

(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2012-181976

(P2012-181976A)

(43) 公開日 平成24年9月20日(2012.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/48 (2006.01)	HO 1 M 10/48 P	5 G 5 0 3
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 3	5 H 0 3 0
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 0 3	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 0 1	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-43465 (P2011-43465)
 (22) 出願日 平成23年3月1日(2011.3.1)

(71) 出願人 000005108
 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
 (74) 代理人 100100310
 弁理士 井上 学
 (74) 代理人 100098660
 弁理士 戸田 裕二
 (74) 代理人 100091720
 弁理士 岩崎 重美
 (72) 発明者 熊代 祥晃
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
 株式会社日立製作所
 日立研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池の異常充電状態検出装置及び検査方法

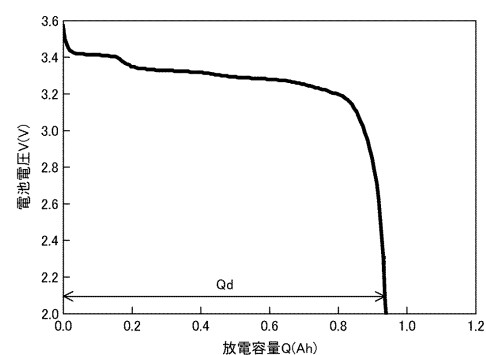
(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の金属リチウム析出による異常充電状態を検出し、安全性を高めるためのリチウム二次電池の異常充電状態検出装置を提供する。

【解決手段】 電気を充放電可能な正極、負極、リチウムイオンを含む電解液からなるリチウム二次電池に対し、電流検出手段で測定した電流値から前記リチウム二次電池の蓄電量Qを算出し、前記リチウム二次電池の蓄電量Qと、電圧検出手段で測定した前記リチウム二次電池の電圧Vとから所定時間t毎の電圧値Vの変化dVと電気量Qの変化dQの割合であるdV/dQを算出する。算出したQ-dV/dQ曲線において、電池データ記憶手段に予め記憶された正常時のQ-dV/dQ曲線に現れるピークと異なるピークが存在する場合に、異常充電状態と判断する。

【選択図】 図8

図 8



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気を充放電可能な正極、負極、リチウムイオンを含む電解液からなるリチウム二次電池の異常充電状態検出装置であって、

前記リチウム二次電池の電圧 V を検出する電圧検出手段と、

前記リチウム二次電池に流れる電流を検出する電流検出手段と、

前記電流検出手段で測定した電流値から前記リチウム二次電池の蓄電量 Q を算出し、前記リチウム二次電池の蓄電量 Q と前記リチウム二次電池の電圧 V から所定時間 t 毎の電圧値 V の変化 dV と電気量 Q の変化 dQ の割合である dV/dQ を算出する演算手段と、

前記電流検出手段で検出した電流値、前記電圧検出手段で検出した電圧 V 、前記演算手段で算出された蓄電量 Q 及び dV/dQ の情報を記憶する測定データ記憶手段と、

10

正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線を記憶する電池データ記憶手段と、

前記測定データ記憶手段の情報を基にした $Q-dV/dQ$ 曲線において、前記電池データ記憶手段に記憶された正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線に現れるピークと異なるピークが存在する場合に、異常充電状態と判断する制御部を具備することを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検出装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置において、

前記リチウム二次電池の負極は黒鉛を含み、

前記正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線には、前記黒鉛に吸蔵されているリチウムイオンの量が多い領域から少ない領域に順に第 1 のピーク、第 2 のピーク、第 3 のピークが現れることを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検出装置。

20

【請求項 3】

請求項 2 に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置において、

前記制御部は、充電状態から放電する場合には、前記第 1 のピークが現れる前の放電電気量 Q が小さい領域において、ピーク高さを表す dV/dQ の値が前記第 1 のピークよりも大きなピークを検出したときに異常充電状態と判断することを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検出装置。

【請求項 4】

請求項 2 に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置において、

前記制御部は、放電状態から充電した場合には、前記第 1 のピークが現れた後の充電完了前の充電電気量 Q が大きい領域において、ピーク高さを表す dV/dQ の値が前記第 1 のピークよりも大きなピークを検出したときに異常充電状態と判断することを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検出装置。

30

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置において、

前記異常充電状態は、負極に金属リチウムが析出した状態であることを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検出装置。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置において、

前記リチウム二次電池の負極は、X 線回折法により求めた (002) 面の面間隔が $d_{002} = 0.335 \sim 0.349 \text{ nm}$ の黒鉛が含まれている負極活物質により構成されることを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検出装置。

40

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置において、

前記リチウム二次電池の正極は、オリビン結晶構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物が少なくとも含まれている正極活物質により構成されることを特徴とするリチウム

50

二次電池の異常充電状態検出装置。

【請求項 8】

請求項 7 記載のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置において、

前記正極活物質は、オリビン結晶構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物が化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ (M は Mn, Co, Ni, Cr, Al, Mg, Fe から選択される 1 種以上の遷移金属元素である。) で表されるものを含むことを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検出装置。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置において、

前記電池データ記憶手段は、複数の電流値ごとに正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線を予め記憶し、

前記制御部は、前記電池データ記憶手段に記憶された複数の正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線の中から、前記電流検出手段により測定された前記リチウム二次電池に流れる電流値に対応する正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線を選択して異常充電状態を実行することを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検出装置。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置において、

前記リチウム二次電池の周囲温度を測定する温度測定部を有し、

前記電池データ記憶手段は、複数のリチウム二次電池の周囲温度ごとに正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線を予め記憶し、

前記制御部は、前記電池データ記憶手段に記憶された複数の正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線の中から、前記温度測定部により測定された前記リチウム二次電池の周囲温度に対応する正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線を選択して異常充電状態を実行することを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検出装置。

【請求項 11】

電気を充放電可能な正極、負極、リチウムイオンを含む電解液からなるリチウム二次電池の異常充電状態検査方法であって、

前記リチウム二次電池の電流値、電圧値 V を所定時間毎に取得し、

前記リチウム二次電池の電流値をもとに前記リチウム二次電池の蓄電量 Q を算出し、

前記蓄電量 Q と前記電圧値 V から所定時間 t 毎の電圧値 V の変化 dV と電気量 Q の変化 dQ の割合である dV/dQ を算出して前記リチウム二次電池の $Q-dV/dQ$ 曲線を求め、

前記リチウム二次電池の $Q-dV/dQ$ 曲線において、予め取得しておいた正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線に現れるピークと異なるピークが存在する場合に、異常充電状態と判断することを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検査方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検査方法であって、

前記リチウム二次電池の負極は黒鉛を含み、

前記正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線には、前記黒鉛に吸蔵されているリチウムイオンの量が多い領域から少ない領域に順に第 1 のピーク、第 2 のピーク、第 3 のピークが現れることを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検査方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検査方法であって、

充電状態から放電する場合には、前記第 1 のピークが現れる前の放電電気量 Q が小さい領域において、ピーク高さを表す dV/dQ の値が前記第 1 のピークよりも大きなピークを検出したときに異常充電状態と判断することを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検査方法。

【請求項 14】

請求項 1 2 に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検査方法であって、

放電状態から充電した場合には、前記第 1 のピークが現れた後、充電完了前の充電電流量 Q が大きい領域において、ピーク高さを表す dV/dQ の値が前記第 1 のピークよりも大きなピークを検出したときに異常充電状態と判断することを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検査方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 1 乃至 1 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検査方法であって、

前記異常充電状態は、負極に金属リチウムが析出した状態であることを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検査方法。

10

【請求項 1 6】

請求項 1 1 乃至 1 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検査方法であって、

前記リチウム二次電池の負極は、X 線回折法により求めた (0 0 2) 面の面間隔が $d_{002} = 0.335 \sim 0.349 \text{ nm}$ の黒鉛が含まれている負極活物質により構成されることを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検査方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 1 乃至 1 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検査方法であって、

前記リチウム二次電池の正極は、オリビン結晶構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物が少なくとも含まれている正極活物質により構成されることを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検査方法。

20

【請求項 1 8】

請求項 1 1 乃至 1 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検査方法であって、

前記正極活物質は、オリビン結晶構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物が化学式 $Li_{1+x}M_{1-x}PO_4$ (M は Mn , Co , Ni , Cr , Al , Mg , Fe から選択される 1 種以上の遷移金属元素である。) で表されるものを含むことを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検査方法。

【請求項 1 9】

30

請求項 1 1 乃至 1 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検査方法であって、

複数の充放電電流の値ごとに正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線を予め記憶し、

前記複数の正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線の中から、電流検出手段により測定された前記リチウム二次電池に流れる電流値に対応する正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線を選択して異常充電状態を実行することを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検査方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 1 乃至 1 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の異常充電状態検査方法であって、

複数のリチウム二次電池の周囲温度ごとに正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線を予め記憶し、

40

前記複数の正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線の中から、温度測定部により測定された前記リチウム二次電池の周囲温度に対応する正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線を選択して異常充電状態を実行することを特徴とするリチウム二次電池の異常充電状態検査方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム二次電池を備え、負荷に電力を供給する電力供給システムにおけるリチウム二次電池の異常充電状態検出装置に関する。

【背景技術】

【0002】

50

リチウム二次電池は、高エネルギー密度を有することから、電気自動車用やバックアップ用の電源に用いられてきている。中でも、負極活物質に黒鉛を使用するリチウム二次電池は、電池の平均電圧を高くできること、負極活物質を高密度に充填できることから、高エネルギー密度を必要とする用途に適している。しかし、負極活物質に黒鉛を使用するリチウム二次電池は、充放電により負極にリチウム金属が析出する異常充電状態になりやすく、この結果、充放電サイクルに伴う容量減少が起こり、最悪の場合は破裂・発火などに至る危険性があった。

【0003】

二次電池の状態を検知する方法としては、二次電池の蓄電量 Q 、二次電池の電圧 V 、所定の時間における Q 、 V の変化量 dQ 、 dV から得られる $Q-V$ 曲線、 $Q-dV/dQ$ 曲線を使用するものがあり、例えば特許文献1が提案されている。これは、初期状態の二次電池と劣化した二次電池について、 $Q-dV/dQ$ 曲線上の特徴点Aでの蓄電量 Q_A と、特徴点Cでの蓄電量 Q_C との差分値 ΔQ を比較することにより、二次電池の劣化状態を検知するものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-252381号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1は、リチウム二次電池の $Q-dV/dQ$ 曲線上の異常充電状態を除いた特徴点の差分値を比較しており、リチウム二次電池の異常充電状態のみに現れる特徴点については考慮していない。このため、リチウム二次電池の劣化状態を診断できるものの、リチウム二次電池の異常充電状態を検知することができなかった。

【0006】

本発明は、上記のような課題を解決し、リチウム二次電池の安全性を向上するためのリチウム二次電池の異常充電状態検出装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

電気を充放電可能な正極、負極、リチウムイオンを含む電解液からなるリチウム二次電池に対し、電流検出手段で測定した電流値から前記リチウム二次電池の蓄電量 Q を算出し、前記リチウム二次電池の蓄電量 Q と、電圧検出手段で測定した前記リチウム二次電池の電圧 V とから所定時間 t 毎の電圧値 V の変化 dV と電気量 Q の変化 dQ の割合である dV/dQ を算出する。算出した $Q-dV/dQ$ 曲線において、電池データ記憶手段に予め記憶された正常時の $Q-dV/dQ$ 曲線に現れるピークと異なるピークが存在する場合に、異常充電状態と判断する。

【発明の効果】

【0008】

本発明のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置により、異常充電状態を高精度で検出でき、リチウム二次電池の安全性を向上することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の異常充電状態検出装置のブロック図である。

【図2】黒鉛材料からなる負極を金属リチウムが析出するまで充電した状態から一定の放電電流により放電したときの負極の放電電気量 Q と電池電圧 V との関係の放電曲線を示す図である。

【図3】図2の放電曲線をもとに作成した $Q-dV/dQ$ 曲線を示す図である。

【図4】異常充電状態ではない正常なリチウム二次電池を完全充電状態から一定の放電電

流により放電した際の放電電気量 Q と電池電圧 V との関係の放電曲線を示す図である。

【図5】図4の放電曲線の横軸を Q から $DO D$ に変更した放電曲線を示す図である。

【図6】図4の放電曲線をもとに作成した $Q-dV/dQ$ 曲線を示す図である。

【図7】図4の放電曲線をもとに作成した $DO D-dV/dQ$ 曲線を示す図である。

【図8】異常充電状態のリチウム二次電池を完全充電状態から一定の放電電流により放電した際の放電電気量 Q と電池電圧 V との関係の放電曲線を示す図である。

【図9】図8の放電曲線をもとに作成した $Q-dV/dQ$ 曲線を示す図である。

【図10】図8の放電曲線をもとに作成した $DO D-dV/dQ$ 曲線を示す図である。

【図11】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の異常充電状態検出装置の演算手段の動作を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、図面に従って、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池の異常充電状態検出装置の構成および動作について説明する。尚、本発明は以下に述べる形態に限定されるものではない。

【0011】

図1は、本発明の一実施形態によるリチウム二次電池の異常充電状態検出装置のシステムブロック図である。本実施形態のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置100は、異常充電状態検出対象のリチウム二次電池200の正極及び負極の端子と接続し、リチウム二次電池200を充電もしくは放電させた際に測定されるデータに基づいてリチウム二次電池200の異常充電状態を検出する装置である。リチウム二次電池200の異常充電状態とは負極に金属リチウムが析出した状態を意味する。

【0012】

図1に示すような、リチウム二次電池の異常充電状態検出装置100は、電圧検出手段110、電流検出手段120、演算手段130、電流制御手段140、ディスプレイなどの表示手段150、温度検出手段160、キーボードやマウス等の条件入力手段170を備えている。

【0013】

演算手段130は、CPU131とRAM等の測定データ記憶手段132と電池データ記憶手段133を備え、演算手段130外部との通信を行うインターフェース134を備えている。

【0014】

CPU131は、所定の時間 t 毎に、電流検出手段120で検出した電流値 I から、リチウム二次電池200の充電もしくは放電の電気量 Q を算出する。さらにリチウム二次電池200の所定時間 t 毎の電気量変化 dQ と、電圧検出手段110で検出したリチウム二次電池200の所定時間 t 毎の電圧値 V の変化 dV を算出し、リチウム二次電池200の電気量 Q の変化 dQ に対するリチウム二次電池200の電圧 V の変化 dV の割合である dV/dQ を算出する。

【0015】

CPU131は、前記電気量 Q 、 dV/dQ の値から $Q-dV/dQ$ 曲線を作成し $Q-dV/dQ$ 曲線を測定データ記憶手段132に記憶させる。また、使用前に取得しておいた異常充電状態ではなく正常状態であるリチウム二次電池200の $Q-dV/dQ$ 曲線を電池データ記憶手段133に予め記憶させておく。

【0016】

CPU131は、測定データ記憶手段132に記憶させた $Q-dV/dQ$ 曲線と電池データ記憶手段133に予め記憶させておいた $Q-dV/dQ$ 曲線の形状を比較し、リチウム二次電池200が異常充電状態にあるか否かを判断する。インターフェース134は、CPU131によって判定された結果を、通信線を介して、状況に応じて、負荷300、充電機400、電流制御手段140、表示手段150に出力する。

【0017】

10

20

30

40

50

演算手段130は、記憶装置やCPUなどで構成されるコントローラや計算機システム、或いはマイクロコンピュータであり、情報を入力して演算を行い、演算結果を出力することが可能な手段であればよい。

【0018】

インターフェース134は、演算手段130と外部との通信をする手段である。インターフェース134としては通信線に対して情報を入出力する手段の他に、ネットワーク、無線LANなど、有線通信でも良いし、無線通信でも良く、演算手段130と外部との通信をする手段であれば良い。

【0019】

図2には、対極と参照極を金属リチウムとし、試験極に黒鉛材料からなる負極を用いた3極式の試験セルを作製し、負極に金属リチウムが析出するまで充電した状態から、一定の放電電流により放電したときの負極の放電電気量 Q と電池電圧 V との関係を表した放電曲線を示した。また図3には、図2の放電曲線をもとに作成した $Q-dV/dQ$ 曲線を示した。

【0020】

図3は左端が充電状態である。負極の充電とは負極に Li^+ イオンを吸蔵する状態であり、負極の放電とは負極から Li^+ イオンを放出する状態を表す。両端のピーク X_2 、 Y_2 を除き A_2 、 B_2 、 C_2 、 E_2 の4つの主なピーク形状がみられる。 A_2 、 B_2 、 C_2 は正常な状態の負極から Li^+ イオンが放出されることに由来するピークであり、 E_2 は負極に析出した金属リチウムが放出されることに由来するピークである。 A_2 、 B_2 、 C_2 は正常な状態のピークであり、黒鉛に吸蔵されている Li^+ イオンの量が多いものから順に A_2 、 B_2 、 C_2 となる。

【0021】

ここでは、第1のピークが A_2 、第2のピークが B_2 、第3のピークが C_2 である。以下、第1のピークを $A\Box$ 、第2のピークを $B\Box$ 、第3のピークを $C\Box$ とし、異常充電状態を示すピークを $E\Box$ で表すこととする。 $\Box$ は各図に記したピークを区別するもので、 $\Box$ には自然数をあてはめる。

【0022】

図4には、異常充電状態ではない正常なリチウム二次電池を完全充電状態から一定の放電電流により放電した際の、放電電気量 Q と電池電圧 V との関係を表した放電曲線を示した。図4に示した例は、正極活物質に $LiFePO_4$ 、負極活物質に黒鉛を用いたリチウム二次電池を3.6Vの電圧で完全に充電させ、この後、充電電圧から放電させた際の放電曲線を示す。

【0023】

図5には、図4の放電電気量 Q を放電深度(DOD: Depth of discharge)とした放電曲線を示す。DODとは、図3の放電曲線が電池電圧2Vに達し、放電を終了したときの放電電気量 Q_d を100とし、放電電気量 Q を Q_d の百分率で表したものである。放電を終了する電圧を以下では放電終止電圧とする。 Q_d は、リチウム二次電池を電池電圧2Vまで放電した後に、3.6Vの電圧で完全に充電したときの充電電気量 Q_c で代用してもよい。図6には、図4の放電曲線をもとに作成した $Q-dV/dQ$ 曲線を示す。また図7には、図4の放電曲線をもとに作成したDOD- dV/dQ 曲線を示す。図6、図7ともに両端のピーク X_4 、 Y_4 を除き A_4 、 B_4 、 C_4 の3つの主なピーク形状がみられる。 A_4 、 B_4 、 C_4 の3つのピークは、図3に示した A_2 、 B_2 、 C_2 のピーク形状に対応しており、 E_2 に相当するピーク形状は検出されない。

【0024】

図8には、図4に放電曲線を示したリチウム二次電池と同種のもので、異常充電状態になったリチウム二次電池を、図4に示したリチウム二次電池と同じ条件で充電した完全充電状態から、一定の放電電流により放電した際の放電電気量 Q と電池電圧 V との関係を表した放電曲線を示した。図9には、図8の放電曲線をもとに作成した $Q-dV/dQ$ 曲線を示す。また図10には、図8の放電曲線をもとに作成したDOD- dV/dQ 曲線を示す。

す。

【0025】

両端のピークX8, Y8を除きA8, E8と, B8とC8が重なったブロードなピークの3つの主なピーク形状がみられる。A8のピーク形状は図4のA4と類似の形状をしており、同一のピークである。またB8とC8が重なったブロードなピーク形状は、図4のB4とC4が重なったものである。E8のピーク形状は、図4ではみられなかったピーク形状で、図3のE2のピークと類似の形状をしており、負極に金属リチウムが析出した異常充電状態を表すものである。

【0026】

そして本発明では、正常時のリチウム二次電池にみられるA4, B4, C4のピークを検出し、このピーク形状よりも放電容量が小さいとき、あるいは放電深度DODが小さいときに、E8のピークを検出した場合に、異常充電状態と判断する。B4, C4は図10のB8, C8のようにピーク形状が重なることがあるため、A4を基準に異常充電状態を判断するのが望ましい。

【0027】

また、放電時のみではなく、充電時においても同様にピーク形状からも異常充電状態を判断してもよい。この場合は各図の横軸を充電容量または充電深度と見ればよい。正常時のリチウム二次電池にみられるA4, B4, C4のピークを検出し、このピーク形状よりも充電容量が大きいとき、あるいは充電深度DODが大きいときに、E8のピークを検出した場合に、異常充電状態と判断する。

【0028】

リチウム二次電池の $Q-dV/dQ$ 曲線, $DOD-dV/dQ$ 曲線のデータは、測定対象のリチウム二次電池の機種、充放電電流、周囲温度などの組み合わせに応じてそれぞれ作成して記憶しておくことが望ましい。電池データ記憶手段133に記憶するリチウム二次電池の $Q-dV/dQ$ 曲線, $DOD-dV/dQ$ 曲線のデータは、充電および放電電流が $1/50C \sim 1/5C$ で取得したものを記憶させておくことが望ましく、 $1/20C \sim 1/10C$ で取得したものを記憶させておくことがより望ましい。ここで1Cとは、電池の定格容量を1時間で充電もしくは放電する電流値であり、例えば $1/50C$ では定格容量を充電もしくは放電するのに50時間を要する。

【0029】

電池データ記憶手段133は、測定対象のリチウム二次電池の機種、充放電電流、周囲温度に応じたリチウム二次電池の $Q-dV/dQ$ 曲線, $DOD-dV/dQ$ 曲線のデータを予め保有しておくことができ、変更がある場合には新規に入力できるようにしておくことが望ましい。また、例えばHDDを有する補助記憶装置180に、測定対象のリチウム二次電池の機種、充放電電流、周囲温度に応じたリチウム二次電池の $Q-dV/dQ$ 曲線, $DOD-dV/dQ$ 曲線のデータを記憶させ、電池データ記憶手段133に読み出してCPU131が実行することでも実現できる。補助記憶装置180は、CD-ROM, CD-RW, DVD-ROM, USBメモリ等の可搬型記憶媒体の再生を行う記憶装置を、さらに用いることができる。

【0030】

以下、完全充電状態にあるリチウム二次電池200を放電する際に、電池データ記憶手段133に記憶されたデータに応じて行われる処理を説明する。

【0031】

まず、CPU131は、電流検出手段120で測定される電流値が、条件入力手段170により設定された放電電流となるようにインターフェース134を通じて電流制御手段140を制御する。

【0032】

CPU131は、所定の時間t毎に、電流検出手段120で検出した電流値Iから、リチウム二次電池200の放電電気量Qを算出する。さらにリチウム二次電池200の所定時間t毎の電気量変化dQと、電圧検出手段110で検出したリチウム二次電池200の

10

20

30

40

50

所定時間 t 毎の電圧値 V の変化 dV を算出し、リチウム二次電池 200 の電気量 Q の変化 dQ に対する電池電圧 V の変化 dV の割合である dV/dQ を算出する。

【0033】

CPU131 は、前記電気量 Q 、 dV/dQ の値から $Q-dV/dQ$ 曲線を作成し、 $Q-dV/dQ$ 曲線を測定データ記憶手段 132 に記憶させる。また、条件入力手段 170 により設定されたリチウム二次電池の機種、放電電流、さらに温度検出手段 160 で測定した二次電池 200 の周囲温度に適合する $Q-dV/dQ$ 曲線を電池データ記憶手段 133 から読み出す。

【0034】

CPU131 は、測定データ記憶手段 132 に記憶させた $Q-dV/dQ$ 曲線と電池データ記憶手段 133 から読み出した $Q-dV/dQ$ 曲線のピーク形状を比較し、リチウム二次電池 200 が異常充電状態にあるか否かを判断する。

【0035】

CPU131 は、図 6、図 9 のピーク A4、A8 を検出するよりも Q が小さいときに、図 9 の E8 のピークのように A4、A8 よりも高いピークを検出すれば異常充電状態であることを、検出しなければ正常状態であることを判断し、インターフェース 134 から表示手段 150 に出力する。図 4、図 8 の Qd の値を取得していた場合は、 $Q-dV/dQ$ 曲線のかわりに $DOD-dV/dQ$ 曲線を用いて、異常充電状態を判断してもよい。

【0036】

図 11 には、リチウム二次電池の異常充電状態検出装置 100 によるリチウム二次電池 200 の異常充電状態を検出するフロー図を示す。図 11 に示されるように、リチウム二次電池の異常充電状態検出装置 100 は、まず、ステップ S1 において、放電電流、放電終止電圧、リチウム二次電池 200 の機種等の条件を設定し、ステップ S2 において、リチウム二次電池 200 の周囲温度を測定し、ステップ S3 で、リチウム二次電池 200 からの放電を開始する。

【0037】

ステップ S4 では、電池電圧 V と電流値 I を測定する。ステップ S5 では、リチウム二次電池 200 が放電終止電圧に達したか否かを判定し、達した (yes) 場合は、放電を終了し、達していない (no) の場合はステップ S6 に進む。

【0038】

ステップ S6 では、放電電気量 Q の値を算出し、ステップ S7 では、 dV/dQ の値を算出する。ステップ S8 では、測定データ記憶手段 132 に記憶された $Q-dV/dQ$ 曲線と、条件に適合する電池データ記憶手段 133 の $Q-dV/dQ$ 曲線を比較し、図 5、図 6 のピーク A4 や図 9、図 10 のピーク A8 に相当するピークを検出したか否かを判定する。検出した (yes) 場合は、ステップ S4 に戻り、ステップ S4～ステップ S7 の処理を行う。

【0039】

検出しなかった (no) の場合は、ステップ S9 に進む。ステップ S9 では、図 9、図 10 の E8 のような A4 (A8) よりもピーク高さの高いピークを検出したか否かを判定する。検出しなかった (no) の場合は、ステップ S4 に戻り、ステップ S4～ステップ S8 の処理を行う。ステップ S4 に進む。検出した (yes) 場合は、ステップ 10 に進み、異常充電状態であることを表示する。

【0040】

本発明のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置 100 を用いて、異常充電状態を検出することができるリチウム二次電池としては、つぎのように作製されたリチウム二次電池であることが望ましい。以下のような材料を用いることにより、異常充電状態を高精度に検出することができる。

【0041】

リチウム二次電池の負極は、負極活物質、バインダ、集電体からなる。本発明では、リチウムを電気化学的に吸蔵・放出可能な X 線回折法により求めた (002) 面の面間隔が

10

20

30

40

50

$d_{002} = 0.335 \sim 0.349 \text{ nm}$ の黒鉛を使用することが望ましい。使用する負極活物質は一般に粉末状態で使用されることが多いので、それにバインダを混合して、粉末同士を結合させると同時に、この粉末層を集電体へ接着させている。負極集電体はリチウムと合金化しにくい材質であることが条件であり、銅箔が多用されている。負極活物質、バインダ、および有機溶媒を混合した負極スラリーを、ドクターブレード法などによって集電体へ付着させた後、有機溶媒を乾燥し、ロールプレスによって負極を加圧成形することにより、負極を作製することができる。

リチウム二次電池の正極は、正極活物質、導電剤、バインダ、集電体からなる。本発明で使用可能な正極活物質は、リチウムを含有する酸化物からなる。これは例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のような層状構造を有する酸化物や、 LiMn_2O_4 や $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ のようなスピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物、また、Mnの一部をAlやMg等の他の元素で置換したもの、また、オリビン結晶構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物で化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ （MはMn, Co, Ni, Cr, Al, Mg, Feから選択される1種以上の遷移金属元素である。）で表されるものを用いることができる。中でも正極の充放電電圧が平坦になることからオリビン結晶構造を有するリチウム含有遷移金属複合酸化物で化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ （MはMn, Co, Ni, Cr, Al, Mg, Feから選択される1種以上の遷移金属元素である。）を用いることが望ましい。

【0042】

正極活物質は一般に高抵抗であるため、導電剤として炭素粉末を混合することにより、正極活物質の電気伝導性を補っている。正極活物質と導電剤はともに粉末であるため、粉末にバインダを混合して、粉末同士を結合させると同時に、この粉末層を集電体へ接着させている。

【0043】

導電剤は、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、カーボンブラック、非晶質炭素などを使用することが可能である。導電剤の平均粒径を正極活物質粉末の平均粒径よりも小さくすると、導電剤が正極活物質粒子表面に付着しやすくなり、少量の導電剤によって正極の電気抵抗が減少する場合が多い。したがって、正極活物質の平均粒径に応じて導電剤を選択すれば良い。正極集電体は電解液に溶解しにくい材質であれば良く、アルミニウム箔が多用されている。正極活物質、導電剤、バインダ、および有機溶媒を混合した正極スラリーを、ブレードを用いて集電体へ塗布する方法、すなわちドクターブレード法により正極を作製できる。このように作製した正極を、加熱により有機溶媒を乾燥し、ロールプレスによって正極を加圧成形し、正極合剤と集電体を密着させる。

上で作製した正極と負極の間に、ポリエチレン、ポリプロピレン、4フッ化エチレンなどの高分子系セパレータを挿入し、セパレータと電極に電解液を十分に保持させることによって、正極と負極の電氣的絶縁を確保し、正極と負極間でリチウムイオンの授受を可能とする。円筒型電池の場合は、正極、負極の間にセパレータを挿入した状態で捲回して電極群を製造する。セパレータの代わりに、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリメタクリレート（PMMA）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVdF-HFP）などのポリマーにリチウム塩または非水電解液を保持させたシート状の固体電解質あるいはゲル電解質を使用することも可能である。また、電極を二軸で捲回すると、長円形型の電極群も得られる。角型電池の場合は、正極と負極を短冊状に切断し、正極と負極を交互に積層し、各電極間にポリエチレン、ポリプロピレン、4フッ化エチレンなどの高分子系セパレータを挿入し、電極群を作製する。本発明は上で述べた電極群の構造に無関係であり、任意の構造に適用可能である。

【0044】

また、好ましい電解液としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、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、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、 γ -ブチロラクト

ン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 α -メトキシ- γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、エチレンサルファイトから選ばれる溶媒の少なくとも1つ以上を混合した溶媒を用いることができる。これらの溶媒に LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_2CF_3 、 $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{LiN}[\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]_2$ 、 $\text{LiB}[\text{OCOCF}_3]_4$ 、 $\text{LiB}[\text{OCOCF}_2\text{CF}_3]_4$ 、などのリチウム塩電解質を体積濃度で0.5から2M程度含有したものをを用いることができる。

【0045】

作製した電極群はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼製の電池容器へ挿入した後に、電解液を電極群へ浸透させる。電池缶の形状は、円筒型、偏平長円形型、角型などがあり、電極群を収納できれば、いずれの形状の電池缶を選択してもよい。

10

【0046】

また本発明によるリチウム二次電池の異常充電状態検査方法は、電気自動車、ハイブリッド自動車などの定期検査に導入すれば、電気自動車、ハイブリッド自動車などに搭載されているリチウム二次電池を充電もしくは放電し、 $Q-dV/dQ$ 曲線を描き、正常状態の $Q-dV/dQ$ 曲線と比較し、異常充電状態のピークの有無を判定することにより、リチウム二次電池の異常充電状態を検査することができる。

【0047】

ハイブリッド自動車などに使用されている複数のリチウム二次電池を直列あるいは直並列に接続した電池モジュールを構成する各リチウム二次電池の電池電圧と、各直列接続に流れる電流値を測定し、各リチウム二次電池の $Q-dV/dQ$ 曲線を描き、正常状態の $Q-dV/dQ$ 曲線と比較し、異常充電状態のピークの有無を判定することにより、リチウム二次電池の異常充電状態を検査することができる。

20

【0048】

以上のように、本発明のリチウム二次電池の異常充電状態検出装置および異常充電状態検査方法は、リチウム二次電池の検査に好適に適用される。

【符号の説明】

【0049】

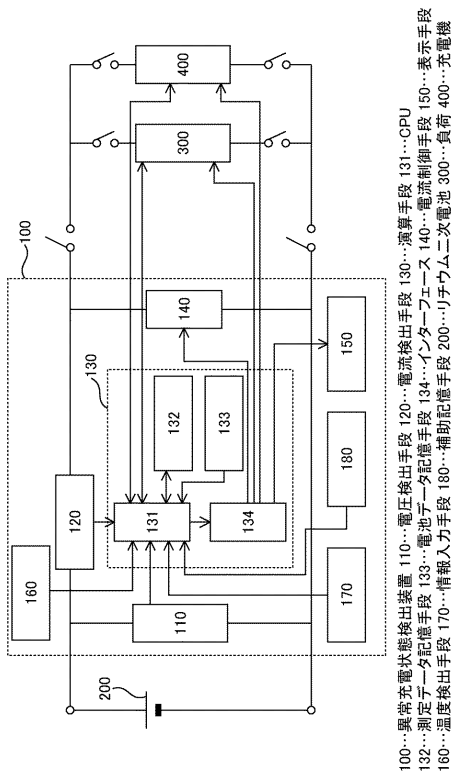
- 100 異常充電状態検出装置
- 110 電圧検出手段
- 120 電流検出手段
- 130 演算手段
- 131 CPU
- 132 測定データ記憶手段
- 133 電池データ記憶手段
- 134 インターフェース
- 140 電流制御手段
- 150 表示手段
- 160 温度検出手段
- 170 条件入力手段
- 180 補助記憶手段
- 200 リチウム二次電池
- 300 負荷
- 400 充電機

30

40

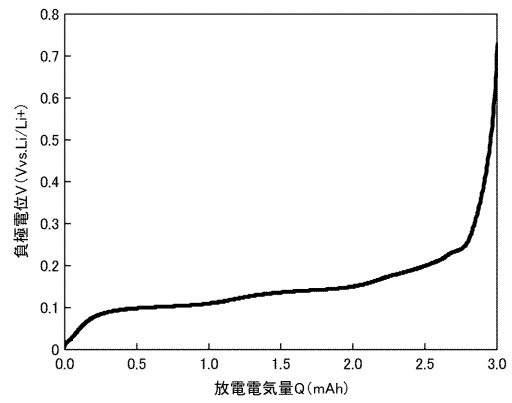
【図 1】

図 1



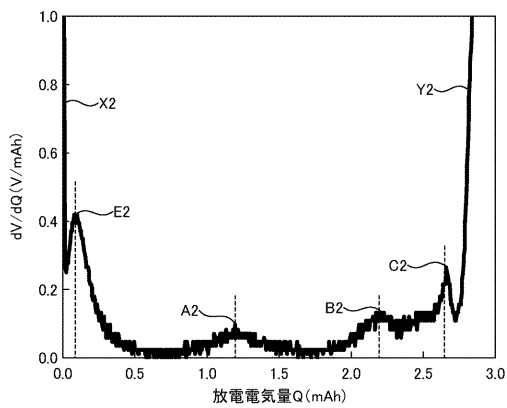
【図 2】

図 2



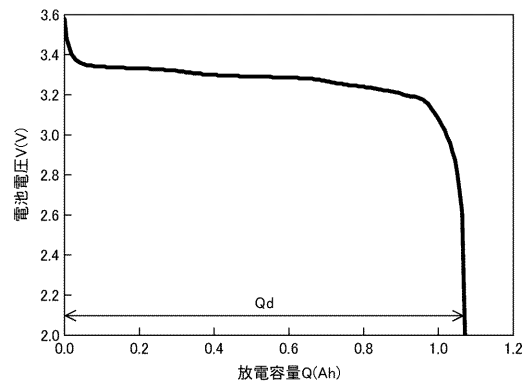
【図 3】

図 3



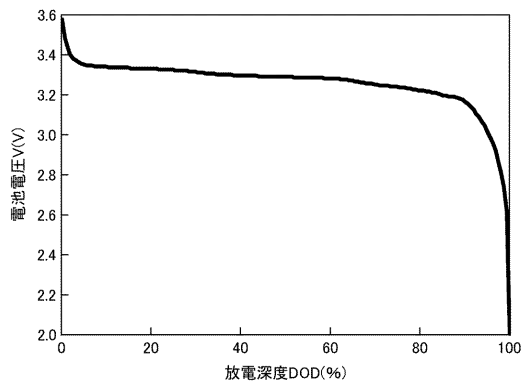
【図 4】

図 4



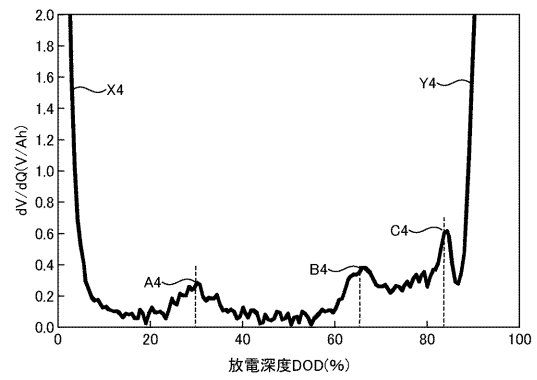
【図 5】

図 5



【図 7】

図 7



【図 6】

図 6

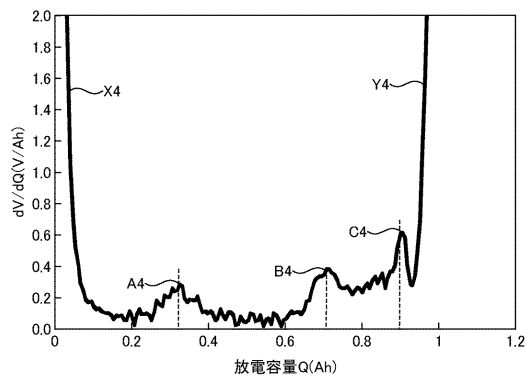
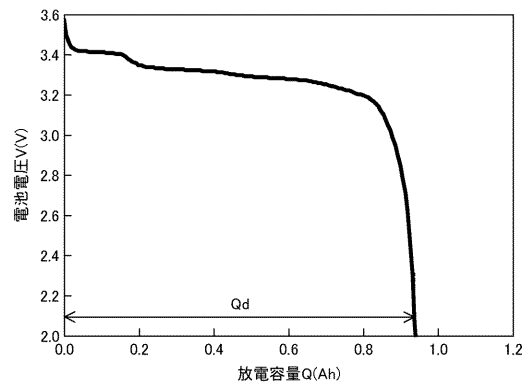
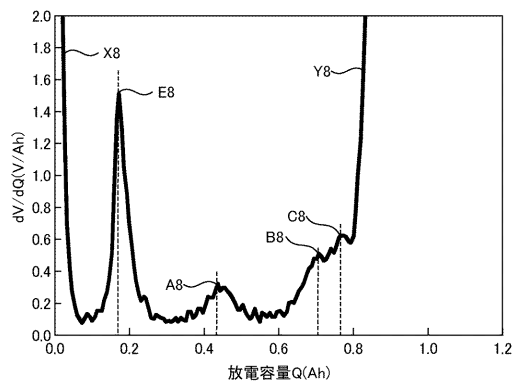


図 8



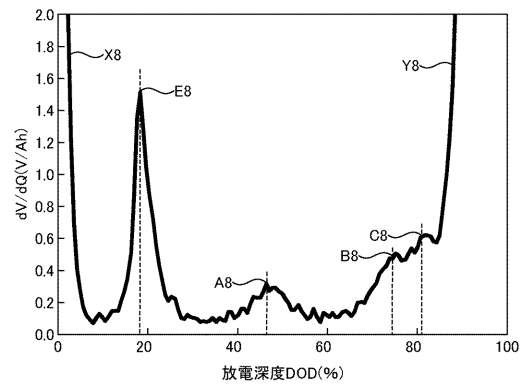
【図 9】

図 9



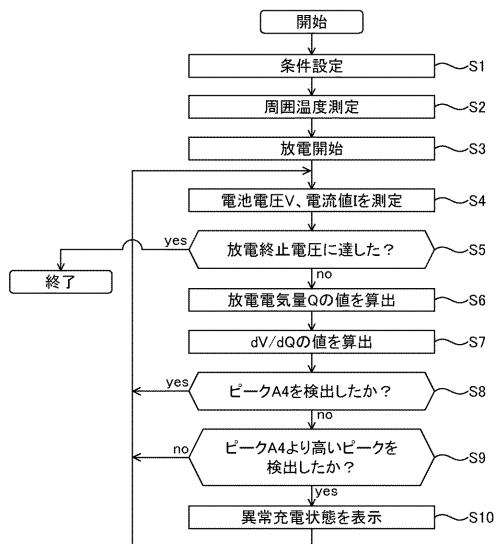
【図 10】

図 10



【図 11】

図 11



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 2 J	7/00	(2006.01)	H 0 1 M 10/48 3 0 1	
			H 0 2 J 7/00 Q	

(72)発明者 山本 恒典
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 久保田 修
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内

F ターム (参考) 5G503 EA09

5H029 AJ12 AK01 AK03 AL07 HJ02 HJ13 HJ16

5H030 AA06 AA10 BB01 FF22 FF41 FF42 FF43

5H050 AA15 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB08 HA02 HA13 HA16