

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5287872号
(P5287872)

(45) 発行日 平成25年9月11日 (2013. 9. 11)

(24) 登録日 平成25年6月14日 (2013. 6. 14)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/48 (2006. 01)

H O 1 M 10/48 P

H O 1 M 10/44 (2006. 01)

H O 1 M 10/44 P

H O 1 M 4/505 (2010. 01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 10/42 (2006. 01)

H O 1 M 10/42 P

H O 1 M 10/0525 (2010. 01)

H O 1 M 10/0525

請求項の数 10 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-544105 (P2010-544105)
 (86) (22) 出願日 平成21年9月25日 (2009. 9. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/066617
 (87) 国際公開番号 W02011/036760
 (87) 国際公開日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)
 審査請求日 平成22年11月4日 (2010. 11. 4)

(73) 特許権者 000003207
 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 上木 智善
 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 玉根 靖之
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 審査官 森川 幸俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二次電池を備える二次電池システムであって、

上記二次電池は、

スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムからなる正極活物質と、充放電により相変化を伴う負極活物質と、を含み、

上記二次電池システムは、

上記二次電池の充放電時に、上記二次電池の電池電圧 V の変化量 dV に対する上記二次電池の蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出する dQ/dV 算出手段を備え、

10

上記電池電圧 V の値と上記 dQ/dV の値との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線上に現れるピークに基づいて、上記二次電池システムの状態を検知する

二次電池システムであって、

上記二次電池システムは、

上記電池電圧 V の値と上記 dQ/dV の値に基づいて、上記二次電池が上記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第1ピークに対応する状態に至ったかどうか、及び、上記二次電池が上記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第2ピークであって上記第1ピークよりも高い電池電圧 V にかかる第2ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する判断手段を備え、上記判断手段により上記二次電池が上記第1ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの電池電圧値 V_1 と上記第2ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの

20

電池電圧値 V_2 との差分値である実測電圧差分値に基づいて、上記二次電池システムの状態を検知する

二次電池システム。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の二次電池システムであって、

前記二次電池システムは、

前記二次電池の内部抵抗の上昇を検知する抵抗上昇検知手段を備え、

上記抵抗上昇検知手段は、

予め上記二次電池システムに記憶させておいた、前記第 1 ピークにかかる電池電圧値 V_1 と前記第 2 ピークにかかる電池電圧値 V_2 との差分値である基準電圧差分値であって、初期状態の上記二次電池にかかる基準電圧差分値と、前記実測電圧差分値とを対比して、上記実測電圧差分値が上記基準電圧差分値よりも大きい場合に、上記二次電池の内部抵抗が上昇していると判断する

二次電池システム。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の二次電池システムであって、

前記二次電池システムは、

前記二次電池の接続不良を検知する接続不良検知手段を備え、

上記接続不良検知手段は、

予め上記二次電池システムに記憶させておいた、前記第 1 ピークにかかる電池電圧値 V_1 と前記第 2 ピークにかかる電池電圧値 V_2 との差分値である基準電圧差分値であって、初期状態の上記二次電池にかかる基準電圧差分値と、前記実測電圧差分値とを対比して、上記実測電圧差分値が、上記基準電圧差分値よりも大きく且つ所定の閾値よりも大きい場合に、上記二次電池の接続不良が生じていると判断する

二次電池システム。

【請求項 4】

請求項 1 ～請求項 3 のいずれか一項に記載の二次電池システムであって、

前記二次電池システムは、

前記電池電圧 V の値と前記 dQ/dV の値に基づいて、前記二次電池が前記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 1 ピークに対応する状態に至ったかどうか、及び、上記二次電池が上記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 2 ピークであって上記第 1 ピークよりも高い電池電圧値 V にかかる第 2 ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する判断手段を備え、

上記判断手段により上記二次電池が上記第 1 ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの上記二次電池の蓄電量 Q_1 と上記第 2 ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの上記二次電池の蓄電量 Q_2 との差分値である実測蓄電量差分値に基づいて、上記二次電池の状態を検知する

二次電池システム。

【請求項 5】

二次電池を備える二次電池システムであって、

上記二次電池は、

スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムからなる正極活物質と、充放電により相変化を伴う負極活物質と、を含み、

上記二次電池システムは、

上記二次電池の充放電時に、上記二次電池の電池電圧 V の変化量 dV に対する上記二次電池の蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出する dQ/dV 算出手段を備え、

上記電池電圧 V の値と上記 dQ/dV の値との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線上に現れるピークに基づいて、上記二次電池システムの状態を検知する

二次電池システムであって、

10

20

30

40

50

上記二次電池システムは、

上記電池電圧 V の値と上記 dQ/dV の値に基づいて、上記二次電池が上記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 1 ピークに対応する状態に至ったかどうか、及び、上記二次電池が上記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 2 ピークであって上記第 1 ピークよりも高い電池電圧値 V にかかる第 2 ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する判断手段を備え

、
上記判断手段により上記二次電池が上記第 1 ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの上記二次電池の蓄電量 Q_1 と上記第 2 ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの上記二次電池の蓄電量 Q_2 との差分値である実測蓄電量差分値に基づいて、上記二次電池の状態を検知する

10

二次電池システム。

【請求項 6】

請求項 4 または請求項 5 に記載の二次電池システムであって、

前記二次電池システムは、

前記二次電池の電池容量の低下を検知する容量低下検知手段を備え、

上記容量低下検知手段は、

予め上記二次電池システムに記憶させておいた、前記第 1 ピークにかかる上記二次電池の蓄電量 Q_1 と前記第 2 ピークにかかる上記二次電池の蓄電量 Q_2 との差分値である基準蓄電量差分値であって、初期状態の上記二次電池にかかる基準蓄電量差分値と、前記実測蓄電量差分値とを対比して、上記実測蓄電量差分値が上記基準蓄電量差分値よりも小さい場合に、上記二次電池の電池容量が低下していると判断する

20

二次電池システム。

【請求項 7】

請求項 4 ～請求項 6 のいずれか一項に記載の二次電池システムであって、

前記二次電池システムは、

前記二次電池の内部微小短絡を検知する微小短絡検知手段を含み、

上記微小短絡検知手段は、

予め上記二次電池システムに記憶させておいた、前記第 1 ピークにかかる上記二次電池の蓄電量 Q_1 と前記第 2 ピークにかかる上記二次電池の蓄電量 Q_2 との差分値である基準蓄電量差分値であって、初期状態の上記二次電池にかかる基準蓄電量差分値と、前記実測蓄電量差分値とを対比して、上記実測電圧差分値が、上記基準電圧差分値よりも小さく且つ所定の閾値よりも小さい場合に、上記二次電池に内部微小短絡が生じていると判断する

30

二次電池システム。

【請求項 8】

請求項 1 ～請求項 7 のいずれか一項に記載の二次電池システムであって、

前記二次電池システムは、

前記二次電池の充放電を制御する制御手段を備え、

上記制御手段は、

前記二次電池の前記電池電圧 V の値が、前記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 1 ピーク及び第 2 ピークのうち上記第 1 ピークよりも高い電池電圧 V にかかる上記第 2 ピークにおける電池電圧値 V_2 を上回らないように、上記二次電池の充放電を制御する

40

二次電池システム。

【請求項 9】

二次電池を備える二次電池システムであって、

上記二次電池は、

スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムからなる正極活物質と、充放電により相変化を伴う負極活物質と、を含み、

上記二次電池システムは、

上記二次電池の充放電時に、上記二次電池の電池電圧 V の変化量 dV に対する上記二

50

次電池の蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出する dQ/dV 算出手段を備え、

上記電池電圧 V の値と上記 dQ/dV の値との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線上に現れるピークに基づいて、上記二次電池システムの状態を検知する

二次電池システムであって、

上記二次電池システムは、

上記二次電池の充放電を制御する制御手段を備え、

上記制御手段は、

上記二次電池の上記電池電圧 V の値が、上記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第1ピーク及び第2ピークのうち上記第1ピークよりも高い電池電圧 V にかかる上記第2ピークにおける電池電圧値 V_2 を上回らないように、上記二次電池の充放電を制御する

二次電池システム。

【請求項10】

請求項8または請求項9に記載の二次電池システムであって、

前記二次電池システムは、

前記電池電圧 V の値と前記 dQ/dV の値に基づいて、上記二次電池が、前記 $V-dQ/dV$ 曲線上の前記第2ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する判断手段を備え、

前記制御手段は、

上記二次電池の充電時に、上記判断手段によって上記二次電池が上記第2ピークに対応する状態に至ったと判断されると、上記二次電池の充電を停止させて、上記二次電池について放電過多の制御を行う

二次電池システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池システムに関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池の状態を検知する二次電池システムとして、様々なものが提案されている。例えば、特許文献1～4では、二次電池の電池電圧に基づいて、二次電池の充電状態（蓄電量またはSOC）を検知する。このうち、特許文献4では、さらに、電池電圧に基づいて算出したSOC（State Of Charge）と、温度検出手段により検出された電池温度とに基づいて、二次電池の劣化状態も検知する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2007-292778号公報

【特許文献2】特開平11-346444号公報

【特許文献3】特開平7-294611号公報

【特許文献4】特開2001-33532号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1～4で提案されている手法では、蓄電量の変化に伴う電池電圧の変化量が小さい場合には、適切に、二次電池の充電状態（蓄電量またはSOC）を検知することができない虞がある。さらに、このような場合、特許文献4で提案されている手法では、二次電池の劣化状態も、適切に検知することができない虞がある。

【0005】

また、近年、蓄電量の変化に伴う電池電圧の変化量が小さく、安定した出力特性を得る

10

20

30

40

50

ことができるリチウムイオン二次電池が提案されている。例えば、スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムからなる正極活物質を備えるリチウムイオン二次電池が挙げられる。このリチウムイオン二次電池は、電池容量全体の50%以上の容量範囲（具体的には、SOC15%～80%に相当する容量範囲）にわたって、蓄電量の変化に伴う電池電圧の変化量が小さい。このような二次電池については、特に、二次電池の状態を適切に検知することができない虞があった。

【0006】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、二次電池システムの状態を精度良く検知することができる二次電池システムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0007】

本発明の一態様は、二次電池を備える二次電池システムであって、上記二次電池は、スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムからなる正極活物質と、充放電により相変化を伴う負極活物質と、を含み、上記二次電池システムは、上記二次電池の充放電時に、上記二次電池の電池電圧 V の変化量 dV に対する上記二次電池の蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出する dQ/dV 算出手段を備え、上記電池電圧 V の値と上記 dQ/dV の値との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線上に現れるピークに基づいて、上記二次電池システムの状態を検知する二次電池システムであって、上記二次電池システムは、上記電池電圧 V の値と上記 dQ/dV の値に基づいて、上記二次電池が上記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第1ピークに対応する状態に至ったかどうか、及び、上記二次電池が上記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第2ピークであって上記第1ピークよりも高い電池電圧 V にかかる第2ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する判断手段を備え、上記判断手段により上記二次電池が上記第1ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの電池電圧値 V_1 と上記第2ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの電池電圧値 V_2 との差分値である実測電圧差分値に基づいて、上記二次電池システムの状態を検知する二次電池システムである。

20

【0008】

上述の二次電池システムは、スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムからなる正極活物質と充放電により相変化を伴う負極活物質とを含む二次電池を備えている。この二次電池では、SOC15%～80%の範囲にわたって、SOC（蓄電量）の変化に伴う電池電圧の変化量が小さくなる。詳細には、SOC15%からSOC80%に至る広範囲において、電池電圧値が約3.8Vから約4.0Vまでにしか変化しない。従って、SOC15%～80%の範囲にわたって、3.9V付近の高い電池電圧値を安定して維持することができる。このため、この二次電池を、SOC15%～80%の範囲内で使用することで、高い出力を安定して得ることができる。

30

【0009】

ところで、電池電圧の変動が小さいSOC範囲内で二次電池を使用する場合、二次電池の電池電圧値から二次電池システムの状態を適切に検知することは難しい。

しかしながら、上述の二次電池システムでは、電池電圧 V の値と dQ/dV の値との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線上に現れるピークに基づいて、二次電池システムの状態を検知する。上述の二次電池システムにかかる二次電池では、SOC15%～80%の範囲内（詳細には、SOC25%付近とSOC70%付近の2箇所）において、 $V-dQ/dV$ 曲線上に、明確なピーク（第1ピークと第2ピーク）が現れる。このため、上述の二次電池システムでは、SOC15%～80%の範囲内で当該二次電池を使用する場合でも、この明確なピークに基づいて、精度良く、二次電池システムの状態を検知することができる。

40

【0010】

なお、「充放電により相変化を伴う負極活物質」とは、充放電の途中で結晶構造が変化する負極活物質をいい、炭素材料を例示できる。炭素材料としては、天然黒鉛（グラファイトなど）、人造黒鉛（メソカーボンマイクロビーズなど）、難黒鉛化炭素材料などを例

50

示できる。

【0011】

また、検知可能な二次電池システムの状態としては、例えば、二次電池の状態や、二次電池システムの異常などが挙げられる。二次電池の状態としては、例えば、充電状態（SOC）や、電池容量（満充電容量）の低下や、内部抵抗の上昇などが挙げられる。また、二次電池システムの異常としては、二次電池の内部微小短絡や、二次電池の接続不良（二次電池の外部端子に接続するケーブルの接続端子の接続不良や、2つの二次電池の端子間を接続する接続部材の接続不良等）などを例示できる。

【0013】

さらに、上述の二次電池システムでは、判断手段が、電池電圧 V の値と dQ/dV の値に基づいて、二次電池が $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第1ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する。具体的には、判断手段は、例えば、二次電池について実測された電池電圧 V の値と、このときに dQ/dV 算出手段により算出された dQ/dV の値とが、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークを示す値になったかどうかを判断する。さらに、判断手段は、電池電圧 V の値と dQ/dV の値に基づいて、二次電池が $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第2ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する。具体的には、判断手段は、例えば、二次電池について実測された電池電圧 V の値と、このときに dQ/dV 算出手段により算出された dQ/dV の値とが、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第2ピークを示す値になったかどうかを判断する。

【0014】

さらに、上述の二次電池システムでは、判断手段により二次電池が第1ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの電池電圧値 V_1 と第2ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの電池電圧値 V_2 との差分値（ $=V_2-V_1$ ）である実測電圧差分値に基づいて、二次電池システムの状態を検知する。これにより、二次電池システムの状態（例えば、二次電池の内部抵抗の上昇や二次電池の接続不良）を精度良く検知することができる。

【0015】

具体的には、本願発明者は、二次電池の内部抵抗が上昇するにしたがって、 $V-dV/dQ$ 曲線の第1ピークにかかる電池電圧値 V_1 と第2ピークにかかる電池電圧値 V_2 との差分値（実測電圧差分値 $\Delta VS = V_2 - V_1$ ）が大きくなってゆく特性を見いだした。この特性を利用して、実測電圧差分値 ΔVS に基づいて、二次電池の内部抵抗の上昇を検知することができる。具体的には、例えば、実測電圧差分値 ΔVS が基準電圧差分値 ΔVK （例えば、初期状態の二次電池について予め取得しておいた、第1ピークにかかる電池電圧値 V_1 と第2ピークにかかる電池電圧値 V_2 との差分値）よりも大きい場合には、二次電池の内部抵抗が上昇していると判断することができる。

【0016】

また、二次電池の接続不良が生じている場合は、接続不良のない場合に比べて、 $V-dV/dQ$ 曲線の第1ピークにかかる電池電圧値 V_1 と第2ピークにかかる電池電圧値 V_2 との差分値（実測電圧差分値 $\Delta VS = V_2 - V_1$ ）が、極端に大きくなる（例えば、初期状態の二次電池にかかる基準電圧差分値 ΔVK の約1.9倍になる）。しかも、二次電池の接続不良が生じたときの実測電圧差分値 ΔVS は、二次電池の内部抵抗が上昇した場合よりも大きくなる。また、内部抵抗が上昇した二次電池では、実測電圧差分値 ΔVS の低下率は、いかに大きく内部抵抗が上昇したとしても、上記基準電圧差分値 ΔVK の1.8倍を上回ることはないと考えられる。この特徴を利用して、実測電圧差分値 ΔVS に基づいて、二次電池の接続不良を検知することができる。具体的には、例えば、実測電圧差分値 ΔVS が所定の閾値（例えば、基準電圧差分値 ΔVK の1.8倍）を上回った場合には、二次電池の接続不良が発生していると判断することができる。

【0017】

さらに、上記の二次電池システムであって、前記二次電池システムは、前記二次電池の内部抵抗の上昇を検知する抵抗上昇検知手段を備え、上記抵抗上昇検知手段は、予め上記

二次電池システムに記憶させておいた、前記第1ピークにかかる電池電圧値 V_1 と前記第2ピークにかかる電池電圧値 V_2 との差分値である基準電圧差分値であって、初期状態の上記二次電池にかかる基準電圧差分値と、前記実測電圧差分値とを対比して、上記実測電圧差分値が上記基準電圧差分値よりも大きい場合に、上記二次電池の内部抵抗が上昇していると判断する二次電池システムとすると良い。

【0018】

上述の二次電池システムでは、抵抗上昇検知手段が、予め二次電池システムに記憶させておいた基準電圧差分値 ΔV_K （初期状態の二次電池において予め取得しておいた、第1ピークにかかる電池電圧値 V_1 と第2ピークにかかる電池電圧値 V_2 との差分値）と、実測電圧差分値 ΔV_S とを対比して、実測電圧差分値 ΔV_S が基準電圧差分値 ΔV_K よりも大きい場合に、二次電池の内部抵抗が上昇していると判断する。前述のように、二次電池の内部抵抗が上昇するにしたがって、第1ピークにかかる電池電圧値 V_1 と第2ピークにかかる電池電圧値 V_2 との差分値（実測電圧差分値 $\Delta V_S = V_2 - V_1$ ）が大きくなってゆくので、上述の抵抗上昇検知手段によれば、二次電池の内部抵抗上昇を適切に検知することができる。

10

【0019】

さらに、上記いずれかの二次電池システムであって、前記二次電池システムは、前記二次電池の接続不良を検知する接続不良検知手段を備え、上記接続不良検知手段は、予め上記二次電池システムに記憶させておいた、前記第1ピークにかかる電池電圧値 V_1 と前記第2ピークにかかる電池電圧値 V_2 との差分値である基準電圧差分値であって、初期状態の上記二次電池にかかる基準電圧差分値と、前記実測電圧差分値とを対比して、上記実測電圧差分値が、上記基準電圧差分値よりも大きく且つ所定の閾値よりも大きい場合に、上記二次電池の接続不良が生じていると判断する二次電池システムとすると良い。

20

【0020】

上述の二次電池システムでは、接続不良検知手段が、予め二次電池システムに記憶させておいた基準電圧差分値 ΔV_K （初期状態の二次電池において予め取得しておいた、第1ピークにかかる電池電圧値 V_1 と第2ピークにかかる電池電圧値 V_2 との差分値）と、実測電圧差分値 ΔV_S とを対比して、実測電圧差分値 ΔV_S が、基準電圧差分値 ΔV_K よりも大きく且つ所定の閾値（例えば、基準電圧差分値 ΔV_K の1.8倍）を上回った場合には、二次電池の接続不良が発生していると判断する。これにより、二次電池の接続不良を適切に検知することができる。なお、二次電池の接続不良を検知した場合は、接続不良である旨の信号を出力して、接続の確認を促すようにすると良い。

30

【0021】

さらに、上記いずれかの二次電池システムであって、前記二次電池システムは、前記電池電圧 V の値と前記 dQ/dV の値に基づいて、前記二次電池が前記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第1ピークに対応する状態に至ったかどうか、及び、上記二次電池が上記 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第2ピークであって上記第1ピークよりも高い電池電圧値 V にかかる第2ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する判断手段を備え、上記判断手段により上記二次電池が上記第1ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの上記二次電池の蓄電量 Q_1 と上記第2ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの上記二次電池の蓄電量 Q_2 との差分値である実測蓄電量差分値に基づいて、上記二次電池の状態を検知する二次電池システムとすると良い。

40

また、本発明の他の態様は、二次電池を備える二次電池システムであって、上記二次電池は、スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムからなる正極活物質と、充放電により相変化を伴う負極活物質と、を含み、上記二次電池システムは、上記二次電池の充放電時に、上記二次電池の電池電圧 V の変化量 dV に対する上記二次電池の蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出する dQ/dV 算出手段を備え、上記電池電圧 V の値と上記 dQ/dV の値との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線上に現れるピークに基づいて、上記二次電池システムの状態を検知する二次電池システムであって、上記二次電池システムは、上記電池電圧 V の値と上記 dQ/dV の値に基づいて、上記二次電池が上

50

記 $V - dQ/dV$ 曲線上に現れる第1ピークに対応する状態に至ったかどうか、及び、上記二次電池が上記 $V - dQ/dV$ 曲線上に現れる第2ピークであって上記第1ピークよりも高い電池電圧値 V にかかる第2ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する判断手段を備え、上記判断手段により上記二次電池が上記第1ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの上記二次電池の蓄電量 Q_1 と上記第2ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの上記二次電池の蓄電量 Q_2 との差分値である実測蓄電量差分値に基づいて、上記二次電池の状態を検知する二次電池システムである。

【0022】

上述の二次電池システムでは、判断手段が、電池電圧 V の値と dQ/dV の値に基づいて、二次電池が $V - dQ/dV$ 曲線上に現れる第1ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する。具体的には、判断手段は、例えば、二次電池について実測された電池電圧 V の値と、このときに dQ/dV 算出手段により算出された dQ/dV の値とが、 $V - dQ/dV$ 曲線上の第1ピークを示す値になったかどうかを判断する。さらに、判断手段は、電池電圧 V の値と dQ/dV の値に基づいて、二次電池が $V - dQ/dV$ 曲線上に現れる第2ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する。具体的には、判断手段は、例えば、二次電池について実測された電池電圧 V の値と、このときに dQ/dV 算出手段により算出された dQ/dV の値とが、 $V - dQ/dV$ 曲線上の第2ピークを示す値になったかどうかを判断する。

【0023】

さらに、上述の二次電池システムでは、判断手段により二次電池が第1ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの二次電池の蓄電量 Q_1 と第2ピークに対応する状態に至ったと判断されたときの二次電池の蓄電量 Q_2 との差分値（ $= Q_2 - Q_1$ ）である実測蓄電量差分値に基づいて、二次電池システムの状態を検知する。これにより、二次電池システムの状態（例えば、二次電池の容量低下や二次電池の内部微小短絡）を精度良く検知することができる。

【0024】

具体的には、本願発明者は、二次電池の電池容量が低下するにしたがって、二次電池が第1ピークに対応する状態に至ったときの蓄電量 Q_1 と第2ピークに対応する状態に至ったときの蓄電量 Q_2 との差分値（実測蓄電量差分値 $\Delta Q_S = Q_2 - Q_1$ ）が小さくなってゆく特性を見いだした。この特性を利用して、実測蓄電量差分値 ΔQ_S に基づいて、二次電池の容量低下を検知することができる。具体的には、例えば、実測蓄電量差分値 ΔQ_S が基準蓄電量差分値 ΔQ_K （例えば、初期状態の二次電池について予め取得しておいた、蓄電量 Q_1 と蓄電量 Q_2 との差分値）よりも小さい場合には、二次電池が容量低下していると判断することができる。

【0025】

また、内部微小短絡が生じた二次電池は、内部微小短絡が生じていない二次電池に比べて、二次電池が第1ピークに対応する状態に至ったときの蓄電量 Q_1 と第2ピークに対応する状態に至ったときの蓄電量 Q_2 との差分値（実測蓄電量差分値 $\Delta Q_S = Q_2 - Q_1$ ）が、大きく低下する（例えば、初期状態の二次電池にかかる基準蓄電量差分値 ΔQ_K の約74%になる）。しかも、内部微小短絡が生じた二次電池の実測電圧差分値 ΔV_S は、電池容量が低下した二次電池の実測電圧差分値 ΔV_S よりも大きくなる。また、容量低下した二次電池では、実測蓄電量差分値 ΔQ_S の低下率は、いかに大きく容量低下したとしても、上記基準蓄電量差分値 ΔQ_K の75%を下回ることはないと考えられる。この特徴を利用して、実測蓄電量差分値 ΔQ_S に基づいて、二次電池の内部微小短絡を検知することができる。具体的には、例えば、実測蓄電量差分値 ΔQ_S が所定の閾値（例えば、基準蓄電量差分値 ΔQ_K の75%）を下回った場合には、二次電池の内部微小短絡が発生していると判断することができる。

【0026】

さらに、上記いずれかの二次電池システムであって、前記二次電池システムは、前記二次電池の電池容量の低下を検知する容量低下検知手段を備え、上記容量低下検知手段は、

10

20

30

40

50

予め上記二次電池システムに記憶させておいた、前記第1ピークにかかる上記二次電池の蓄電量 Q_1 （二次電池が第1ピークに対応する状態に至ったときの二次電池の蓄電量 Q_1 ）と前記第2ピークにかかる上記二次電池の蓄電量 Q_2 （二次電池が第2ピークに対応する状態に至ったときの二次電池の蓄電量 Q_2 ）との差分値である基準蓄電量差分値であって、初期状態の上記二次電池にかかる基準蓄電量差分値と、前記実測蓄電量差分値とを対比して、上記実測蓄電量差分値が上記基準蓄電量差分値よりも小さい場合に、上記二次電池の電池容量が低下していると判断する二次電池システムとすると良い。

【0027】

上述の二次電池システムでは、容量低下検知手段が、予め二次電池システムに記憶させておいた基準蓄電量差分値 ΔQ_K （初期状態の二次電池において予め取得しておいた、蓄電量 Q_1 と蓄電量 Q_2 との差分値）と、実測蓄電量差分値 ΔQ_S とを対比して、実測蓄電量差分値 ΔQ_S が基準蓄電量差分値 ΔQ_K よりも小さい場合に、二次電池の電池容量が低下していると判断する。前述のように、二次電池の電池容量が低下するにしたがって、蓄電量 Q_1 と蓄電量 Q_2 との差分値（実測蓄電量差分値 $\Delta Q_S = Q_2 - Q_1$ ）が小さくなってゆくの、上述の容量低下検知手段によれば、二次電池の容量低下を適切に検知することができる。

【0028】

さらに、上記いずれかの二次電池システムであって、前記二次電池システムは、前記二次電池の内部微小短絡を検知する微小短絡検知手段を含み、上記微小短絡検知手段は、予め上記二次電池システムに記憶させておいた、前記第1ピークにかかる上記二次電池の蓄電量 Q_1 （二次電池が第1ピークに対応する状態に至ったときの二次電池の蓄電量 Q_1 ）と前記第2ピークにかかる上記二次電池の蓄電量 Q_2 （二次電池が第2ピークに対応する状態に至ったときの二次電池の蓄電量 Q_2 ）との差分値である基準蓄電量差分値であって、初期状態の上記二次電池にかかる基準蓄電量差分値と、前記実測蓄電量差分値とを対比して、上記実測電圧差分値が、上記基準電圧差分値よりも小さく且つ所定の閾値よりも小さい場合に、上記二次電池に内部微小短絡が生じていると判断する二次電池システムとすると良い。

【0029】

上述の二次電池システムでは、微小短絡検知手段が、予め二次電池システムに記憶させておいた基準蓄電量差分値 ΔQ_K （初期状態の二次電池において予め取得しておいた、蓄電量 Q_1 と蓄電量 Q_2 との差分値）と、実測蓄電量差分値 ΔQ_S とを対比して、実測蓄電量差分値 ΔQ_S が基準蓄電量差分値 ΔQ_K よりも小さく且つ所定の閾値よりも小さい場合に、二次電池に内部微小短絡が生じていると判断する。これにより、二次電池の内部微小短絡を適切に検知することができる。なお、二次電池の内部微小短絡を検知した場合は、二次電池が異常である旨の信号を出力して、二次電池の交換を促すようにすると良い。

【0030】

さらに、上記いずれかの二次電池システムであって、前記二次電池システムは、前記二次電池の充放電を制御する制御手段を備え、上記制御手段は、前記二次電池の前記電池電圧 V の値が、前記 $V - dQ/dV$ 曲線上に現れる第1ピーク及び第2ピークのうち上記第1ピークよりも高い電池電圧 V にかかる上記第2ピークにおける電池電圧値 V_2 を上回らないように、上記二次電池の充放電を制御する二次電池システムとすると良い。

また、本発明の他の態様は、二次電池を備える二次電池システムであって、上記二次電池は、スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムからなる正極活物質と、充放電により相変化を伴う負極活物質と、を含み、上記二次電池システムは、上記二次電池の充放電時に、上記二次電池の電池電圧 V の変化量 dV に対する上記二次電池の蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出する dQ/dV 算出手段を備え、上記電池電圧 V の値と上記 dQ/dV の値との関係を表す $V - dQ/dV$ 曲線上に現れるピークに基づいて、上記二次電池システムの状態を検知する二次電池システムであって、上記二次電池システムは、上記二次電池の充放電を制御する制御手段を備え、上記制御手段は、上記二次電池の上記電池電圧 V の値が、上記 $V - dQ/dV$ 曲線上に現れる第1ピーク及び第

10

20

30

40

50

2 ピークのうち上記第 1 ピークよりも高い電池電圧 V にかかる上記第 2 ピークにおける電池電圧値 V_2 を上回らないように、上記二次電池の充放電を制御する二次電池システムである。

【0031】

上述の二次電池システムにかかる二次電池は、前述のように、スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムからなる正極活物質を有している。このような二次電池では、正極から溶出した Mn^{2+} が、負極の表面を被覆し、負極にインターカレートしている Li を引き抜いて、電池性能を劣化させてしまう課題があった。

【0032】

これに対し、本願発明者は、 Mn^{2+} の溶出が、充放電に伴う正極活物質中の Mn の価数変化 ($Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$) に伴う結晶構造変化に起因するものであることを見出した。さらに、 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 2 ピークは、正極活物質の結晶構造変化に起因していることを見出した。これらのことから、二次電池の電池電圧値 V が、 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 2 ピークにおける電池電圧値 V_2 に達し、これを上回ると、正極から Mn^{2+} が溶出し、電池性能が劣化すると考えた。

【0033】

そこで、上述の二次電池システムでは、制御手段により、二次電池の電池電圧値 V が、 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 2 ピークにおける電池電圧値 V_2 を上回らないように、二次電池の充放電を制御する。これにより、正極から Mn^{2+} が溶出するのを抑制できるので、 Mn^{2+} の溶出に起因する電池性能の劣化を抑制することができる。

【0034】

さらに、上記いずれかの二次電池システムであって、前記二次電池システムは、前記電池電圧 V の値と前記 dQ/dV の値に基づいて、上記二次電池が、前記 $V-dQ/dV$ 曲線上の前記第 2 ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する判断手段を備え、前記制御手段は、上記二次電池の充電時に、上記判断手段によって上記二次電池が上記第 2 ピークに対応する状態に至ったと判断されると、上記二次電池の充電を停止させて、上記二次電池について放電過多の制御を行う二次電池システムとすると良い。

【0035】

上述の二次電池システムでは、判断手段が、電池電圧 V の値と dQ/dV の値に基づいて、二次電池が $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 2 ピークに対応する状態に至ったかどうかを判断する。具体的には、判断手段は、例えば、二次電池について実測された電池電圧 V の値と、このときに dQ/dV 算出手段により算出された dQ/dV の値とが、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第 2 ピークを示す値になったかどうかを判断する。

【0036】

さらに、上述の二次電池システムでは、二次電池の充電時に、判断手段によって二次電池が第 2 ピークに対応する状態に至ったと判断されると、制御手段が、二次電池の充電を停止させて、二次電池について放電過多の制御を行う。具体的には、充電電気量に比べて放電電気量を大きくして、二次電池の充放電を行うようにする。これにより、二次電池の電池電圧値を、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第 2 ピークにおける電池電圧値 V_2 よりも小さくすることができる。従って、正極から Mn^{2+} が溶出するのを抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】 実施例 1～3 にかかるハイブリッド自動車の概略図である。

【図 2】 実施例 1 にかかる二次電池システムの概略図である。

【図 3】 実施例 1～3 にかかる二次電池の断面図である。

【図 4】 同二次電池にかかる電極体の断面図である。

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

【図 6】 二次電池にかかる SOC と電池電圧との関係を示す図である。

【図 7】 実施例 1 にかかる二次電池の充放電制御及び状態検知の流れを示すフローチャートである。

10

20

30

40

50

【図 8】実施例 1 にかかる二次電池の充放電制御及び状態検知の流れを示すフローチャートである。

【図 9】初期状態にかかる二次電池の $V - dQ / dV$ 曲線を示す図である。

【図 10】内部抵抗が上昇した二次電池の $V - dQ / dV$ 曲線を示す図である。

【図 11】実施例 2 にかかる二次電池システムの概略図である。

【図 12】二次電池の正極端子とケーブルとの接続を説明する図である。

【図 13】二次電池の内部抵抗 ($m\Omega$) と $\Delta V (= V_2 - V_1)$ との関係を示すグラフである。

【図 14】実施例 2 にかかる二次電池の状態検知のメインルーチンである。

【図 15】実施例 2 にかかる二次電池の状態検知のサブルーチンである。

【図 16】実施例 3 にかかる二次電池システムの概略図である。

【図 17】二次電池の電池容量と $\Delta Q (= Q_2 - Q_1)$ との関係を示すグラフである。

【図 18】実施例 3 にかかる二次電池の状態検知のメインルーチンである。

【図 19】実施例 3 にかかる二次電池の状態検知のサブルーチンである。

【発明を実施するための形態】

【0038】

(実施例 1)

次に、本発明の実施例 1 について、図面を参照しつつ説明する。

ハイブリッド自動車 1 は、図 1 に示すように、車体 2、エンジン 3、フロントモータ 4、リヤモータ 5、ケーブル 7 及び二次電池システム 6 を有し、エンジン 3、フロントモータ 4 及びリヤモータ 5 との併用で駆動するハイブリッド自動車である。具体的には、このハイブリッド自動車 1 は、二次電池システム 6 をフロントモータ 4 及びリヤモータ 5 の駆動用電源として、公知の手段によりエンジン 3、フロントモータ 4 及びリヤモータ 5 を用いて走行できるように構成されている。

【0039】

このうち、本実施例 1 にかかる二次電池システム 6 は、ハイブリッド自動車 1 の車体 2 に取り付けられており、ケーブル 7 によりフロントモータ 4 及びリヤモータ 5 と接続されている。この二次電池システム 6 は、図 2 に示すように、複数の二次電池 100 (単電池) を互いに電氣的に直列に接続した組電池 10 と、電圧検知手段 40 と、電流検知手段 50 と、電池コントローラ 30 とを備えている。電池コントローラ 30 は、ROM 31、CPU 32、RAM 33 等を有している。

【0040】

電流検知手段 50 は、組電池 10 を構成する二次電池 100 を流れる電流値 I を検知する。また、電圧検知手段 40 は、組電池 10 を構成する各々の二次電池 100 について、電池電圧 V (端子間電圧) を検知する。

【0041】

電池コントローラ 30 は、組電池 10 を構成する二次電池 100 の充放電を制御する。具体的には、例えば、ハイブリッド自動車 1 の運転中は、組電池 10 (二次電池 100) とフロントモータ 4 及びリヤモータ 5 との間における電気のやりとりを制御する。詳細には、電池コントローラ 30 は、例えば、ハイブリッド自動車 1 のアクセルが踏み込まれると、組電池 10 (二次電池 100) を放電させて、インバータ (図示なし) を通じて、この電力をフロントモータ 4 及びリヤモータ 5 に供給する。一方、ハイブリッド自動車 1 のブレーキが踏み込まれると、電池コントローラ 30 は、回生ブレーキにより発生した電力を、組電池 10 (二次電池 100) に供給して、組電池 10 を構成する各々の二次電池 100 を充電する。

【0042】

二次電池 100 は、図 3 に示すように、直方体形状の電池ケース 110 と、正極端子 120 と、負極端子 130 とを備える、角形密閉式のリチウムイオン二次電池である。このうち、電池ケース 110 は、金属からなり、直方体形状の収容空間をなす角形収容部 111 と、金属製の蓋部 112 とを有している。電池ケース 110 (角形収容部 111) の内

10

20

30

40

50

部には、電極体 150、正極集電部材 122、負極集電部材 132 などが収容されている。

【0043】

電極体 150 は、図 4 及び図 5 に示すように、断面長円状をなし、シート状の正極板 155、負極板 156、及びセパレータ 157 を捲回してなる扁平型の捲回体である。この電極体 150 は、その軸線方向（図 3 において左右方向）の一方端部（図 3 において右端部）に位置し、正極板 155 の一部のみが渦巻状に重なる正極捲回部 155b と、他方端部（図 3 において左端部）に位置し、負極板 156 の一部のみが渦巻状に重なる負極捲回部 156b とを有している。正極板 155 には、正極捲回部 155b を除く部位に、正極活物質 153 を含む正極合材 152 が塗工されている（図 5 参照）。同様に、負極板 156 には、負極捲回部 156b を除く部位に、負極活物質 154 を含む負極合材 159 が塗工されている（図 5 参照）。正極捲回部 155b は、正極集電部材 122 を通じて、正極端子 120 に電氣的に接続されている。負極捲回部 156b は、負極集電部材 132 を通じて、負極端子 130 に電氣的に接続されている。

10

【0044】

本実施例 1 では、正極活物質 153 として、スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムを用いている。また、負極活物質 154 として、炭素材料（詳細には、グラファイト）を用いている。この負極活物質 154 は、充放電により相変化を伴う活物質である。

【0045】

ここで、図 6 に、初期状態の二次電池 100 にかかる SOC (State Of Charge) と電池電圧値 (V) との関係を示す。図 6 からわかるように、二次電池 100 は、SOC 15% ~ 80% の範囲にわたって、SOC (蓄電量) の変化に伴う電池電圧の変化量が小さくなる。詳細には、SOC 15% から SOC 80% に至る広範囲において、電池電圧値が約 3.8 V から約 4.0 V までにしか変化しない。従って、SOC 15% ~ 80% の範囲にわたって、3.9 V 付近の高い電池電圧値で安定して維持することができる。このため、この二次電池 100 を、SOC 15% ~ 80% の範囲内で使用することで、高い出力を安定して得ることができる。

20

【0046】

さらに、図 9 に、初期状態の二次電池 100 にかかる電池電圧 V と dQ/dV との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線 K を示している。この $V-dQ/dV$ 曲線 K は、図 6 に示す関数について蓄電量 Q を電池電圧 V で微分して得た dQ/dV の値と、これに対応する電池電圧 V の値との関係を表す曲線に相当する。具体的には、図 6 の曲線を作成する際に、所定時間 T (例えば 1 秒) 毎に取得した蓄電量 Q と電池電圧 V とに基づいて、所定時間毎の電池電圧 V の変化量 dV に対する蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出し、この dQ/dV の値と電池電圧 V との関係を図 9 に示している。

30

【0047】

図 9 に示すように、 $V-dQ/dV$ 曲線 K には、明確なピークが 2 つ（第 1 ピーク A と第 2 ピーク B）が現れる。具体的には、電池電圧 V の値が約 3.8 V に達したとき、第 1 ピーク A が現れる。なお、電池電圧 V の値が約 3.8 V に達したとき、二次電池 100 の SOC は約 25% に達する（図 6 参照）。また、電池電圧 V の値が約 4.0 V に達したとき、第 2 ピーク B が現れる。なお、電池電圧 V の値が約 4.0 V に達したとき、二次電池 100 の SOC は約 75% に達する（図 6 参照）。

40

【0048】

ところで、前述のように、二次電池 100 は、SOC 15% ~ 80% の範囲にわたって、SOC (蓄電量 Q) の変化に伴う電池電圧 V の変化量が小さい。このように電池電圧 V の変動が小さい SOC 範囲では、電池電圧 V に基づいて、二次電池システム（二次電池 100）の状態を適切に検知することが難しい。

【0049】

しかしながら、電池電圧 V の変動が小さい SOC 範囲（SOC 15% ~ 80% の範囲、

50

図6参照)において、 $V-dQ/dV$ 曲線Kには、明確なピークが2つ(第1ピークAと第2ピークB)現れる。前述のように、SOC25%において第1ピークAが現れ、SOC75%において第2ピークBが現れる。本実施例1の二次電池システム6では、後述するように、明確なピーク(第1ピークAと第2ピークB)に基づいて、二次電池100の状態を検知する。このため、二次電池システム6(二次電池100)の状態(具体的には、二次電池100のSOC、二次電池100の内部抵抗上昇、二次電池100の接続不良)を、精度良く検知することができる。

【0050】

次に、二次電池システム6にかかる二次電池100の充放電制御及び状態検知について、詳細に説明する。

10

二次電池システム6の電池コントローラ30は、所定時間T毎に、電流検知手段50で検知された電流値Iを積算して、二次電池100の充電電気量または放電電気量を算出し、算出された充電電気量または放電電気量から二次電池100の蓄電量Qを推定する。さらに、推定された蓄電量Qと二次電池100の電池容量に基づいて、二次電池100のSOC(%)を推定する。さらに、電池コントローラ30は、電流積算と同期させて、所定時間T毎に、電圧検知手段40で検知された各二次電池100の電池電圧Vを取得する。

【0051】

さらに、電池コントローラ30は、組電池10(二次電池100)の充放電時に、二次電池100の電池電圧Vの変化量 dV に対する二次電池100の蓄電量Qの変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出する。換言すれば、二次電池100の充放電時に、二次電池100の蓄電量Qを電池電圧Vで微分して、 dQ/dV の値を算出する。具体的には、二次電池100の充放電時に、所定時間T毎に、電池電圧Vと蓄電量Qを取得しつつ、各所定時間T毎の電池電圧Vの変化量 dV と蓄電量Qの変化量 dQ とを算出し、これらに基づいて、所定時間T毎の dQ/dV の値を算出する。

20

【0052】

また、電池コントローラ30のROM31には、予め、二次電池100について取得した、電池電圧Vと dQ/dV との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線K(図9参照)を記憶させておく。さらに、 $V-dQ/dV$ 曲線K上の第1ピークAにおけるSOCの値(SOC25%)と、第2ピークBにおけるSOCの値(SOC75%)を、ROM31に記憶させておく。さらに、 $V-dQ/dV$ 曲線K上の第1ピークAにおける電池電圧値 $V1$ (3.8V)と第2ピークBにおける電池電圧値 $V2$ (4.0V)との差分値である基準電圧差分値 $\Delta VK(=V2-V1=0.2V)$ を、ROM31に記憶させておく。

30

【0053】

さらに、電池コントローラ30は、所定時間T毎に検出される電池電圧Vと所定時間T毎に算出される dQ/dV の値に基づいて、リアルタイムに $V-dQ/dV$ 曲線を描き、この $Q-dQ/dV$ 曲線と、ROM31に記憶されている $V-dQ/dV$ 曲線K(図9参照)との対比(パターンマッチング)により、二次電池100が、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークAまたは第2ピークBに対応する状態に至ったかどうかを判断する。換言すれば、所定時間T毎に検出される電池電圧Vの値と、所定時間T毎に算出される dQ/dV の値とが、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークAまたは第2ピークBを示す値になったかどうかを判断する。

40

【0054】

ここで、図7及び図8を参照して、二次電池100の充放電制御及び状態検知(SOC検知)について具体的に説明する。図7は、二次電池100の放電を開始した後の充放電制御及び状態検知を示すフローチャートである。また、図8は、二次電池100の充電を開始した後の充放電制御及び状態検知を示すフローチャートである。

電池コントローラ30は、組電池10(二次電池100)の放電を開始させると、図7に示すように、ステップS1において、電圧検知手段40によって検知された各々の二次電池100の電池電圧値Vを取得すると共に、電流検知手段50により検知された二次電池100を流れる電流値Iを取得する。なお、本実施例1では、電池コントローラ30は

50

、所定時間 T（例えば 1 秒）毎に、電池電圧値 V と電流値 I を取得する。

【0055】

次に、ステップ S 2 に進み、電池コントローラ 30 は、電流検知手段 50 で検知された電流値 I を積算して、各二次電池 100 の充電電気を算出する。次いで、ステップ S 3 に進み、電池コントローラ 30 は、算出された充電電気に基づいて、各二次電池 100 に蓄えられている電気量（蓄電量 Q）を推定する。なお、本実施例 1 では、所定時間 T（例えば 1 秒）毎に検知された電流値 I に基づいて、所定時間 T 毎の蓄電量 Q を推定する。

【0056】

次に、ステップ S 4 に進み、各二次電池 100 について、電池電圧 V の変化量 dV に対する蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出する。換言すれば、二次電池 100 の蓄電量 Q を、これに対応する電池電圧値 V で微分して、 dQ/dV の値を算出する。具体的には、各二次電池 100 について、所定時間 T 毎に取得される電池電圧値 V と蓄電量 Q に基づいて、各所定時間 T 毎の電池電圧 V の変化量 dV と蓄電量 Q の変化量 dQ とを算出し、これらに基づいて、所定時間 T 毎の dQ/dV の値を算出する。

【0057】

その後、ステップ S 5 に進み、二次電池 100 が $V-dQ/dV$ 曲線上の第 1 ピーク A に対応する状態に至ったかどうかを判断する。第 1 ピーク A に対応する状態に達していない（No）と判定した場合は、二次電池 100 の放電中、所定時間毎に、ステップ S 1 ～ S 5 の処理を繰り返し行う。

【0058】

一方、ステップ S 5 において、二次電池 100 が第 1 ピーク A に対応する状態に達した（Yes）と判断した場合は、ステップ S 6 に進み、電池コントローラ 30 は、二次電池 100 の放電を停止させる。次いで、ステップ S 7 に進み、電池コントローラ 30 は、二次電池 100 が SOC 25% に達したと判断する。第 1 ピーク A は明確なピークであるため、電池コントローラ 30 によって、二次電池 100 が第 1 ピーク A に対応する状態に至ったかどうかを、精度良く判定することができる。このため、本実施例 1 では、二次電池 100 が SOC 25% に達したことを、精度良く検知することができる。

【0059】

次いで、ステップ S 8 に進み、電池コントローラ 30 は、組電池 10（二次電池 100）について、充電過多の制御を開始する。具体的には、放電電気に比べて充電電気を大きくして、二次電池 100 の充放電を行うようにする。これにより、二次電池 100 の SOC を 25% 未満にすることなく、SOC を徐々に増大させることができる。次いで、ステップ S 9 に進み、二次電池 100 の SOC が 50% に達したか否かを判定する。なお、二次電池 100 の SOC は、前述のように、所定時間毎に、電池コントローラ 30 において推定する。

【0060】

電池コントローラ 30 は、ステップ S 9 において、SOC が 50% に達していない（No）と判定した場合、充電過多の制御を継続して行う。一方、ステップ S 9 において、SOC が 50% に達した（Yes）と判定した場合は、ステップ S A に進み、充電過多の制御を終了し、通常の充放電制御に戻る。

【0061】

また、電池コントローラ 30 は、組電池 10（二次電池 100）の充電を開始すると、図 8 に示すように、ステップ T 1 において、電圧検知手段 40 によって検知された各々の二次電池 100 の電池電圧値 V を取得すると共に、電流検知手段 50 により検知された二次電池 100 を流れる電流値 I を取得する。なお、本実施例 1 では、電池コントローラ 30 は、所定時間 T（例えば 1 秒）毎に、電池電圧値 V と電流値 I を取得する。

【0062】

次に、ステップ T 2 に進み、電池コントローラ 30 は、電流検知手段 50 で検知された電流値 I を積算して、各二次電池 100 の充電電気を算出する。次いで、ステップ T 3 に進み、電池コントローラ 30 は、算出された充電電気に基づいて、各二次電池 100

に蓄えられている電気量（蓄電量 Q ）を推定する。なお、本実施例1では、所定時間 T （例えば1秒）毎に検知された電流値 I に基づいて、所定時間 T 毎の蓄電量 Q を推定する。

【0063】

次に、ステップ $T4$ に進み、各二次電池100について、電池電圧 V の変化量 dV に対する蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出する。換言すれば、二次電池100の蓄電量 Q を、これに対応する電池電圧値 V で微分して、 dQ/dV の値を算出する。具体的には、各二次電池100について、所定時間 T 毎に取得される電池電圧値 V と蓄電量 Q に基づいて、各所定時間 T 毎の電池電圧 V の変化量 dV と蓄電量 Q の変化量 dQ とを算出し、これらに基づいて、所定時間 T 毎の dQ/dV の値を算出する。

【0064】

その後、ステップ $T5$ に進み二次電池100が $V-dQ/dV$ 曲線上の第2ピーク B に対応する状態に至ったかどうかを判断する。第2ピーク B に対応する状態に達していない（No）と判定した場合は、二次電池100の充電中、所定時間毎に、ステップ $T1\sim T5$ の処理を繰り返し行う。

【0065】

一方、ステップ $T5$ において、二次電池100が第2ピーク B に対応する状態に達した（Yes）と判断した場合は、ステップ $T6$ に進み、電池コントローラ30は、二次電池100の充電を停止する。次いで、ステップ $T7$ に進み、電池コントローラ30は、二次電池100がSOC75%に達したと判断する。第2ピーク B は明確なピークであるため、電池コントローラ30によって、二次電池100が第2ピーク B に対応する状態に至ったかどうかを、精度良く判定することができる。このため、本実施例1では、二次電池100がSOC75%に達したことを、精度良く検知することができる。

【0066】

次いで、ステップ $T8$ に進み、電池コントローラ30は、組電池10（二次電池100）について、放電過多の制御を開始する。具体的には、充電電気量に比べて放電電気量を大きくして、二次電池100の充放電を行うようにする。これにより、二次電池100のSOCを75%より大きくすることなく、SOCを徐々に低減させることができる。次いで、ステップ $T9$ に進み、二次電池100のSOCが50%に達したか否かを判定する。なお、二次電池100のSOCは、前述のように、所定時間毎に、電池コントローラ30において推定する。

【0067】

電池コントローラ30は、ステップ $T9$ において、SOCが50%に達していない（No）と判定した場合、放電過多の制御を継続して行う。一方、ステップ $T9$ において、SOCが50%に達した（Yes）と判定した場合は、ステップ TA に進み、放電過多の制御を終了し、通常の充放電制御に戻る。

以上のように、本実施例1では、電池コントローラ30によって、組電池10を構成する二次電池100のSOCが25%を下回らないように、且つ、SOCが75%を上回らないように、二次電池100のSOCの制御を行っている。このようにして、本実施例1では、制御中心をSOC50%として、SOC25%～75%の範囲内で、二次電池100の充放電の制御を行っている。

【0068】

図6に示すように、二次電池100では、SOC25%～75%の範囲において、SOC（蓄電量）の変化に伴う電池電圧の変化量が小さい。詳細には、SOC25%からSOC75%に至る広範囲において、電池電圧値が約3.8Vから約4.0Vまでにしか変化しない。従って、SOC25%～75%の範囲にわたって、3.9V付近の高い電池電圧値で安定して維持することができる。このため、本実施例1のハイブリッド自動車1では、二次電池100から高い出力を安定して得ることができるので、良好な走行性能を発揮することができる。

【0069】

ところで、二次電池100は、前述のように、スピネル型の結晶構造を有するマンガ

10

20

30

40

50

酸リチウムからなる正極活物質 153 を有している。従来、正極活物質としてスピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムを用いた二次電池では、正極から溶出した Mn^{2+} が、負極の表面を被覆し、負極にインターカレートしている Li を引き抜いて、電池性能を劣化させてしまう問題があった。

【0070】

これに対し、本願発明者は、 Mn^{2+} の溶出が、充放電に伴う正極活物質中の Mn の価数変化 ($Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$) に伴う結晶構造変化に起因するものであることを見出した。さらに、 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 2 ピーク B は、正極活物質（スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウム）の結晶構造変化に起因していることを見出した。これらのことから、二次電池 100 の電池電圧 V が、 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 2

10

ピーク B における電池電圧値 V_2 に達し、これを上回ると、正極から Mn^{2+} が溶出し、電池性能が劣化すると考えた。

【0071】

そこで、本実施例 1 の二次電池システム 6 では、電池コントローラ 30 により、二次電池 100 の電池電圧 V が、 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる第 2 ピーク B における電池電圧値 V_2 を上回らないように、二次電池の充放電を制御するようにした。

【0072】

具体的には、図 8 を参照して説明したように、電池コントローラ 30 は、二次電池 100 が第 2 ピーク B に対応する状態に達したかどうかを判断する（ステップ T5 参照）。そして、二次電池 100 が第 2 ピーク B に対応する状態に達した（Yes）と判断した場合は、二次電池 100 の充電を停止する（ステップ T6 参照）。その後、組電池 10（二次電池 100）について、放電過多の制御を開始する（ステップ T8 参照）。これにより、二次電池 100 の電池電圧 V を、第 2 ピーク B における電池電圧値 V_2 よりも高くすることなく、電池電圧値 V_2 から徐々に低下させることができる。これにより、正極から Mn^{2+} が溶出するのを抑制できるので、 Mn^{2+} の溶出に起因する電池性能の劣化を抑制することができる。

20

【0073】

なお、本実施例 1 では、電池コントローラ 30 が、 dQ/dV 算出手段、制御手段、及び判断手段に相当する。

【0074】

ここで、本実施例 1 の二次電池 100 の製造方法について説明する。

30

まず、スピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウム（正極活物質 153）とアセチレンブラック（導電助剤）とポリフッ化ビニリデン（バインダ樹脂）とを、87：10：3（重量比）の割合で混合し、これに N-メチルピロリドン（分散溶媒）を混合して、正極スラリーを作製した。次いで、この正極スラリーを、アルミニウム箔 151 の表面に塗布し、乾燥させた後、プレス加工を施した。これにより、アルミニウム箔 151 の表面に正極合材 152 が塗工された正極板 155 を得た（図 5 参照）。

【0075】

また、グラファイト（負極活物質 154）と、スチレン-ブタジエン共重合体（バインダ樹脂）と、カルボキシメチルセルロース（増粘剤）とを、98：1：1（重量比）の割合で水中で混合して、負極スラリーを作製した。次いで、この負極スラリーを、銅箔 158 の表面に塗布し、乾燥させた後、プレス加工を施した。これにより、銅箔 158 の表面に負極合材 159 が塗工された負極板 156 を得た（図 5 参照）。なお、本実施例 1 では、正極の理論容量と負極の理論容量との比が 1：1.5 となるように、正極スラリー及び負極スラリーの塗布量を調整している。

40

【0076】

次に、正極板 155、負極板 156、及びセパレータ 157 を積層し、これを捲回して断面長円状の電極体 150 を形成した（図 4、図 5 参照）。但し、正極板 155、負極板 156、及びセパレータ 157 を積層する際には、電極体 150 の一端部から、正極板 155 のうち正極合材 152 を塗工していない未塗工部が突出するように、正極板 155 を

50

配置しておく。さらには、負極板156のうち負極合材159を塗工していない未塗工部が、正極板155の未塗工部とは反対側から突出するように、負極板156を配置しておく。これにより、正極捲回部155b及び負極捲回部156bを有する電極体150（図3参照）が形成される。なお、本実施例1では、セパレータ157として、ポリエチレンからなる多孔質フィルムを用いている。

【0077】

次に、電極体150の正極捲回部155bと正極端子120とを、正極集電部材122を通じて接続する。さらに、電極体150の負極捲回部156bと負極端子130とを、負極集電部材132を通じて接続する。その後、これを角形収容部111内に収容し、角形収容部111と蓋部112とを溶接して、電池ケース110を封止した。次いで、蓋部112に設けられている注液口（図示しない）を通じて電解液を注液した後、注液口を封止することで、本実施例1の二次電池100が完成する。なお、本実施例1では、電解液として、EC（エチレンカーボネート）とDEC（ジエチルカーボネート）とを、4：6（体積比）で混合した溶液中に、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を 1mol/L の割合で溶解したものをを用いている。

【0078】

（実施例2）

実施例2では、まず、二次電池100についてサイクル劣化試験を行った。

まず、槽内温度が、 0°C 、 25°C 、 45°C 、 60°C と異なる4つの恒温槽を用意した。次いで、各恒温槽内に、二次電池100を1個ずつ配置し、各二次電池100について、サイクル充放電を行った。具体的には、充電上限電圧値を 4.2V 、放電下限電圧値を 3.0V として、 2C の電流値で、 500 サイクルの充放電を行った。このようにして、4つの異なる環境温度下で、サイクル充放電を行い、二次電池100の劣化を促進させた。

【0079】

次いで、上述のサイクル劣化試験を行った二次電池100について、それぞれ、次のようにして内部抵抗（ $\text{m}\Omega$ ）を測定した。まず、各二次電池100について、 $1/3\text{C}$ の電流値で、電池電圧が 3.0V に達するまで放電を行った。その後、 $1/5\text{C}$ の電流値で充電を行い、 $\text{SOC } 50\%$ とした。この状態で、各二次電池100の内部抵抗を、交流インピーダンス法により測定した。具体的には、FRA（周波数応答アナライザ）としてソーラン社製の1252Aを用い、コントロールユニットとしてソーラン社製のSI1287を用いて、 5mV の電位振幅を与えつつ、周波数を 1MHz から 1Hz まで変化させた。周波数を 1kHz としたときに計測された値を、二次電池100の内部抵抗値（ $\text{m}\Omega$ ）とした。その結果、サイクル劣化試験を行った二次電池100は、いずれも、初期状態の二次電池100（サイクル劣化試験を行っていない二次電池100）に比べて、内部抵抗が上昇していた（図13参照）。

【0080】

また、上述のサイクル劣化試験を行った各二次電池100について、電池電圧 V の値と dQ/dV の値との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線を取得した。具体的には、各二次電池100について、 $\text{SOC } 0\%$ （電池電圧 3.0V ）から $\text{SOC } 100\%$ （電池電圧 4.2V ）に至る間、所定時間 T （例えば1秒）毎に蓄電量 Q と電池電圧 V を取得した。この蓄電量 Q と電池電圧 V に基づいて、所定時間毎の電池電圧 V の変化量 dV に対する蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出し、この dQ/dV の値と電池電圧 V との関係を $V-dQ/dV$ 曲線として表した。このうちの1つ（ 60°C の恒温槽内に配置してサイクル劣化試験を行った二次電池100にかかる $V-dQ/dV$ 曲線）を、図10に示す。

【0081】

また、初期状態の二次電池100を接続不良とした状態で、上述のようにして、 $V-dQ/dV$ 曲線を取得した。

なお、本実施例2では、電池コントローラ130等と二次電池100の正極端子120を接続するケーブル127を、次のようにして接続している。図12に示すように、正極

端子120の貫通孔120c及び接続端子127bの貫通孔127cに、ボルト125のネジ部125bを挿通させた状態で、ボルト125のネジ部125bにナット126を螺合させて、正極端子120と接続端子127bとを締結する。これにより、正極端子120と接続端子127bと密着させて、両者を適切に接続することができる。従って、ここでは、ナット126を緩めて、正極端子120と接続端子127bとが密着しない状態とすることで、接続不良の状態とした。

【0082】

ここで、初期状態の二次電池100の $V-dQ/dV$ 曲線（図9参照）と、サイクル劣化試験により内部抵抗が上昇した二次電池100の $V-dQ/dV$ 曲線（図10参照）とを比較する。2つの $V-dQ/dV$ 曲線には、明確な2つのピーク（第1ピークAと第2

10

【0083】

まず、図9において、第1ピークAにおける電池電圧値 V_1 と第2ピークBにおける電池電圧値 V_2 との差分値 $\Delta V_K (=V_2 - V_1)$ を算出する。また、図10において、第1ピークAにおける電池電圧値 V_1 と、第2ピークBにおける電池電圧値 V_2 との差分値 $\Delta V_L (=V_2 - V_1)$ を算出する。

【0084】

ΔV_K と ΔV_L を比較すると、 $\Delta V_L > \Delta V_K$ であることがわかる。すなわち、初期状態の二次電池100よりも、内部抵抗が上昇した二次電池100のほうが、第1ピークAにおける電池電圧値 V_1 と第2ピークBにおける電池電圧値 V_2 との差分値 ΔV が大きくなる

20

【0085】

このようにして、サイクル劣化試験により内部抵抗が上昇した各二次電池100、及び、接続不良とした二次電池100について、第1ピークAにおける電池電圧値 V_1 と第2ピークBにおける電池電圧値 V_2 との差分値 ΔV を算出した。この結果を、内部抵抗($m\Omega$)と差分値 ΔV の関係を表すグラフとして、図13に示す。なお、図13では、初期状態の二次電池100を◆、内部抵抗が上昇した二次電池100（サイクル劣化試験を行った二次電池100）を○、接続不良とした二次電池100を△で表している。

【0086】

図13から、二次電池100の内部抵抗が大きくなるにしたがって、第1ピークAにおける電池電圧値 V_1 と第2ピークBにおける電池電圧値 V_2 との差分値 ΔV が大きくなってゆくことがわかる。また、接続不良の二次電池100では、差分値 ΔV が極端に大きくなる（初期状態の二次電池100の約1.9倍）ことがわかる。

30

【0087】

本実施例2では、このような特性を利用して、 $V-dQ/dV$ 曲線における差分値 ΔV に基づいて、二次電池100の内部抵抗の上昇及び接続不良を検知する。

【0088】

本実施例2のハイブリッド自動車201は、実施例1のハイブリッド自動車1と比較して、二次電池システムのみが異なる（図1参照）。本実施例2の二次電池システムは、実施例1の二次電池システム6と比較して、電池コントローラのみが異なり、その他については同様である。従って、ここでは、実施例1と異なる点を中心に説明し、同様な点については説明を省略または簡略化する。

40

本実施例2の二次電池システム26は、図11に示すように、組電池10と、電圧検知手段40と、電流検知手段50と、電池コントローラ130とを備えている。電池コントローラ130は、ROM131、CPU132、RAM133等を有している。

【0089】

電池コントローラ130のROM131には、実施例1の電池コントローラ30と同様に、予め、初期状態の二次電池100について取得した、電池電圧 V と dQ/dV との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線 K （図9参照）を記憶させている。さらに、電池コントローラ130のROM131には、 $V-dQ/dV$ 曲線 K 上の第1ピークAにおける電池電圧

50

値 V_1 と第2ピークBにおける電池電圧値 V_2 との差分値である基準電圧差分値 ΔV_K ($=V_2 - V_1 = 0.2V$)を記憶させている。

【0090】

さらに、電池コントローラ130は、所定時間 T 毎に算出される dQ/dV の値に基づいてリアルタイムに $V-dQ/dV$ 曲線を描き、この $Q-dQ/dV$ 曲線と、ROM31に記憶されている $V-dQ/dV$ 曲線K(図9参照)との対比(パターンマッチング)により、二次電池100が $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークAまたは第2ピークBに対応する状態に至ったかどうかを判断する。換言すれば、所定時間 T 毎に検出される電池電圧 V の値と、所定時間 T 毎に算出される dQ/dV の値とが、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークAまたは第2ピークBを示す値になったかどうかを判断する。

10

【0091】

例えば、電池コントローラ130は、二次電池100が第1ピークAに対応する状態に至ったと判断した場合は、そのときに電圧検知手段40で検知された二次電池100の電池電圧値 V_1 (電池コントローラ130の判断により、二次電池100が第1ピークAに対応する状態に至ったと推定される時点において、電圧検知手段40で検知された二次電池100の電池電圧値 V_1)を記憶する。また、二次電池100が第2ピークBに対応する状態に至ったと判断した場合は、そのときに電圧検知手段40で検知された二次電池100の電池電圧値 V_2 (電池コントローラ130の判断により、二次電池100が第2ピークBに対応する状態に至ったと推定される時点において、電圧検知手段40で検知された二次電池100の電池電圧値 V_2)を記憶する。そして、電池電圧値 V_2 から電池電圧値 V_1 を差し引いた差分値である実測電圧差分値 ΔV_S ($=V_2 - V_1$)を算出する。

20

【0092】

さらに、電池コントローラ130は、基準電圧差分値 ΔV_K と実測電圧差分値 ΔV_S とを対比する。実測電圧差分値 ΔV_S が、基準電圧差分値 ΔV_K よりも大きい場合には、二次電池100の内部抵抗が上昇していると判断する。特に、実測電圧差分値 ΔV_S が、基準電圧差分値 ΔV_K の1.8倍より大きい場合には、二次電池100の接続不良が生じていると判断する。この場合、電池コントローラ130は、二次電池100の接続不良が生じている旨の信号を出力して、二次電池100の接続確認を促す。

【0093】

なお、本実施例2の二次電池システム26でも、実施例1の二次電池システム6と同様に、電池コントローラ130によって、組電池10を構成する二次電池100のSOCが25%を下回らないように、且つ、SOCが75%を上回らないように、二次電池100のSOCの制御を行っている(図7及び図8参照)。このようにして、制御中心をSOC50%として、SOC25%~75%の範囲内で、二次電池100の充放電の制御を行っている。

30

【0094】

次に、本実施例2にかかる二次電池100の内部抵抗上昇の検知方法及び二次電池100の接続不良の検知方法について、図14及び図15を参照して詳細に説明する。

まず、電池コントローラ130は、組電池10(二次電池100)の充放電制御を開始すると、図14に示すように、ステップU1において、電圧検知手段40によって検知された各々の二次電池100の電池電圧値 V を取得すると共に、電流検知手段50により検知された二次電池100を流れる電流値 I を取得する。なお、本実施例2では、電池コントローラ130は、所定時間 T (例えば1秒)毎に、電池電圧値 V と電流値 I を取得する。

40

【0095】

次に、ステップU2に進み、電池コントローラ130は、電流検知手段50で検知された電流値 I を積算して、各二次電池100の充電電気を算出する。次いで、ステップU3に進み、電池コントローラ130は、算出された充電電気に基づいて、各二次電池100に蓄えられている電気量(蓄電量 Q)を推定する。なお、本実施例2では、所定時間 T (例えば1秒)毎に検知された電流値 I に基づいて、所定時間 T 毎の蓄電量 Q を推定す

50

る。

【0096】

次に、ステップU4に進み、各二次電池100について、電池電圧Vの変化量dVに対する蓄電量Qの変化量dQの割合である dQ/dV の値を算出する。換言すれば、二次電池100の蓄電量Qを、これに対応する電池電圧値Vで微分して、 dQ/dV の値を算出する。具体的には、各二次電池100について、所定時間T毎に取得される電池電圧値Vと蓄電量Qに基づいて、各所定時間T毎の電池電圧Vの変化量dVと蓄電量Qの変化量dQとを算出し、これらに基づいて、所定時間T毎の dQ/dV の値を算出する。

【0097】

次いで、ステップU5に進み、各二次電池100について状態検知を行う。詳細には、図15に示すサブルーチンに進み、まず、ステップU51において、各二次電池100について、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークAに対応する状態に至ったかどうかを判断する。具体的には、電池コントローラ130により、所定時間T毎に算出される dQ/dV の値に基づいてリアルタイムに $V-dQ/dV$ 曲線を描き、この $V-dQ/dV$ 曲線と、ROM131に記憶されている $V-dQ/dV$ 曲線K（図9参照）との対比（パターンマッチング）により、二次電池100が $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークAに対応する状態に至ったかどうかを判断する。

【0098】

第1ピークAに対応する状態に至っていない（No）と判定された場合は、図14に示すメインルーチンに戻り、再び、ステップU1～U4の処理を行う。

一方、第1ピークAに対応する状態に至った（Yes）と判定されると、ステップU52に進み、第1ピークAに対応する状態に達したときに電圧検知手段40で検知された、各二次電池100の電池電圧値V1を記憶する。なお、電池コントローラ130は、二次電池100が第1ピークAに対応する状態に至った（Yes）と判定した後は、二次電池100がSOC50%に達するまで、充電過多の制御を行う（図7参照）。

【0099】

次に、ステップU53に進み、各二次電池100について、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第2ピークBに対応する状態に至ったかどうかを判断する。具体的には、電池コントローラ130により、所定時間T毎に算出される dQ/dV の値に基づいてリアルタイムに $V-dQ/dV$ 曲線を描き、この $V-dQ/dV$ 曲線と、ROM131に記憶されている $V-dQ/dV$ 曲線Kとの対比（パターンマッチング）により、二次電池100が $V-dQ/dV$ 曲線上の第2ピークBに対応する状態に至ったかどうかを判断する。

【0100】

第2ピークBに対応する状態に至っていない（No）と判定された場合は、図14に示すメインルーチンに戻り、再び、ステップU1～U4の処理を行う。

一方、第2ピークBに対応する状態に至った（Yes）と判定されると、ステップU54に進み、第2ピークBに対応する状態に達したときに電圧検知手段40で検知された、各二次電池100の電池電圧値V2を記憶する。なお、電池コントローラ130は、二次電池100が第2ピークBに対応する状態に至った（Yes）と判定した後は、二次電池100がSOC50%に達するまで、放電過多の制御を行う（図8参照）。

【0101】

次に、ステップU55に進み、電池電圧値V2から電池電圧値V1を差し引いた差分値である実測電圧差分値 $\Delta VS (=V2-V1)$ を算出する。

その後、ステップU56に進み、算出された実測電圧差分値 ΔVS と、ROM131に記憶されている基準電圧差分値 ΔVK とを対比する。具体的には、実測電圧差分値 ΔVS を基準電圧差分値 ΔVK で除して、 $\Delta VS/\Delta VK$ の値を算出する。

【0102】

次いで、ステップU57に進み、 $\Delta VS/\Delta VK > 1$ を満たしているか否かを判定する。すなわち、実測電圧差分値 ΔVS が基準電圧差分値 ΔVK より大きいかな否かを判定する。 $\Delta VS/\Delta VK > 1$ を満たしていない（No）と判定された場合は、図14に示すメイ

10

20

30

40

50

ンルーチンに戻り、一連の処理を終了する。

一方、 $\Delta V S / \Delta V K > 1$ を満たしている（Yes）と判定された場合は、ステップU58に進み、 $\Delta V S / \Delta V K > 1.8$ を満たしているか否かを判定する。すなわち、実測電圧差分値 $\Delta V S$ が、基準差分値 $\Delta V K$ の1.8倍より大きいかなを判定する。

【0103】

ステップU58において、 $\Delta V S / \Delta V K > 1.8$ を満たしていない（No）と判定された場合は、ステップU59に進み、二次電池100の内部抵抗が上昇していると判断する。一方、 $\Delta V S / \Delta V K > 1.8$ を満たしている（Yes）と判定された場合は、ステップU5Aに進み、二次電池100の接続不良が生じていると判断する。この場合、ステップU5Bに進み、二次電池100の接続不良が生じている旨の信号を出力して、二次電池100の接続確認を促す。

10

【0104】

以上のようにして、本実施例2では、 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる明確なピーク（第1ピークA及び第2ピークB）に基づいて、二次電池システム26の状態（具体的には、二次電池100の内部抵抗の上昇及び接続不良）を検知する。このため、本実施例2では、SOC（蓄電量）の変化に伴う電池電圧の変化量が小さい範囲内（具体的には、SOC25%～75%の範囲内）で二次電池100を使用しているにも拘わらず、二次電池100の内部抵抗上昇及び接続不良を、精度良く検知することができる。

なお、本実施例2では、電池コントローラ130が、 dQ/dV 算出手段、制御手段、判断手段、抵抗上昇検知手段、及び接続不良検知手段に相当する。

20

【0105】

（実施例3）

実施例2においてサイクル劣化試験を行った4つの二次電池100について、次のようにして電池容量（満充電容量）を測定した。まず、各二次電池100について、 $1/5C$ の電流値で、電池電圧が4.2V（SOC100%）に達するまで充電を行った。その後、4.2Vの定電圧で充電を行い、電流値が初期の $1/10$ にまで低下したところで充電を終了した。その後、各二次電池100について、 $1/5C$ の電流値で、電池電圧が3.0V（SOC0%）に達するまで、放電を行った。このときの放電容量を、各二次電池100の電池容量（満充電容量）として測定した。

【0106】

30

また、電池電圧が3.0V（SOC0%）に達した二次電池100について、 $1/5C$ の電流値で充電を行い、その充電期間中、 $V-dQ/dV$ 曲線をリアルタイムで描き、この曲線をモニターに表示させた。このモニターに描かれる $V-dQ/dV$ 曲線を目視で観察し、第1ピークAに至った（二次電池100が第1ピークAに対応する状態に至った）と判断したときに充電を停止した。その後、二次電池100について、電池電圧が3.0V（SOC0%）になるまで $1/5C$ の電流値で定電流放電を行った。このときの放電容量を、二次電池100が第1ピークAに対応する状態に至ったときの蓄電量 $Q1$ として取得した。

【0107】

さらに、電池電圧が3.0V（SOC0%）に達した二次電池100について、 $1/5C$ の電流値で充電を行い、その充電期間中、 $V-dQ/dV$ 曲線をリアルタイムで描き、この曲線をモニターに表示させた。このモニターに描かれる $V-dQ/dV$ 曲線を目視で観察し、第2ピークBに至った（二次電池100が第2ピークBに対応する状態に至った）と判断したときに充電を停止した。その後、二次電池100について、電池電圧が3.0V（SOC0%）になるまで $1/5C$ の電流値で定電流放電を行った。このときの放電容量を、二次電池100が第2ピークBに対応する状態に至ったときの蓄電量 $Q2$ として取得した。さらに、蓄電量 $Q1$ と蓄電量 $Q2$ との差分値 $\Delta Q (=Q2-Q1)$ を算出した。

40

【0108】

また、サイクル劣化試験を行っていない初期状態の二次電池100について、上述のよ

50

うにして、電池容量、蓄電量 Q_1 、蓄電量 Q_2 、及び差分値 ΔQ （これを基準蓄電量差分値 ΔQ_K とする）を取得した。

また、微小短絡が生じている二次電池100を用意し、これについても、上述のようにして、電池容量、蓄電量 Q_1 、蓄電量 Q_2 、及び差分値 ΔQ を取得した。

【0109】

この結果を、電池容量（mAh）と ΔQ との関係を表すグラフとして、図17に示す。なお、図17では、初期状態の二次電池100を◆、容量低下した二次電池100（サイクル劣化試験を行った4つの二次電池100）を○、内部微小短絡が生じている二次電池100を△で表している。なお、サイクル劣化試験を行った4つの二次電池100は、いずれも、初期状態の二次電池100（サイクル劣化試験を行っていない二次電池100）に比べて、電池容量が低下していた。

10

【0110】

図17から、電池容量（満充電容量）が低下するにしたがって、第1ピークAにおける蓄電量 Q_1 と第2ピークBにおける蓄電量 Q_2 との差分値 $\Delta Q (= Q_2 - Q_1)$ が小さくなってゆくことがわかる。また、内部微小短絡が生じている二次電池100では、初期状態の二次電池100に比べて、差分値 ΔQ が大きく低下する（初期状態の二次電池100の約74%）ことがわかる。

【0111】

本実施例3では、このような特性を利用して、蓄電量 Q_1 と蓄電量 Q_2 との差分値 $\Delta Q (= Q_2 - Q_1)$ に基づいて、二次電池100の電池容量（満充電容量）の低下及び内部微小短絡を検知する。

20

【0112】

本実施例3のハイブリッド自動車301は、実施例1のハイブリッド自動車1と比較して、二次電池システムのみが異なる（図1参照）。本実施例3の二次電池システムは、実施例1の二次電池システム6と比較して、電池コントローラのみが異なり、その他については同様である。従って、ここでは、実施例1と異なる点を中心に説明し、同様な点については説明を省略または簡略化する。

【0113】

本実施例3の二次電池システム36は、図16に示すように、組電池10と、電圧検知手段40と、電流検知手段50と、電池コントローラ230とを備えている。電池コントローラ230は、ROM231、CPU232、RAM233等を有している。

30

【0114】

電池コントローラ230は、実施例1の電池コントローラ30と同様に、所定時間T毎に、各二次電池100の蓄電量Qを推定する。さらに、電池コントローラ230は、所定時間T毎に、電圧検知手段40で検知された各二次電池100の電池電圧Vを取得する。さらに、電池コントローラ230は、所定時間T毎に dQ/dV の値を算出する。

【0115】

なお、電池コントローラ230のROM231には、実施例1の電池コントローラ30と同様に、予め、初期状態の二次電池100について取得した、電池電圧Vと dQ/dV との関係を表す $V-dQ/dV$ 曲線K（図9参照）を記憶させている。さらに、電池コントローラ230のROM231には、初期状態の二次電池100にかかる蓄電量 Q_1 と蓄電量 Q_2 との差分値である基準蓄電量差分値 $\Delta Q_K (= Q_2 - Q_1)$ を記憶させている。

40

【0116】

さらに、電池コントローラ230は、所定時間T毎に算出される dQ/dV の値に基づいてリアルタイムに $V-dQ/dV$ 曲線を描き、この $V-dQ/dV$ 曲線と、ROM231に記憶されている $V-dQ/dV$ 曲線K（図9参照）との対比（パターンマッチング）により、二次電池100が $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークAまたは第2ピークBに対応する状態に至ったかどうかを判断する。換言すれば、所定時間T毎に検出される電池電圧Vの値と、所定時間T毎に算出される dQ/dV の値とが、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークAまたは第2ピークBを示す値になったかどうかを判断する。

50

【0117】

例えば、電池コントローラ230は、二次電池100が第1ピークAに対応する状態に至ったと判断した場合は、そのときに推定された二次電池100の蓄電量 Q_1 （電池コントローラ230の判断により、二次電池100が第1ピークAに対応する状態に至ったと推定される時点において、電池コントローラ230によって推定された二次電池100の蓄電量 Q_1 ）を記憶する。また、二次電池100が第2ピークBに対応する状態に至ったと判断した場合は、そのときに推定された二次電池100の蓄電量 Q_2 （電池コントローラ230の判断により、二次電池100が第2ピークBに対応する状態に至ったと推定される時点において、電池コントローラ230によって推定された二次電池100の蓄電量 Q_2 ）を記憶する。そして、蓄電量 Q_2 から蓄電量 Q_1 を差し引いた差分値である実測蓄電量差分値 ΔQ_S （ $=Q_2-Q_1$ ）を算出する。

10

【0118】

さらに、電池コントローラ230は、実測蓄電量差分値 ΔQ_S と基準蓄電量差分値 ΔQ_K とを対比する。実測蓄電量差分値 ΔQ_S が、基準蓄電量差分値 ΔQ_K よりも小さい場合には、二次電池100の電池容量が低下していると判断する。特に、実測蓄電量差分値 ΔQ_S が、基準蓄電量差分値 ΔQ_K の75%を下回った場合には、二次電池100に内部微小短絡が生じていると判断する。この場合、電池コントローラ230は、二次電池100が異常である旨の信号を出力して、二次電池100の交換を促す。

【0119】

なお、本実施例3の二次電池システム36でも、実施例1の二次電池システム6と同様に、電池コントローラ230によって、組電池10を構成する二次電池100のSOCが25%を下回らないように、且つ、SOCが75%を上回らないように、二次電池100のSOCの制御を行っている（図7及び図8参照）。このようにして、制御中心をSOC50%として、SOC25%～75%の範囲内で、二次電池100の充放電の制御を行っている。

20

【0120】

次に、本実施例3にかかる二次電池100の電池容量低下の検知方法及び二次電池100の内部微小短絡の検知方法について、図18及び図19を参照して詳細に説明する。

まず、電池コントローラ230は、組電池10（二次電池100）の充放電制御を開始すると、図18に示すように、ステップW1において、電圧検知手段40によって検知された各々の二次電池100の電池電圧値 V を取得すると共に、電流検知手段50により検知された二次電池100を流れる電流値 I を取得する。なお、本実施例3では、電池コントローラ230は、所定時間 T （例えば1秒）毎に、電池電圧値 V と電流値 I を取得する。

30

【0121】

次に、ステップW2に進み、電池コントローラ230は、電流検知手段50で検知された電流値 I を積算して、各二次電池100の充電電気を算出する。次いで、ステップW3に進み、電池コントローラ230は、算出された充電電気に基づいて、各二次電池100に蓄えられている電気量（蓄電量 Q ）を推定する。なお、本実施例3では、所定時間 T （例えば1秒）毎に検知された電流値 I に基づいて、所定時間 T 毎の蓄電量 Q を推定する。

40

【0122】

次に、ステップW4に進み、各二次電池100について、電池電圧 V の変化量 dV に対する蓄電量 Q の変化量 dQ の割合である dQ/dV の値を算出する。換言すれば、二次電池100の蓄電量 Q を、これに対応する電池電圧値 V で微分して、 dQ/dV の値を算出する。具体的には、各二次電池100について、所定時間 T 毎に取得される電池電圧値 V と蓄電量 Q に基づいて、各所定時間 T 毎の電池電圧 V の変化量 dV と蓄電量 Q の変化量 dQ とを算出し、これらに基づいて、所定時間 T 毎の dQ/dV の値を算出する。

【0123】

次いで、ステップW5に進み、各二次電池100について状態検知を行う。詳細には、

50

図19に示すサブルーチンに進み、まず、ステップW51において、各二次電池100について、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークAに対応する状態に至ったかどうかを判断する。具体的には、電池コントローラ230により、所定時間T毎に算出される dQ/dV の値に基づいてリアルタイムに $V-dQ/dV$ 曲線を描き、この $V-dQ/dV$ 曲線と、ROM231に記憶されている $V-dQ/dV$ 曲線K（図9参照）との対比（パターンマッチング）により、二次電池100が $V-dQ/dV$ 曲線上の第1ピークAに対応する状態に至ったかどうかを判断する。

【0124】

第1ピークAに対応する状態に至っていない（No）と判定された場合は、図18に示すメインルーチンに戻り、再び、ステップW1～W4の処理を行う。

10

一方、第1ピークAに対応する状態に至った（Yes）と判定されると、ステップW52に進み、第1ピークAに対応する状態に達したときに推定された、各二次電池100の蓄電量Q1を記憶する。なお、電池コントローラ230は、二次電池100が第1ピークAに対応する状態に至った（Yes）と判定した後は、二次電池100がSOC50%に達するまで、充電過多の制御を行う（図7参照）。

【0125】

次に、ステップW53に進み、各二次電池100について、 $V-dQ/dV$ 曲線上の第2ピークBに対応する状態に至ったかどうかを判断する。具体的には、電池コントローラ230により、所定時間T毎に算出される dQ/dV の値に基づいてリアルタイムに $V-dQ/dV$ 曲線を描き、この $V-dQ/dV$ 曲線と、ROM231に記憶されている $V-dQ/dV$ 曲線Kとの対比（パターンマッチング）により、二次電池100が $V-dQ/dV$ 曲線上の第2ピークBに対応する状態に至ったかどうかを判断する。

20

【0126】

第2ピークBに対応する状態に至っていない（No）と判定された場合は、図18に示すメインルーチンに戻り、再び、ステップW1～W4の処理を行う。

一方、第2ピークBに対応する状態に至った（Yes）と判定されると、ステップW54に進み、第2ピークBに対応する状態に達したときに推定された、各二次電池100の蓄電量Q2を記憶する。なお、電池コントローラ230は、二次電池100が第2ピークBに対応する状態に至った（Yes）と判定した後は、二次電池100がSOC50%に達するまで、放電過多の制御を行う（図8参照）。

30

【0127】

次に、ステップW55に進み、蓄電量Q2から蓄電量Q1を差し引いた差分値である実測蓄電量差分値 $\Delta Q_S (=Q_2 - Q_1)$ を算出する。

その後、ステップW56に進み、算出された実測蓄電量差分値 ΔQ_S と、ROM231に記憶されている基準蓄電量差分値 ΔQ_K とを対比する。具体的には、実測蓄電量差分値 ΔQ_S を基準蓄電量差分値 ΔQ_K で除して、 $\Delta Q_S / \Delta Q_K$ の値を算出する。

【0128】

次いで、ステップW57に進み、 $\Delta Q_S / \Delta Q_K < 1$ を満たしているか否かを判定する。すなわち、実測蓄電量差分値 ΔQ_S が基準蓄電量差分値 ΔQ_K より小さいか否かを判定する。 $\Delta Q_S / \Delta Q_K < 1$ を満たしていない（No）と判定された場合は、図18に示すメインルーチンに戻り、一連の処理を終了する。

40

一方、 $\Delta Q_S / \Delta Q_K < 1$ を満たしている（Yes）と判定された場合は、ステップW58に進み、 $\Delta Q_S / \Delta Q_K > 0.75$ を満たしているか否かを判定する。すなわち、実測蓄電量差分値 ΔQ_S が、基準蓄電量差分値 ΔQ_K の75%より大きいかな否かを判定する。

【0129】

ステップW58において、 $\Delta Q_S / \Delta Q_K > 0.75$ を満たしている（Yes）と判定された場合は、ステップW59に進み、二次電池100の電池容量が低下していると判断する。一方、 $\Delta Q_S / \Delta Q_K > 0.75$ を満たしていない（No）と判定された場合は、ステップW5Aに進み、二次電池100に内部微小短絡が生じていると判断する。この場

50

合、ステップW5Bに進み、二次電池100が異常である旨の信号を出力して、二次電池100の交換を促す。

【0130】

以上のようにして、本実施例3では、 $V-dQ/dV$ 曲線上に現れる明確なピーク（第1ピークA及び第2ピークB）に基づいて、二次電池システム36の状態（具体的には、二次電池100の電池容量低下及び内部微小短絡）を検知する。このため、本実施例3では、SOC（蓄電量）の変化に伴う電池電圧の変化量が小さい範囲内（具体的には、SOC25%～75%の範囲内）で二次電池100を使用しているにも拘わらず、二次電池100の電池容量低下及び内部微小短絡を、精度良く検知することができる。

なお、本実施例3では、電池コントローラ230が、 dQ/dV 算出手段、制御手段、判断手段、容量低下検知手段、及び微小短絡検知手段に相当する。

10

【0131】

以上において、本発明を実施例1～3に即して説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることはいうまでもない。

【0132】

例えば、実施例2では、二次電池の内部抵抗上昇と二次電池の接続不良の検知を行う二次電池システムを例示した（図14及び図15参照）。また、実施例3では、二次電池の電池容量低下と内部微小短絡を検知する二次電池システムを例示した（図18及び図19参照）。しかしながら、実施例2の状態検知と実施例3の状態検知を組み合わせた状態検知を行う二次電池システムとするのが好ましい。すなわち、二次電池の内部抵抗上昇と二次電池の接続不良の検知（図15に示すステップU51～ステップU5Bの処理）に加えて、二次電池の電池容量低下と内部微小短絡をも検知（図19に示すステップW51～ステップW5Bの処理）する二次電池システムとするのが好ましい。

20

【符号の説明】

【0133】

1, 101, 201 ハイブリッド自動車

6, 26, 36 二次電池システム

10 組電池

30, 130, 230 電池コントローラ（ dQ/dV 算出手段、判断手段、抵抗上昇検知手段、接続不良検知手段、容量低下検知手段、微小短絡検知手段、制御手段）

30

40 電圧検知手段

50 電流検知手段

100 二次電池

153 正極活物質

154 負極活物質

155 正極板

156 負極板

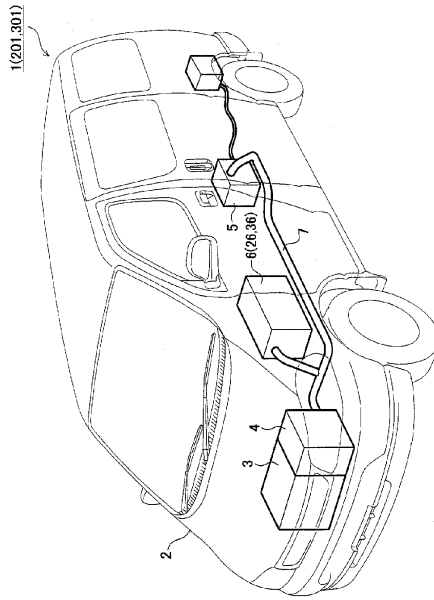
157 セパレータ

A 第1ピーク

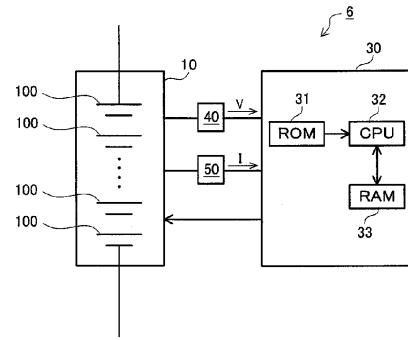
40

B 第2ピーク

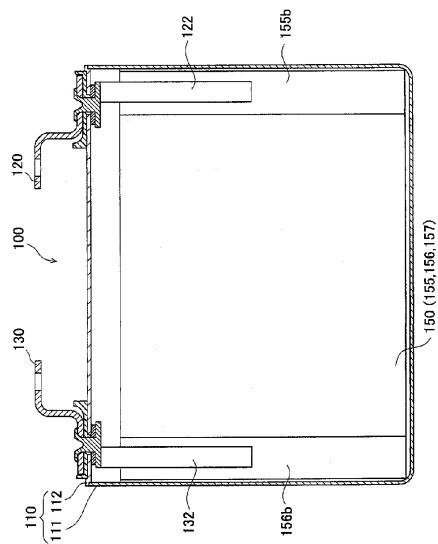
【図 1】



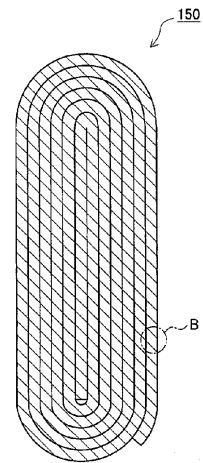
【図 2】



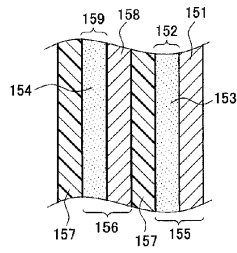
【図 3】



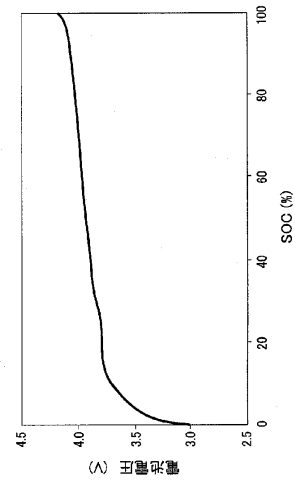
【図 4】



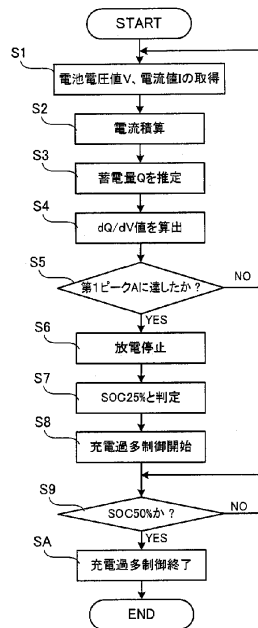
【図 5】



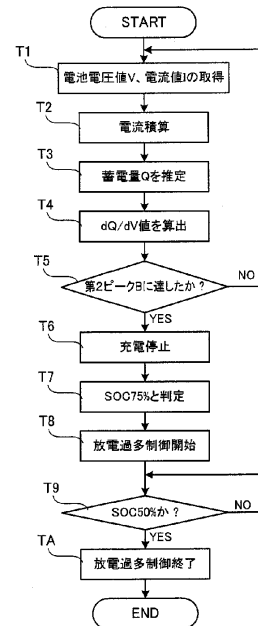
【図 6】



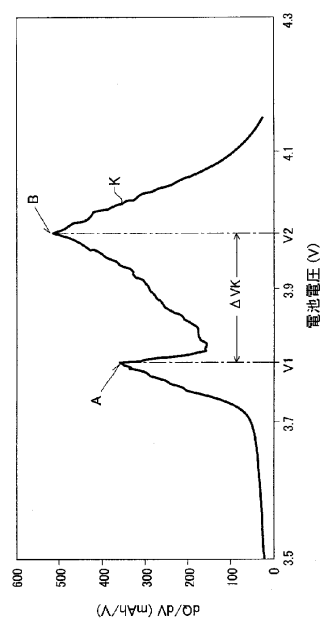
【図 7】



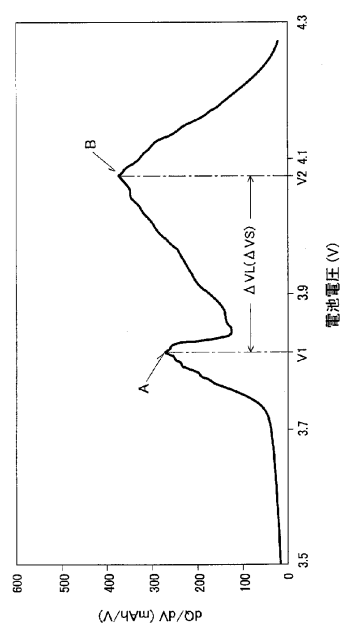
【図 8】



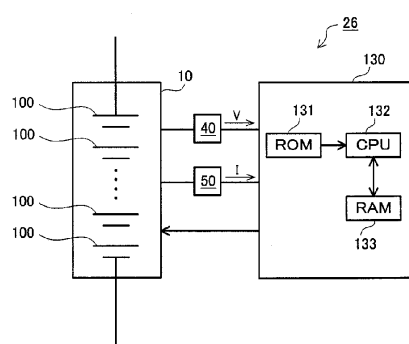
【图 9】



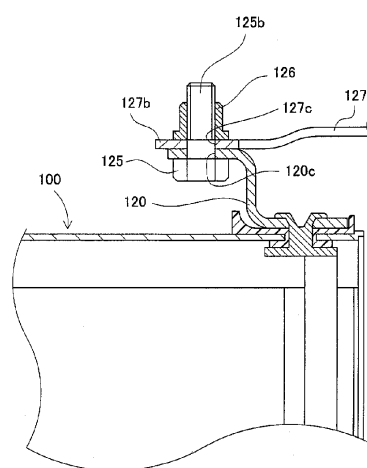
【図 10】



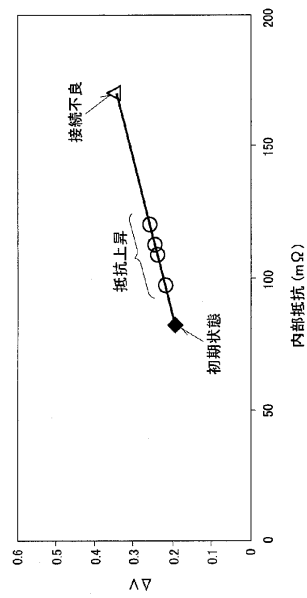
【図 1 1】



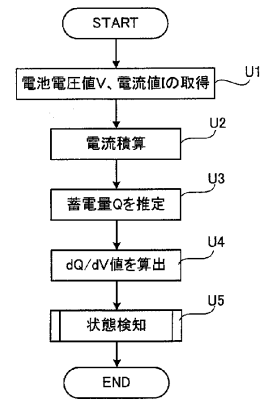
【図 1 2】



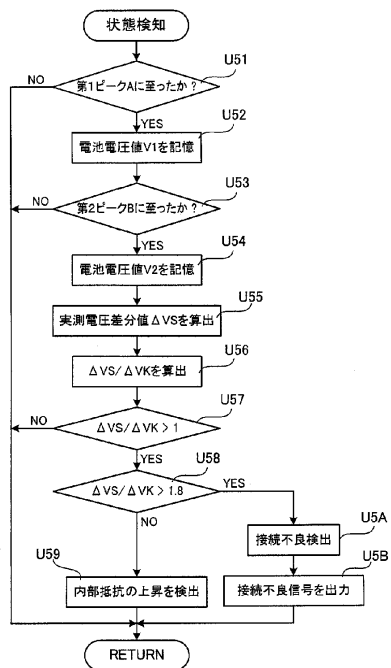
【図 13】



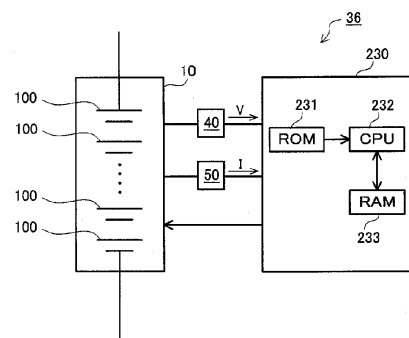
【図 14】



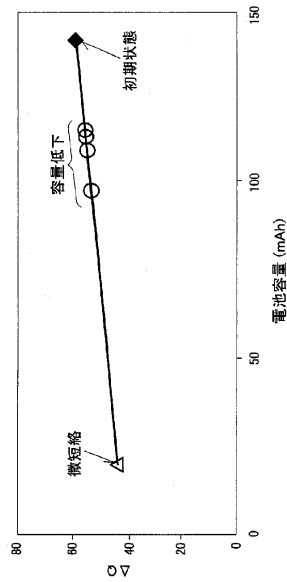
【図 15】



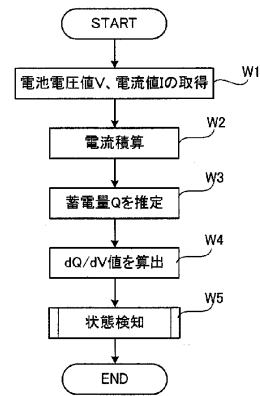
【図 16】



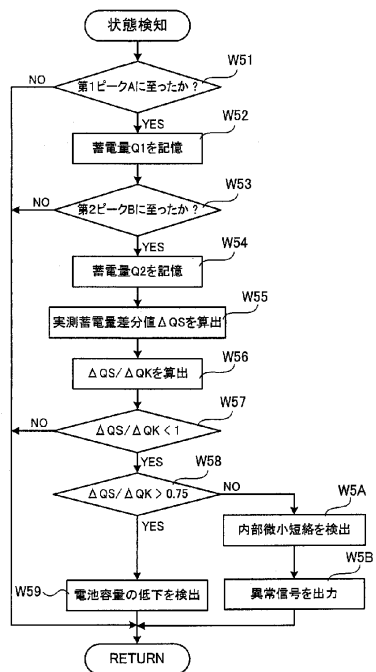
【図 17】



【図 18】



【図 19】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
G 0 1 R	31/36	(2006.01)	G 0 1 R	31/36 A
H 0 2 J	7/00	(2006.01)	H 0 2 J	7/00 Q
			H 0 2 J	7/00 X

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 0 9 5 4 0 0 (J P , A)
 熊井一馬等, リチウムイオン電池の劣化メカニズムの解明—劣化機構とその診断方法—, 電力中央研究所報告, 2 0 0 2 年 4 月, T01033, p.1-17
 Joongpyo Shim et al. , Cycling performance of low-cost Lithium ion batteries with natural graphite and LiFeP04, Journal of Power Sources , 2 0 0 3 年, vol. 119/121, p. 955-958

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
 I P C H 0 1 M 1 0 / 4 2 - 1 0 / 4 8
 I P C H 0 2 J 7 / 0 0