

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2012-109045
(P2012-109045A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012. 6. 7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/44 (2006.01)	HO 1 M 10/44 A	5 H 0 3 0
HO 1 M 10/48 (2006.01)	HO 1 M 10/48 P	5 H 0 3 1
HO 1 M 10/50 (2006.01)	HO 1 M 10/48 3 O 1	
	HO 1 M 10/50	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2010-254975 (P2010-254975)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成22年11月15日 (2010. 11. 15)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	110000291
			特許業務法人コスモス特許事務所
		(72) 発明者	水野 智行
			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	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	和佐田 景子
			愛知県豊田市明和町6-50-3
		Fターム(参考)	5H030 AA01 AA10 AS08 BB01 BB14
			FF22 FF43
			5H031 AA09 KK00

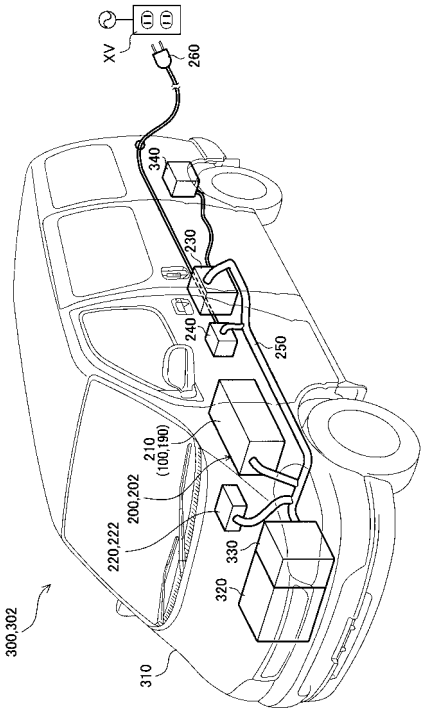
(54) 【発明の名称】 電池システム、電池システム搭載車両及び二次電池の加熱方法

(57) 【要約】

【課題】二次電池を容易かつ効率よく加熱できる電池システム等を提供すること。

【解決手段】電池システム200は、レドックスシャトル剤を添加した電解液117を有する二次電池100と、これを充電する充電手段240と、この充電を制御する充電制御手段220とを備える。このうち、充電制御手段220は、充電手段240により、二次電池100の電池電圧Vaを、満充電時の通常使用上限電圧Vbを越え、かつ、レドックスシャトル剤に酸化還元反応が生じる酸化還元電圧Vc以上の値に維持することで、酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、二次電池100を直接加熱する直接加熱手段を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

レドックスシャトル剤を添加した電解液を有する二次電池と、
前記二次電池を充電する充電手段と、
前記充電手段による前記二次電池の充電を制御する充電制御手段と、を備える
電池システムであって、
前記充電制御手段は、
前記充電手段により、前記二次電池の電池電圧 V_a を、満充電時の電池電圧である通常使用上限電圧 V_b を越え、かつ、前記レドックスシャトル剤に酸化還元反応が生じる電池電圧である酸化還元電圧 V_c 以上の値に維持することにより、前記酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、前記二次電池を直接加熱する直接加熱手段を有する
電池システム。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の電池システムであって、
前記二次電池の電池温度 T_a を検知する温度検知手段を更に備え、
前記充電制御手段は、
前記電池温度 T_a が第 1 所定温度 T_b よりも低い場合に、前記電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c (但し、 $T_c > T_b$) となるまで、前記直接加熱手段に前記二次電池の加熱を行わせる温度管理手段を更に有する
電池システム。

20

【請求項 3】

請求項 2 に記載の電池システムであって、
前記二次電池に蓄えられた電気エネルギーを用いて駆動される被駆動装置を更に備え、
前記充電制御手段は、
前記電池温度 T_a が前記第 1 所定温度 T_b よりも低い場合に、前記被駆動装置の駆動を開始する駆動開始予定時刻 H_a 、及び、前記電池温度 T_a に基づいて、前記直接加熱手段による前記二次電池の加熱開始のタイミングを調整するタイミング調整手段を更に有する
電池システム。

30

【請求項 4】

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項に記載の電池システムであって、
前記充電制御手段は、
前記直接加熱手段により前記二次電池を加熱する直前に、前記二次電池が満充電となるパターンで前記二次電池を充電する直前満充電手段を更に有する
電池システム。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項に記載の電池システムを搭載した電池システム搭載車両。

【請求項 6】

レドックスシャトル剤を添加した電解液を有する二次電池を加熱する
二次電池の加熱方法であって、
前記二次電池の電池電圧 V_a を、満充電時の電池電圧である通常使用上限電圧 V_b を越え、かつ、前記レドックスシャトル剤に酸化還元反応が生じる電池電圧である酸化還元電圧 V_c 以上の値に維持することにより、前記酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、前記二次電池を直接加熱する直接加熱ステップを備える
二次電池の加熱方法。

40

【請求項 7】

請求項 6 に記載の二次電池の加熱方法であって、
前記二次電池の電池温度 T_a を検知する温度検知ステップと、
前記電池温度 T_a が第 1 所定温度 T_b よりも低い場合に、前記電池温度 T_a が第 2 所定

50

温度 T_c (但し、 $T_c < T_b$) となるまで、前記直接加熱ステップで前記二次電池の加熱を行わせる温度管理ステップと、を更に備える

二次電池の加熱方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の二次電池の加熱方法であって、

前記電池温度 T_a が前記第 1 所定温度 T_b よりも低い場合に、前記二次電池に蓄えられた電気エネルギーを用いて駆動される被駆動装置の駆動を開始する駆動開始予定時刻 H_a 、及び、前記電池温度 T_a に基づいて、前記直接加熱ステップによる前記二次電池の加熱開始のタイミングを調整するタイミング調整ステップを更に備える

二次電池の加熱方法。

10

【請求項 9】

請求項 6 ~ 請求項 8 のいずれか一項に記載の二次電池の加熱方法であって、

前記直接加熱ステップを行う直前に、前記二次電池が満充電となるパターンで前記二次電池を充電する直前満充電ステップを更に備える

二次電池の加熱方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池と、この二次電池を充電する充電手段と、この充電手段による二次電池の充電を制御する充電制御手段とを備える電池システムに関する。また、この電池システムを搭載した電池システム搭載車両に関する。また、上記二次電池の加熱方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの二次電池は、例えば -30 ~ -10 といった低温環境下では、出力特性が大きく低下することが知られている。このため、二次電池を搭載した電気自動車やプラグインハイブリッド自動車等の電池システム搭載車両は、冬季の低温環境下、特に始動時やその直後などに、十分な走行性能を発揮できない場合があり得る。

【0003】

このような問題に対し、例えば下記の特許文献 1 ~ 3 では、二次電池の外部または内部に加熱装置等を別途設け、この加熱装置等により二次電池を加熱することが提案されている。具体的には、特許文献 1 には、二次電池に空気を通気する通気ファン、この空気を加温する空気加温手段等を備える二次電池温度調整装置を二次電池の外部に設け、二次電池の温度が低い場合に、空気加温手段により空気を加温して、この空気により二次電池を加熱することが開示されている（特許文献 1 の特許請求の範囲等を参照）。

30

【0004】

また、特許文献 2 には、凝固点以下になっても液体状態を保つ過冷却の状態にし得る物質を、二次電池の周囲に配置し、この物質が過冷却状態の液体から固体に相転移する際の凝固潜熱を利用して、二次電池を加熱することが開示されている。

また、特許文献 3 には、過冷却にし得る物質を収容した容器を、二次電池の内部に配置し、この物質が過冷却状態の液体から固体に相転移する際の凝固潜熱を利用して、二次電池の内部から二次電池を加熱することが開示されている。

40

【0005】

一方、電解液にレドックスシャトル剤を添加した二次電池も知られている（特許文献 4 ~ 6 を参照）。これらでは、レドックスシャトル剤は、過充電の防止を目的として添加されている。即ち、過充電時にレドックスシャトル剤に酸化還元反応を生じさせて、過充電状態で入力される電池エネルギーを化学的に消費して熱エネルギーに変換する。この熱は電池外部に放出されるので、二次電池の過充電を防止できるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 3 2 3 8 1 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 1 4 1 9 2 9 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 8 - 1 9 8 3 9 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 0 - 2 7 7 1 4 7 号公報

【特許文献 5】特開平 9 - 1 7 4 4 7 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 0 - 1 5 6 2 4 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

10

しかしながら、特許文献 1, 2 のように、二次電池の外部に加熱装置等を別途設けると、二次電池を加熱するための熱エネルギーの一部が電池外の機材や電池のうちの外装材の昇温に用いられるため、電池加熱の効率が悪い。また、加熱装置等を別途設けるために、電池システムが大型化すると共にコスト高を招く。また、特許文献 3 のように、二次電池の内部に加熱装置等を別途設けた場合でも、二次電池自身及び電池システムが大型化すると共にこれらのコスト高を招く。

なお、特許文献 4 ~ 6 に記載の、電解液にレドックスシャトル剤を添加した二次電池は、低温時の電池加熱のために用いられるものではない。

【 0 0 0 8 】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、二次電池を容易かつ効率よく加熱できる電池システム、及び、この電池システムを搭載した電池システム搭載車両を提供することを目的とする。また、二次電池を容易かつ効率よく加熱できる二次電池の加熱方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するための本発明の一態様は、レドックスシャトル剤を添加した電解液を有する二次電池と、前記二次電池を充電する充電手段と、前記充電手段による前記二次電池の充電を制御する充電制御手段と、を備える電池システムであって、前記充電制御手段は、前記充電手段により、前記二次電池の電池電圧 V_a を、満充電時の電池電圧である通常使用上限電圧 V_b を越え、かつ、前記レドックスシャトル剤に酸化還元反応が生じる電池電圧である酸化還元電圧 V_c (但し、 $V_c > V_b$) 以上の値に維持することにより、前記酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、前記二次電池を直接加熱する直接加熱手段を有する電池システムである。

30

【 0 0 1 0 】

この電池システムの充電制御手段は、充電手段により、二次電池の電池電圧 V_a を、通常使用上限電圧 V_b を越え、酸化還元電圧 V_c 以上の値に維持する ($V_a \sim V_c > V_b$) ことにより、レドックスシャトル剤の酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、電解液、従って二次電池を直接加熱する直接加熱手段を有する。このため、二次電池を容易かつ効率よく加熱できる。

【 0 0 1 1 】

40

なお、「レドックスシャトル剤」は、電解液に添加し得る物質であって、通常使用上限電圧 V_b を超える酸化還元電圧 V_c において、正極で酸化反応、負極で還元反応を生じることにより、過充電状態で二次電池に入力される電気エネルギーを熱エネルギーに変換できる特性を有する物質である。「レドックスシャトル剤」は、1 種類の物質のみを用いることもできるし、複数種の物質を混合して用いることもできる。

「レドックスシャトル剤」としては、例えば、上述の特性を有する、芳香族化合物、ラジカル化合物、複素環錯体、メタロセン錯体、Ce 化合物などを用いることができる。芳香族化合物、ラジカル化合物、メタロセン錯体及び Ce 化合物からなるレドックスシャトル剤は、その酸化還元電圧 V_c の大きさから、通常使用上限電圧 V_b が 4 . 0 ~ 4 . 5 V 程度の二次電池に、複素環錯体からなるレドックスシャトル剤は、通常使用上限電圧 V_b

50

が 3.0 V 程度の二次電池に用いるのが特に好ましい。

【0012】

芳香族化合物からなるレドックスシャトル剤としては、例えば、1,4-ジメトキシ-2-フルオロベンゼン、1,3-ジメトキシ-5-クロロベンゼン、3,5-ジメトキシ-1-フルオロベンゼン、1,2-ジメトキシ-4-フルオロベンゼン、1,2-ジメトキシ-4-プロモベンゼン、1,3-ジメトキシ-4-プロモベンゼン、2,5-ジメトキシ-1-プロモベンゼンなどが挙げられる。

【0013】

また、ラジカル化合物からなるレドックスシャトル剤としては、例えば、トリス(4-フルオロフェニル)アミン、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)アミン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)アミン、トリス(4-メチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)アミン、トリス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)アミン、トリス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)アミン、トリス(4-トリフルオロメチル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)アミン、トリス(2,6-ジフルオロ-4-プロモフェニル)アミン、トリス(2,4,6-トリプロモフェニル)アミン、トリス(2,4,6-トリクロロフェニル)アミン等のトリフェニルアミン化合物などが挙げられる。

10

【0014】

また、複素環錯体からなるレドックスシャトル剤としては、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニオキシ,フリーラジカル)、4-ヒドロキシ-TEMPO、4-アミノ-TEMPO、4-シアノ-TEMPO、4-カルボキシ-TEMPO、4-(2-プロモアセタミド)-TEMPO、4-(2-ヨードアセタミド)-TEMPO、3-ヒドロキシ-TEMPO、3-アミノ-TEMPO、3-シアノ-TEMPO、3-(2-プロモアセタミド)-TEMPO、3-(2-ヨードアセタミド)-TEMPO、プロキシル、β-ヒドロキシ-プロキシル、β-(2-プロモアセタミド)-プロキシル、β-(2-ヨードアセタミド)-プロキシル等のN-オキシル化合物などが挙げられる。

20

【0015】

また、メタロセン錯体からなるレドックスシャトル剤としては、 $\text{Fe}(\text{5-Cl-1,10-phenanthroline})_3\text{X}_2$ 、 $\text{Ru}(\text{phenanthroline})_3\text{X}_2$ (但し、式中の「X」はアニオン性分子を示す)等の金属錯体が挙げられる。

30

また、Ce化合物からなるレドックスシャトル剤としては、 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_5$ 等のセリウム塩などが挙げられる。

【0016】

更に、上記の電池システムであって、前記二次電池の電池温度 T_a を検知する温度検知手段を更に備え、前記充電制御手段は、前記電池温度 T_a が第1所定温度 T_b よりも低い場合に、前記電池温度 T_a が第2所定温度 T_c (但し、 $T_c > T_b$)となるまで、前記直接加熱手段に前記二次電池の加熱を行わせる温度管理手段を更に有する電池システムとすると良い。

40

【0017】

この電池システムでは、二次電池の電池温度 T_a が第1所定温度 T_b よりも低くなった場合に、温度検知手段及び温度管理手段により、二次電池の電池温度 T_a を第2所定温度 T_c まで、自動的に昇温させることができる。

【0018】

更に、上記の電池システムであって、前記二次電池に蓄えられた電気エネルギーを用いて駆動される被駆動装置を更に備え、前記充電制御手段は、前記電池温度 T_a が前記第1所定温度 T_b よりも低い場合に、前記被駆動装置の駆動を開始する駆動開始予定時刻 H_a 、及び、前記電池温度 T_a に基づいて、前記直接加熱手段による前記二次電池の加熱開始のタイミングを調整するタイミング調整手段を更に有する電池システムとすると良い。

50

【0019】

この電池システムは、被駆動装置を更に備え、充電制御手段がタイミング調整手段を更に有するので、駆動開始予定時刻 H_a 及び電池温度 T_a に基づいて、二次電池の加熱開始のタイミングを適切に調整できる。

「加熱開始のタイミング」としては、例えば、直接加熱手段による加熱で駆動開始予定時刻 H_a における電池温度 T_a がちょうど第2所定温度 T_c となるタイミング（例えば駆動開始予定時刻 H_a の45分前）の他、駆動開始予定時刻 H_a の少し前に（例えば5分前に）電池温度 T_a が第2所定温度 T_c となるタイミングが挙げられる。このように駆動開始予定時刻 H_a の時点あるいはその少し前に、電池温度 T_a が第2所定温度 T_c となるようにすれば、二次電池を暖めておく必要がない期間まで二次電池を升温させておかなくても済むので、無駄なエネルギー消費を抑えることができる。

10

【0020】

なお、駆動開始予定時刻 H_a の到来後、実際に被駆動装置が駆動を開始するまでの間、電池温度 T_a を第2所定温度 T_c に保つ保温手段を備えるのが好ましい。

【0021】

更に、上記のいずれかに記載の電池システムであって、前記充電制御手段は、前記直接加熱手段により前記二次電池を加熱する直前に、前記二次電池が満充電となるパターンで前記二次電池を充電する直前満充電手段を更に有する電池システムとすると良い。

【0022】

リチウムイオン二次電池など、満充電の状態で放置すると劣化が進行し易い二次電池がある。これに対し、この電池システムでは、直前満充電手段により、二次電池を加熱する直前に二次電池が満充電となるように二次電池を充電できる。従って、満充電状態の期間が長くなることに伴う二次電池の劣化を抑制できる。

20

【0023】

また、他の態様は、上記のいずれかに記載の電池システムを搭載した電池システム搭載車両である。

【0024】

前述の電池システムは、二次電池を容易かつ効率よく加熱できるので、これを搭載した電池システム搭載車両の電費を良くすることができる。

なお、「電池システム搭載車両」としては、例えば、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、フォークリフト、電気車いす、電動アシスト自転車、電動スクーターなどが挙げられる。

30

【0025】

なお、この電池システム搭載車両において、前述の被駆動装置に対応するのは、この電池システム搭載車両を駆動し走行させるモータである。また、前述の充電手段に対応するのは、この電池システム搭載車両外の外部電源からの電気エネルギーを二次電池に充電する外部電源充電装置である。

【0026】

また、他の態様は、レドックスシャトル剤を添加した電解液を有する二次電池を加熱する二次電池の加熱方法であって、前記二次電池の電池電圧 V_a を、満充電時の電池電圧である通常使用上限電圧 V_b を越え、かつ、前記レドックスシャトル剤に酸化還元反応が生じる電池電圧である酸化還元電圧 V_c （但し、 $V_c > V_b$ ）以上の値に維持することにより、前記酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、前記二次電池を直接加熱する直接加熱ステップを備える二次電池の加熱方法である。

40

【0027】

この二次電池の加熱方法では、二次電池の電池電圧 V_a を、通常使用上限電圧 V_b を越え、酸化還元電圧 V_c 以上の値に維持する（ $V_a = V_c > V_b$ ）ことにより、レドックスシャトル剤の酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、電解液、従って二次電池を直接加熱する。このため、二次電池を容易かつ効率よく加熱できる。

【0028】

更に、上記の二次電池の加熱方法であって、前記二次電池の電池温度 T_a を検知する温

50

度検知ステップと、前記電池温度 T_a が第 1 所定温度 T_b よりも低い場合に、前記電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c (但し、 $T_c > T_b$) となるまで、前記直接加熱ステップで前記二次電池の加熱を行わせる温度管理ステップと、を更に備える二次電池の加熱方法とすると良い。

【0029】

この二次電池の加熱方法では、二次電池の電池温度 T_a を検知し、この電池温度 T_a が第 1 所定温度 T_b よりも低い場合に、電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c となるまで、二次電池を加熱する。従って、電池温度 T_a が第 1 所定温度 T_b よりも低くなった場合に、電池温度 T_a を第 2 所定温度 T_c まで自動的に昇温させることができる。

【0030】

更に、上記の二次電池の加熱方法であって、前記電池温度 T_a が前記第 1 所定温度 T_b よりも低い場合に、前記二次電池に蓄えられた電気エネルギーを用いて駆動される被駆動装置の駆動を開始する駆動開始予定時刻 H_a 、及び、前記電池温度 T_a に基づいて、前記直接加熱ステップによる前記二次電池の加熱開始のタイミングを調整するタイミング調整ステップを更に備える二次電池の加熱方法とすると良い。

【0031】

この二次電池の加熱方法では、タイミング調整ステップにより、駆動開始予定時刻 H_a 及び電池温度 T_a に基づいて、二次電池の加熱開始のタイミングを適切に調整できる。

【0032】

更に、上記のいずれかに記載の二次電池の加熱方法であって、前記直接加熱ステップを行う直前に、前記二次電池が満充電となるパターンで前記二次電池を充電する直前満充電ステップを更に備える二次電池の加熱方法とすると良い。

【0033】

リチウムイオン二次電池など、満充電の状態で放置すると劣化が進行し易い二次電池がある。これに対し、この二次電池の加熱方法では、直接加熱ステップを行う直前に二次電池が満充電となるように二次電池を充電するので、満充電状態の期間が長くなることに伴う二次電池の劣化を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図 1】実施形態 1 に係り、電池システムを搭載したプラグインハイブリッド自動車の概略を示す説明図である。

【図 2】実施形態 1 に係り、リチウムイオン二次電池の縦断面図である。

【図 3】実施形態 1 に係り、捲回型電極体を示す斜視図である。

【図 4】実施例 1 及び比較例 1 について、入力電気量と電池電圧 V_a との関係を示すグラフである。

【図 5】実施例 2 及び比較例 2 について、加熱時間と電池温度 T_a との関係を示すグラフである。

【図 6】実施例 3 及び比較例 3 ~ 5 について、電池出力及び電池温度 T_a を示すグラフである。

【図 7】実施形態 1 に係り、電池システムによる充電制御を示すフローチャートである。

【図 8】実施形態 1 に係り、電池システムによる充電制御のうち、充電・加熱処理について示すフローチャートである。

【図 9】実施形態 2 に係り、電池システムによる充電制御を示すフローチャートである。

【図 10】実施形態 2 に係り、電池システムによる充電制御のうち、加熱処理について示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0035】

(実施形態 1)

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ説明する。図 1 に、本実施形態 1 に係る電池システム 200 を搭載したプラグインハイブリッド自動車 (電池システム搭載車両

10

20

30

40

50

）３００を示す。このプラグインハイブリッド自動車３００は、その車体３１０に、エンジン３２０と、フロントモータ３３０及びリアモータ３４０（被駆動装置）と、電池システム２００とを搭載する。

【００３６】

このうち、電池システム２００は、組電池２１０と、ＥＣＵ２２０と、インバータ２３０と、ＡＣ－ＤＣコンバータ（充電手段）２４０と、これらを接続するケーブル２５０と、外部電源ＸＶとの接続に用いるプラグ付きケーブル２６０とを有する。このうち、組電池２１０は、複数のリチウムイオン二次電池（二次電池）１００，１００，…と、リチウムイオン二次電池１００の電池温度 T_a を検知する温度センサ（温度検知手段）１９０とを有する。

10

【００３７】

本実施形態１では、この電池システム２００により、外部電源ＸＶから組電池２１０（リチウムイオン二次電池１００）へ充電でき、また、組電池２１０（リチウムイオン二次電池１００）に蓄えられた電気エネルギーを用いて、フロントモータ３３０及びリアモータ３４０を駆動できる。なお、ＥＣＵ２２０が、ＡＣ－ＤＣコンバータ２４０によるリチウムイオン二次電池１００の充電を制御する「充電制御手段」に相当する。

【００３８】

次に、組電池２１０を構成するリチウムイオン二次電池１００について説明する。このリチウムイオン二次電池１００は、正極板１２１の理論容量より推測される電池容量が１４Ａｈであり、満充電（ＳＯＣ１００％）時の電池電圧である通常使用上限電圧 V_b が４．１Ｖである。

20

このリチウムイオン二次電池１００は、角型電池であり、角型の電池ケース１１０、この電池ケース１１０内に収容された捲回型電極体１２０、電池ケース１１０に支持された正極電極端子部材１５０及び負極電極端子部材１６０等から構成されている（図２及び図３参照）。また、電池ケース１１０内には、電解液１１７が注入されている。

【００３９】

このうち、電解液１１７は、レドックスシャトル剤を添加したものである。具体的には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを１：１の割合（体積比）で混合し、 $LiPF_6$ を１Ｍとなるように溶解させた電解液に、レドックスシャトル剤として１，２－ジ（メトキシ）－４－（フッ化）ベンゼンを０．０１Ｍとなるように溶解させたものである。このレドックスシャトル剤の酸化還元電圧 V_c は４．２Ｖである。

30

【００４０】

また、捲回型電極体１２０は、帯状の正極板１２１と帯状の負極板１３１とを通気性を有する帯状のセパレータ１４１を介して互いに重ねて軸線ＡＸ周りに捲回し、扁平状に圧縮したものである。

このうち、正極板１２１は、芯材として、帯状のアルミニウム箔からなる集電板１２２を有する。この集電板１２２の両主面のうち、幅方向の一部でかつ長手方向に延びる領域上には、それぞれ正極活物質層が長手方向に帯状に設けられている。この正極活物質層は、正極活物質、導電助剤及び結着剤から構成されている。本実施形態１では、正極活物質として $LiFePO_4$ 、導電助剤としてアセチレンブラック（ＡＢ）、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を用いている。

40

【００４１】

また、負極板１３１は、芯材として、帯状の銅箔からなる集電板１３２を有する。この集電板１３２の両主面のうち、幅方向の一部でかつ長手方向に延びる領域上には、それぞれ負極活物質層が長手方向に帯状に設けられている。この負極活物質層は、負極活物質、結着剤及び増粘剤から構成されている。本実施形態１では、負極活物質として天然黒鉛系の炭素材料、結着剤としてスチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を用いている。

セパレータ１４１は、樹脂、具体的にはポリプロピレン（ＰＰ）とポリエチレン（ＰＥ）からなる多孔質膜であり、帯状をなす。

50

【0042】

ここで、このリチウムイオン二次電池100について行った種々の試験結果について説明する。まず、実施例1として、このリチウムイオン二次電池100を充電して、入力電気量と電池電圧（端子間電圧） V_a との関係を調べた。また、比較例1として、電解液にレドックスシャトル剤を添加しないで、それ以外は上記実施形態1と同様にしたりリチウムイオン二次電池を用意し、これについても同様に、入力電気量と電池電圧 V_a との関係を調べた。その結果を図4に示す。

【0043】

図4のグラフより、比較例1に係るリチウムイオン二次電池は、充電が進み、満充電となった電池電圧 $V_a = V_b$ （4.1V）を越えると、入力電気量の増加に対し電池電圧 V_a が急激に上昇する。

一方、実施例1に係るリチウムイオン二次電池100では、満充電である電池電圧 $V_a = V_b$ を越え、更に電池電圧 $V_a = V_c$ （4.2V）に達するまで、入力電気量と電池電圧 V_a との関係は、比較例1に係るリチウムイオン二次電池と同じである。しかし、電池電圧 $V_a = V_c$ に達すると、もはや入力電気量の増加に対し電池電圧 V_a は増加せず、電池電圧 V_a はこの値 V_c を維持する。この電圧値 V_c は、電解液117中のレドックスシャトル剤に酸化還元反応が生じる酸化還元電圧である。レドックスシャトル剤は、この酸化還元電圧 V_c において、正極板121で酸化反応、負極板131で還元反応を生じることにより、過充電状態で入力される電気エネルギーを熱エネルギーに変換している。この熱は、電池ケース110等を通じて電池外部に放出される。

【0044】

次に、実施例2として、上記実施形態1に係るリチウムイオン二次電池100を直接加熱して、加熱時間と電池温度 T_a との関係を調べた。具体的には、25の恒温槽内で、定電流・定電圧方式（上限電圧4.1V、電流値（1/80）Cが充電終了条件）により、リチウムイオン二次電池100を満充電となるまで充電した。その後、この満充電とされたリチウムイオン二次電池100を、-20の恒温槽内に置いた。

その後、このリチウムイオン二次電池100に1Cの定電流で通電することにより、レドックスシャトル剤の酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、リチウムイオン二次電池100をその内部から直接加熱した。この実施例2では、電池温度 T_a が-20から25となるまでに20分間要した。

【0045】

一方、比較例2として、容器に30mlの液体（具体的には水）とこれを加熱可能なヒータ（180Wのニクロム線）とを収容し、この液体中に上記比較例1に係るリチウムイオン二次電池を浸漬したものを用意した。そして、予めリチウムイオン二次電池100を25の環境温度下で上記のように満充電にしておき、容器中の液体及びリチウムイオン二次電池100の温度を-20とした。

その後、実施例1に係るリチウムイオン二次電池100と消費電力が同じになるようにヒータに通電して、液体を加熱することにより、リチウムイオン二次電池100を間接的に加熱した。この比較例2では、電池温度 T_a が-20から25となるまでに35分間要した。その結果を図5に示す。

【0046】

図5のグラフから判るように、実施例2に係るリチウムイオン二次電池100も比較例2に係るリチウムイオン二次電池も、加熱時間の経過に伴って、電池温度 T_a が直線的に上昇する。但し、比較例2に比して実施例2の方が、上昇のスピードが速い。即ち、実施例2に係るリチウムイオン二次電池100は、25に到達するのに20分間で済んだのに対し、比較例2に係るリチウムイオン二次電池は、25に到達するのに35分間も掛かった。

このことから、リチウムイオン二次電池の外部に加熱装置を別途設置して、これによりリチウムイオン二次電池を加熱する（比較例2）よりも、リチウムイオン二次電池100を内部から直接加熱する（実施例2）方が、効率よく加熱できることが判る。

【 0 0 4 7 】

次に、実施例 3 として、上記実施例 2 と同様に、上記実施形態 1 に係るリチウムイオン二次電池 1 0 0 を満充電とし、 -20°C とした後に 2 0 分間加熱して、電池温度 T_a と電池出力を測定した。電池出力は、加熱終了後、1 分間経過した時点で測定した。

なお、電池出力は、次のようにして算出した。即ち、上記リチウムイオン二次電池 1 0 0 を、定電流方式により 1C で 3 0 秒間放電させた。放電前の電池電圧（開放電圧）を V_0 、放電開始から 2 0 秒後の電池電圧を V_1 とし、 $(V_1 - V_0) / I$ をこのリチウムイオン二次電池 1 0 0 の内部抵抗 R とした。更にシステムの下限電圧 V_2 （本実施形態では $V_2 = 3.0\text{V}$ ）から $(V_2 \times V_2) / R$ を求め、更にこれを正極活物質の重量で割って、この値を電池出力（ W/g ）とした。

10

【 0 0 4 8 】

また、比較例 3 として、前述の比較例 1 に係るリチウムイオン二次電池（電解液にレドックスシャトル剤を含まない）を用意し、満充電とし、 -20°C とした後に、実施例 3 のような加熱のための「通電を行うことなく」、電池温度 T_a を測定し、更に電池出力を測定した。

また、比較例 4 として、前述の比較例 1 に係るリチウムイオン二次電池（電解液にレドックスシャトル剤を含まない）を用意し、満充電とし、 -20°C とした後に、更に実施例 3 と同様な「通電を行って」、電池温度 T_a と電池出力を測定した。

また、比較例 5 として、前述の実施例 3 に係るリチウムイオン二次電池 1 0 0（電解液にレドックスシャトル剤を含む）を用意し、満充電とし、 -20°C とした後に、実施例 3 のような加熱のための「通電を行うことなく」、電池温度 T_a と電池出力を測定した。

20

その結果を図 6 に示す。なお、電池出力は、比較例 3 を基準（基準値「1」）とし、実施例 3，比較例 4，5 は、比較例 3 に対する相対値で示してある。

【 0 0 4 9 】

図 6 より、比較例 3，5 では、上記の試験後も、電池温度 T_a は環境温度（ -20°C ）と変わらず、電池出力は基準値「1」であった。また、比較例 4 では、電池温度 T_a が環境温度（ -20°C ）から僅かに上昇（電池温度 $T_a = -15^{\circ}\text{C}$ ）し、また、電池出力も比較例 3 に比べて僅かに上昇（電池出力 = 1.3）した。これらに対し、実施例 3 では、電池温度 T_a が環境温度（ -20°C ）から大幅に上昇（電池温度 $T_a = 25^{\circ}\text{C}$ ）し、また、電池出力も大幅に上昇（電池出力 = 5.0）した。

30

【 0 0 5 0 】

このことから、満充電後に加熱のための通電を別途行わないと（比較例 3，5）、電解液にレドックスシャトル剤が添加されているか否かに拘わらず、電池温度 T_a に変化がなく、従って電池出力も上昇しないことが判る。また、満充電後に加熱のために通電（過充電）を行っても、電解液にレドックスシャトル剤が添加されていないリチウムイオン二次電池では（比較例 4）、電池温度 T_a が僅かしか上昇せず、電池出力も僅かしか上昇しないことが判る。一方、電解液にレドックスシャトル剤が添加されたリチウムイオン二次電池 1 0 0 を用いて、満充電後に加熱のための通電を行えば（実施例 3）、電池温度 T_a が大幅に上昇し、電池出力も大幅に上昇させ得ることが判る。

【 0 0 5 1 】

40

次いで、前述のプラグインハイブリッド自動車 3 0 0 における、電池システム 2 0 0 による組電池 2 1 0（リチウムイオン二次電池 1 0 0）の充電制御について説明する。このプラグインハイブリッド自動車 3 0 0 は、例えば $-30^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ といった低温環境下で、組電池 2 1 0（リチウムイオン二次電池 1 0 0）の出力が大きく低下するため、十分な走行性能を発揮できないおそれがある。この問題を解決するために、このプラグインハイブリッド自動車 3 0 0 では、電池システム 2 0 0 において図 7 及び図 8 のフローチャートを示す充電制御を行って、低温状態にあるリチウムイオン二次電池 1 0 0（組電池 2 1 0）を加熱する。

【 0 0 5 2 】

ユーザは、プラグインハイブリッド自動車 3 0 0 を外部電源 $X\text{V}$ に接続し、プラグイン

50

ハイブリッド自動車 300 の運転を開始する運転開始予定時刻（駆動開始予定時刻） H_a を入力する。この運転開始予定時刻 H_a は、ECU 220 に記憶される。

まず、ステップ S1 において、運転開始予定時刻（駆動開始予定時刻） H_a が設定されているか否かを判断する。ここで、YES、即ち、運転開始予定時刻 H_a が設定されている場合は、ステップ S2 に進む。一方、NO、即ち、運転開始予定時刻 H_a が設定されていない場合は、ステップ S10 の充電処理に進む。

【0053】

ステップ S2 に進むと、リチウムイオン二次電池 100 の充電状態（SOC）を検知する。本実施形態 1 では、リチウムイオン二次電池 100 の電池電圧 V_a を測定し、この値から充電状態を検知している。

次に、ステップ S3 に進み、温度センサ 190 によりリチウムイオン二次電池 100 の電池温度 T_a を測定する。このステップ S3 が前述の「温度検知ステップ」に相当する。

【0054】

次に、ステップ S4 において、ステップ S3 で得られた電池温度 T_a が、第 1 所定温度 T_b （本実施形態 1 では 5 ）よりも低いかなんかを判断する。ここで、YES、即ち、電池温度 T_a が第 1 所定温度 T_b よりも低い場合には、ステップ S5 に進む。リチウムイオン二次電池 100 が低温状態にあり、加熱を必要とする場合である。一方、NO、即ち、電池温度 T_a が第 1 所定温度 T_b 以上の場合には、ステップ S8 に進む。リチウムイオン二次電池 100 を加熱する必要がない場合である。

【0055】

ステップ S5 に進むと、ユーザが設定した運転開始予定時刻 H_a 、ステップ S2 で得られた充電状態、及び、後述する第 2 所定温度 T_c とステップ S3 で得られた電池温度 T_a との温度差 ΔT に基づいて、後述する充電・加熱処理を開始する時刻である充電・加熱開始時刻 H_b を決定する。具体的には、充電状態から、リチウムイオン二次電池 100 を満充電まで充電するのに必要な充電時間 J_a を求めると共に、温度差 ΔT から、リチウムイオン二次電池 100 を第 2 所定温度 T_c まで加熱するのに必要な加熱時間 J_b を求める。そして、運転開始予定時刻 H_a においてリチウムイオン二次電池 100 が暖められた状態となるように（電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c となっているように）、運転開始予定時刻 H_a から充電時間 J_a 及び加熱時間 J_b を差し引いて、充電・加熱開始時刻 H_b とする。

【0056】

次に、ステップ S6 に進み、現在の時刻が充電・加熱開始時刻 H_b になったか否かを判断する。ここで、YES、即ち、充電・加熱開始時刻 H_b になっている場合には、ステップ S7 に進み、充電・加熱処理を行う。一方、NO、即ち、まだ充電・加熱開始時刻 H_b になっていない場合には、充電・加熱開始時刻 H_b になるまで待機する。なお、ステップ S5、S6 が、前述の「タイミング調整ステップ」に相当し、また、ステップ S5、S6 を実行している ECU 220 が前述の「タイミング調整手段」に相当する。

【0057】

次に、ステップ S7 に進み、図 8 に示す充電・加熱処理のサブルーチンを行う。このサブルーチンでは、リチウムイオン二次電池 100 の充電に続いてリチウムイオン二次電池 100 の加熱も行う。電池温度 T_a が低すぎるからである（電池温度 $T_a < \text{第 1 所定温度 } T_b$ ）。

まず、ステップ S71 において、リチウムイオン二次電池 100 の充電を開始する。本実施形態 1 では、定電流方式により 0.5 ~ 2 C（本実施形態 1 では 0.5 C）で充電を行う。

【0058】

次に、ステップ S72 に進み、リチウムイオン二次電池 100 の電池電圧 V_a を測定する。その後、ステップ S73 において、ステップ S72 で得られた電池電圧 V_a が、酸化還元電圧 V_c 以上となったか否かを判断する。ここで、YES、即ち、電池電圧 V_a が酸化還元電圧 V_c 以上である場合には、ステップ S74 に進む。一方、NO、即ち、電池電

10

20

30

40

50

圧 V_a が酸化還元電圧 V_c よりも小さい場合には、ステップ S_{72} に戻り、充電を続ける。

ステップ S_{74} に進むと、リチウムイオン二次電池 100 の充電を終了する。この時点でリチウムイオン二次電池 100 は、満充電の状態を過ぎ、若干過充電の状態となっている。なお、ステップ $S_{71} \sim S_{74}$ が前述の「直前満充電ステップ」に相当し、また、これらのステップ $S_{71} \sim S_{74}$ を実行している ECU 220 が前述の「直前満充電手段」に相当する。

【0059】

次に、ステップ S_{75} において、リチウムイオン二次電池 100 の加熱を開始する。即ち、電池電圧 V_a を、満充電時の通常使用上限電圧 V_b を越え、かつ、レドックスシャトル剤の酸化還元電圧 V_c 以上の値に維持して通電することにより、レドックスシャトル剤の酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、電解液 117、従ってリチウムイオン二次電池 100 を直接加熱する。具体的には、定電流方式により $0.1 \sim 0.2\text{C}$ （本実施形態 1 では 0.1C ）の通電を行うことにより、リチウムイオン二次電池 100 を内部から直接加熱する。なお、このステップ S_{75} が前述の「直接加熱ステップ」に相当し、また、このステップ S_{75} を実行している ECU 220 が前述の「直接加熱手段」に相当する。

【0060】

次に、ステップ S_{76} に進み、電池温度 T_a を測定する。このステップ S_{76} も前述の温度検知ステップに相当する。

その後、ステップ S_{77} において、ステップ S_{76} で得られた電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c （但し、 $T_c > T_b$ 、本実施形態 1 では 5°C ）以上であるか否かを判断する。ここで、YES、即ち、電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c 以上である場合には、ステップ S_{78} に進む。一方、NO、即ち、電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c よりも小さい場合には、ステップ S_{79} に進む。

【0061】

ステップ S_{78} では、リチウムイオン二次電池 100 の通電及びこれによる加熱を終了する。なお、前述のステップ S_4 とステップ S_{77} とステップ S_{78} とが、「温度管理ステップ」に相当する。また、ステップ S_3 、 S_4 、 $S_{76} \sim S_{78}$ を実行している ECU 220 が前述の「温度管理手段」に相当する。

その後、図 7 のメインルーチンに戻り、この充電制御を終了する。この終了時点で、時刻はちょうど運転開始予定時刻 H_a 或いはその前後の時刻となっており、また、リチウムイオン二次電池 100 は満充電の状態、かつ、第 2 所定温度 T_c まで昇温している。従って、ユーザがプラグインハイブリッド自動車 300 の運転を開始する運転開始予定時刻 H_a の時点から、組電池 210（リチウムイオン二次電池 100）の出力が十分に得られ、十分な走行性能を発揮できる。

【0062】

一方、ステップ S_{79} に進むと、電池電圧 V_a を測定する。その後、ステップ S_{80} において、ステップ S_{79} で得られた電池電圧 V_a が、電池加熱時の上限電圧である加熱上限電圧 V_d 以上であるか否かを判断する。ここで、YES、即ち、電池電圧 V_a が加熱上限電圧 V_d 以上である場合には、ステップ S_{78} に進んで加熱を終了する。これにより、電池電圧 V_a が異常に上昇した状態で加熱されるのを防止できる。その後、図 7 のメインルーチンに戻り、この充電制御を終了する。一方、NO、即ち、電池電圧 V_a が加熱上限電圧 V_d よりも小さい場合には、ステップ S_{76} まで戻り、リチウムイオン二次電池 100 の加熱を続ける。

【0063】

次に、図 7 のメインルーチンのステップ S_4 において、NO と判断され、ステップ S_8 に進んだ場合には、ユーザが設定した運転開始予定時刻 H_a と、ステップ S_2 で得られた充電状態とに基づいて、後述する充電処理を開始する時刻である充電開始時刻 H_c を決定する。具体的には、充電状態から、リチウムイオン二次電池 100 を満充電まで充電するのに必要な前述の充電時間 J_a を求め、運転開始予定時刻 H_a にリチウムイオン二次電池

10

20

30

40

50

100が満充電となるように、運転開始予定時刻H aから充電時間J aを差し引いて、充電開始時刻H cとする。

【0064】

次に、ステップS 9に進み、現在の時刻が充電開始時刻H cになったか否かを判断する。ここで、YES、即ち、充電開始時刻H cになっている場合には、ステップS 10に進み、充電処理を行う。一方、NO、即ち、まだ充電開始時刻H cになっていない場合には、充電開始時刻H cになるまで待機する。

【0065】

ステップS 10では、リチウムイオン二次電池100の充電のみを行い、加熱は行わない。電池温度T aが加熱を要するほど低くないからである（電池温度T a 第1所定温度T b）。具体的には、定電流・定電圧方式（上限電圧4.1V、電流値（1/80）Cが充電終了条件）により、リチウムイオン二次電池100を満充電となるまで充電する。この充電が終了した時点で、時刻は運転開始予定時刻H aとなっている。

【0066】

以上で説明したように、本実施形態1に電池システム200では、ECU220によって制御されたAC-DCコンバータ240により、リチウムイオン二次電池100の電池電圧V aを、通常使用上限電圧V bを越え、酸化還元電圧V c以上の値に維持する（V a > V c > V b）通電を行う。これにより、レドックスシャトル剤の酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、リチウムイオン二次電池100を内部から直接加熱する。このため、従来技術として説明したような、電池外部または電池内部に電池を暖めるための加熱装置等を別途設ける必要がないので、電池システム200を小型化でき、また、安価にすることができる。

【0067】

また、電池外部に加熱装置等を設けると、加熱時の熱エネルギーの一部が電池外の機材やリチウムイオン二次電池100のうちの電池ケース110等の昇温に用いられるため、電池加熱の効率が悪い。これに対し、この電池システム200では、リチウムイオン二次電池100をその内部から直接加熱できるので、加熱のためのエネルギーが少なく済む。このように、この電池システム200では、リチウムイオン二次電池100を容易かつ効率よく加熱できる。

【0068】

更に、この電池システム200では、リチウムイオン二次電池100の電池温度T aを検知し、この電池温度T aが第1所定温度T bよりも低い場合に、電池温度T aが第2所定温度T cとなるまで、リチウムイオン二次電池100を加熱する。従って、電池温度T aが第1所定温度T bよりも低くなった場合に、電池温度T aを第2所定温度T cまで自動的に昇温させることができる。

【0069】

また、この電池システム200では、電池温度T aが第1所定温度T bよりも低い場合に、運転開始予定時刻H aに電池温度T aが第2所定温度T cなるように、運転開始予定時刻H a、及び、電池温度T aに基づいて、リチウムイオン二次電池100の加熱開始のタイミングを調整している。従って、運転開始予定時刻H aにおける電池温度T aを、ちょうど第2所定温度T cに、或いはそれに近い温度にすることができる。また、リチウムイオン二次電池100を暖めておく必要がない期間までリチウムイオン二次電池100を加熱しなくても済むので、無駄なエネルギーを使わなくて済むことができる。

【0070】

また、リチウムイオン二次電池100は、満充電の状態で放置すると劣化が進行し易いが、この電池システム200では、リチウムイオン二次電池100を加熱する直前にリチウムイオン二次電池100が満充電となるように、リチウムイオン二次電池100を充電できる。従って、満充電状態の期間が長くなることに伴うリチウムイオン二次電池100の劣化を抑制できる。

【0071】

また、このような電池システム 200 を搭載することにより、プラグインハイブリッド自動車 300 の電費を良くすることができる。また、プラグインハイブリッド自動車 300 は、電池システム 200 を搭載するためのスペースを小さくでき、また、車両を安価にすることができる。

【0072】

(実施形態 2)

次いで、第 2 の実施の形態について説明する。本実施形態 2 に係る電池システム 202 及びこれを搭載したプラグインハイブリッド自動車 302 は、充電制御が開始されると直ちにリチウムイオン二次電池 100 を満充電まで充電する点が、運転開始予定時刻 H_a に基づいて充電を開始する上記実施形態 1 に係る電池システム 200 及びプラグインハイブリッド自動車 300 と異なる。

10

【0073】

本実施形態 2 の充電制御を、図 9 及び図 10 のフローチャートを参照しつつ説明する。ユーザがプラグインハイブリッド自動車 300 を外部電源 XV に接続し、運転開始予定時刻 H_a を入力すると、上記実施形態 1 と同様に運転開始予定時刻 H_a が ECU 220 に記憶される。

まず、ステップ S21 において、充電処理を行う。この充電処理は、上記実施形態 1 の充電処理 (ステップ S10) と同じである (図 7 参照)。このステップ S21 を終えた時点で、リチウムイオン二次電池 100 は満充電の状態になっている。

【0074】

20

次に、ステップ S22 に進み、運転開始予定時刻 H_a が設定されているか否かを判断する。ここで、YES、即ち、運転開始予定時刻 H_a が設定されている場合は、ステップ S23 進む。一方、NO、即ち、運転開始予定時刻 H_a が設定されていない場合は、この充電制御を終了する。

【0075】

次に、ステップ S23 に進み、温度センサ 190 により電池温度 T_a を測定する。このステップ S23 が前述の「温度検知ステップ」に相当する。

その後、ステップ S24 において、ステップ S23 で得た電池温度 T_a が、第 1 所定温度 T_b (本実施形態 2 では 5) よりも低いかなかを判断する。ここで、YES、即ち、電池温度 T_a が第 1 所定温度 T_b よりも低い場合には、ステップ S25 に進む。リチウムイオン二次電池 100 が低温状態にあり、加熱を必要とする場合である。一方、NO、即ち、電池温度 T_a が第 1 所定温度 T_b 以上の場合には、この充電制御を終了する。リチウムイオン二次電池 100 を加熱する必要がないからである。

30

【0076】

次に、ステップ S25 に進むと、運転開始予定時刻 H_a と、後述する第 2 所定温度 T_c とステップ S23 で得られた電池温度 T_a との温度差 ΔT に基づいて、後述する加熱処理を開始する時刻である加熱開始時刻 H_d を決定する。具体的には、温度差 ΔT から、リチウムイオン二次電池 100 を第 2 所定温度 T_c まで加熱するのに必要な加熱時間 J_b を求める。そして、運転開始予定時刻 H_a において電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c となるように、運転開始予定時刻 H_a から加熱時間 J_b を差し引いて、加熱開始時刻 H_d とする。

40

【0077】

次に、ステップ S26 に進み、現在の時刻が加熱開始時刻 H_d になったか否かを判断する。ここで、YES、即ち、加熱開始時刻 H_d になっている場合には、ステップ S27 に進み、加熱処理を行う。一方、NO、即ち、まだ加熱開始時刻 H_d になっていない場合には、加熱開始時刻 H_d になるまで待機する。なお、ステップ S25, S26 が、前述の「タイミング調整ステップ」に相当し、また、ステップ S25, S26 を実行している ECU 222 が前述の「タイミング調整手段」に相当する。

【0078】

ステップ S27 に進むと、図 10 に示す加熱処理のサブルーチンに進む。

まず、ステップ S271 において、リチウムイオン二次電池 100 の加熱を開始する。

50

この加熱は、上記実施形態 1 の加熱（ステップ S 7 5）と同じである（図 7 及び図 8 参照）。即ち、電池電圧 V_a を、満充電時の通常使用上限電圧 V_b を越え、かつ、レドックスシャトル剤の酸化還元電圧 V_c 以上の値に維持して通電することにより、レドックスシャトル剤の酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、電解液 117、従ってリチウムイオン二次電池 100 を直接加熱する。具体的には、定電流方式により $0.1 \sim 0.2 \text{ C}$ （本実施形態 2 では 0.1 C ）の通電を行うことにより、リチウムイオン二次電池 100 を内部から直接加熱する。なお、このステップ S 271 が前述の「直接加熱ステップ」に相当し、また、このステップ S 271 を実行している ECU 222 が前述の「直接加熱手段」に相当する。

【0079】

10

次に、ステップ S 272 に進み、電池温度 T_a を測定する。このステップ S 272 も前述の「温度検知ステップ」に相当する。

その後、ステップ S 273 において、ステップ S 272 で得られた電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c （本実施形態 2 では 5 ）以上であるか否かを判断する。ここで、YES、即ち、電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c 以上である場合には、ステップ S 274 に進む。一方、NO、即ち、電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c よりも小さい場合には、ステップ S 275 に進む。

【0080】

ステップ S 274 では、リチウムイオン二次電池 100 の通電及びこれによる加熱を終了する。なお、前述のステップ S 273 とステップ S 274 とが、前述の「温度管理ステップ」に相当する。また、ステップ S 273、S 274、S 272 ~ S 274 を実行している ECU 222 が前述の「温度管理手段」に相当する。

20

その後、図 9 のメインルーチンに戻り、この充電制御を終了する。この終了時点で、上記実施形態 1 と同様に、時刻はちょうど運転開始予定時刻 H_a 或いはその前後の時刻となっており、また、リチウムイオン二次電池 100 は満充電の状態、かつ、第 2 所定温度 T_c まで昇温している。従って、ユーザがプラグインハイブリッド自動車 300 の運転を開始する運転開始予定時刻 H_a の時点から、組電池 210（リチウムイオン二次電池 100）の出力が十分に得られ、十分な走行性能を発揮できる。

【0081】

一方、ステップ S 275 では、電池電圧 V_a を測定する。その後、ステップ S 276 において、ステップ S 275 で得られた電池電圧 V_a が加熱上限電圧 V_d 以上であるか否かを判断する。ここで、YES、即ち、電池電圧 V_a が加熱上限電圧 V_d 以上である場合には、ステップ S 274 に進んで加熱を終了する。その後、図 9 のメインルーチンに戻り、この充電制御を終了する。一方、NO、即ち、電池電圧 V_a が加熱上限電圧 V_d よりも小さい場合には、ステップ S 272 まで戻り、リチウムイオン二次電池 100 の電池の加熱を続ける。

30

【0082】

以上で説明したように、本実施形態 2 に電池システム 202 も、ECU 222 によって制御された AC-DC コンバータ 240 により、リチウムイオン二次電池 100 の電池電圧 V_a を、通常使用上限電圧 V_b を越え、酸化還元電圧 V_c 以上の値に維持する（ $V_a > V_b$ ）通電を行う。これにより、レドックスシャトル剤の酸化還元反応に伴う発熱を起こさせて、リチウムイオン二次電池 100 を直接加熱する。このため、電池外部または電池内部に電池を暖めるための加熱装置等を別途設ける必要がないので、電池システム 202 を小型化でき、また、安価にすることができる。また、この電池システム 202 も、リチウムイオン二次電池 100 をその内部から直接加熱できるので、容易かつ効率よく加熱できる。

40

【0083】

また、この電池システム 202 も、電池温度 T_a が第 1 所定温度 T_b よりも低い場合に、運転開始予定時刻 H_a に電池温度 T_a が第 2 所定温度 T_c なるように、運転開始予定時刻 H_a 及び電池温度 T_a に基づいて、リチウムイオン二次電池 100 の加熱開始のタイミ

50

ングを調整している。従って、運転開始予定時刻 H_a における電池温度 T_a を、ちょうど第2所定温度 T_c に、或いはそれに近い温度にすることができる。また、リチウムイオン二次電池100を暖めておく必要がない期間までリチウムイオン二次電池100を加熱しなくても済むので、無駄なエネルギーを使わなくて済ますことができる。その他、上記実施形態1と同様な部分は、上記実施形態1と同様な作用効果を奏する。

【0084】

以上において、本発明を実施形態に即して説明したが、本発明は上述の実施形態1, 2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言うまでもない。

例えば、上記実施形態1, 2では、ステップS5（実施形態1）またはステップS25（実施形態2）で、運転開始予定時刻 H_a における電池温度 T_a が第2所定温度 T_c となるように、充電・加熱開始時刻 H_b （実施形態1）または加熱開始時刻 H_d （実施形態2）を決定しているが、加熱開始のタイミングは適宜調整できる。例えば、ステップS5またはステップS25において、運転開始予定時刻 H_a の少し前に（例えば5分前に）電池温度 T_a が第2所定温度 T_c となるように、充電・加熱開始時刻 H_b や加熱開始時刻 H_d を決定してもよい。

【0085】

また、上記実施形態1, 2では、電池温度 T_a が第2所定温度 T_c まで加熱されるとその時点で加熱を終了しているが、その後更に、実際にユーザが運転を開始するまでの間、連続して或いは間欠的に、リチウムイオン二次電池100に通電して直接加熱を行い、電池温度 T_a を第2所定温度 T_c に保つようにしてもよい。

また、ユーザの指示によって、満充電状態のリチウムイオン二次電池100について、直接加熱のための通電を行ったり、或いは、リチウムイオン二次電池100を満充電にすると共に、これに続けて直接加熱のための通電を行うようにしてもよい。

【0086】

また、上記実施形態1, 2では、ステップS5（実施形態1）またはステップS25（実施形態2）において、充電・加熱開始時刻 H_b （実施形態1）または加熱開始時刻 H_d （実施形態2）を決定した後は、これらを変更することはない。しかし、外気温の変化に伴うその後の電池温度 T_a の変化に適応すべく、充電・加熱開始時刻 H_b （実施形態1）や加熱開始時刻 H_d （実施形態2）を繰り返し設定するようにしてもよい。

【0087】

また、上記実施形態1, 2では、ステップS7（実施形態1）またはステップS27（実施形態2）における電池加熱のための通電を定電流で行っているが、これに限られない。例えば、その時点での電池温度 T_a と運転開始予定時刻 H_a までの時間に応じて、電池温度 T_a が運転開始予定時刻 H_a にちょうど第2所定温度 T_c となるように、途中で電流値を増加或いは減少させてもよい。

【符号の説明】

【0088】

100 リチウムイオン二次電池（二次電池）
 117 電解液
 190 温度センサ（温度検知手段）
 200 電池システム
 210 組電池
 220, 222 ECU（充放電制御手段）
 240 AC-DCコンバータ（充電手段）
 300, 302 プラグインハイブリッド自動車（電池システム搭載車両）
 330 フロントモータ（被駆動装置）
 340 リアモータ（被駆動装置）
 H_a 駆動開始予定時刻（運転開始予定時刻）
 T_a 電池温度

10

20

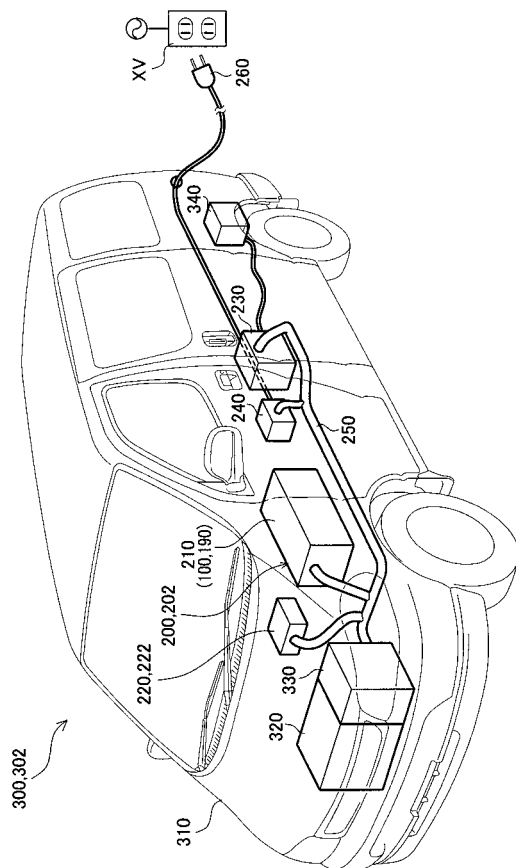
30

40

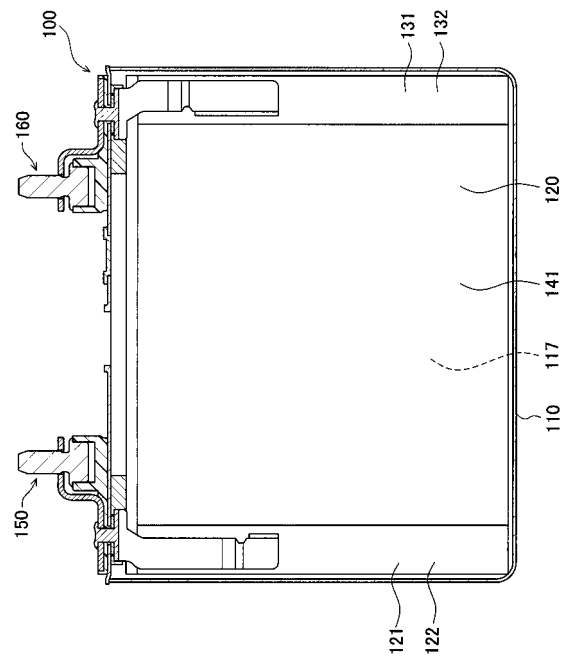
50

- T_b 第 1 所定温度
 T_c 第 2 所定温度
 ΔT 温度差
 V_a 電池電圧
 V_b 通常使用上限電圧
 V_c 酸化還元電圧
 XV 外部電源

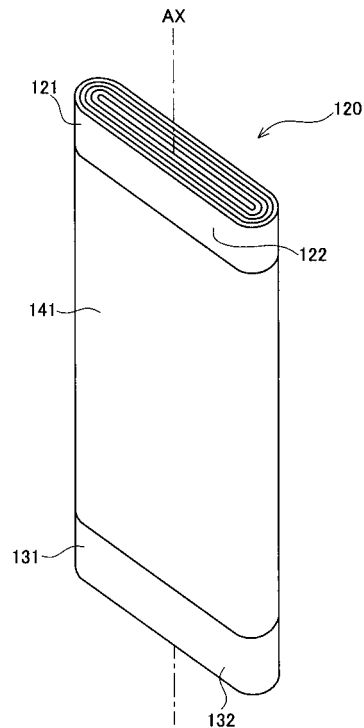
【図 1】



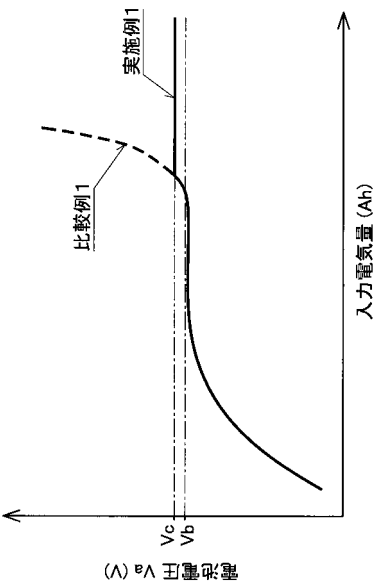
【図 2】



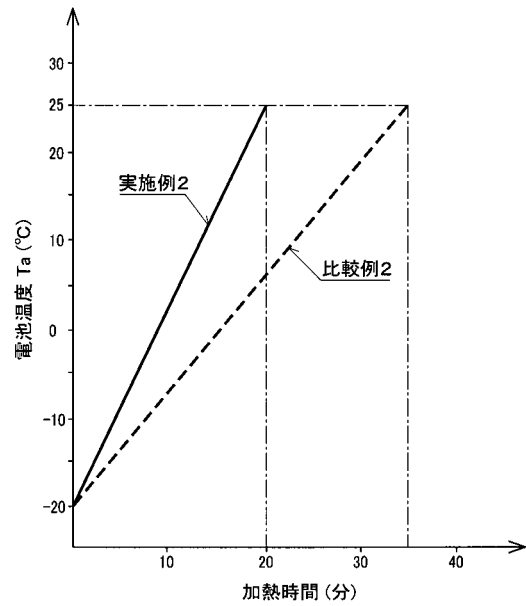
【 図 3 】



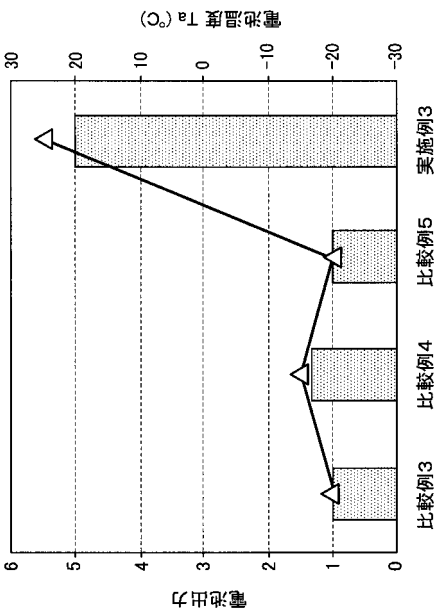
【 図 4 】



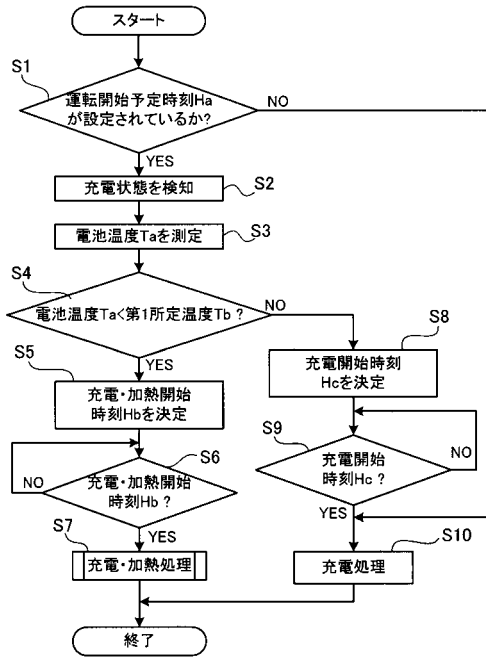
【 図 5 】



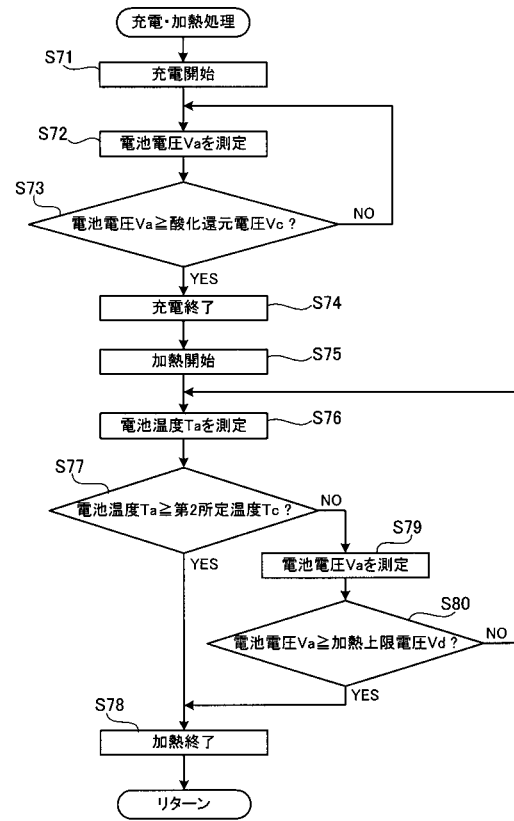
【 図 6 】



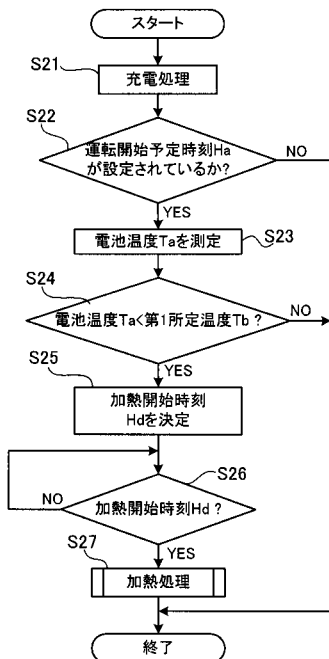
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

