation, or calculates the SOC from the terminal voltage detected by the aforementioned voltage detecting means (4) and calculates the SOC variation per each unit of time as the estimated value variation; and an assessing means (31) in which the aforementioned control unit (3) assess deterioration in the aforementioned battery unit (20) by comparing the aforementioned calculated estimated value variation and a reference estimated value variation for predetermined conditions.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/007805 A1



リチウムイオン二次電池の劣化を精度よく検出することのできるリチウムイオン二次電池監視システムを提供する。リチウムイオン二次電池（２）の状態を監視する制御部（３）を備えるリチウムイオン二次電池監視システム（１）であって、前記リチウムイオン二次電池（２）を１つ又は２つ以上用いた電池ユニット（２０）の端子電圧を検出する電圧検出手段（４）と、前記電圧検出手段（４）で検出した端子電圧から単位時間当たりの電圧変化量を評価値変化量として算出する、又は前記電圧検出手段で検出した端子電圧からＳＯＣを算出し、単位時間当たりのＳＯＣ変化量を評価値変化量として算出する評価値変化量算出手段（５）と、前記制御部（３）が、算出された前記評価値変化量と、予め設定された条件における基準評価値変化量と、を比較することにより前記電池ユニット（２０）が劣化していると判定する判定手段（３１）とを備えている。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池監視システム及びリチウムイオン二次電池監視方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池の状態を監視するリチウムイオン二次電池監視システム及びリチウムイオン二次電池監視方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、充放電を繰り返して行うことができ、エネルギー密度が高いため、携帯電話やポータブルオーディオプレイヤー、ノート型パソコンなどの携帯型電子機器用バッテリーとして多く使用されている。また、近年では、ハイブリッド車、プラグインハイブリッド車、電気自転車、電動バイク、電動フォークリフト、無人搬送車などの車載用バッテリーや、電力系統に連系して運用するための系統連系用バッテリーとして利用するための研究が大いに進められている。

[0003] これまで、リチウムイオン二次電池の改良は、例えば、特許文献 1 のように高容量化及び高出力化を図ることを目的となされてきた。

特許文献 1 には、リチウム遷移金属複合酸化物を含む合剤を集電体箔の両面に形成した正極、リチウムを吸蔵及び放出する負極活物質を含む負極合剤を集電体箔の両面に形成した負極、及びリチウム塩を含む非水電解液により構成されたリチウムイオン二次電池において、前記負極合剤が、黒鉛、非晶質炭素材、及び結着剤の混合物であり、前記混合物における黒鉛と非晶質炭素材の合計量に対する黒鉛の割合を 20～80 重量%とする旨が記載されている。なお、前記した非晶質炭素材が本発明における難黒鉛化炭素に相当する。

[0004] また、特許文献 1 には、黒鉛、非晶質炭素材、及び結着剤からなる負極合剤密度の比 $\rho_G \rho_A / [\rho_G (1 - X) + \rho_A X]$ (ここで、 ρ_G = 黒鉛真密度、

ρ_A = 非晶質炭素材真密度、 X = 黒鉛の割合、 $0.2 \leq X \leq 0.8$ である。) を $0.55 \sim 0.70$ とする旨が記載されている。

[0005] このように高容量化及び高出力化を図ったリチウムイオン二次電池であっても充放電を繰り返すうちに劣化することは避けられない。この劣化は、充放電を繰り返した結果、負極の表面に生成される還元皮膜によって引き起こされる。還元皮膜は抵抗値が大きいため同容量の充電ができない。結果として、劣化したリチウムイオン二次電池は容量及び出力が低下し、本来のパフォーマンスを発揮することができない。

[0006] そのため、リチウムイオン二次電池の劣化を監視できる装置として、例えば、特許文献2や特許文献3に記載の装置が提案されている。

[0007] 特許文献2には、並列接続された複数のセルから構成される並列セルブロックを、複数個直列接続して構成される二次電池ブロックの状態を監視する電池監視装置であって、前記並列セルブロックの各々の電圧を検出する電圧検出手段と、前記二次電池ブロックの通電電流を検出する電流検出手段と、前記電圧検出手段により検出された電圧を基に、前記二次電池ブロックの通電前後の各並列セルブロックの電圧変化量を算出すると共に、前記電流検出手段により検出された電流を基に、前記二次電池ブロックの通電前後の電流電圧変化量を算出し、算出した電圧変化量及び電流電圧変化量から各並列セルブロックの直流内部抵抗を算出する演算手段と、前記演算手段により算出された直流内部抵抗を基に、前記セルの異常を判定する判定手段とを備える電池監視装置が記載されている。なお、前記したセルが本発明のリチウムイオン二次電池に相当し、電池監視装置が本発明のリチウムイオン二次電池監視システムに相当する。

[0008] また、特許文献2には、前記判定手段は、前記演算手段により算出された並列セルブロックの各々の直流内部抵抗の最小値に対する直流内部抵抗の最大値の比率を算出し、当該比率が予め設定された設定値を超える場合に、セルが異常であると判定する旨が記載されている。

[0009] そして、特許文献3には、電子機器装置に内蔵された充電装置に装着され

た深放電状態の二次電池に対して外部電源を供給する補充電手段と、前記二次電池の電圧状態を検出して前記二次電池の電圧状態の表示を制御する電圧検出部、及び前記外部電源に接続され前記充電装置に装着された二次電池の電圧状態を表示する表示部を備えた電圧状態表示手段とを有する深放電充電表示装置が記載されている。なお、前記した二次電池が本発明のリチウムイオン二次電池に相当する。

- [0010] また、この特許文献3には、設定した時間を経過しても二次電池の電圧が所望の電圧に達しないときは、安全性を確保するため、時間計測制御部が電圧検出部及び補充電回路部に制御信号を発生して、実行している充電および表示機能を停止し、故障であることを報知する旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2007-335360号公報
特許文献2：特開2006-138750号公報
特許文献3：特開2003-264937号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 負極の材料に限らず一般的に二次電池には電池の劣化や故障を検出し、最適なタイミングで新しい二次電池に交換したいというニーズがある。
- [0013] 特許文献1に記載のリチウムイオン二次電池では、黒鉛と非晶質炭素材料の割合を20～80：80～20としたり、黒鉛、非晶質炭素材、及び結着剤からなる負極合剤密度の比を0.55～0.70という特定の範囲としたりすることで入出力のバランスをとり、高容量化及び高出力化を図っているが、劣化や故障を検出する機能を有していないため、リチウムイオン二次電池の劣化や故障を検出することはできない。
- [0014] また、特許文献2に記載の電池監視装置では、断線によるセル外れ、内部抵抗の上昇によるセルの劣化、及びセルが備える安全機構が当該セルを充電

不可状態にする安全素子動作のいずれかに起因するセルの異常を検出することができるとされている。しかしながら、特許文献2は通電開始前後（放電開始前後）又は満充電時による通電停止前後の電圧値や電流値を検出して所定の計算式によって計算することでセルの異常を検出するものであるから、携帯型電子機器やハイブリッド車などの使用開始時に通電状態とするまで、又は満充電となって通電が停止するまでセルの異常を検出することができない。これでは、携帯型電子機器やハイブリッド車などを使用しようと電源を入れた直後にセルの異常が検出されることになるため、最悪のタイミングで二次電池の交換に臨まなければならないという事態が想定される。

[0015] そして、特許文献3に記載の深放電充電表示装置では、設定した時間を経過しても二次電池の電圧が所望の電圧に達しないときは、健全性を確保するため、時間計測制御部が電圧検出部及び補充電回路部に制御信号を発生して、実行している充電および表示機能を停止し、故障であることを報知するに過ぎず、実際に二次電池が劣化しているか否かの確認を行っているわけではない。また、所定時間内での電圧の上昇の仕方は、電流値や温度などの種々の条件によって変わるため、それらを網羅する設定電圧では精度の高い劣化の検出を行うことができない。

[0016] 本発明は前記状況に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン二次電池の劣化を精度よく検出することのできるリチウムイオン二次電池監視システム及びリチウムイオン二次電池監視方法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

[0017] (1) 本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システムは、リチウム遷移金属複合酸化物を含む正極と、リチウムを吸蔵し、放出する負極活物質として難黒鉛化炭素及び黒鉛を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に介在し少なくともリチウム塩を含む電解質と、を備えたリチウムイオン二次電池の状態を監視する制御部を備えるリチウムイオン二次電池監視システムであって、前記リチウムイオン二次電池を1つ又は2つ以上用いた電池ユニットの端子電圧を検出する電圧検出手段と、前記電圧検出手段で検出した端子電圧

から単位時間当たりの電圧変化量を評価値変化量として算出する、又は前記電圧検出手段で検出した端子電圧からSOCを算出し、単位時間当たりのSOC変化量を評価値変化量として算出する評価値変化量算出手段と、前記制御部が、算出された前記評価値変化量と、予め設定された条件における基準評価値変化量と、を比較することにより前記電池ユニットが劣化していると判定する判定手段とを備えたことを特徴としている。

[0018] 前記した構成のリチウムイオン二次電池は、充放電を繰り返して劣化すると充電後の負極の電位が低下し、電位の電圧変化量あたりの荷電容量が高い黒鉛が充電に対して寄与するようになる。従って、単位時間当たりの負極の電位（電圧）の低下量が減少するため、単位時間当たりの二次電池の電圧の増加量も減少する。

[0019] 本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システムは、判定手段において制御部が、評価値変化量算出手段で算出した評価値変化量と、予め設定された条件における基準評価値変化量とを比較するため、電池ユニットが劣化しているか否かを精度よく検出することができる。

[0020] (2) 前記予め設定された条件は、充電時の電流値、充電時の温度、充電時の電圧値、及びSOCのうちの少なくとも一つであるのが好ましい。

[0021] このようにすれば、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システムは、判定手段で制御部が判定する際に基準となる基準評価値変化量をより精度よく設定することができるので、これと評価値変化量とを比較することによってリチウムイオン二次電池の劣化の判定をより精度よく行うことができる。

[0022] (3) 前記判定手段は、前記評価値変化量が、前記基準評価値変化量を健全でない範囲として規定する第1の特定の範囲に入っている場合と、前記基準評価値変化量を健全な範囲として規定する第2の特定の範囲に入っていない場合と、前記基準評価値変化量を健全な値として規定する第1の特定の値に達していない場合と、及び前記基準評価値変化量を健全でない値として規定する第2の特定の値に達している場合と、からなる群から選択されるいずれ

か一つに該当する場合に前記電池ユニットが劣化していると判定するのが好ましい。

[0023] このようにすれば、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システムは、評価値変化量と基準評価値変化量との関係が明らかであるので、リチウムイオン二次電池の劣化の判定をさらに精度よく行うことができる。

[0024] (4) 本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法は、リチウム遷移金属複合酸化物を含む正極と、リチウムを吸蔵し、放出する負極活物質として難黒鉛化炭素及び黒鉛を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に介在し少なくともリチウム塩を含む電解質と、を備えたリチウムイオン二次電池の状態を監視する制御部を備えるリチウムイオン二次電池監視システムによるリチウムイオン二次電池監視方法であって、前記リチウムイオン二次電池を1つ又は2つ以上用いた電池ユニットの端子電圧を検出する電圧検出ステップと、前記電圧検出ステップで検出した端子電圧から単位時間当たりの電圧変化量を評価値変化量として算出する、又は前記電圧検出ステップで検出した端子電圧からSOCを算出し、単位時間当たりのSOC変化量を評価値変化量として算出する評価値変化量算出ステップと、前記制御部が、前記評価値変化量算出ステップで算出した評価値変化量と、予め設定された条件における基準評価値変化量と、を比較することにより前記電池ユニットが劣化していると判定する判定ステップとを有することを特徴としている。

[0025] 本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法は、判定ステップにおいて制御部が、評価値変化量算出ステップで算出した評価値変化量と、予め設定された条件における基準評価値変化量とを比較するため、電池ユニットが劣化しているか否かを精度よく検出することができる。

[0026] (5) 前記予め設定された条件は、充電時の電流値、充電時の温度、充電時の電圧値、及びSOCのうちの少なくとも一つであるのが好ましい。

[0027] このようにすれば、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法は、判定ステップにおいて制御部が判定する際に基準となる基準評価値変化量をより精度よく設定することができるので、これと評価値変化量とを比較するこ

とによってリチウムイオン二次電池の劣化の判定をより精度よく行うことができる。

[0028] (6) 前記判定ステップにおける前記制御部は、前記評価値変化量が、前記基準評価値変化量を健全でない範囲として規定する第1の特定の範囲に入っている場合と、前記基準評価値変化量を健全な範囲として規定する第2の特定の範囲に入っていない場合と、前記基準評価値変化量を健全な値として規定する第1の特定の値に達していない場合と、及び前記基準評価値変化量を健全でない値として規定する第2の特定の値に達している場合とからなる群から選択されるいずれか一つに該当する場合に前記電池ユニットが劣化していると判定するのが好ましい。

[0029] このようにすれば、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法は、評価値変化量と基準評価値変化量との関係が明らかであるので、リチウムイオン二次電池の劣化の判定をさらに精度よく行うことができる。

発明の効果

[0030] 本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システムによれば、電圧検出手段で検出した端子電圧から、評価値変化量算出手段によって単位時間当たりの電圧変化量又は単位時間当たりのSOC変化量を評価値変化量として算出し、算出した評価値変化量と、予め設定された条件における基準評価値変化量とを比較する判定手段を備えているため、リチウムイオン二次電池の劣化を精度よく検出することができる。

[0031] 本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法によれば、電圧検出ステップで検出した端子電圧から、評価値変化量算出ステップにおいて単位時間当たりの電圧変化量又は単位時間当たりのSOC変化量を評価値変化量として算出し、算出した評価値変化量と、予め設定された条件における基準評価値変化量とを比較する判定ステップを有しているため、リチウムイオン二次電池の劣化を精度よく検出することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1] 本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システムの構成を示すブロッ

ク図である。

[図2]本発明で用いるリチウムイオン二次電池の発電素子の構成を説明する図である。

[図3]本発明で用いるリチウムイオン二次電池の構成を説明する断面図である。

[図4]難黒鉛化炭素と黒鉛の混合体と、黒鉛と、難黒鉛化炭素に関する充電容量 [mA h / g] と負極の電位 (vs Li metal) [V] の関係を表すグラフである。

[図5]難黒鉛化炭素と黒鉛の混合体と、黒鉛に関する充電時間とセル電圧 (正負極差) [V] の関係を表すグラフである。

[図6] (a) ~ (d) は、基準評価値変化量と評価値変化量との関係を説明する図である。

[図7]本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法の内容を示すフローチャートである。

[図8]本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法の具体的な処理内容の一例を説明するフローチャートである。

[図9]本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法の具体的な処理内容の他の一例を説明するフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、適宜図面を参照して本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システム及び本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法について詳細に説明する。

[0034] はじめに、図1を参照して本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システムについて説明する。

図1に示すように、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システム1は、リチウムイオン二次電池2の状態を監視する制御部3と、電圧検出手段4と、評価値変化量算出手段5と、基準評価値変化量保持手段6と、判定手段31とを備えており、充電器10と接続されることにより充電されるリチ

ウムイオン二次電池 2（電池ユニット 20）の充電状態を監視するものである。

[0035] ここで、リチウムイオン二次電池監視システム 1 についての詳細な説明を行う前に、本発明で用いるリチウムイオン二次電池 2 について説明する。

図 2 に示すように、本発明で用いるリチウムイオン二次電池 2 は、正極 21 と、負極 25 と、正極 21 及び負極 25 の間に介在し電解質を含むセパレータ 28 とをそれぞれ長尺帯状に形成し、これらを重ねた状態でコイル状に巻いて形成される円柱状の発電素子 29 を図示しない円筒状の電池缶内に封入して形成されている。なお、リチウムイオン二次電池 2 の形状は円柱状に限られず、四角柱状に形成することもできる。

[0036] 正極 21 は、正極活物質と、電子導電剤と、結着剤とを溶媒に分散させたものをアルミニウム箔などの導電体上に積層することで形成される。また、正極 21 は、図 3 に示すように、正極集電板 23 と溶接等によって接合するために、発電素子 29 の巻き終わりとなる部分に複数の短冊状の接合部を設けた正極タブ 22 を前記導電体の上辺部に備えている。

[0037] 正極 21 は、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物を含むものであればよい。正極活物質としては、例えば、リチウムマンガン複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 又は Li_xMnO_2 ）、リチウムニッケル複合酸化物（ Li_xNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（ Li_xCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（ $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ）、スピネル構造リチウムマンガンニッケル複合酸化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ）、オリビン構造リチウムリン酸化物（ Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4 ）、 LiNiCoAlO_2 、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ などを単独で又は複数混合して用いることができる（但し、前記した化合物における x 、 y は 0 を超え 1 以下の範囲であることが好ましい。）。

[0038] 電子導電剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、カーボンファイバーなどを用いることができる。

結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ素系ゴムなどを用いることができる。

溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、水などを用いることができる。

[0039] 負極25は、負極活物質と、電子導電剤と、結着剤とを溶媒に分散させたものを銅箔などの導電体上に積層することで形成される。また、負極25は、図3に示すように、負極集電板27と溶接等によって接合するために、発電素子29の巻き終わりとなる部分に複数の短冊状の接合部を設けた負極タブ26を前記導電体の下辺部に備えている。

[0040] 負極25は、負極活物質としてリチウムを吸蔵し、放出する負極活物質として難黒鉛化炭素及び黒鉛を含むものであればよい。

難黒鉛化炭素（ハードカーボン）とは、1000～1400℃で加熱処理された炭素材料であって、熱処理により黒鉛化が進みにくい炭素材料をいい、3000℃程度の加熱処理によっても乱層構造から黒鉛構造への転換が起こらず、黒鉛結晶子の発達が認められない炭素材料をいう。このような難黒鉛化炭素としては、例えば、ポリアセンやシリコン入り難黒鉛化炭素などを挙げることができる。

[0041] 黒鉛（グラファイト）は、従来公知のものを用いることができる。例えば、人造黒鉛、メソフェーズ系黒鉛、天然黒鉛を基材とするものであれば用いることができる。

難黒鉛化炭素に対する黒鉛の含有量の下限は15質量%以上、好ましくは20質量%以上とするのが好ましい。この範囲であれば負極電位が0.15Vまで下降したときであっても電圧検出手段4で電圧を精度よく検出することができる。

他方、難黒鉛化炭素に対する黒鉛の含有量の上限は40質量%以下とするのが好ましい。劣化が進んでリチウムイオン二次電池2の寿命がくるまで使用しない活物質、つまり黒鉛を多く含むことになるためエネルギー密度が低下するおそれがある。難黒鉛化炭素に対する黒鉛の含有量が40質量%以下

であればエネルギー密度の低下量を一桁台に抑えることができる。

- [0042] 電解質は、少なくとも無機又は有機のリチウム塩を含み、当該リチウム塩を有機電解液又はイオン液体（常温溶融塩）などの非水溶媒に溶解することにより調整され、セパレータ 28 に含浸等して正極 21 及び負極 25 の間に介在し得るものであればよい。このような電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiTFSI 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などのリチウム塩を単独で又は複数混合して用いることができる。なお、電解質は、必要に応じて常用される溶媒や添加剤を含んでいてもよい。
- [0043] 有機電解液としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどの環状エステルや、低沸点溶媒であるジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状エステルを用いることができる。これらの有機電解液は単独で用いてもよいし、複数混合して用いてもよい。
- [0044] イオン液体としては、イミダゾリウム塩を陽イオンとするイオン液体や環状第四級アンモニウム塩を陽イオンとするイオン液体を用いることができる。
- [0045] イミダゾリウム塩を陽イオンとするイオン液体としては、1, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム塩、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウム塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩などのジアルキルイミダゾリウム塩を陽イオンとするイオン液体や、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム塩、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウム塩、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウム塩、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩などのトリアルキルイミダゾリウム塩を陽イオンとするイオン液体を挙げることができる。

[0046] 環状第四級アンモニウム塩を陽イオンとするイオン液体としては、トリメチルエチルアンモニウム塩、トリメチルプロピルアンモニウム塩、トリメチルヘキシルアンモニウム塩、テトラペンチルアンモニウム塩などのテトラアルキルアンモニウム塩を陽イオンとするイオン液体や、N-メチルピリジニウム塩、N-エチルピリジニウム塩、N-プロピルピリジニウム塩、N-ブチルピリジニウム塩、1-エチル-2-メチルピリジニウム塩、1-ブチル-4-メチルピリジニウム塩、1-ブチル-2,4ジメチルピリジニウム塩などのアルキルピリジニウム塩を陽イオンとするイオン液体を挙げることができる。また、環状第四級アンモニウムを陽イオンとするイオン液体としては他にもピラゾリウム塩、ピロリジニウム塩、ピペリジニウム塩などを陽イオンとするイオン液体を挙げることができる。

[0047] セパレータ28は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンなどのポリオレフィン系合成樹脂やセルロースで作製した多孔質フィルム又は不織布を用いることができる。

[0048] 以上に説明した要素で構成される発電素子29を図2に示すように円柱状に形成した後、図3の断面図に示すように、正極21側は、正極タブ22と正極集電板23とを溶接により接合し、さらにこの正極集電板23に正極リード24を溶接により接合する。

他方、図3の断面図に示すように、負極25側は、負極タブ26と負極集電板27とを溶接により接合する。

正極集電板23と負極集電板27をそれぞれ正極21と負極25に接合した後、有底円筒状の電池缶（図示せず）内の底部に負極集電板27が当接するように入れ、電池缶の底部と負極集電板27とをプロジェクション溶接して接合する。

その後、前記した電解質を溶解した非水溶媒を当該発電素子29内に注入した後、電池缶の開口部に缶蓋を被せて溶接等により接合して封入することで本発明で用いるリチウムイオン二次電池2を製造することができる。

[0049] なお、かかるリチウムイオン二次電池2を1つ又は2つ以上を直列或いは

並列に接続して所定のケースに入れるなどすることにより電池ユニット 20 とすることができる。

[0050] 前記したリチウムイオン二次電池 2 は、正極 21 及び負極 25 の活物質としてリチウム／リチウムイオンを用いるため、従来公知のリチウムイオン二次電池と同様に充放電を繰り返すことによって $\text{CH}(\text{OLi})_3$ や Li_2CO_3 などの不純物を形成するため、放電を行っても元の電位まで戻らない。この状態で再度充電すると、前回の充電時と同じ分の充電容量までは蓄えることができるが、この充電の際にもやはり不純物が生成されるため、これを繰り返すことで充電後、放電後の電位は下がり、充電容量が減少する。

[0051] しかしながら、本発明で用いるリチウムイオン二次電池 2 は、負極 25 に難黒鉛化炭素と黒鉛を使用しているため、以下の 2 つの性質を有する。

(1) まず、このリチウムイオン二次電池 2 の充電容量 $[\text{mAh/g}]$ と負極 25 の電位 (vs Li metal) $[\text{V}]$ との関係について図 4 を用いて説明する。

図 4 に示すように、難黒鉛化炭素は、約 0.6 V 以下の部分では、電位が下がるにつれて直線状に、緩やかに充電容量を増加する特性を有する。これに対し、黒鉛は、0.2 V 付近までは電位が下がっても充電容量には殆ど影響を与えず、電位が 0.2 V を下回ると電位の低下にともなって急激に充電されるため、充電容量が急激に増加する特性を有する。

従って、負極 25 に難黒鉛化炭素と黒鉛を使用したリチウムイオン二次電池 2 は、両方の特性を併せ持つように 0.2 V 付近までは緩やかに充電容量を増加させることができるが、0.2 V を下回ると充電容量が急激に増加する特性を有する。

[0052] つまりこれは、使用初期（新品）のリチウムイオン二次電池 2 においては、当該リチウムイオン二次電池 2 の負極 25 の電位が高いため、充電時の充電容量は緩やかに増加するのに対し（図 4 における「初期の使用範囲」を参照。）、充放電を繰り返し行って劣化した場合においては、劣化によりリチウムイオン二次電池 2 の負極 25 の電位が低くなるため、充電時に負極 25

の電位が0. 2 V付近に達したときに急激に充電容量が増大するという性質を有する（図4における「劣化後の使用範囲」を参照。）。

[0053] （2）次いで、このリチウムイオン二次電池2の充電時間とセル電圧（正負極差）[V]との関係について図5を用いて説明する。

通常、充電は、セル電圧が所定値に達するまで定電流で行い、セル電圧が所定値に達した後は、一定時間経過するまで定電圧で行っている。そこで、このような条件で充電を行うと、図5に示すように、新品のリチウムイオン二次電池2では使用範囲が高い（図4参照）ため、充電時間（荷電量）に対してセル電圧が直線状に上昇する（図5における「新品」を参照。）。

充放電を繰り返して劣化が始まると、負極25の表面に不純物が生成されるため負極25の表面の抵抗値が上がる。抵抗値が上がると、同一充電時間に対するセル電圧（ $V = RI$ ）が高いものになるため、傾きが大きくなる。

さらに劣化が進むと負極25の電位が下がり、図4に示す「劣化後の使用範囲」のエリアにシフトする。このように負極25の電位が低いエリアでは、充電容量の増加に対するセル電圧の増加が4. 2 V付近で鈍化し（すなわち、傾きが小さくなる。）、当該4. 2 V付近（より正確には4. 15 V付近）に現れる変曲点以降はなだらかな曲線を描くようになる。

ちなみに、黒鉛を含まないリチウムイオン二次電池が劣化した場合（図5における「劣化後で黒鉛含まず」を参照。）は、「新品」よりも傾きが大きくなった状態で直線状にセル電圧4. 2 V付近まで上昇していく。

[0054] 前記（1）及び（2）に説明した性質から、充電中における電池ユニット20（リチウムイオン二次電池2）の端子電圧を検出してセル電圧を算出し、充電開始時のセル電圧（2. 6 V）から満充電となるセル電圧（4. 2 V）の間におけるセル電圧の上昇値が変化する変曲点を見出し、この変曲点前後におけるセル電圧の単位時間当たりの電圧変化量（評価値変化量）が予め設定された条件において基準となる評価値変化量（基準評価値変化量）と比較することで、リチウムイオン二次電池2（電池ユニット20）が劣化しているか否かを判定することが可能となる。

[0055] なお、図5に示すグラフから、劣化していることを示す変曲点以降における傾き（すなわち、評価値変化量（単位時間当たりの電圧変化量））は、新品充電時の傾き（評価値変化量）よりも小さいことがわかる。なお、この新品時の傾き（評価値変化量）は、軽度な劣化時の傾き（評価値変化量）よりも小さく、この軽度な劣化時の傾き（評価値変化量）は、劣化時の変曲点以前の傾き（評価値変化量）よりも小さいこともわかる。

[0056] すなわち、“劣化したリチウムイオン二次電池の変曲点以降の傾き（評価値変化量）＜新品のリチウムイオン二次電池の充電開始時から変曲点までの傾き（評価値変化量）＜軽度に劣化したリチウムイオン二次電池の充電開始時から変曲点までの傾き（評価値変化量）＜劣化したリチウムイオン二次電池の変曲点までの傾き（評価値変化量）”の関係が成り立つので、かかる関係を把握しておけば、新品時及び軽度の劣化時における満充電時（セル電圧4.2V）の変曲点及び当該変曲点以降の評価値変化量を、劣化時の変曲点及び当該変曲点以降の評価値変化量と誤認することはない。

従って、判断手段31において制御部3が、新品時及び軽度の劣化時における満充電時（セル電圧4.2V）の変曲点及び当該変曲点以降の評価値変化量（単位時間当たりの電圧変化量）と、予め設定された条件における基準評価値変化量（基準電圧変化量）とを比較して電池ユニット20が劣化していると誤判定するおそれはない。

[0057] 図5を参照する以上の説明では、このリチウムイオン二次電池2の充電時間とセル電圧（正負極差）[V]との関係について説明したが、セル電圧（正負極差）[V]をSOC[%]に換えても全く同様に説明することができる。つまり、セル電圧2.6Vを、例えば、SOC20%に換え、セル電圧4.2Vを、例えば、SOC80%に換えても前記と同様、“劣化したリチウムイオン二次電池の変曲点以降の傾き（評価値変化量（単位時間当たりのSOC変化量））＜新品のリチウムイオン二次電池の充電開始時から変曲点までの傾き（評価値変化量）＜軽度に劣化したリチウムイオン二次電池の充電開始時から変曲点までの傾き（評価値変化量）＜劣化したリチウムイオン

二次電池の変曲点までの傾き（評価値変化量）”の関係が成り立つので、リチウムイオン二次電池の劣化を精度よく且つ誤判定なく検出することができる。

[0058] また、前記（１）及び（２）に示した性質から、端子電圧から検出されるセル電圧が4.2V付近以下になったか否かを検出し、セル電圧が4.2V付近以下となったら評価値変化量（単位時間辺りの電圧変化量又は単位時間当たりのSOC変化量）を算出するようにしてもよいことがわかる。このようにすれば、評価値変化量算出手段5で算出した評価値変化量を後記する評価値変化量保持手段51に保持させる場合であっても、評価値変化量保持手段51に膨大な量の情報を記憶させる必要がなくなるだけでなく、消費電力の低減を図ることができるため好適である。

[0059] 前記したように、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システム1は、前記した判定を可能とするため、リチウムイオン二次電池2（電池ユニット20）の状態を監視する制御部3と、電圧検出手段4と、評価値変化量算出手段5と、基準評価値変化量保持手段6と、判定手段31とを備えている（図1参照）。

[0060] 図1に示す制御部3は、後記する判断手段31として機能するものであり、CPU（中央演算処理装置）を含むECU（電子制御ユニット）である。制御部3は、図示しないROM（リードオンリーメモリ）やHDD（ハードディスクドライブ）等に格納されたプログラムを実行することによりリチウムイオン二次電池2の状態を監視する。

[0061] 電圧検出手段4は、前記したリチウムイオン二次電池2を1つ又は2つ以上用いた電池ユニット20の端子電圧を検出するものである。電圧検出手段4は、電池ユニット20の端子電圧を検出することのできる従来公知の電圧計を用いることができる。なお、電池ユニット20の端子電圧を検出するとともに、これの電流値や温度を測定する測定機器により電池ユニット20の電流値や温度を測定するようにすると、SOCの算出を適切に行うことが可能となるので好ましい。

[0062] 評価値変化量算出手段5は、電圧検出手段4によって検出された端子電圧から単位時間当たりの電圧変化量を評価値変化量として算出する、又は電圧検出手段4によって検出された端子電圧からSOCを算出し、単位時間当たりのSOC変化量を評価値変化量として算出する。評価値変化量算出手段5は、所謂CPU等であり、図示しないROMやHDD等に格納されたプログラムを実行することにより前記した評価値変化量を算出する。

なお、評価値変化量算出手段5は、制御部3のCPUを用いることもできるが、これとは別に設けられたCPUを用いてもよい。

[0063] 評価値変化量算出手段5で算出した評価値変化量は、HDDやRAM（ランダムアクセスメモリ）などの評価値変化量保持手段51に保持（記憶）させることができる。

[0064] 判定手段31は、前記した制御部3が、評価値変化量算出手段5で算出され、評価値変化量保持手段51に保持された評価値変化量と、基準評価値変化量保持手段6に格納された、予め設定された条件における基準評価値変化量とを比較することにより電池ユニット20が劣化していると判定するものである。

[0065] 予め設定された条件としては、充電時の電流値、充電時の温度、充電時の電圧値、及びSOC（State Of Charge）のうちの少なくとも一つが挙げられる。なお、充電時の電流値は電池ユニット20に接続された図示しない電流計で測定することができ、充電時の温度は電池ユニット20に接触させた図示しない温度計で測定することができ、充電時の電圧値は前記した電圧検出手段4で検出することができ、SOCは、電圧、電流等を測定して算出することで測定することができる。

[0066] 図6に示すように、この判定手段31では、算出した評価値変化量が、前記基準評価値変化量を健全でない範囲として規定する第1の特定の範囲に入っている場合と（図6（a））、前記基準評価値変化量を健全な範囲として規定する第2の特定の範囲に入っていない場合と（図6（b））、前記基準評価値変化量を健全な値として規定する第1の特定の値に達していない場合

と（図 6（c））、及び前記基準評価値変化量を健全でない値として規定する第 2 の特定の値に達している場合と（図 6（d））、からなる群から選択されるいずれか一つに該当する場合に電池ユニット 20（リチウムイオン二次電池 2）が劣化していると判定することができる。つまり、基準評価値変化量保持手段 6 は、図 6（a）～（d）の少なくとも一つの基準評価値変化量のデータを格納していればよい。

[0067] このような、予め設定された条件における基準評価値変化量は、前記したように基準評価値変化量保持手段 6 に格納しておくといよい。基準評価値変化量保持手段 6 としては、HDD や ROM などを用いることができる。なお、図 1 においては、便宜上、評価値変化量保持手段 51 と別体の保持手段に保持させている様子を示しているが、評価値変化量保持手段 51 と同一の HDD や ROM に保持してもよいことはいうまでもない。

基準評価値変化量保持手段 6 に格納した基準評価値変化量について具体的に説明すると以下のとおりである。

[0068] 予め設定された条件が充電時の電流値であるとき；

基準評価値変化量を健全でない範囲として規定する第 1 の特定の範囲に入っている場合（図 6（a））における特定の範囲とは、1 C 充電のときを例に挙げて説明すると $1 \sim 2 \text{ mV} / 10 \text{ 秒}$ であり、

基準評価値変化量を健全な範囲として規定する第 2 の特定の範囲に入っていない場合（図 6（b））における特定の範囲とは、1 C 充電のときを例に挙げて説明すると $3 \sim 4 \text{ mV} / 10 \text{ 秒}$ であり、

基準評価値変化量を健全な値として規定する第 1 の特定の値に達していない場合（図 6（c））における特定の値とは、1 C 充電のときを例に挙げて説明すると $2.5 \text{ mV} / 10 \text{ 秒}$ であり、

基準評価値変化量を健全でない値として規定する第 2 の特定の値に達している場合（図 6（d））における特定の値とは、1 C 充電のときを例に挙げて説明すると $2.5 \text{ mV} / 10 \text{ 秒}$ である。

なお、1 C 充電とは、1 時間で完了する充電のことをいう。

[0069] 予め設定された条件が充電時の温度であるとき；

基準評価値変化量を健全でない範囲として規定する第1の特定の範囲に入っている場合（図6（a））における特定の範囲とは、電池ユニット20の温度が10℃のときを例に挙げて説明すると1.5～2.5mV/10秒であり、

基準評価値変化量を健全な範囲として規定する第2の特定の範囲に入っていない場合（図6（b））における特定の範囲とは、電池ユニット20の温度が10℃のときを例に挙げて説明すると3.5～4.5mV/10秒であり、

基準評価値変化量を健全な値として規定する第1の特定の値に達していない場合（図6（c））における特定の値とは、電池ユニット20の温度が10℃のときを例に挙げて説明すると3mV/10秒であり、

基準評価値変化量を健全でない値として規定する第2の特定の値に達している場合（図6（d））における特定の値とは、電池ユニット20の温度が10℃のときを例に挙げて説明すると3mV/10秒である。

[0070] 予め設定された条件が充電時の電圧値であるとき；

基準評価値変化量を健全でない範囲として規定する第1の特定の範囲に入っている場合（図6（a））における特定の範囲とは、セル電圧が4.1Vのときを例に挙げて説明すると3～3.5mV/10秒であり、

基準評価値変化量を健全な範囲として規定する第2の特定の範囲に入っていない場合（図6（b））における特定の範囲とは、セル電圧が4.1Vのときを例に挙げて説明すると1～2mV/10秒であり、

基準評価値変化量を健全な値として規定する第1の特定の値に達していない場合（図6（c））における特定の値とは、セル電圧が4.1Vのときを例に挙げて説明すると2.5mV/10秒であり、

基準評価値変化量を健全でない値として規定する第2の特定の値に達している場合（図6（d））における特定の値とは、セル電圧が4.1Vのときを例に挙げて説明すると2.5mV/10秒である。

[0071] 予め設定された条件がSOCであるとき；

基準評価値変化量を健全でない範囲として規定する第1の特定の範囲に入っている場合（図6（a））における特定の範囲とは、SOC80%のときを例に挙げて説明すると3～3.5mV/10秒であり、

基準評価値変化量を健全な範囲として規定する第2の特定の範囲に入っていない場合（図6（b））における特定の範囲とは、SOC80%のときを例に挙げて説明すると1～2mV/10秒であり、

基準評価値変化量を健全な値として規定する第1の特定の値に達していない場合（図6（c））における特定の値とは、例えば、SOC80%のときを例に挙げて説明すると2.5mV/10秒であり、

基準評価値変化量を健全でない値として規定する第2の特定の値に達している場合（図6（d））における特定の値とは、例えば、SOC80%のときを例に挙げて説明すると2.5mV/10秒である。

[0072] つまり、図6（a）は、基準評価値変化量を健全でない範囲として規定したものであるから、評価値変化量が小さく、図6（a）において基準評価値変化量として規定される第1の特定の範囲に入っている場合に劣化していると判定することができ、評価値変化量が大きく、第1の特定の範囲に入っていない場合は、少なくとも劣化していないと判定することができる。

[0073] 図6（b）は、基準評価値変化量を健全な範囲として規定したものであるから、評価値変化量が小さく、図6（b）において基準評価値変化量として規定される第2の特定の範囲に入っていない場合に劣化していると判定することができ、評価値変化量が大きく、第2の特定の範囲に入っている場合は、劣化していないと判定することができる。

[0074] 図6（c）は、基準評価値変化量を健全な値の下限值として規定したものであるから、評価値変化量が小さく、図6（c）において基準評価値変化量として規定される第1の特定の値に達していない場合（つまり、第1の特定の値未満となる場合）に劣化していると判定することができ、評価値変化量が大きく、第1の特定の値に達している場合（つまり、第1の特定の値以上

となる場合)は、劣化していないと判定することができる。

[0075] 図6(d)は、基準評価値変化量を健全でない値の上限値として規定したものであるから、評価値変化量が小さく、図6(d)において基準評価値変化量として規定される第2の特定の値に達している場合(つまり、第2の特定の値以下となる場合)に劣化していると判定することができ、評価値変化量が大きく、第2の特定の値に達していない場合(つまり、第2の特定の値を超える場合)は、少なくとも劣化していないと判定することができる。

[0076] 本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システム1によってリチウムイオン二次電池2が劣化していると判定されたら、図1において図示しない警告装置や表示パネルなどに向けて劣化している旨の信号を出力し、警告装置による警告や、表示パネルにリチウムイオン二次電池2が劣化している旨を表示させる。

[0077] 以上、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システム1について説明した。

次に、このリチウムイオン二次電池監視システム1を用いた本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法について説明する。

[0078] 図7に示すように、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法は、リチウムイオン二次電池2を1つ又は2つ以上用いた電池ユニット20の端子電圧を検出する電圧検出ステップS1と、この電圧検出ステップS1で検出した端子電圧から単位時間当たりの電圧変化量を評価値変化量として算出する、又は電圧検出ステップS1で検出した端子電圧からSOCを算出し、単位時間当たりのSOC変化量を評価値変化量として算出する評価値変化量算出ステップS2と、前記した制御部3が、評価値変化量算出ステップS2で算出した評価値変化量と、予め設定された条件における基準評価値変化量と、を比較することにより電池ユニット20が劣化していると判定する判定ステップS3とを有し、この順にこれらのステップを行うものである。

[0079] 以下、図8を参照して各ステップにおける処理内容の一例について説明する。

リチウムイオン二次電池 2（電池ユニット 20）が充電器 10（いずれも図 1 参照）と接続されて定電流で充電が開始されると（ステップ S 0）、電圧検出ステップ S 1に進んで、電圧検出手段 4 が電池ユニット 20 の端子電圧を検出する。このとき、電池ユニット 20 が複数のリチウムイオン二次電池 2 を用いたものである場合は、電池ユニット 20 全体を 1 つとして当該電池ユニット 20 の端子電圧を検出するようにしてもよいが、全てのリチウムイオン二次電池 2 の端子電圧を検出するようにしてもよい。なお、定電流での充電は、1 時間で充電可能な電流値、例えば、50 A で行なうことができる。

[0080] 電圧検出ステップ S 1 で電池ユニット 20 の端子電圧を検出したら、ステップ S 11 に進んで、検出した端子電圧が前記した変曲点である 4.2 V よりも低いかなかを判定する。その結果、端子電圧が 4.2 V よりも低くない場合（ステップ S 11 で No）、ステップ S 12 に進んで、定電圧で充電を開始する。次いでステップ S 13 に進み、定電圧での充電によってアンペアアワー（Ah）の積算が 100 % になったかどうかを判定し、Ah の積算が 100 % になっていない場合（ステップ S 13 で No）は、ステップ S 12 に戻ってそのまま定電圧での充電を継続し、Ah の積算が 100 % になった場合（ステップ S 13 で Yes）は、充電を完了する。なお、定電圧での充電は、例えば、4.2 V に達した時点で 50 A とし、充電完了後電流値が漸減するようにして行うことができる。

[0081] 前記したステップ S 11 で検出した端子電圧が 4.2 V よりも低い（ステップ S 11 で Yes）ということは、黒鉛の充電曲線（図 4 参照）の影響が現れた可能性があることを示しているので、評価値変化量算出ステップ S 2 に進んで、端子電圧の検出を継続するとともに、評価値変化量算出手段 5 によって評価値変化量（単位時間当たりの電圧変化量 [mV / 10 秒]）を算出し、算出した評価値変化量を評価値変化量保持手段 51 に保持させ、制御部 3 に入力する。

[0082] 次いで判定ステップ S 3 に進み、制御部 3 は、評価値変化量算出ステップ

S 2 で入力した評価値変化量（単位時間当たりの電圧変化量 [mV / 10 秒] ）と、予め設定された条件における基準評価値変化量（基準電圧変化量 [mV / 10 秒] ）とを比較し、評価値変化量が基準評価値変化量を満たすか否かを判定する。

[0083] 評価値変化量が基準評価値変化量を満たさない場合（判定ステップ S 3 で N o ）、再び定電流での充電を行うためステップ S 0 に戻る。

他方、評価値変化量が基準評価値変化量を満たす場合（判定ステップ S 3 で Y e s ）は、リチウムイオン二次電池 2 が劣化していると判定できるので、ステップ S 3 1 に進んで、電池ユニット 2 0 （リチウムイオン二次電池 2 ）が劣化している旨を警告する。

[0084] このように、リチウムイオン二次電池監視方法の一例では、端子電圧を検出した後、前記した各ステップを実施し、評価値変化量として単位時間当たりの電圧変化量 [mV / 10 秒] を算出し、予め設定された条件における基準評価値変化量と比較することにより、電池ユニット 2 0 （リチウムイオン二次電池 2 ）が劣化しているか否かを判定することができる。

[0085] 他方、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法は、図 9 に示す具体的な処理内容の他の一例のように、電圧検出ステップ S 1 で端子電圧を検出した後、ステップ S 1 0 1 に進んで、この検出した端子電圧から S O C を算出し、当該 S O C が 8 0 % よりも低いかなかを判定するようにしてもよい。

S O C が 8 0 % よりも低くない場合、ステップ S 1 2 に進んで、定電圧で充電を行い、A h の積算が 1 0 0 % になった場合（ステップ S 1 3 で Y e s ）、充電を完了し、A h の積算が 1 0 0 % になっていない場合（ステップ S 1 3 で N o ）は、ステップ S 1 2 に戻ってそのまま定電圧での充電を継続する。

[0086] 前記したステップ S 1 0 1 で算出した S O C が 8 0 % よりも低い（ステップ S 1 0 1 で Y e s ）ということは、前記と同様、黒鉛の充電曲線（図 4 参照）の影響が現れた可能性があることを示しているので、評価値変化量算出ステップ S 1 0 2 に進んで、端子電圧の検出を継続するとともに、評価値変

化量算出手段5によって評価値変化量（単位時間当たりのSOC変化量 [% / 10秒]）を算出し、算出した評価値変化量を評価値変化量保持手段51に保持させ、制御部3に入力する。

[0087] 次いで、判定ステップS103に進み、制御部3が、評価値変化量算出ステップS102で入力した評価値変化量（単位時間当たりのSOC変化量 [% / 10秒]）と、予め設定された条件における基準評価値変化量（基準SOC変化量 [% / 10秒]）とを比較し、評価値変化量が基準評価値変化量を満たすか否かを判定する。

[0088] 評価値変化量が基準評価値変化量を満たさない場合（判定ステップS3でNo）、再び定電流での充電を行うためステップS0に戻る。

他方、評価値変化量が基準評価値変化量を満たす場合（判定ステップS3でYes）は、リチウムイオン二次電池2が劣化していると判定できるので、ステップS31に進んで、電池ユニット20（リチウムイオン二次電池2）が劣化している旨を警告する。

[0089] このように、リチウムイオン二次電池監視方法の他の一例では、端子電圧を検出してSOCを算出した後、前記した各ステップを実施し、評価値変化量として単位時間当たりのSOC変化量 [mV / 10秒] を算出し、予め設定された条件における基準評価値変化量と比較することにより、電池ユニット20（リチウムイオン二次電池2）が劣化しているか否かを判定することができる。

[0090] 以上、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視システム及びリチウムイオン二次電池監視方法について発明を実施するための形態により詳細に説明したが、本発明の内容はこれに限定されることはなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において広く変更・改変して行うことができることはいうまでもない。

[0091] 例えば、図8において、本発明に係るリチウムイオン二次電池監視方法における具体的な処理内容として、電圧検出ステップS1の後にステップS11を行う旨説明したが、かかるステップS11をステップS0の前に実施す

ることができる。

同様に、図 9 において、電圧検出ステップ S 1 の後にステップ S 1 0 1 を行う旨説明したが、かかるステップ S 1 0 1 をステップ S 0 の前に実施することができる。

符号の説明

[0092]	1	リチウムイオン二次電池監視システム
	2	リチウムイオン二次電池
	2 0	電池ユニット
	2 1	正極
	2 2	正極タブ
	2 3	正極集電板
	2 4	正極リード
	2 5	負極
	2 6	負極タブ
	2 7	負極集電板
	2 8	セパレータ
	2 9	発電素子
	3	制御部
	4	電圧検出手段
	5	評価値変化量算出手段
	5 1	評価値変化量保持手段
	6	基準評価値変化量保持手段
	1 0	充電器
	S 1	電圧検出ステップ
	S 2	評価値変化量保持ステップ
	S 3	判定ステップ

請求の範囲

- [請求項1] リチウム遷移金属複合酸化物を含む正極と、リチウムを吸蔵し、放出する負極活物質として難黒鉛化炭素及び黒鉛を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に介在し少なくともリチウム塩を含む電解質と、を備えたリチウムイオン二次電池の状態を監視する制御部を備えるリチウムイオン二次電池監視システムであって、
- 前記リチウムイオン二次電池を1つ又は2つ以上用いた電池ユニットの端子電圧を検出する電圧検出手段と、
- 前記電圧検出手段で検出した端子電圧から単位時間当たりの電圧変化量を評価値変化量として算出する、又は前記電圧検出手段で検出した端子電圧からSOCを算出し、単位時間当たりのSOC変化量を評価値変化量として算出する評価値変化量算出手段と、
- 前記制御部が、算出された前記評価値変化量と、予め設定された条件における基準評価値変化量と、を比較することにより前記電池ユニットが劣化していると判定する判定手段と、
- を備えたことを特徴とするリチウムイオン二次電池監視システム。
- [請求項2] 前記予め設定された条件が、充電時の電流値、充電時の温度、充電時の電圧値、及びSOCのうちの少なくとも一つであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウムイオン二次電池監視システム。
- [請求項3] 前記判定手段は、
- 前記評価値変化量が、
- 前記基準評価値変化量を健全でない範囲として規定する第1の特定の範囲に入っている場合と、
- 前記基準評価値変化量を健全な範囲として規定する第2の特定の範囲に入っていない場合と、
- 前記基準評価値変化量を健全な値として規定する第1の特定の値に達していない場合と、及び

前記基準評価値変化量を健全でない値として規定する第2の特定の値に達している場合と、

からなる群から選択されるいずれか一つに該当する場合に前記電池ユニットが劣化していると判定することを特徴とする請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のリチウムイオン二次電池監視システム。

[請求項4]

リチウム遷移金属複合酸化物を含む正極と、リチウムを吸蔵し、放出する負極活物質として難黒鉛化炭素及び黒鉛を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に介在し少なくともリチウム塩を含む電解質と、を備えたリチウムイオン二次電池の状態を監視する制御部を備えるリチウムイオン二次電池監視システムによるリチウムイオン二次電池監視方法であって、

前記リチウムイオン二次電池を1つ又は2つ以上用いた電池ユニットの端子電圧を検出する電圧検出ステップと、

前記電圧検出ステップで検出した端子電圧から単位時間当たりの電圧変化量を評価値変化量として算出する、又は前記電圧検出ステップで検出した端子電圧からSOCを算出し、単位時間当たりのSOC変化量を評価値変化量として算出する評価値変化量算出ステップと、

前記制御部が、前記評価値変化量算出ステップで算出した評価値変化量と、予め設定された条件における基準評価値変化量と、を比較することにより前記電池ユニットが劣化していると判定する判定ステップと、

を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池監視方法。

[請求項5]

前記予め設定された条件が、充電時の電流値、充電時の温度、充電時の電圧値、及びSOCのうちの少なくとも一つであることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のリチウムイオン二次電池監視方法。

[請求項6]

前記判定ステップにおける前記制御部は、
前記評価値変化量が、

前記基準評価値変化量を健全でない範囲として規定する第 1 の特定の範囲に入っている場合と、

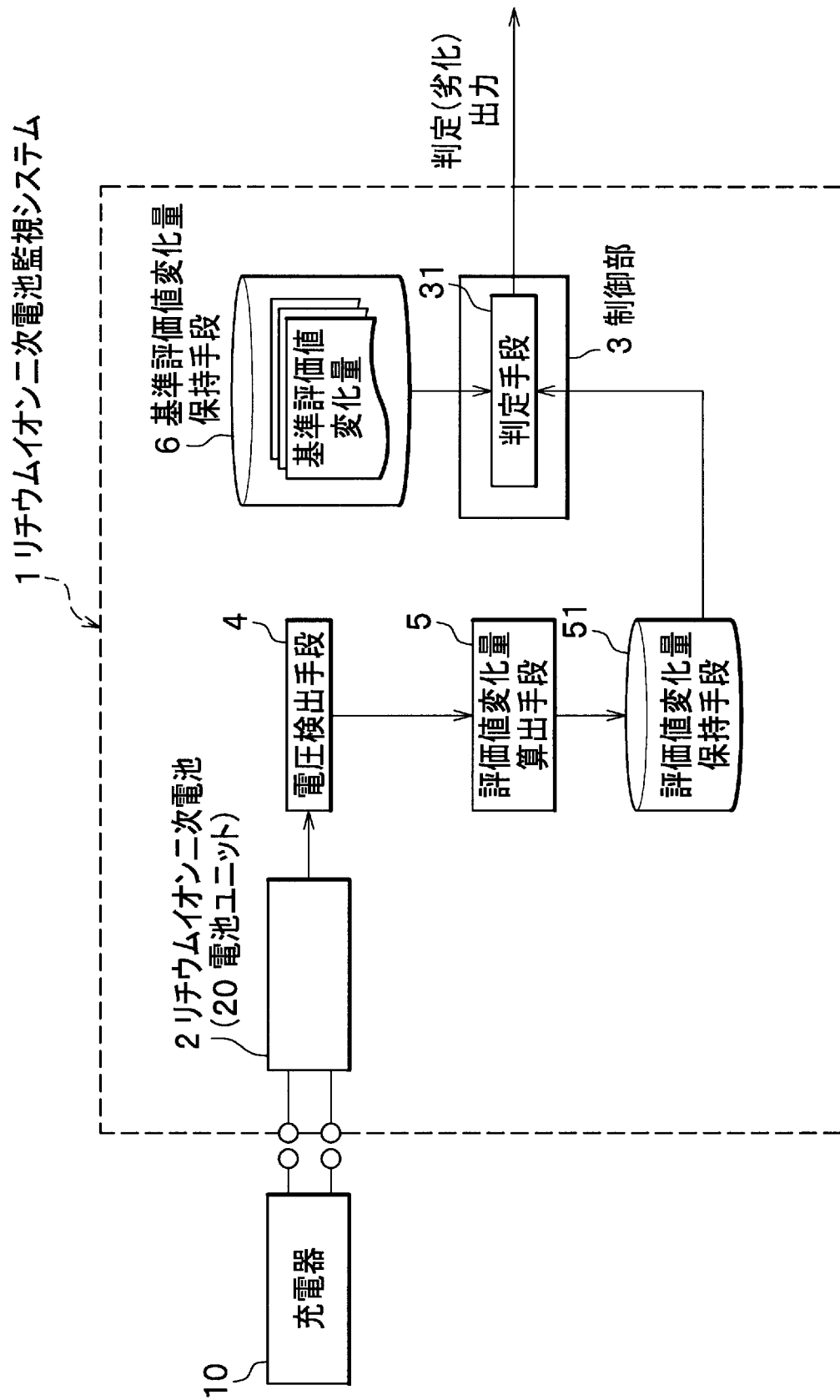
前記基準評価値変化量を健全な範囲として規定する第 2 の特定の範囲に入っていない場合と、

前記基準評価値変化量を健全な値として規定する第 1 の特定の値に達していない場合と、及び

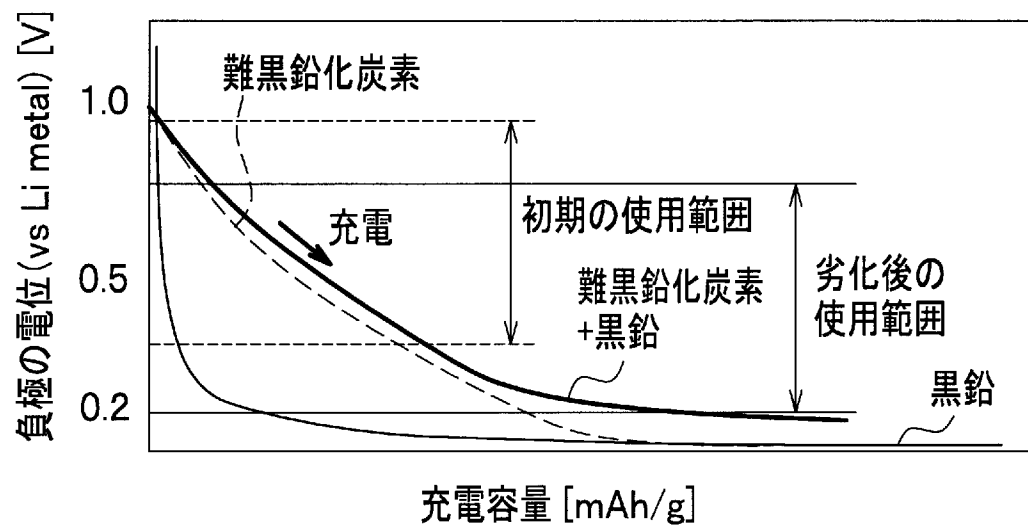
前記基準評価値変化量を健全でない値として規定する第 2 の特定の値に達している場合と、

からなる群から選択されるいずれか一つに該当する場合に前記電池ユニットが劣化していると判定することを特徴とする請求の範囲第 4 項又は請求の範囲第 5 項に記載のリチウムイオン二次電池監視方法。

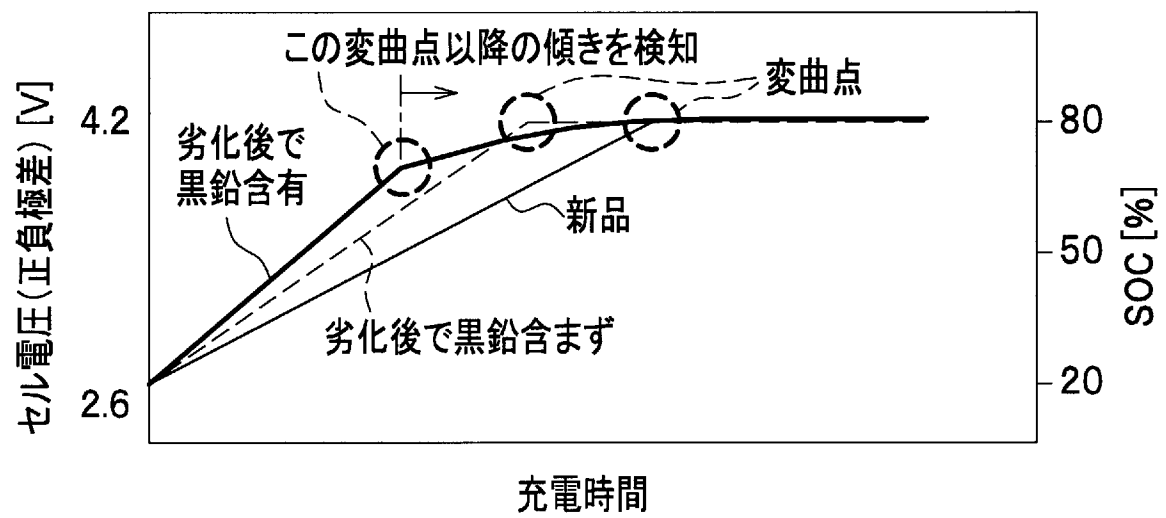
[図1]



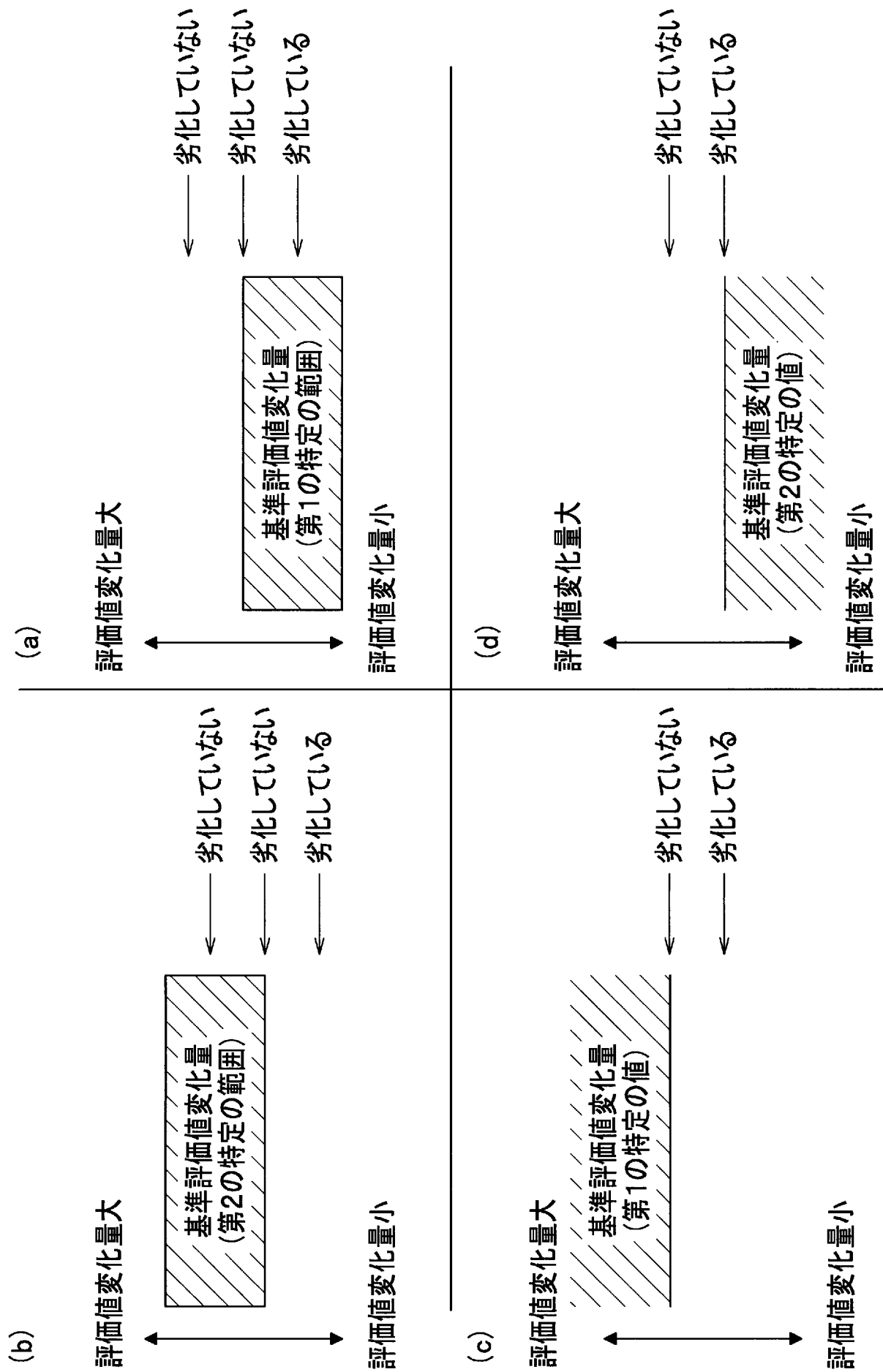
[図4]



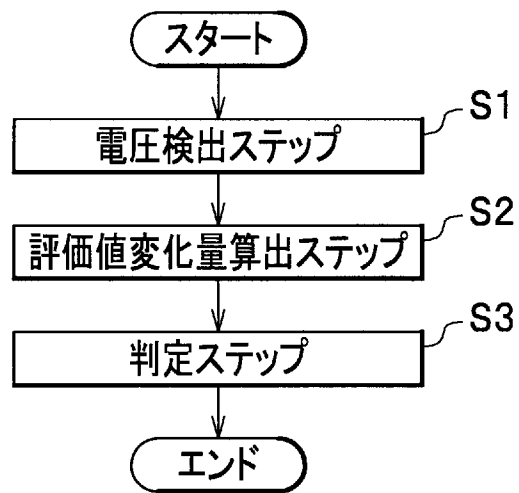
[図5]



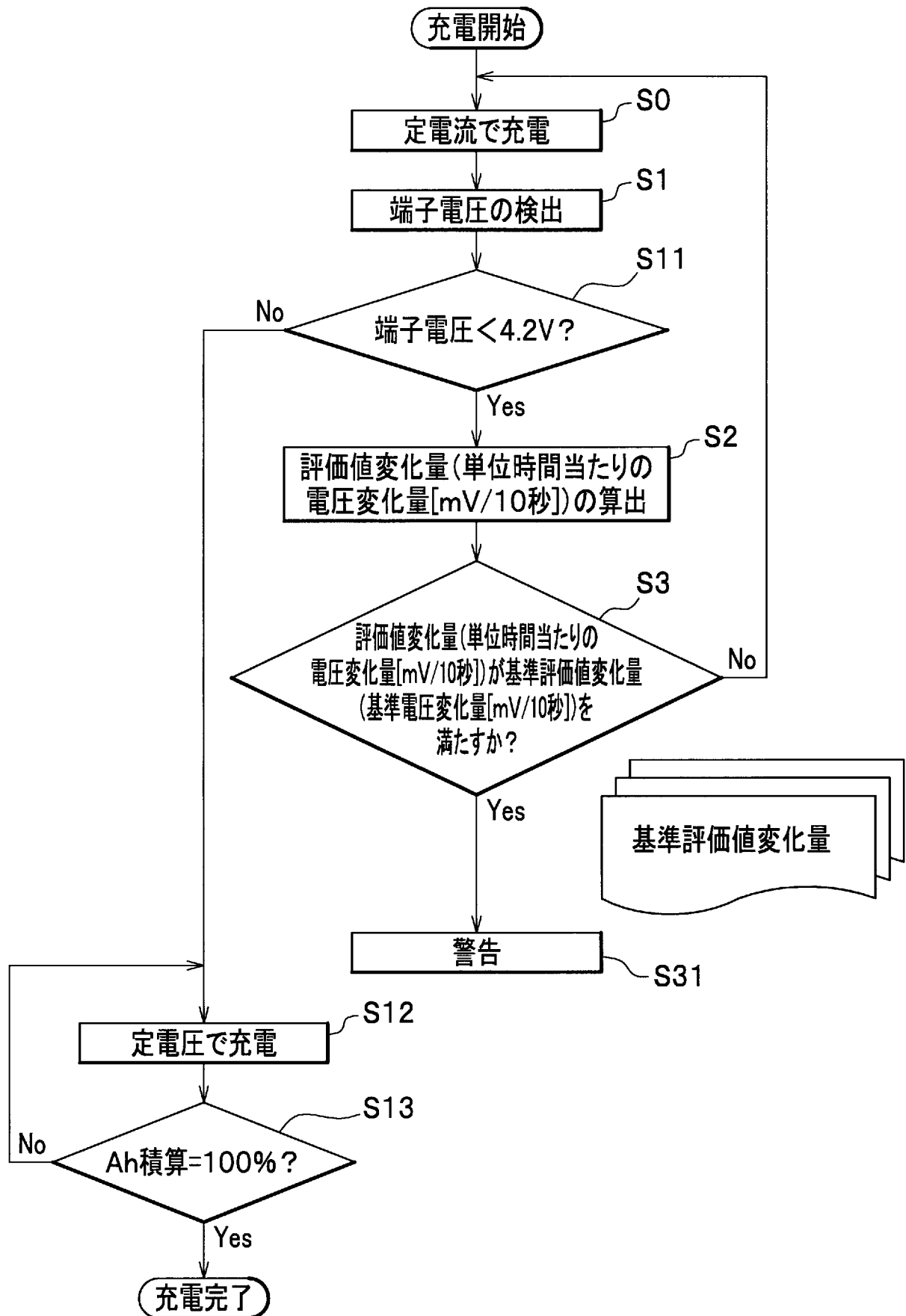
[図6]



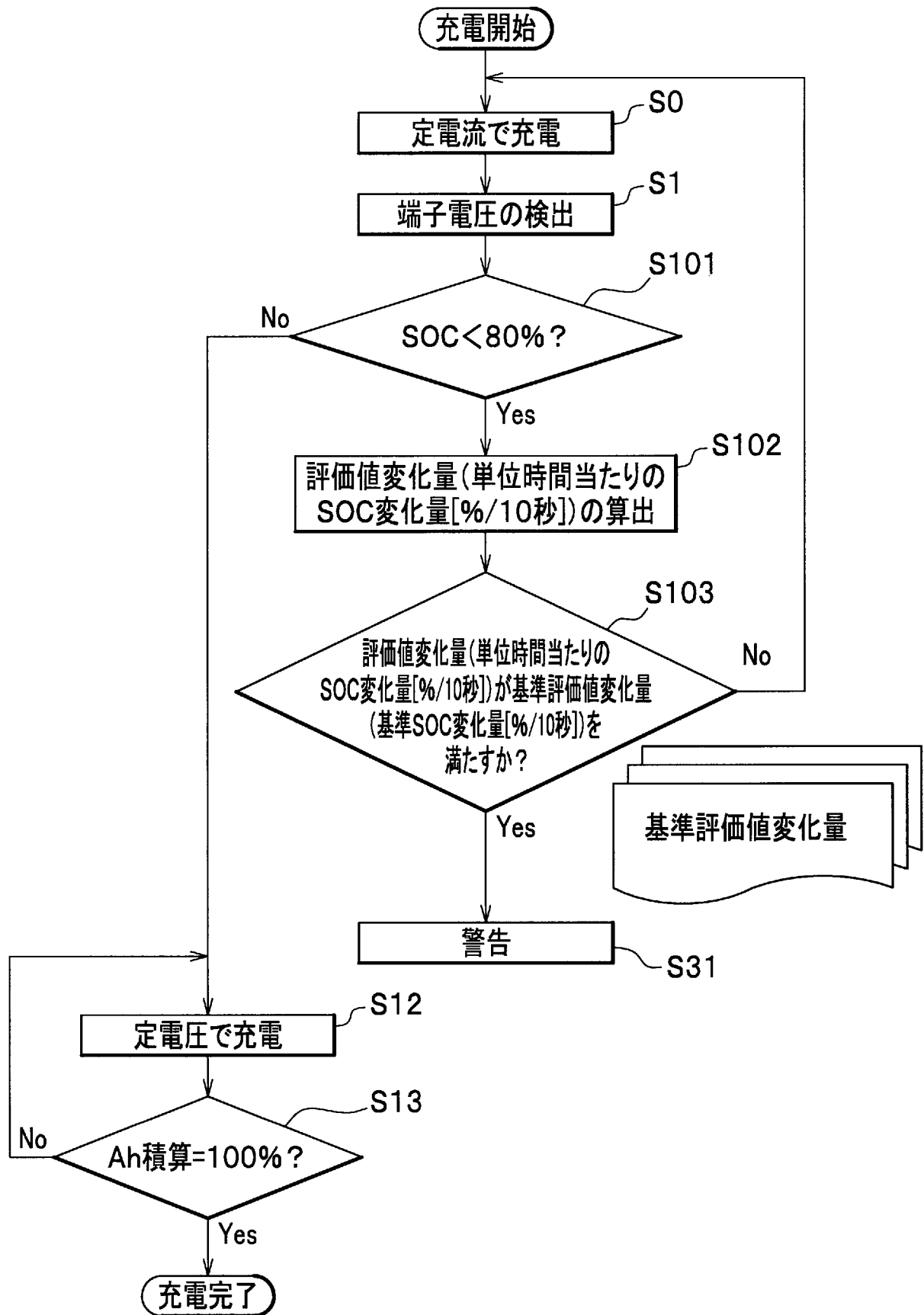
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/48(2006.01) i, G01R31/36(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/48, G01R31/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-292534 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 October 2001 (19.10.2001), claims 1 to 2; paragraphs [0009], [0014] to [0018], [0020], [0025]; fig. 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 10-228896 A (NEC Corp.), 25 August 1998 (25.08.1998), paragraphs [0017] to [0018], [0023] (Family: none)	1-6
Y	JP 2002-270159 A (Sony Corp.), 20 September 2002 (20.09.2002), paragraphs [0020] to [0021] (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October, 2010 (12.10.10)

Date of mailing of the international search report

26 October, 2010 (26.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061906

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-335360 A (Hitachi, Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), paragraphs [0009] to [0010] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M10/48(2006.01)i, G01R31/36(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M10/48, G01R31/36			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 0 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	JP 2001-292534 A（積水化学工業株式会社）2001.10.19, 【請求項1】 - 【請求項2】 , 【0009】 , 【0014】 - 【0018】 , 【0020】 , 【0025】 , 【図2】（ファミリーなし）	1-6	
Y	JP 10-228896 A（日本電気株式会社）1998.08.25, 【0017】 - 【0018】 , 【0023】（ファミリーなし）	1-6	
Y	JP 2002-270159 A（ソニー株式会社）2002.09.20, 【0020】 - 【0021】（ファミリーなし）	1-6	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 2 . 1 0 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 2 6 . 1 0 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 守安 太郎 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 9 3 4 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-335360 A (株式会社日立製作所) 2007. 12. 27, 【0009】 - 【0010】 (ファミリーなし)	1-6