

(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)

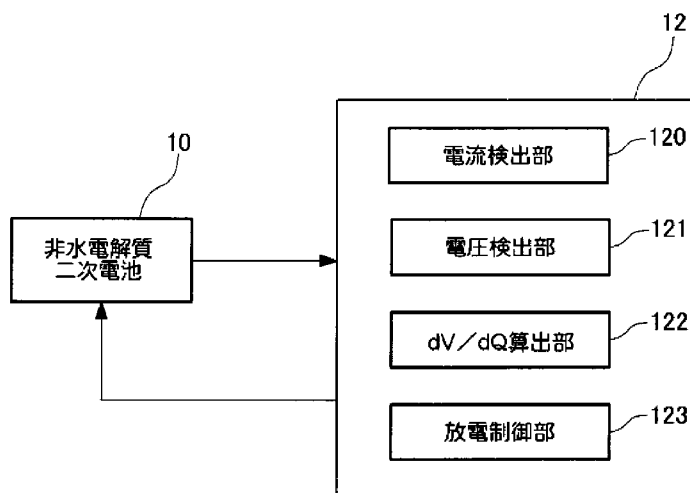


(10) 国際公開番号
WO 2016/120917 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/44 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 10/42* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/48* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H02J 7/02* (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) *B60L 3/00* (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) *B60L 11/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/004516
- (22) 国際出願日: 2015 年 9 月 7 日(07.09.2015)
- (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 2015-015985 2015 年 1 月 29 日(29.01.2015) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 向井 夏彦(MUKAI, Natsuhiko).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: DISCHARGE CONTROL DEVICE AND METHOD FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池の放電制御装置及び方法



10 Non-aqueous electrolyte secondary battery
120 Current detection unit
121 Voltage detection unit
122 dV/dQ calculation unit
123 Discharge control unit

(57) Abstract: Within a predetermined time interval during discharging of a non-aqueous electrolyte secondary battery (10) containing graphite and silicon or a silicon compound in a negative electrode, this control device uses voltage variation dV and capacity variation dQ to detect dV/dQ and positions the inflection point of dV/dQ in the initial state of the non-aqueous electrolyte secondary battery to fall outside of a predetermined range of SOC use. Thereafter, as the charge-discharge cycles progress, the control device (12) sequentially detects the dV/dQ inflection point for the non-aqueous electrolyte secondary battery (10), sequentially detects the SOC corresponding to the inflection point, compares the detected SOC with the usage range, and when the SOC has shifted to be within the usage range, stops the discharging at this SOC. In the initial stage of the charge-discharge cycle, discharge control is carried out with a graphite utilization rate of 80% or greater and under 100%, and without using silicon or silicon compound.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/120917 A1



負極に黒鉛と珪素または珪素化合物を含有する非水電解質二次電池（１０）の放電時の所定時間における電圧変化分 dV 及び容量変化分 dQ を用いて dV/dQ を検出し、非水電解質二次電池の初期状態における dV/dQ の変曲点をSOCの所定の使用範囲外に位置させる。その後、制御装置（１２）は、充放電サイクルの進行に伴って、非水電解質二次電池（１０）の dV/dQ の変曲点を順次検出し、変曲点に対応するSOCを順次検出し、検出したSOCを使用範囲と比較し、SOCが使用範囲内までシフトした場合に当該SOCで放電停止する。充放電サイクル初期においては黒鉛の利用率を８０％以上１００％未満とし、かつ、珪素または珪素化合物を利用しないように放電制御する。

明 細 書

発明の名称： 非水電解質二次電池の放電制御装置及び方法

技術分野

[0001] 本発明は非水電解質二次電池の放電制御装置及び方法に関し、特に車載用等の非水電解質二次電池の放電制御に関する。

背景技術

[0002] 近年のハイブリッド自動車（HEV）やプラグインハイブリッド自動車（PHEV）の重要性の高まりに伴い、車載用二次電池の高容量化とともに高入出力化に対するニーズが一層大きくなっている。

[0003] 車載用非水電解質二次電池としては、リチウムイオン二次電池（L I B）が一般的に用いられている。L I Bにおいて、車載用途として要求される入出力は、負極板の厚み、すなわち厚み方向のリチウムイオンの拡散により律速されることが知られており、負極板を薄くすることが高入出力化にとって効果的であることから、高容量化と高入出力化を同時に達成するためには、黒鉛に高容量化材料としての珪素または珪素化合物を混合して極板面積を大きくした負極が提案されている。

[0004] 特許文献 1 には、珪素粒子核と、珪素粒子核の表面を被覆する炭素層からなるリチウム二次電池用負極材料が記載されている。

[0005] また、特許文献 2 には、珪素、珪素化合物または珪素と導電性物質からなる複合材料を負極活物質とする非水二次電池の製造に際し、組立後の電池を負極の電位が金属リチウムに対して 1 0 0 mV より高い電位で終止するように充電することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2 0 0 0 － 2 1 5 8 8 7 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 3 － 7 3 4 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] このように、車載用途としての高容量化及び高入出力化のためには炭素と珪素または珪素化合物を混合した負極が有効であるが、放電末期の領域を使用しすぎると、珪素微粒子が充放電で膨張収縮することにより微粉末化し、負極の膨張や電解液との不要な反応が発生するため、電池特性の劣化が加速してしまう問題がある。
- [0008] すなわち、炭素と珪素または珪素化合物を混合した負極では、放電時にまず炭素からリチウムイオンが放出され、その後に珪素または珪素化合物からリチウムイオンが放出される場所、放電末期の領域を使用しすぎると珪素または珪素化合物からのリチウムイオンの放出の寄与分が大きくなってしまい、電池特性の劣化が進んでしまう。
- [0009] 勿論、珪素または珪素化合物からリチウムイオンが放出される前に放電を終了することも理論的には考えられるが、放電を終了すべき適切なタイミングを見極めることは困難であり、不必要に早いタイミングで放電を終了してしまうのでは高容量化及び高入出力化の要請に反する結果を招く。
- [0010] 本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、劣化が加速してしまう放電末期の領域を使用しないように、当該領域を高速、簡易かつ確実に検知して放電を停止させ、もって高容量化及び高入出力化を図りつつ劣化を抑制し得る非水電解質二次電池の放電制御装置及び方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明は、負極に黒鉛と珪素または珪素化合物を含有する非水電解質二次電池の放電を制御する放電制御装置であって、充放電サイクル初期において前記黒鉛の利用度を80%以上100%未満とし、かつ、前記珪素または珪素化合物をほぼ利用しない(利用度を5%以下)で前記非水電解質二次電池の放電停止を制御する制御手段を備えることを特徴とする。
- [0012] 本発明の1つの実施形態では、前記非水電解質二次電池の電圧Vを検出する電圧検出手段と、前記非水電解質二次電池の電流Iを検出する電流検出手

段と、前記電流検出手段の検出値に基づいて求められる所定時間における容量変化分 dQ と、前記電圧検出手段の検出値に基づいて求められる所定時間における容量変化分 dV から dV/dQ を算出する算出手段とをさらに有し、前記制御手段は、前記算出手段で算出された dV/dQ に基づいて放電停止を制御する。

[0013] 本発明の他の実施形態では、前記制御手段は、前記 dV/dQ の変曲点に基づいて放電停止を制御する。

[0014] 本発明のさらに他の実施形態では、前記制御手段は、前記非水電解質二次電池の電圧が所定値以下の場合に前記変曲点が算出された時に放電を停止する。

[0015] 本発明のさらに他の実施形態では、前記制御手段は、制御周期における前記 dV/dQ の差分の絶対値が所定値を超えた変曲点が算出された場合に放電を停止する。

[0016] 本発明のさらに他の実施形態では、前記非水電解質二次電池の初期状態では前記変曲点はSOCの所定の使用範囲外に存在しており、前記制御手段は、検出された前記変曲点が前記使用範囲内に存在する場合に前記変曲点に対応するSOCを用いて放電停止を制御する。

[0017] 本発明のさらに他の実施形態では、前記所定時間は、1 m秒以上1分以下である。

[0018] 本発明のさらに他の実施形態では、前記珪素または珪素化合物の含有率は、0より大きく10%（重量%）以下である。

[0019] また、本発明は、負極に黒鉛と珪素または珪素化合物を含有する非水電解質二次電池の放電を制御する放電制御方法であって、充放電サイクル初期において前記黒鉛の利用率为80%以上100%未満とし、かつ、前記珪素または珪素化合物の利用率为5%以下となるように前記非水電解質二次電池の放電停止を制御することを特徴とする。

[0020] また、本発明は、負極に黒鉛と珪素または珪素化合物を含有する非水電解質二次電池の放電時の所定時間における電圧変化分 dV 及び容量変化分 dQ

を用いて dV/dQ を検出し、前記非水電解質二次電池の初期状態における前記 dV/dQ の変曲点を SOC の所定の使用範囲外に位置させ、前記非水電解質二次電池の前記 dV/dQ を順次算出し、前記 dV/dQ の変曲点が算出された時に放電停止させることを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、非水電解質二次電池の高容量化及び高入出力化を図りつつ、劣化を抑制することができ、充放電サイクル寿命を延長し得る。本発明は、 dV/dQ の変曲点が顕著に顕在化する高入出力の非水電解質二次電池、例えば車載用の非水電解質二次電池に好適に適用し得る。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]実施形態の非水電解質二次電池の放電制御装置の構成ブロック図である。

[図2]実施形態の SOC に対する電圧及び dV/dQ の変化を示すグラフ図である。

[図3]実施形態の処理フローチャートである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、図面に基づき本発明の実施形態について、非水電解質二次電池としてリチウムイオン二次電池 (LIB) を例にとり説明する。

[0024] <基本原理>

まず、本実施形態の基本原理について説明する。

[0025] 車載用の非水電解質二次電池には、高容量化と高入出力化が要求されるため、負極として黒鉛等の炭素と珪素 (Si) または珪素化合物 (SiO) を含有させた LIB が提案されている。

[0026] 珪素または珪素化合物は、負極を薄くかつ大きくするために有効であるが、放電時に珪素からリチウムイオンが放出されてしまうと負極の劣化が加速してしまうため、充放電サイクル寿命を確保するためにはできるだけ珪素からのリチウムイオン放出量が所定の量 10% 以下で放電を停止すればよい。すなわち、充放電サイクル初期においては、黒鉛の利用率を 80% 以上 10

0%未満とするとともに、珪素または珪素化合物をほぼ利用しないように(利用率5%以下)放電を停止すればよい。また、充放電サイクルが進み、黒鉛の劣化が進んで珪素または珪素化合物を利用せざるを得なくなった場合でも、その利用率をできるだけ制限(例えば10%程度に制限)すればよい。負極の黒鉛の利用率を一定程度に制限して充放電を行う技術は公知であるが、本実施形態では、黒鉛に珪素または珪素化合物を含有させて高容量化を図るものの、珪素または珪素化合物を意図的にできるだけ利用しないように放電を制御する点に留意すべきである。

[0027] 他方、黒鉛等の炭素と珪素または珪素化合物では電気特性が異なるので、放電曲線の微分値、具体的には所定時間の電圧変化分 dV と容量変化分 dQ の比 dV/dQ に着目すると、放電時に珪素または珪素化合物からリチウムイオンが放出されるようになると dV/dQ が顕著に変化し、変曲点として顕在化する。

[0028] そこで、充放電サイクル初期においては、黒鉛の利用率を80%以上100%未満とするとともに、珪素または珪素化合物を利用しないように放電を停止し、その後は、LIBの dV/dQ の変曲点を監視し、この変曲点が出現するタイミングにおいてそれ以上放電を継続しないように放電を停止し、珪素または珪素化合物からのリチウムイオンの放出による負極の劣化を抑制するものである。

[0029] <構成>

次に、本実施形態の構成について説明する。

[0030] 図1は、本実施形態における非水電解質二次電池の放電制御装置の構成ブロック図である。

[0031] 非水電解質二次電池10は、LIBであり、正極として例えばNCA系($\text{Li}(\text{Ni-Co-Al})\text{O}_2$)、負極として例えば黒鉛と珪素化合物 SiO (Si の微粒子が SiO_2 中に分散した構造)を混合した C/SiO が用いられる。なお、本発明は、これらの構造に限定されるものではなく、負極として黒鉛と珪素または珪素化合物を含有する任意の構造のLIBに適用し得る。

[0032] 例えば、正極として、リチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質と、導電剤と、結着剤をそれぞれ所定の重量比とし、分散媒と混合して正極合剤スラリーを作成し、アルミニウム箔の両面に塗布して形成することができ、リチウム遷移金属複合酸化物としては、具体的にはコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウムニッケルマンガン複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物等を用いることができ、これらのリチウム遷移金属複合酸化物にAl、Ti、Zr、Nb、B、W、Mg、Mo等を添加してもよい。導電剤としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素粉末を単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。結着剤としては、フッ素系高分子、ゴム系高分子等が挙げられる。例えば、フッ素系高分子としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、またはこれらの変性体等、ゴム系高分子としてエチレンープロピレンーイソプレン共重合体、エチレンープロピレンーブタジエン共重合体等が挙げられ、これらを単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。負極としては、黒鉛と珪素または珪素化合物を含有する負極活物質と、増粘剤と、結着剤とを所定の重量比とし、水に分散させて負極合剤スラリーを作成し、銅箔の両面に塗布して形成することができ、結着剤としては、正極の場合と同様にPTFE等を用いることもできるが、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）又はこの変性体等を用いてもよい。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を用いることができる。

[0033] 非水電解質の非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒の2種以上を混合して用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートを用いることができる、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を用いてもよい。

- [0034] 非水電解質の電解質塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等及びこれらの混合物を用いることができる。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ とすることができる。
- [0035] セパレータとしては、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン性の多孔質セパレータを用いることができる。ポリプロピレンとポリエチレンの多層構造としてもよく、ポリマー電解質をセパレータとして用いてもよい。
- [0036] 制御装置12は、プロセッサ及びメモリを備え、機能ブロックとして電流検出部120、電圧検出部121、 dV/dQ 算出部122、及び放電制御部123を備える。
- [0037] 電流検出部120及び電圧検出部121は、それぞれLIBの放電電流及び端子電圧を検出する。
- [0038] dV/dQ 算出部122は、LIBの放電時の dV/dQ 、言い換えれば放電曲線の微分値を算出する。具体的には、 dV/dQ 算出部122は、電圧検出部121の検出電圧値から所定時間 t における電圧の変化分 dV と、電流検出部120が検出する放電電流値から所定時間 t における容量変化分 dQ を検出し、これらを用いて dV/dQ を算出する。
- [0039] 放電制御部123は、LIBの充放電を制御し、本実施形態では特に dV/dQ に基づき放電の停止タイミングを制御する。具体的には、放電制御部123は、 dV/dQ 算出部122で算出される dV/dQ の値の変曲点が検出された場合は、検出SOCで放電を停止する。変曲点が検出されずに、あらかじめ設定された放電終止電圧に達した場合、その時点で放電停止する。
- [0040] 制御装置12のプロセッサは、プログラムメモリに記憶された処理プログラムに従い、 dV/dQ を算出する処理、 dV/dQ の変曲点を検出する処理、放電停止のタイミングを設定する処理の各処理を実行する。
- [0041] <耐久に伴う変曲点のシフト>

図2は、本実施形態におけるLIBのSOCに対する電池電圧と dV/dQ の

変化を示す。図2において、横軸はSOC(%)であり、満充電状態を100としたときの充電状態を百分率で示す。左縦軸は電圧(V)であり、右縦軸は電圧Vと容量Qの所定時間t毎の変化量 dV/dQ である。

[0042] 放電初期は高SOCであるが、放電末期になるとSOCの値は低下する(すなわち、図2において右側にいくほど放電末期となる)。

[0043] 図2において、符号a~dで示されるグラフは dV/dQ であり、例えばグラフaに着目すると、SOCが放電末期の10%~20%において dV/dQ が急峻に変化する変曲点が存在する。図では、SOCの大きい方から小さい方に向けて変曲点として極大点と極小点が存在する。

[0044] 既述したように、黒鉛とSiOを混合した負極では、放電時にまず黒鉛からリチウムイオンが放出され、その後にSiOからリチウムイオンが放出される。黒鉛とSiOでは電気抵抗が異なり、(黒鉛) < (SiO)であるため、ハイブリッド自動車(HEV)やプラグインハイブリッド自動車(PHEV)のように高レート電流に対しては、黒鉛からのリチウムイオン放出時と、SiOからのリチウムイオン放出時とで、電気抵抗の相違に起因して dV/dQ に顕著な変化が生じ、結果として放電末期において dV/dQ に変曲点が出現する。

[0045] また、図2において、充放電サイクルが進むほど、あるいは保存時間が長くなるほど、グラフa→グラフb→グラフc→グラフdと変化していく。すなわち、充放電サイクルが進むほど、あるいは保存時間が長くなるほど、放電末期の dV/dQ の変曲点、すなわちSiOに起因するSiOに固有の dV/dQ の変曲点は、高SOC側にシフトしていく。

[0046] 従って、SiOに固有の dV/dQ の変曲点に着目し、当該変曲点の高SOC側へのシフト量を監視することで、LIBの負極がどの程度劣化しているかを定量評価することができる。

[0047] 具体的には、例えば、LIBの製造時においてSiOに固有の dV/dQ の変曲点 dV/dQ がSOCの使用範囲(例えば20%~80%の範囲)の領域外に位置するように設計し、その後、SiOに固有の dV/dQ の変曲

点を検出し、検出された変曲点に対応するSOCが、本来であれば使用域の領域外であるべきところ、使用範囲内までシフトした場合には、加速度的な劣化を抑制すべく当該SOCで放電を停止する。

[0048] ここで、充放電サイクルの初期においては、黒鉛の利用率を80%以上100%未満、例えば80%程度で放電を停止し、その後、充放電サイクルが所定回数まで進んだ後に、上記のようにS i Oに固有の dV/dQ の変曲点を検出し、検出した変曲点に応じて放電を停止するのが好適である。

[0049] また、本実施形態では、S i Oに固有の dV/dQ の変曲点を検出しているが、これ以外の他の変曲点と識別するために、電池電圧が所定値以下、例えば電池電圧が3.5V以下における変曲点を対象の変曲点として検出してもよい。図2において、変曲点は全てL i Bの電圧が3.5V以下で生じている点に留意されたい。

[0050] また、変曲点を検出する際の dV/dQ は、所定時間内における電圧変化分 dV 及び容量変化分 dQ から算出されるが、所定時間は1msec~1min、例えば0.1sec~1secとすることができる。

[0051] また、本実施形態では、S i Oに固有の dV/dQ の変曲点を検出しているが、具体的には、ある時刻における $dV/dQ(t1)$ と、次の検出時刻における $dV/dQ(t2)$ の差の大きさが所定値より大きい、すなわち $|dV/dQ(t1) - dV/dQ(t2)| > \text{所定値}$ （例えば0.001V/Ah）を満たす場合に変曲点として検出できる。

[0052] さらに、本実施形態において、珪素または珪素化合物の含有量は特に限定されないが、黒鉛に対する重量%で0より大きく10%以下、例えば3%~5%とすることができる。

[0053] <放電制御フロー>

図3は、本実施形態における放電制御の処理フローチャートである。

[0054] まず、L i Bの製造時点において、放電時の dV/dQ を測定し、珪素または珪素化合物に固有の dV/dQ の変曲点を検出し、当該変曲点に対応するSOCがL i Bの所定のSOC使用範囲外となるように設定する（S10

1)。例えば、L I BのSOC使用範囲を20%~80%とした場合に、変曲点に対応するSOCが10%程度に位置するように珪素または珪素化合物の含有量等を調整する。

[0055] 次に、車載L I Bにおいて公知の充放電を実行する(S 1 0 2)。すなわち、自動車の走行状況に応じてL I Bから駆動モータに電力を供給すべく放電し、エンジン動力あるいは回生制動によりL I Bに電力を供給して充電する。L I Bの充放電は、SOCの使用範囲(例えば、20%~80%)内で実行される。すなわち、L I BのSOCが20%に達すると、放電を停止する。また、充放電サイクル初期においては、黒鉛の利用率が80%以上100%未満となるように放電を停止し、S i Oを利用しないようにする。

[0056] 次に、所定の制御周期において放電時に dV/dQ を算出する(S 1 0 3)。すなわち、所定時間内における電圧変化 dV 及び容量変化 dQ を検出し、 dV/dQ を算出する。容量変化 dQ は、所定時間内における放電電流から算出される。

[0057] dV/dQ を算出した後、 dV/dQ の変曲点を検出する(S 1 0 4)。具体的には、ある制御周期における dV/dQ と、次の制御周期における dV/dQ の差の絶対値が所定値、例えば0.001V/Ahより大きい場合に変曲点として検出する。このとき、L I Bの電圧が所定値以下、例えば3.5V以下であることを確認し、所定値以下の場合のみ珪素または珪素化合物固有の dV/dQ の変曲点として検出してもよい。

[0058] 変曲点を検出した場合(S 1 0 4でY)、放電制御部123は非水電解質二次電池の放電を停止する(S 1 0 5)。変曲点を検出しなかった場合(S 1 0 4でN)で予め設定された放電終止電圧に達した場合、予め設定された放電終止電圧で放電を停止する(S 1 0 6でYかつS 1 0 5)。予め設定された放電終止電圧に達しない場合にはS 1 0 2で放電を続行する(S 1 0 6でN)。なお、図2に示すように、充放電サイクルが進み、あるいは保存時間が経過するに伴い、珪素または珪素化合物固有の dV/dQ の変曲点は高SOC側に徐々にシフトしていく。従って、初期状態では変曲点に対応する

SOCは使用範囲外に位置していたとしても、時間の経過とともに変曲点に対応するSOCが使用範囲内までシフトし得る。珪素または珪素化合物固有の dV/dQ の変曲点は、珪素または珪素化合物からリチウムイオンが放出されることを意味しており、この領域での充放電を繰り返すと珪素粒子が微粉末化し、負極の膨張や電解液との不要な反応の発生により劣化が加速度的に進行してしまう。

[0059] このように、珪素または珪素化合物固有の dV/dQ の変曲点に対応するSOCで放電を停止することで、珪素粒子が微粉末化し、負極の膨張や電解液との不要な反応の発生による劣化の加速を効果的に抑制することができる。

[0060] 本実施形態では、 dV/dQ の変曲点に着目して放電を制御しているため、特にハイブリッド自動車やプラグインハイブリッド自動車等のように、相対的に高入出力が要求され顕著に変曲点が出現する用途に特に効果的である。勿論、本実施形態の非水電解質二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、スマートフォン、タブレット端末等の移動情報端末の駆動電源で、特に高エネルギー密度が必要とされる用途に適用することもできる。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明は、非水電解質二次電池に利用することができる。

符号の説明

- [0062] 10 非水電解質二次電池
12 制御装置
120 電流検出部
121 電圧検出部
122 dV/dQ 算出部
123 放電制御部

請求の範囲

- [請求項1] 負極に黒鉛と珪素または珪素化合物を含有する非水電解質二次電池の放電を制御する放電制御装置であって、
充放電サイクル初期において前記黒鉛の利用率を80%以上100%未満とし、かつ、
前記珪素または珪素化合物の利用率が5%以下とする、前記非水電解質二次電池の放電停止を制御する制御手段
を備えることを特徴とする非水電解質二次電池の放電制御装置。
- [請求項2] 前記非水電解質二次電池の電圧 V を検出する電圧検出手段と、
前記非水電解質二次電池の電流 I を検出する電流検出手段と、
前記電流検出手段の検出値に基づいて求められる所定時間における容量変化分 dQ と、
前記電圧検出手段の検出値に基づいて求められる所定時間における容量変化分 dV から dV/dQ を算出する算出手段と、
をさらに有し、
前記制御手段は、前記算出手段で算出された dV/dQ に基づいて放電停止を制御することを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池の放電制御装置。
- [請求項3] 前記制御手段は、前記 dV/dQ の変曲点に基づいて放電停止を制御することを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池の放電制御装置。
- [請求項4] 前記制御手段は、前記非水電解質二次電池の電圧が所定値以下の場合に前記変曲点が算出された時に放電停止することを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池の放電制御装置。
- [請求項5] 前記制御手段は、制御周期における前記 dV/dQ の差分の絶対値が所定値を超えた変曲点が算出された場合に放電を停止することを特徴とする請求項3に記載の非水電解質二次電池の放電制御装置。
- [請求項6] 前記非水電解質二次電池の初期状態では前記変曲点はSOCの所定

の使用範囲外に存在しており、

前記制御手段は、検出された前記変曲点が前記使用範囲内に存在する場合に前記変曲点に対応するSOCを用いて放電停止を制御することを特徴とする請求項3に非水電解質二次電池の放電制御装置。

[請求項7] 前記所定時間は、1 m秒以上1分以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の非水電解質二次電池の放電制御装置。

[請求項8] 前記珪素または珪素化合物の含有率は、0より大きく10%（重量%）以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の非水電解質二次電池の放電制御装置。

[請求項9] 負極に黒鉛と珪素または珪素化合物を含有する非水電解質二次電池の放電を制御する放電制御方法であって、

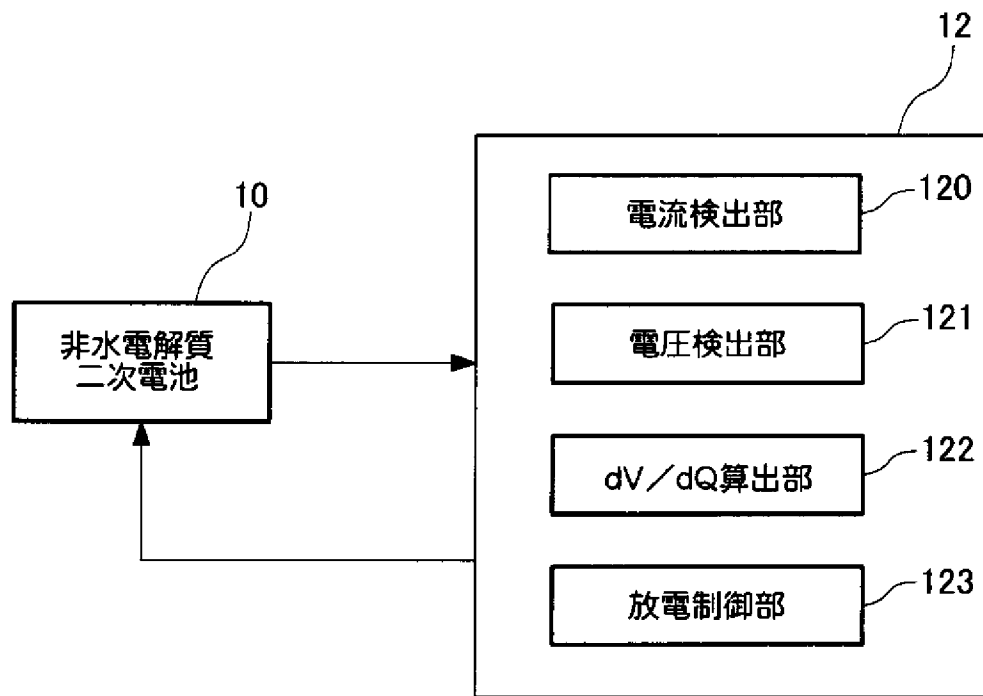
充放電サイクル初期において前記黒鉛の利用率を80%以上100%未満とし、かつ、前記珪素または珪素化合物の利用率が5%以下となるように前記非水電解質二次電池の放電停止を制御することを特徴とする非水電解質二次電池の放電制御方法。

[請求項10] 負極に黒鉛と珪素または珪素化合物を含有する非水電解質二次電池の放電時の所定時間における電圧変化分 dV 及び容量変化分 dQ を用いて dV/dQ を検出し、前記非水電解質二次電池の初期状態における前記 dV/dQ の変曲点をSOCの所定の使用範囲外に位置させ、

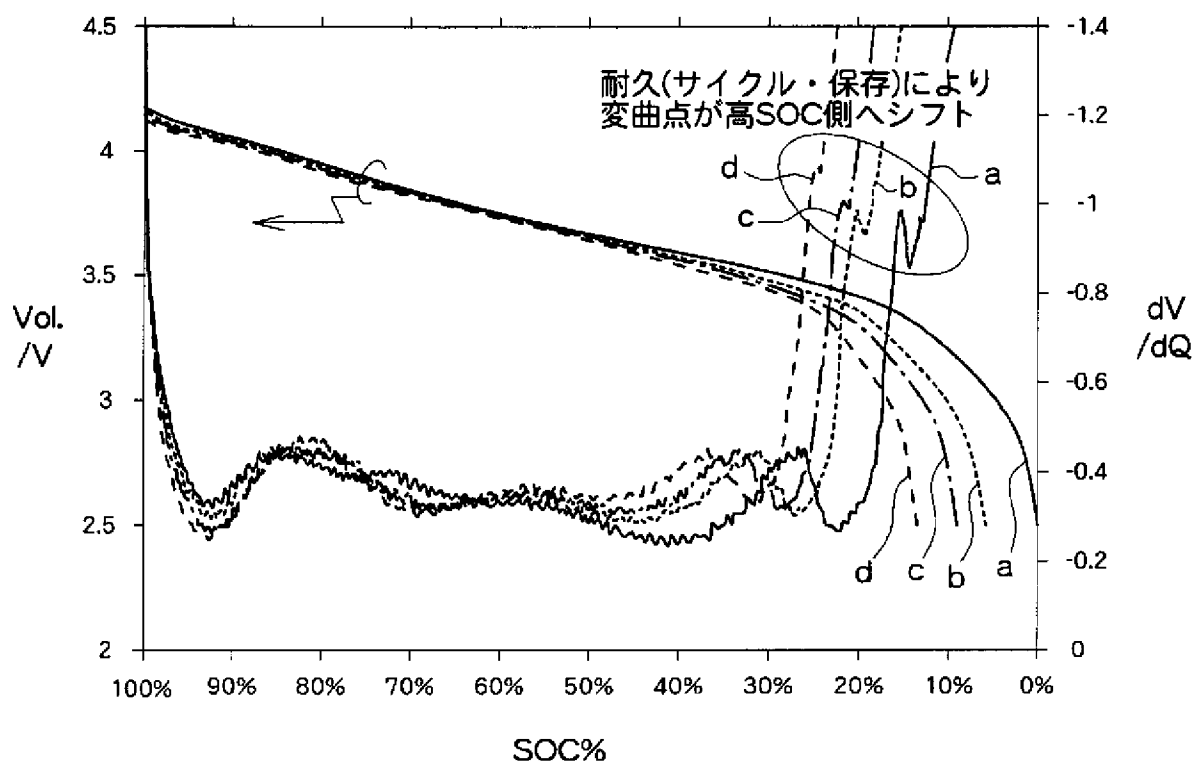
前記非水電解質二次電池の前記 dV/dQ を順次算出し、

前記 dV/dQ の変曲点が算出された時に放電停止させることを特徴とする非水電解質二次電池の放電制御方法。

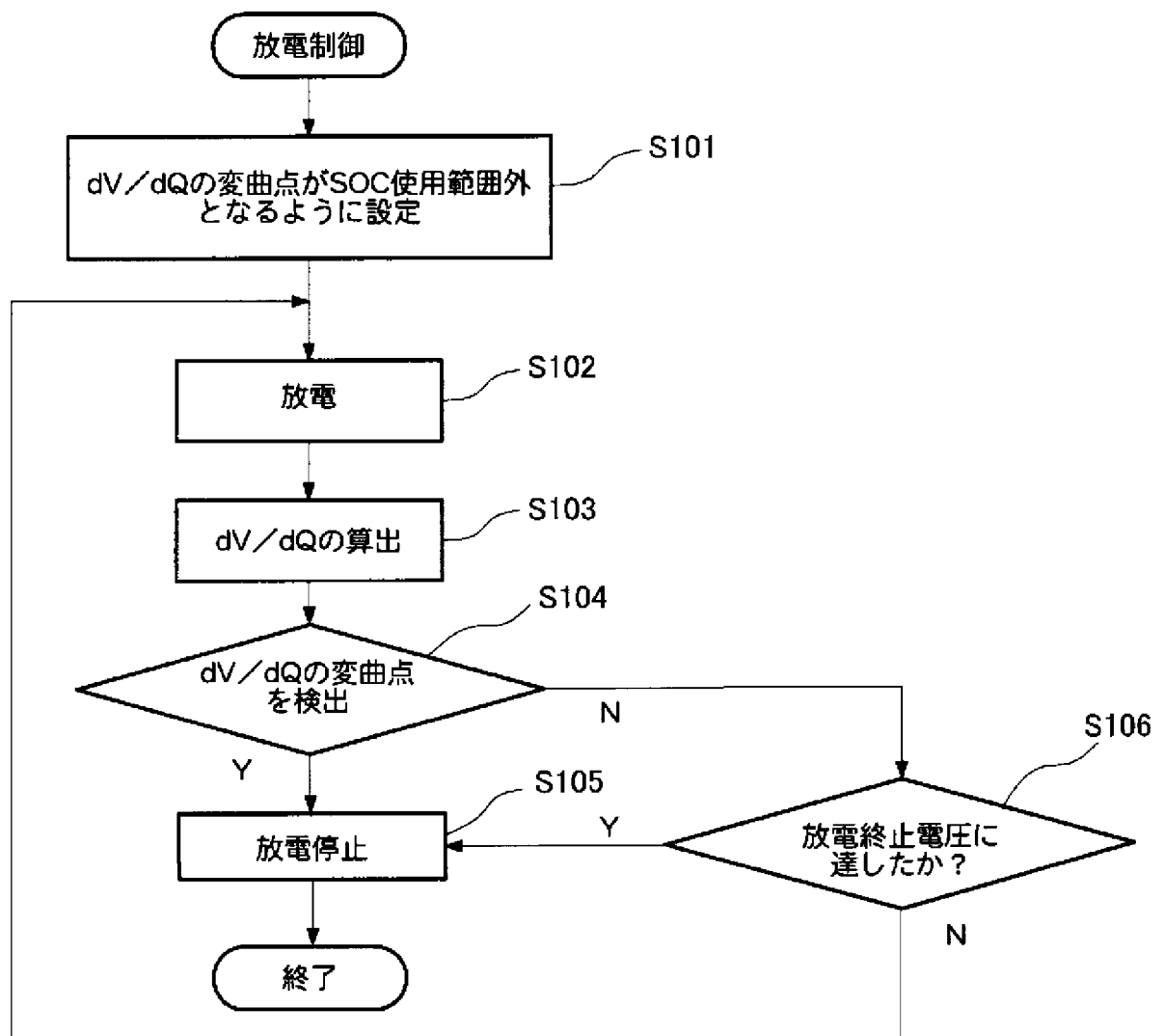
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/004516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/44(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/42(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i, H02J7/02(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)

H01M10/44, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/587, H01M10/052, H01M10/42, H01M10/48, H02J7/02, B60L3/00, B60L11/18

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2014-229583 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 December 2014 (08.12.2014), entire text; all drawings & WO 2014/192225 A1	1-10
A	JP 2008-186732 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2014-225347 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 December 2014 (04.12.2014), entire text; all drawings & WO 2014/185005 A1	1-10

☐ 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
17 November 2015 (17.11.15)

Date of mailing of the international search report
24 November 2015 (24.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/004516

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

B60L3/00(2006.01)n, *B60L11/18*(2006.01)n

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/44(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/42(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i, H02J7/02(2006.01)i, B60L3/00(2006.01)n, B60L11/18(2006.01)n

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. H01M10/44, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/587, H01M10/052, H01M10/42, H01M10/48, H02J7/02, B60L3/00, B60L11/18

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	JP 2014-229583 A（信越化学工業株式会社）2014. 12. 08, 全文全図 & WO 2014/192225 A1	1-10
A	JP 2008-186732 A（日本カーボン株式会社）2008. 08. 14, 全文全図 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 2014-225347 A（信越化学工業株式会社）2014. 12. 04, 全文全図 & WO 2014/185005 A1	1-10

☐ 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

の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 7 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 1 . 2 0 1 5

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）

田中 慎太郎

5 T

3 2 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 8