

(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2012-257367

(P2012-257367A)

(43) 公開日 平成24年12月27日(2012.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H02J 7/00 (2006.01)	H02J 7/00 B	5G503
H01M 10/42 (2006.01)	H01M 10/42 P	5H029
H01M 10/0562 (2010.01)	H01M 10/00 107	5H030
	H02J 7/00 P	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-128275 (P2011-128275)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成23年6月8日(2011.6.8)		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	100107331
			弁理士 中村 聡延
		(74) 代理人	100099645
			弁理士 山本 晃司
		(74) 代理人	100104765
			弁理士 江上 達夫
		(72) 発明者	鈴木 雄志
			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	土田 靖
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

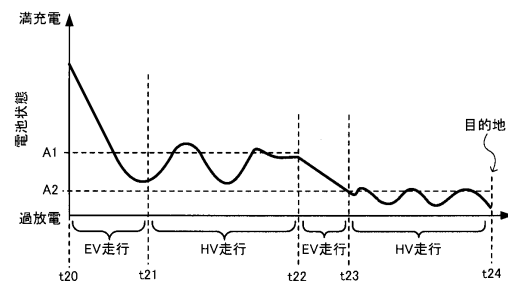
(54) 【発明の名称】 電池の制御装置

(57) 【要約】

【課題】電池の残留電力を有効に利用しつつ、出力特性の低下を適切に回復させることが可能な電池の制御装置を提供する。

【解決手段】移動体に搭載される電池の制御装置は、正極活物質層、負極活物質層、並びに、正極活物質層および負極活物質層の間に形成された固体電解質層を有する固体二次電池と、固体二次電池に対して、過放電及び外部短絡のうちの少なくとも一方を行う制御回路と、固体二次電池に電力を供給する発電機と、発電機から固体二次電池に電力を供給することで、固体二次電池の平均SOCを目標値に維持する制御を行う制御手段と、を備える。制御手段は、移動体の目的地が固体二次電池を充電することが可能な場所である場合に、上記の目標値を低下させる制御を行う。

【選択図】図5



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

移動体に搭載される電池の制御装置であって、

正極活物質層、負極活物質層、並びに、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された固体電解質層を有する固体二次電池と、

前記固体二次電池に対して、過放電及び外部短絡のうちの少なくとも一方を行う制御回路と、

前記固体二次電池に電力を供給する発電機と、

前記発電機から前記固体二次電池に電力を供給することで、前記固体二次電池の平均 SOC を目標値に維持する制御を行う制御手段と、を備え、

前記制御手段は、前記移動体の目的地が前記固体二次電池を充電することが可能な場所である場合に、前記目標値を低下させる制御を行うことを特徴とする電池の制御装置。

10

【請求項 2】

前記制御回路は、前記制御手段が前記目標値を低下させる制御を行った後に、前記過放電及び前記外部短絡のうちの少なくとも一方を行う請求項 1 に記載の電池の制御装置。

【請求項 3】

前記移動体は、ハイブリッド車両であり、

前記制御手段は、前記固体二次電池の電力を前記ハイブリッド車両の EV 走行に用いることで、前記目標値を低下させる制御を行う請求項 1 又は 2 に記載の電池の制御装置。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、固体二次電池に対する制御を行う技術分野に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム二次電池が注目を浴びている。

30

【0003】

現在市販されているリチウム二次電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を固体化したリチウム固体二次電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

【0004】

また、二次電池は繰り返しの充放電が可能であるが、過放電により電池性能が低下することが知られている。そのため、通常の二次電池には、放電時に電池の電圧を測定し、所定の電圧で放電を終止する手段が設けられている。一方、特許文献 1 には、リチウム二次電池の過放電を防止する過放電保護手段を備えない電池モジュールが開示されており、特許文献 2 には、リチウム二次電池の過放電を防止する過放電保護手段を備えない電動装置が開示されている。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2010 - 225581 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 225582 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

50

【 0 0 0 6 】

固体二次電池は、充放電を繰り返すことにより内部抵抗が増加し、出力特性が低下するという問題がある。また、固体二次電池は、高温（例えば60 程度）で保存すると、内部抵抗が増加し、出力特性が低下するという問題がある。さらに、一旦低下した出力特性を回復させることは通常困難である。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、電池の残留電力を有効に利用しつつ、電池の出力特性を適切に回復させることが可能な電池の制御装置を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【 0 0 0 8 】

上記目的を達成するために、本発明者等が鋭意研究を重ねた結果、一旦低下した出力特性を回復させるためには、意外にも、積極的（意図的）に過放電を行うことが有効であるとの知見を得た。本発明は、このような知見に基づいてなされたものである。

【 0 0 0 9 】

本発明の1つの観点では、移動体に搭載される電池の制御装置は、正極活物質層、負極活物質層、並びに、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された固体電解質層を有する固体二次電池と、前記固体二次電池に対して、過放電及び外部短絡のうちの少なくとも一方を行う制御回路と、前記固体二次電池に電力を供給する発電機と、前記発電機から前記固体二次電池に電力を供給することで、前記固体二次電池の平均SOCを目標値に維持する制御を行う制御手段と、を備え、前記制御手段は、前記移動体の目的地が前記固体二次電池を充電することが可能な場所である場合に、前記目標値を低下させる制御を行う。

20

【 0 0 1 0 】

上記の電池の制御装置は、固体二次電池（無機固体電解質電池）を有し、車両などの移動体に搭載されて利用される。制御回路は、固体二次電池を過放電状態にするべく、固体二次電池に対して過放電及び外部短絡のうちの少なくとも一方の処理（過放電処理）を行う。発電機は、発電した電力を固体二次電池に供給する。制御手段は、発電機から固体二次電池に電力を供給することで、固体二次電池の平均SOCを目標値に維持する制御を行う。具体的には、制御手段は、移動体の目的地が固体二次電池を充電することが可能な場所である場合に、固体二次電池の平均SOCを制御するための目標値を低下させる制御を行う。つまり、制御手段は、目的地が固体二次電池を充電することが可能な場所である場合に、目的地が固体二次電池を充電することが可能な場所でない場合などに比して、固体二次電池の平均SOCを制御するための目標値を低下させる。これにより、固体二次電池の残留電力を有効に利用しつつ、過放電処理により固体二次電池の出力特性を適切に回復させることが可能となる。また、このような制御を、目的地が固体二次電池を充電することが可能な場所である場合に行っているため、移動体が目的地に到着した際に速やかに固体二次電池を充電することができる。

30

【 0 0 1 1 】

上記の電池の制御装置の一態様では、前記制御回路は、前記制御手段が前記目標値を低下させる制御を行った後に、前記過放電及び前記外部短絡のうちの少なくとも一方を行う。

40

【 0 0 1 2 】

この態様によれば、固体二次電池のSOCがある程度低下した状態から過放電処理を行うことができるので、過放電処理に要する時間を短縮することができる。また、固体二次電池のSOCがある程度高い状態から過放電処理を行うと、比較的大きな電流が流れることで電池の発熱などの不具合が発生する可能性があるが、上記態様によれば、このような不具合の発生を適切に抑制し安全性を確保することができる。

【 0 0 1 3 】

上記の電池の制御装置において好適には、前記移動体は、ハイブリッド車両であり、前

50

記制御手段は、前記固体二次電池の電力を前記ハイブリッド車両のＥＶ走行に用いることで、前記目標値を低下させる制御を行う。

【００１４】

これにより、固体二次電池の残留電力をより有効に利用することができる。なお、ここでいう「ハイブリッド車両」は、ノーマルなハイブリッド車両だけでなく、プラグインハイブリッド車両も含まれるものとする。また、「ＥＶ走行」とは、エンジンの出力を用いずに、電動機（モータジェネレータ）の出力のみを用いた走行モードに相当する。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１】本実施形態におけるハイブリッド車両の概略構成図を示す。

10

【図２】本実施形態における固体二次電池の一例を示す概略断面図である。

【図３】本実施形態における固体二次電池システムの一例を示す模式図である。

【図４】本実施形態に係る制御方法を具体的に説明するための図を示す。

【図５】他の実施形態に係る制御方法を具体的に説明するための図を示す。

【図６】実施例１で得られた固体二次電池に対する抵抗率の結果である。

【図７】実施例２で得られた固体二次電池に対する抵抗率の結果である。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

以下、図面を参照して本発明の好適な実施の形態について説明する。

【００１７】

20

<ハイブリッド車両の構成>

図１は、本実施形態における電池の制御装置が搭載されたハイブリッド車両１００の概略構成図を示す。なお、図１中の破線矢印は、信号の入出力を示している。

【００１８】

ハイブリッド車両１００は、主に、エンジン（内燃機関）５１と、車軸５２と、駆動輪５３と、第１のモータジェネレータＭＧ１と、第２のモータジェネレータＭＧ２と、動力分割機構５４と、インバータ５５と、図示しない固体二次電池を有する固体二次電池システム２０と、ＥＣＵ（Electronic Control Unit）６０と、を備える。

【００１９】

車軸５２は、エンジン５１及び第２のモータジェネレータＭＧ２の動力を車輪５３に伝達する動力伝達系の一部である。車輪５３は、ハイブリッド車両１００の車輪であり、説明の簡略化のため、図１では特に左右前輪のみが表示されている。エンジン５１は、例えばガソリンエンジンで構成され、ハイブリッド車両１００の主たる推進力を出力する動力源として機能する。エンジン５１は、ＥＣＵ６０によって種々の制御が行われる。

30

【００２０】

第１のモータジェネレータＭＧ１は、主として、固体二次電池システム２０が有する固体二次電池を充電するための発電機、或いは第２のモータジェネレータＭＧ２に電力を供給するための発電機として機能するように構成されており、エンジン５１の出力により発電を行う。第２のモータジェネレータＭＧ２は、主としてエンジン５１の出力をアシスト（補助）する電動機として機能するように構成されている。例えば、第２のモータジェネレータＭＧ２は、ハイブリッド車両１００がＥＶ走行を行う場合に、インバータ５を介して供給された電力により駆動力を発生する。また、第２のモータジェネレータＭＧ２は、エンジンブレーキ時やフットブレーキによる制動時に回生ブレーキとして機能し、回生運転を行うことで発電する。

40

【００２１】

これらのモータジェネレータＭＧ１、ＭＧ２は、例えば同期電動発電機として構成され、外周面に複数個の永久磁石を有するロータと、回転磁界を形成する三相コイルが巻回されたステータとを備える。なお、以下では、第１のモータジェネレータＭＧ１及び第２のモータジェネレータＭＧ２のことを適宜「モータジェネレータＭＧ」と表記する。

【００２２】

50

動力分割機構 5 4 は、サンギヤやリングギヤなどを有して構成されるプラネタリギヤ（遊星歯車機構）に相当し、エンジン 5 1 の出力を第 1 のモータジェネレータ M G 1 及び車軸 5 2 へ分配することが可能に構成されている。

【 0 0 2 3 】

インバータ 5 5 は、固体二次電池システム 2 0 が有する固体二次電池と、第 1 のモータジェネレータ M G 1 及び第 2 のモータジェネレータ M G 2 との間の電力の入出力を制御する直流交流変換機である。例えば、インバータ 5 5 は、第 1 のモータジェネレータ M G 1 によって発電された交流電力を直流電力に変換して固体二次電池に供給すると共に、固体二次電池から取り出した直流電力を交流電力に変換して第 2 のモータジェネレータ M G 2 に供給する。

10

【 0 0 2 4 】

固体二次電池システム 2 0 が有する固体二次電池は、第 1 のモータジェネレータ M G 1 及び / 又は第 2 のモータジェネレータ M G 2 を駆動するための電源として機能することが可能に構成されると共に、第 1 のモータジェネレータ M G 1 及び / 又は第 2 のモータジェネレータ M G 2 が発電した電力を充電可能に構成されている。

【 0 0 2 5 】

E C U 6 0 は、図示しない C P U（Central Processing Unit）、R O M（Read Only Memory）及び R A M（Random Access Memory）などを備え、ハイブリッド車両 1 0 0 内の各構成要素に対して種々の制御を行う。E C U 6 0 は、例えばハイブリッド E C U、エンジン E C U、及びモータ E C U を具備して構成されている。詳細は後述するが、E C U 6 0 は、本発明における「制御手段」の一例に相当する。

20

【 0 0 2 6 】

なお、上記では本発明をハイブリッド車両に適用する例を示したが、本発明は、外部充電により得られた電力を動力として使用する所謂プラグインハイブリッド車両にも適用することができる。

【 0 0 2 7 】

< 固体二次電池システム >

次に、本実施形態に係る固体二次電池システム 2 0 について説明する。

【 0 0 2 8 】

図 2 は、本実施形態に係る固体二次電池の一例を示す概略断面図である。図 2 に示すように、固体二次電池 1 0 は、正極活物質層 1 と、負極活物質層 2 と、正極活物質層 1 および負極活物質層 2 の間に形成された固体電解質層 3 と、正極活物質層 1 の集電を行う正極集電体 4 と、負極活物質層 2 の集電を行う負極集電体 5 とを有する。

30

【 0 0 2 9 】

図 3 は、本実施形態の固体二次電池システム 2 0 の一例を示す模式図である。図 3 に示すように、固体二次電池システム 2 0 は、固体二次電池 1 0 と、過放電処理部 1 1 と、スイッチ 1 2 a、1 2 b とを有する。

【 0 0 3 0 】

過放電処理部 1 1 は、固体二次電池 1 0 を過放電状態にするための過放電処理を行う。具体的には、過放電処理部 1 1 は、固体二次電池 1 0 に対して、過放電及び外部短絡のうちの少なくとも一方を行う。1 つの例では、過放電処理部 1 1 は、少なくとも抵抗を有する回路によって構成され、固体二次電池 1 0 を外部短絡させる。他の例では、過放電処理部 1 1 は、放電装置（充電装置）によって構成され、固体二次電池 1 0 の電圧を例えば 0 V まで放電する。更に他の例では、過放電処理部 1 1 は、固体二次電池 1 0 が転極する（電圧が負になる）ように放電する。このように、過放電処理部 1 1 は、本発明における「制御回路」の一例に相当する。

40

【 0 0 3 1 】

なお、「外部短絡」とは、正極活物質層 1 及び負極活物質層 2 を、外部回路を通じて短絡（ショート）させることを意味する。また、「過放電状態」とは、固体二次電池 1 0 の電圧が定格電圧以下である状態を意味する。例えば、固体二次電池 1 0 の電圧が概ね 0 V

50

である状態や、固体二次電池 10 の SOC が概ね 0 % である状態が、「過放電状態」に相当する。更に、本明細書では、抵抗などを用いた外部短絡と、放電装置などによる過放電とを含めて、「過放電処理」と呼ぶ。

【0032】

スイッチ 12 a、12 b は、上記した ECU 60 によって制御される。スイッチ部 12 a がオンであり、スイッチ部 12 b がオフである場合には、固体二次電池 10 の電力によって、ハイブリッド車両 100 内のモータジェネレータ MG や補機などが作動される。一方、スイッチ部 12 a がオフであり、スイッチ部 12 b がオンである場合には、過放電処理部 11 によって過放電処理が行われる。つまり、固体二次電池 10 に対して、過放電及び外部短絡のうちの少なくとも一方が行われる。

10

【0033】

このような本実施形態によれば、過放電処理部 11 を設けることにより、内部抵抗を低減することができ、出力特性を回復させることができる。そのため、固体二次電池 10 の長寿命化が図れる。従来、過放電により電池性能が低下することが知られているため、通常の固体二次電池には、過放電を防止する過放電保護手段が設けられている。これに対して、本実施形態においては、サイクル劣化した固体二次電池 10 に対して、積極的に過放電処理を行うことで、内部抵抗を低減でき、出力特性を回復させることができる。

【0034】

ここで、過放電処理により内部抵抗が低減できるメカニズムは、以下のように推測される。固体二次電池 10 では、電池反応が固体 / 固体界面で起こるため、界面に新たな皮膜 (SEI、Solid Electrolyte Interphase) が生じ、この皮膜の抵抗が大きいために、結果として内部抵抗の増加が生じる。これに対して、本実施形態においては、過放電処理を行うことで、この皮膜を除去でき、内部抵抗を低減できると考えられる。また、この皮膜は、固体二次電池 10 における任意の固体 / 固体界面で生じている可能性があるが、特に活物質と固体電解質材料との界面において多く生じていると考えられる。その理由は、活物質は、その表面で金属イオンの吸蔵放出というアクティブな反応を行い、固体電解質材料は、通常、活物質に接触する面積が大きいためである。中でも、活物質および固体電解質材料が、互いに異なる種類の化合物に由来する組み合わせである場合に、皮膜が生じやすい傾向にあると考えられる。一例を挙げると、酸化物活物質 (酸化物に由来) と、硫化物固体電解質材料 (硫化物に由来) とは、相対的に反応しやすく、皮膜が生成しやすいと

20

30

【0035】

< 制御方法 >

次に、本実施形態において ECU 60 が行う制御方法について説明する。本実施形態では、ECU 60 は、ハイブリッド車両 100 の目的地が固体二次電池 10 を充電することが可能な場所である場合に、ハイブリッド車両 100 が当該目的地に近付くにつれて、固体二次電池 10 の SOC を故意に低下させる制御を行う。具体的には、ECU 60 は、固体二次電池 10 の電力をハイブリッド車両 100 の EV 走行に用いることで、つまり固体二次電池 10 の電力によって第 2 のモータジェネレータ MG 2 から走行用の駆動力を発生させる制御を行うことで、固体二次電池 10 の SOC を低下させる。詳しくは、ECU 60 は、固体二次電池 10 の劣化の度合いがある程度大きくなった場合において (つまり過放電処理を行うのが望ましい状況において)、電気スタンドまでの距離が所定距離となった際に、固体二次電池 10 を過放電状態にするべく、固体二次電池 10 の電力を第 2 のモータジェネレータ MG 2 によって消費させる制御を行う。そして、ECU 60 は、このような制御を行った後に、固体二次電池 10 に対する過放電処理を行う。

40

【0036】

図 4 を参照して、本実施形態に係る制御方法を具体的に説明する。ここでは、固体二次電池 10 が、過放電処理を行うことが必要な程度に劣化 (サイクル劣化など) している状態にあるものとする。

【0037】

50

まず、ECU60は、目的地が固体二次電池10を充電することが可能な場所（例えば電気スタンドや自宅など）であるか否かを判断する。例えば、ECU60は、ハイブリッド車両100に設けられたナビゲーション装置などから、目的地の情報を取得して当該判断を行う。目的地が電気スタンドなどである場合、上記したように固体二次電池10の電力を用いたEV走行を行うこととなるが、ECU60は、当該EV走行を開始する目的地からの所定距離を求める。例えば、ECU60は、固体二次電池10の残留電力や、現在地から目的地までの距離などに基づいて、所定距離を求める。1つの例では、ECU60は、固体二次電池10の残留電力によってEV走行させることができる距離を、所定距離として求める。そして、ECU60は、目的地までの距離が所定距離に達した際に、固体二次電池10の電力によってハイブリッド車両100をEV走行させる制御を開始する。なお、このようなEV走行の制御を、目的地が固体二次電池10を充電することが可能な場所である場合に行っているのは、固体二次電池10が過放電状態となった後に速やかに充電できるからである。

10

【0038】

図4に示す例では、ハイブリッド車両100が、電気スタンドまで所定距離L1の位置に達する時刻t1まで、エンジン51及びモータジェネレータMGを用いたハイブリッド走行（HV走行）が実行される。そして、ハイブリッド車両100が、電気スタンドまで所定距離L1の位置に達した時刻t1より、第2のモータジェネレータMG2の駆動力のみを用いたEV走行が開始される。具体的には、ECU60は、固体二次電池10が過放電状態となるように、時刻t1から時刻t2までの期間において、固体二次電池10の電力を第2のモータジェネレータMG2によって消費させる制御を行う。この場合には、ECU60は、スイッチ部12aをオンに設定すると共に、スイッチ部12bをオフに設定する。

20

【0039】

この後、時刻t2から時刻t3までの期間において、エンジン51の出力を用いたエンジン走行が実行されて、時刻t3で、ハイブリッド車両100が電気スタンドに到着する。そして、ECU60は、電気スタンドで充電を行う前に、スイッチ部12aをオフに設定すると共に、スイッチ部12bをオンに設定することで、過放電処理部11に過放電処理を行わせる。上記したようなEV走行により固体二次電池10は過放電状態に近い状態となっているが、完全には過放電状態になっていない傾向にある。例えば、固体二次電池10の電圧が0V付近であるが0Vになっていない、言い換えると固体二次電池10のSOCが0%付近であるが0%になっていない。そのため、本実施形態では、固体二次電池10を完全に過放電状態にするべく、EV走行を行った後に過放電処理を行っている。

30

【0040】

以上説明した本実施形態に係る制御方法によれば、過放電処理を行うべき状況において、過放電処理を行う前に固体二次電池10の電力をEV走行により消費させる制御を行うことで、固体二次電池10の残留電力を有効に利用することができる。また、本実施形態によれば、このように固体二次電池10の残留電力を消費させることで、固体二次電池10のSOCが0%付近にまで低下した状態から過放電処理を行うことができるので、過放電処理に要する時間を短縮することができる。他方で、残留電力を消費させずに、固体二次電池10のSOCがある程度高い状態から過放電処理を行うと、比較的大きな電流が流れることで電池の発熱などの不具合が発生する可能性があるが、本実施形態によれば、このような不具合の発生を適切に抑制し安全性を確保することができる。

40

【0041】

なお、図4では、EV走行を行った後にエンジン走行を行う例を示したが、これは、電気スタンドに到着する前に、固体二次電池10が過放電状態にかなり近い状態（つまり固体二次電池10の電力を用いてEV走行できないような状態）となったからである。したがって、電気スタンドに到着する前に、このような状態になっていない場合には、そのままEV走行を継続すれば良く、エンジン走行を行う必要はない。

【0042】

50

上記では、ECU60が、固体二次電池10の電力をEV走行に用いるための制御を自動で実行する例を示したが、ユーザの意思により（例えばユーザの操作などにより）、当該制御を実行することとしても良い。

【0043】

上記では、固体二次電池10が過放電状態になるように、固体二次電池10の電力をEV走行に用いる制御を行う例を示したが、これに限定はされない。つまり、過放電状態を目標値に設定して制御を行うことに限定はされない。他の例では、過放電状態よりもある程度高い状態を目標値に設定して（例えば0Vよりもある程度高い所定の電圧、若しくは0%よりもある程度高い所定のSOCを、目標値に設定して）、固体二次電池10の電力をEV走行に用いる制御を行うことができる。

10

【0044】

上記では、固体二次電池10の電力をEV走行に利用する例を示したが、これに限定はされない。他の例では、固体二次電池10の電力を、EV走行の代わりに、ハイブリッド車両100内の種々の補機（エアコンやライトなど）に利用することができる。更に他の例では、固体二次電池10の電力を、ハイブリッド車両100に設けられた固体二次電池10以外の電池に充電させることができる。

【0045】

<他の実施形態>

次に、上記した制御方法の他の実施形態について説明する。他の実施形態では、ECU60は、ハイブリッド車両100の目的地が固体二次電池10を充電することが可能な場所である場合に、固体二次電池10の平均SOCを制御するための目標値を低下させる制御を行う。具体的には、ECU60は、目的地が固体二次電池10を充電することが可能な場所である場合に、目的地が固体二次電池10を充電することが可能な場所でない場合に比して、固体二次電池10の平均SOCを制御するための目標値を低下させる制御を行う。詳しくは、ECU60は、固体二次電池10の劣化の度合いがある程度大きくなった場合において（つまり過放電処理を行うのが望ましい状況において）、このような目的地までの距離が所定距離となった際に、固体二次電池10の平均SOCを制御するための目標値を低下させる制御を行う。なお、この所定距離の求め方は、前述した実施形態と同様である。

20

【0046】

以下では、低下させる前の目標値を「第1目標値」と呼び、低下させた後の目標値を「第2目標値」と呼ぶ。第1目標値は、目的地が固体二次電池10を充電することが可能な場所でない場合や、固体二次電池10を充電することが可能な目的地までの距離が所定距離に達していない場合に、固体二次電池10の平均SOCを制御するために用いられる。基本的には、ECU60は、第1のモータジェネレータMG1が発電した電力を固体二次電池10に供給することで、固体二次電池10の平均SOCを第1目標値に維持する制御を行う。他方で、第2目標値は、固体二次電池10を充電することが可能な目的地までの距離が所定距離に達した場合に、固体二次電池10の平均SOCを制御するために用いられる。

30

【0047】

図5を参照して、他の実施形態に係る制御方法を具体的に説明する。ここでは、固体二次電池10が、過放電処理を行うことが必要な程度に劣化（サイクル劣化など）している状態にあるものとする。また、目的地が固体二次電池10を充電することが可能な場所（例えば電気スタンドや自宅など）であるものとする。

40

【0048】

図5に示す例では、時刻t22において、ハイブリッド車両100が目的地まで所定距離の位置に達し、時刻t24において、ハイブリッド車両100が目的地に到着するものとする。ECU60は、時刻t22までは、第1目標値を用いて固体二次電池10の平均SOCを制御する。この場合、ECU60は、時刻t20から時刻t21まではEV走行を実行し、時刻t21から時刻t22まではHV走行を実行する。このような時刻t20

50

から時刻 t_{22} までの期間においては、第 1 目標値を用いて固体二次電池 10 の平均 SOC が制御されることで、平均 SOC が「A1」となる。

【0049】

次に、時刻 t_{22} より、ECU60 は、第 1 目標値よりも低い値である第 2 目標値を用いて、固体二次電池 10 の平均 SOC を制御する。この場合、ECU60 は、時刻 t_{22} から時刻 t_{23} までは EV 走行を実行し、時刻 t_{23} から時刻 t_{24} までは HV 走行を実行する。このような時刻 t_{22} から時刻 t_{24} までの期間においては、第 1 目標値よりも低い値である第 2 目標値を用いて固体二次電池 10 の平均 SOC が制御されることで、平均 SOC が上記した「A1」よりも低い「A2」となる。そして、時刻 t_{24} の後、ECU60 は、電気スタンドで充電を行う前に、スイッチ部 12a をオフに設定すると共に、

10

スイッチ部 12b をオンに設定することで、過放電処理部 11 に過放電処理を行わせる。

【0050】

以上説明した他の実施形態に係る制御方法によっても、固体二次電池 10 の残留電力を有効に利用しつつ、固体二次電池 10 の出力特性を適切に回復させることができる。

【0051】

< 実施例 >

以下に実施例および比較例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【0052】

[実施例 1]

(硫化物固体電解質材料の合成)

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業社製) および五硫化二リン (P_2S_5 、アルドリッチ社製) を用いた。次に、Ar 雰囲気下 (露点 -70) のグローブボックス内で、 Li_2S および P_2S_5 を、 $75Li_2S \cdot 25P_2S_5$ のモル比 (Li_3PS_4 、オルト組成) となるように秤量した。この混合物 2 g を、メノウ乳鉢で 5 分間混合した。その後、得られた混合物 2 g を、遊星型ボールミルの容器 (45 cc、 ZrO_2 製) に投入し、脱水ヘプタン (水分量 30 ppm 以下) 4 g を投入し、さらに ZrO_2 ボール ($\phi = 5\text{ mm}$) 53 g を投入し、容器を完全に密閉した (Ar 雰囲気)。この容器を遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 P7) に取り付け、台盤回転数 500 rpm で、40 時間メカニカルミリングを行った。その後、得られた試料を、ホットプレート上でヘプタンを除去するように乾燥させ、硫化物固体電解質材料 ($75Li_2S \cdot 25P_2S_5$ ガラス) を得た。

20

30

【0053】

なお、固体電解質は、硫化物以外にも、酸化物や、窒化物や、ハロゲン化物を用いても良く、結晶、非結晶、ガラスセラミックスのいずれも用いることができる。

【0054】

(固体二次電池の作製)

$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (正極活物質、日亜化学社製) を 12.03 mg、VGC F (気相成長炭素繊維、導電化材、昭和電工社製) を 0.51 mg、上記の硫化物固体電解質材料を 5.03 mg 秤量し、これらを混合することで正極合材を得た。また、グラファイト (負極活物質、三菱化学社製) を 9.06 mg、上記の硫化物固体電解質材料を 8.24 mg 秤量し、これらを混合することで負極合材を得た。

40

【0055】

次に、上記の硫化物固体電解質材料 18 mg を、 1 cm^2 の金型に添加し、 1 ton/cm^2 の圧力でプレスすることにより、固体電解質層を形成した。得られた固体電解質層の一方の表面側に、上記の正極合材を 17.57 mg 添加し、 1 ton/cm^2 の圧力でプレスすることにより、正極活物質層を形成した。次に、固体電解質層の他方の表面側に、上記の負極合材を 17.3 mg 添加し、 4 ton/cm^2 の圧力でプレスすることにより、発電要素を得た。得られた発電要素の両面に、SUS304 (正極集電体、負極集電体) を配置し、固体二次電池を得た。

【0056】

50

なお、正極は、 Li イオン電池に使用できる活物質であれば、上記したものを用いることに限定はされない。 LiCoO_2 や LiNiO_2 などの層状正極活物や、オリビン型正極活物質や、スピネル型正極活物質なども用いることができる。また、正極の導電助剤は、 VGCf 以外にも炭素材料や金属材料を用いることができる。更に、負極は、 Li イオン電池に使用できる活物質であれば、上記したものを用いることに限定はされない。加えて、正極及び負極の集電体は、上記したものに限定はされない。

【0057】

（初期抵抗の測定）

得られた固体二次電池に対して、 0.3 mA で 4.2 V まで CC 充電し、その後、 0.3 mA で 2.5 V まで CC 放電を行った。次に、 3.6 V に充電して電圧を調整し、インピーダンスアナライザ（ソーラトロン社製）でインピーダンス解析を行い、抵抗（初期）を求めた。

10

【0058】

（保存試験および過放電処理）

初期抵抗測定後、 4.2 V まで CV 充電し、 60°C で30日保存した。保存後、上記と同様の方法により、抵抗（30日後）を求めた。次に、 1.5 mA で 0 V まで CC 放電し、 0 V で10時間 CV 放電を行った。その後、開回路電圧が 0.5 V 以下であることを確認して、 25°C で24時間保持した。保持後、上記と同様の方法により、抵抗（30日後、過放電処理）を求めた。

20

【0059】

なお、 CC 放電を行う電流値は、上記したものに限定はされない。但し、電流値が小さいと CC 放電の時間がかかり、電流値が大きいと過電圧が大きくなるため、例えば $0.1\text{ mA h} \sim 10\text{ mA h}$ の範囲内であることが好ましい。また、保持時間は、1分以上30日以下であることが好ましく、7日以下であることがより好ましく、3日以下であることがより好ましい。

【0060】

（抵抗率）

抵抗（初期）を基準として、抵抗（30日後）および抵抗（30日後、過放電処理）の抵抗率を算出した。その結果を図6に示す。図6に示すように、抵抗（30日後）は、抵抗（初期）に対して大きくなったが、抵抗（30日後、過放電処理）は、抵抗（初期）とほぼ同等にまで回復した。すなわち、過放電処理を行うことにより、内部抵抗が低下し、出力特性が向上することが確認された。

30

【0061】

〔実施例2〕

（固体二次電池の作製）

正極集電体として Al 箔（日本製箔社製）を用い、負極集電体として Cu 箔（日本製箔社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして固体二次電池を得た。なお、正極及び負極の集電体は、上記したものに限定はされない。

【0062】

（初期抵抗の測定）

実施例1と同様にして、抵抗（初期）を求めた。

40

【0063】

（サイクル試験および過放電処理）

初期抵抗測定後、 60°C にて、 6 mA で CC 充放電（ $2.5\text{ V} - 4.2\text{ V}$ ）を300サイクルおよび500サイクル行った。この充放電後、上記と同様の方法により、抵抗（300サイクル後）、抵抗（500サイクル後）を求めた。次に、 1.5 mA で 0 V まで CC 放電し、 0 V で10時間 CV 放電を行った。その後、開回路電圧が 0.5 V 以下であることを確認して、 25°C で24時間保持した。保持後、上記と同様の方法により、抵抗（500サイクル後、過放電処理）を求めた。

【0064】

50

(抵抗率)

抵抗 (初期) を基準として、抵抗 (300 サイクル後)、抵抗 (500 サイクル後) および抵抗 (500 サイクル後、過放電処理) の抵抗率を算出した。その結果を図 7 に示す。図 7 に示すように、抵抗 (300 サイクル後) および抵抗 (500 サイクル後) は、抵抗 (初期) に対して大きくなったが、抵抗 (500 サイクル後、過放電処理) は、抵抗 (300 サイクル後) よりも低くなるまで回復した。すなわち、過放電処理を行うことにより、内部抵抗が低下し、出力特性が向上することが確認された。

【符号の説明】

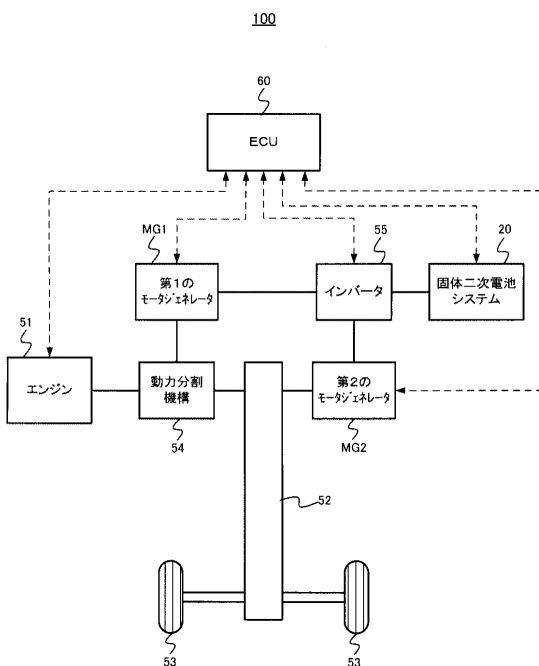
【 0065 】

- 1 正極活物質層
- 2 負極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 正極集電体
- 5 負極集電体
- 10 固体二次電池
- 11 過放電処理部
- 12 a、12 b スイッチ部
- 20 固体二次電池システム
- 51 エンジン
- 55 インバータ
- 60 ECU
- MG1 第1のモータジェネレータ
- MG2 第2のモータジェネレータ
- 100 ハイブリッド車両

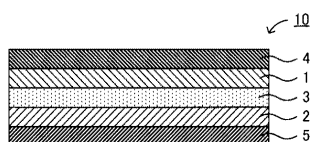
10

20

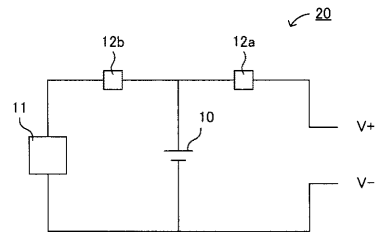
【 図 1 】



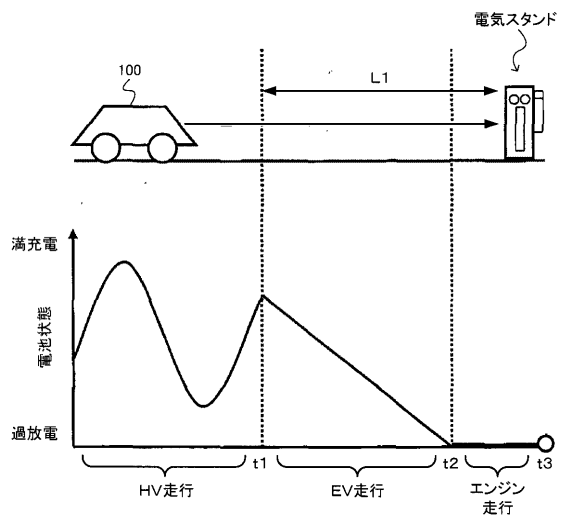
【 図 2 】



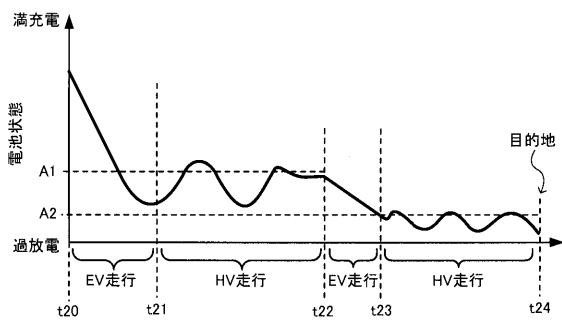
【 図 3 】



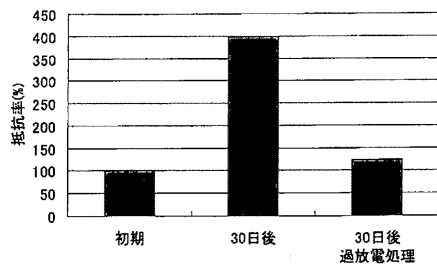
【 図 4 】



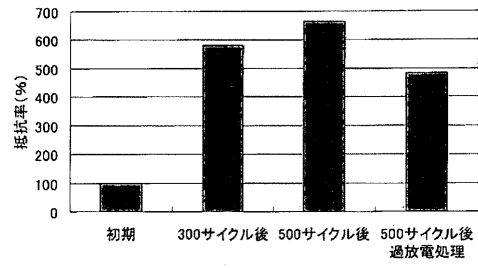
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 濱 重規

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 5G503 AA07 BA01 BB02 CA08 DA07 DA08 DA12 FA06 GD06

5H029 AJ14 AK03 AL07 AM12 BJ12

5H030 AA10 AS08 BB21