

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/186550 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/48 (2006.01) *G01R 31/392* (2019.01)

〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011710

(22) 国際出願日: 2020年3月17日(17.03.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

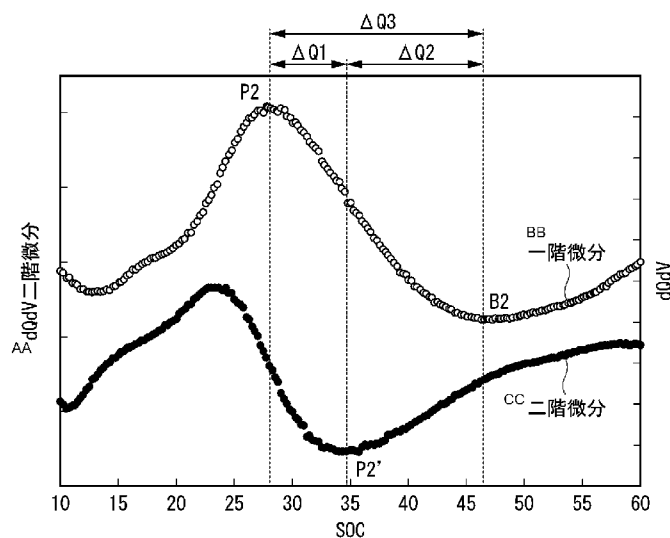
(72) 発明者: 中村 拳(NAKAMURA Ken); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 遠藤 英司(ENDO Eishi);

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: SECONDARY BATTERY CONTROL DEVICE, BATTERY PACK, AND SECONDARY BATTERY CONTROL METHOD

(54) 発明の名称: 二次電池の制御装置、電池パックおよび二次電池の制御方法



AA dQdV second-order differential
BB First-order differential
CC Second-order differential

(57) Abstract: Given that X represents a value corresponding to a capacity difference between a first specific peak, or a mathematically equivalent point thereto, among multiple extremum points on a first-order differential curve obtained by differentiating a Q-V curve of a secondary battery with respect to voltage and a second specific peak, or a mathematically equivalent point thereto, among multiple extremum points on second-order differential curves obtained by differentiating the Q-V curve of the secondary battery with respect to capacity and with respect to voltage, and A and B represent constants obtained in advance from the relation between the X in a calibration sample and a degree of deterioration of the calibration sample, this secondary battery control device corrects the degree of deterioration SOH of the secondary battery to (1): $SOH=AX+B$. A battery pack equipped with this secondary battery control device has high safety, is useful for stable supply of energy, and contributes to sustainable development goals.

[続葉有]

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(57) 要約: この二次電池の制御装置は、二次電池のQ-V曲線を電圧で微分した一回微分曲線における複数の極値点のうちの第1特定ピーク又はこれと数学的に等価な点と、前記二次電池の前記Q-V曲線を容量と電圧とでそれぞれ微分した二回微分曲線における複数の極値点のうちの第2特定ピーク又はこれと数学的に等価な点と、の間の容量差に対応する値をXとし、校正サンプルにおける前記Xと前記校正サンプルの劣化度合いとの関係から予め求められる定数をA、Bとした際に、前記二次電池の劣化度合いSOHを、 $SOH = AX + B \cdots (1)$ に補正する。この二次電池の制御装置を備える電池パックは、安全性が高く、エネルギーの安定供給に寄与し、持続可能な開発目標に貢献する。

明 細 書

発明の名称：

二次電池の制御装置、電池パックおよび二次電池の制御方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池の制御装置、電池パックおよび二次電池の制御方法に関する。

背景技術

[0002] 二次電池の状態の指標としてSOC (State of Charge) やSOH (State of Health) が知られている。SOCは、二次電池の残容量を示す指標であり、SOHは電池の劣化状態を示す指標である。SOCは、満充電容量に対する残容量の割合である。SOHは、初期の満充電から満放電までの容量に対する劣化時の満充電から満放電までの容量の割合である。

[0003] 例えば、特許文献1には、二次電池の充電時に、電圧の変化量に対する蓄電量の変化量の割合である dQ/dV と二次電池の電圧 V から得られる $V-dQ/dV$ 曲線の極大点の電圧値から容量低下率 (SOHに対応する) を推定する方法が記載されている。

[0004] 例えば、特許文献2には、二次電池の放電時に、 dQ/dV を求め、電圧に対する dQ/dV の変化量の最大値からSOHを求める方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-19709号公報

特許文献2：特開2016-9659号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 二次電池が充放電サイクルを繰り返すと、実際のSOHの値から推定されるSOHの値がずれる場合がある。特許文献1又は2に記載の方法では、実

際のSOHの値と推定されるSOHの値との誤差を十分小さくすることができない。

[0007] 本開示は上記問題に鑑みてなされたものであり、二次電池の劣化状態を適正值に補正できる、二次電池の制御装置、電池パックおよび二次電池の制御方法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

[0008] 上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

[0009] (1) 第1の態様にかかる二次電池の制御装置は、二次電池のQ-V曲線を電圧で微分した一回微分曲線における複数の極値点のうちの第1特定ピーク又はこれと数学的に等価な点と、前記二次電池の前記Q-V曲線を容量と電圧とでそれぞれ微分した二回微分曲線における複数の極値点のうちの第2特定ピーク又はこれと数学的に等価な点と、の間の容量差に対応する値をXとし、校正サンプルにおける前記Xと前記校正サンプルの劣化度合いとの関係から予め求められる定数をA、Bとした際に、前記二次電池の劣化度合いSOHを、 $SOH = AX + B$ ・・・(1)に補正し、前記第1特定ピークは、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点又は満放電状態から2番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点であり、前記第2特定ピークは、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域と電圧変動領域との境界に伴う極小点である。

[0010] (2) 上記態様にかかる二次電池の制御装置において、前記第1特定ピークが、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点であってもよい。

[0011] (3) 上記態様にかかる二次電池の制御装置は、前記二次電池の前記容量と前記電圧とをモニターする検出手段と、前記検出手段の検出結果を基に、前記一回微分曲線と前記二回微分曲線とを算出する演算手段と、前記一回微分曲線及び前記二回微分曲線から前記第1特定ピークと前記第2特定ピークとの間の容量差を求める二点間容量算出手段と、前記二点間容量算出手段で求められた前記容量差に基づいて、前記二次電池の劣化度合いを補正值に補正

する補正手段と、を有してもよい。

[0012] (4) 第2の態様にかかる電池パックは、二次電池と上記態様にかかる二次電池の制御装置とを備える。

[0013] (5) 上記態様にかかる電池パックにおいて、前記二次電池は、正極に活物質として、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物(NCM)及びリチウムマンガン酸化物(LMO)を含んでもよい。

[0014] (6) 第3の態様にかかる二次電池の制御方法は、二次電池のQ-V曲線を電圧で微分した一回微分曲線における複数の極値点のうちの第1特定ピーク又はこれと数学的に等価な点と、前記二次電池の前記Q-V曲線を容量と電圧とでそれぞれ微分した二回微分曲線における複数の極値点のうちの第2特定ピーク又はこれと数学的に等価な点と、の間の容量差に対応する値をXとし、校正サンプルにおける前記Xと前記校正サンプルの劣化度合いとの関係から予め求められる定数をA、Bとした際に、前記二次電池の劣化度合いSOHを、 $SOH = AX + B$ ・・・(1)に補正し、前記第1特定ピークは、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点又は満放電状態から2番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点であり、前記第2特定ピークは、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域と電圧変動領域との境界に伴う極小点である。

発明の効果

[0015] 上記態様に係る二次電池の制御装置、電池パックおよび二次電池の制御方法は、二次電池の劣化状態を適正值に補正できる。

また上記態様に係る二次電池の制御装置、電池パックおよび二次電池の制御方法は、二次電池の安全性を高め、エネルギーの安定供給に寄与し、持続可能な開発目標に貢献する。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]第1実施形態にかかる電池パックのブロック図である。

[図2]第1実施形態にかかる二次電池のQ-V曲線と、Q-V曲線を一回微分した一回微分曲線と、Q-V曲線を二回微分した二回微分曲線の関係を示す

図である。

[図3]第1実施形態にかかる二次電池の一回微分曲線と二回微分曲線との特徴部分の拡大図である。

[図4]校正サンプルの劣化度合いと劣化指標との関係を示す図である。

[図5]第1実施形態にかかる二次電池の断面図である。

[図6]実施例1の二次電池の劣化の指標値とSOHとの関係を示した図である。

[図7]実施例2の二次電池の劣化の指標値とSOHとの関係を示した図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率等は実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0018] 「第1実施形態」

図1は、第1実施形態にかかる電池パック100のブロック図である。電池パック100は、二次電池10と制御装置20とを備える。二次電池10と制御装置20との間では信号の通信が行われる。信号の通信は、有線でも無線でもよい。

[0019] 二次電池10は、例えば、リチウム二次電池である。二次電池10の具体的な構成は後述する。二次電池10は、使用に伴い劣化する。二次電池10の劣化の指標がSOHである。SOHは、「劣化時の満充電から満放電までの容量(Ah)／初期の満充電から満放電までの容量(Ah)×100」で表される。SOHを適切に評価することは、電池の寿命延長に繋がる。

[0020] 制御装置20は、二次電池10を制御する制御装置（コントローラー）である。制御装置20は、例えば、マイコンである。

- [0021] 制御装置 20 は、例えば、二次電池 10 の劣化度合いを $SOH = AX + B$
 $\cdots (1)$ に補正する制御プログラムを有する。制御装置 20 は、例えば、二次電池 10 の容量と電圧を読みとり、補正值を出力する。以下、制御装置 20 の具体的な例を用いて、制御装置 20 について説明する。
- [0022] 制御装置 20 は、例えば、検出手段 21 と演算手段 22 と二点間容量算出手段 23 と補正手段 24 とを有する。検出手段 21、演算手段 22、二点間容量算出手段 23 及び補正手段 24 は、例えば、制御装置 20 に格納されたプログラムである。
- [0023] 検出手段 21 は、二次電池 10 の電圧及び容量をモニターする。検出手段 21 は、例えば、二次電池 10 の電圧及び容量をモニターする。検出手段 21 でモニターした結果は、演算手段 22 に送られる。
- [0024] 演算手段 22 は、モニターした電圧及び容量を基に、二次電池 10 の一回微分曲線と二回微分曲線とを描く。一回微分曲線は、二次電池の $Q-V$ 曲線を電圧で微分して得られる。二回微分曲線は、二次電池の $Q-V$ 曲線を容量と電圧とでそれぞれ微分して得られる。二次電池 10 の一回微分曲線及び二回微分曲線は、二次電池 10 の使用過程においてリアルタイムに測定される。
- [0025] 図 2 は、第 1 実施形態にかかる二次電池の $Q-V$ 曲線と、 $Q-V$ 曲線を一回微分した一回微分曲線と、 $Q-V$ 曲線を二回微分した二回微分曲線の関係を示す図である。いずれも横軸が容量である。 $Q-V$ 曲線は、縦軸が電圧である。一回微分曲線は、縦軸が単位時間当たりの容量変化を単位時間当たりの電圧変化で割った dQ/dV である。二回微分曲線は、縦軸が単位時間当たりの容量変化を単位時間当たりの電圧変化で割った値をさらに単位時間当たりの容量変化で割った $(dQ/dV)/dQ$ である。
- [0026] 一回微分曲線及び二回微分曲線は、それぞれ複数の極値点を有する。極値点は、極大点と極小点とがある。
- [0027] 一回微分曲線における極大点は、 $Q-V$ 曲線において電圧が平坦な電圧安定領域に基づいて生じる。一回微分曲線における極大点の近傍では、二次電

池 10 において所定のステージの電池反応が生じている。一回微分曲線における極小点は、 $Q-V$ 曲線において電圧の変動が大きい電圧変動領域に基づいて生じる。一回微分曲線における極小点の近傍では、二次電池 10 においてあるステージから次のステージへ電池反応が切り替わっている。

[0028] 二回微分曲線における極値点は、一回微分曲線において傾きが大きい部分である。二回微分曲線における極値点は、例えば、 $Q-V$ 曲線における電圧安定領域と電圧変動領域との境界である。二回微分曲線における極値点は、例えば、電圧安定領域又は電圧変動領域が開始した点又は終了した点である。

[0029] 演算手段 22 で描かれた一回微分曲線及び二回微分曲線は、二点間容量算出手段 23 に送られる。二点間容量算出手段 23 は、データを基に、所定の二点間の容量を求める。

[0030] 二点間容量算出手段 23 は、まず一回微分曲線の第 1 特定ピークと二回微分曲線の第 2 特定ピークとを選択する。図 3 は、第 1 実施形態にかかる二次電池 10 の一回微分曲線と二回微分曲線との特徴部分の拡大図である。

[0031] 第 1 特定ピークは、一回微分曲線の複数の極値点のうちの一つである。第 1 特定ピークは、初期の二次電池において、満放電状態から 2 番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点 P2 又は満放電状態から 2 番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点 B2 である。

[0032] ここで「初期の二次電池」とは、二次電池の劣化が生じる前の二次電池であり、例えば、行われた充放電サイクルが 10 回以内である二次電池である。一回微分曲線及び二回微分曲線の形は、二次電池 10 の劣化が進むと変化する。例えば、ピークの強度が変化し、ピークの位置がシフトする。また例えば、初期の二次電池 10 の一回微分曲線及び二回微分曲線では確認できなかった、新たな派生ピークが生じる。新たな派生ピークは、例えば、二次電池 10 の正極と負極の劣化度合いの違いに伴い、正極の残容量と負極の残容量との間にずれが生じることで生じる。

[0033] 極大点 P2 は、一回微分曲線において満充電容量に対する残容量 (SOC

）が20%以上40%以下の範囲において確認されるピークである。極大点P2は、一回微分曲線の横軸を電圧に数学的に変換した $V - dQ/dV$ 曲線において、3.65V以上3.90V以下の電圧範囲に確認されるピークである。

[0034] 極小点B2は、一回微分曲線において満充電容量に対する残容量（SOC）が40%以上60%以下の範囲において確認されるピークである。極小点B2は、一回微分曲線の横軸を電圧に数学的に変換した $V - dQ/dV$ 曲線において、3.65V以上3.90V以下の電圧範囲に確認されるピークである。

[0035] 第2特定ピークは、二回微分曲線の複数の極値点のうちの一つである。第2特定ピークは、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域と電圧変動領域との境界に伴う極小点P2'である。

[0036] 極小点P2'は、二回微分曲線において満充電容量に対する残容量（SOC）が30%以上40%以下の範囲において確認されるピークである。極小点P2'は、二回微分曲線の横軸を電圧に数学的に変換した $V - dQ/dV$ 曲線において、3.65V以上3.90V以下の電圧範囲に確認されるピークである。図3に示すように、一回微分曲線と二回微分曲線とを、横軸容量の同じグラフに図示すると、極小点P2'は、極大点P2と極小点B2との間にある。

[0037] 次いで、二点間容量算出手段23は、第1特定ピークと第2特定ピークとの間の容量差Xを算出する。第1特定ピークが極大点P2の場合は、容量差は $\Delta Q1$ となる。第1特定ピークが極小点B2の場合は、容量差は $\Delta Q2$ となる。第1特定ピーク及び第2特定ピークの位置は、劣化に伴いシフトするため、容量差 $\Delta Q1$ 、 $\Delta Q2$ の値は二次電池10の劣化に伴い変化する。二点間容量算出手段23は、容量差Xとして容量差 $\Delta Q1$ を用いてもよいし、容量差 $\Delta Q2$ を用いてもよい。

[0038] 二点間容量算出手段23で求められた容量差Xは、補正手段24に送られる。補正手段24は、容量差Xに基づいて、二次電池10のSOHを推定す

る。補正手段 24 は、推定された S O H を補正值として、二次電池 10 の S O H を補正する。

[0039] 補正值は、以下の式 (1) を満たす。

$$S O H = A X + B \quad \cdots (1)$$

式 (1) において、S O H は二次電池の推定される劣化度合いであり、補正值である。式 (1) において、X は校正サンプルの第 1 特定ピークと第 2 特定ピークとの間の容量差である。式 (1) において、A、B は、定数である。

[0040] A、B の定数は校正サンプルにおける第 1 特定ピークと第 2 特定ピークとの間の容量差と校正サンプルの劣化度合いとの関係から予め求められる。A、B の定数は、選択される第 1 特定ピークによって異なる。A、B の定数は、校正サンプルによって事前に求められ、補正手段 24 に予め記憶されている。

[0041] ここで、A、B の定数の求め方について説明する。まず校正サンプルを準備する。校正サンプルは、実際に使用される二次電池 10 と同じ材料、同じ容量で作製する。同じ材料及び同じ容量で作製された校正サンプルの劣化挙動は、実際に使用される二次電池 10 の劣化挙動と近似する。

[0042] 校正サンプルの充放電試験を行い、一回微分曲線及び二回微分曲線を得る。校正サンプルは、充放電サイクルを繰り返すと劣化し、一回微分曲線及び二回微分曲線の形が変化する。校正サンプルが劣化すると、例えば、第 1 特定ピーク及び第 2 特定ピークの位置がシフトする。校正サンプルの劣化に伴う第 1 特定ピーク及び第 2 特定ピークの変化は、二次電池 10 の実使用時における劣化の挙動と略一致する。

[0043] 次いで、校正サンプルの第 1 特定ピークと第 2 特定ピークとの間の容量差を求める。校正サンプルにおいて選択される第 1 特定ピークと第 2 特定ピークとは、実際に使用される二次電池 10 において選択される第 1 特定ピークと第 2 特定ピークと同じである。換言すると、実際に使用される二次電池 10 は、第 1 特定ピーク及び第 2 特定ピークとして、校正サンプルにおいて選

択された第1特定ピーク及び第2特定ピークとを選択する。

[0044] 校正サンプルにおいて、第1特定ピークと第2特定ピークとの間の容量差は、充放電サイクルを所定回数行うごとに求める。また校正サンプルにおいて容量差を算出した時点における校正サンプルの劣化度合い（SOH）も求める。校正サンプルの劣化度合い（SOH）は、当該サイクル回数において満充電から満放電までの容量（Ah）を初期の満充電から満放電までの容量（Ah）で割ることで求められる。校正サンプルは、実際の二次電池10の使用態様と異なり、充電途中で放電を行ったり、放電途中で充電を行うことがないため、実測値としてSOHを求めることができる。

[0045] 図4は、校正サンプルの劣化度合いと、第1特定ピークと第2特定ピークとの間の容量差と、の関係を示す。図4に示すように、校正サンプルの劣化度合いと、第1特定ピークと第2特定ピークとの間の容量差と、の間には、線形相関がある。

[0046] 次いで、図4に示す校正サンプルのプロットに回帰直線を引く。回帰直線の傾きが定数Aであり、回帰直線の切片が定数Bである。回帰直線の決定係数 R^2 が大きいほど、回帰直線の線形相関が強く、SOHの推定精度が高まる。

[0047] 補正手段24は、求められた補正值を二次電池10に送る。二次電池10のSOHの値は補正值に置き換えられる。補正值への置き換えは、例えば、充電時において、選択した第1特定ピーク及び第2特定ピークをすべて通過した後に行う。補正值への置き換えは、例えば、充電時において、選択した第1特定ピーク及び第2特定ピークをすべて通過する毎に行う。当該補正は、補正值が得られた時点で行ってもよい。また当該補正は、補正值が得られた後に、補正值が得られた時点における保有値（補正前の値）と補正值との差分を、補正が行われる時点における保有値に加えることで行ってもよい。また当該補正は、補正值が得られた時点における保有値と補正值との差分にあたる値が、補正完了点における保有値に対して加えられるように、補正值取得点から補正完了点まで徐々に値を補正して行ってもよい。

[0048] S O Hを補正值に置き換えると、例えば、連続的に変化するS O Hの値が不連続に変化する。読みだされるS O Hの値が不連続に変化したということは、補正が行われたと推定できる。また補正された時点における補正值が、上記関係式（１）を満たす場合、第１実施形態にかかる二次電池の制御方法が行われたと推定できる。

[0049] 図５は、第１実施形態にかかる二次電池の模式図である。二次電池１０は、例えば、発電素子４と外装体５と電解液（図示略）とを備える。外装体５は、発電素子４の周囲を被覆する。外装体５は、例えば、金属箔５Ａを高分子膜（樹脂層５Ｂ）で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムである。発電素子４は、接続された一对の端子６によって外部と接続される。電解液は、外装体５内に收容され、発電素子４内に含浸している。

[0050] 発電素子４は、正極２と負極３とセパレータ１とを備える。セパレータ１は、正極２と負極３とに挟まれる。セパレータ１は、例えば、電気絶縁性の多孔質構造を有するフィルムである。セパレータ１は、公知のものをを用いることができる。

[0051] 正極２は、正極集電体２Ａと正極活物質層２Ｂとを有する。正極活物質層２Ｂは、正極集電体２Ａの少なくとも一面に形成されている。正極活物質層２Ｂは、正極集電体２Ａの両面に形成されていてもよい。正極集電体２Ａは、例えば、導電性の板材である。正極活物質層２Ｂは、例えば、正極活物質と導電助材とバインダーとを有する。

[0052] 正極活物質は、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターカレーション）、又は、リチウムイオンとカウンターアニオンのドーピング及び脱ドーピングを可逆的に進行させる。正極活物質は、例えば、コバルト酸リチウム（LCO）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（NCM）、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物（NCA）、リチウムマンガン酸化物（LMO）、リン酸鉄リチウム（LFP）である。正極活物質層２Ｂは、これらの正極活物質を複数含んでもよい。正極活物質は、例えば、 LMO_2 で表されるものでもよい。Mは、Co、Ni、A

l、Mn、Feからなる群から選択されるいずれか一つの遷移金属元素である。正極活物質は、これらに限られず公知のものを用いることができる。導電助材及びバインダーは公知のものを用いることができる。

[0053] 負極3は、負極集電体3Aと負極活物質層3Bとを有する。負極活物質層3Bは、負極集電体3Aの少なくとも一面に形成されている。負極活物質層3Bは、負極集電体3Aの両面に形成されていてもよい。負極集電体3Aは、例えば、導電性の板材である。負極活物質層3Bは、例えば、正極活物質と導電助材とバインダーとを有する。

[0054] 負極活物質は、イオンを吸蔵・放出可能な化合物であればよく、公知のリチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質を使用できる。負極活物質は、例えば、黒鉛である。負極活物質は、金属リチウム、シリコン化合物等でもよい。

[0055] 電解液は、外装体5内に封入され、発電素子4に含浸している。電解液は、公知のものを用いることができる。

[0056] 第1実施形態にかかる電池パック100は、制御装置20によって二次電池10のSOHを適切な値に補正できる。

[0057] 第1実施形態にかかる制御装置20は、第1特定ピークと第2特定ピークとの容量差を利用して、二次電池10のSOHを推定する。第1特定ピークは、二次電池10の電圧安定領域又は電圧変動領域であり、電池の反応が活発な点である。これに対し、第2特定ピークは、二次電池10の電圧安定領域と電圧変動領域とが切り替わる点である。これらの電池の反応が異なる二つの状態の容量差を劣化の指標として用いると、二次電池10の劣化状態を正確に把握することができる。

[0058] 以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

[0059] 例えば、第1特定ピークと第2特定ピークとの間の容量差に変えて、第1

特定ピークと数学的に等価な点と第2特定ピーク数学的に等価な点との間の容量差を用いてもよい。ここで「数学的な等価な点」とは、グラフを数学的に変換した場合に、等価な関係にある点をいう。例えば、二回微分曲線は、 $Q-V$ 曲線及び一回微分曲線から算出されたものである。そのため、一回微分曲線における第1特定ピークと数学的に等価な点は、 $Q-V$ 曲線及び二回微分曲線にもある。また二回微分曲線における第2特定ピークと数学的に等価な点が、一回微分曲線及び $Q-V$ 曲線にもある。そのため、 $Q-V$ 曲線又は二回微分曲線において第1特定ピークと数学的に等価な点を選択し、 $Q-V$ 曲線又は一回微分曲線において二回微分曲線の第2特定ピークと数学的に等価な点を選択し、これらの容量差を補正值の算出に用いてもよい。

実施例

[0060] 「実施例1」

実施例1の二次電池としてリチウムイオン二次電池を作製した。まず、正極を準備した。正極活物質として $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NCM) と LiMn_2O_4 (LMO) を混合したもの、導電材としてカーボンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を準備した。NCMとLMOとの重量比は、8:2とした。これらを溶媒中で混合し、塗料を作製し、アルミ箔からなる正極集電体上に塗布した。正極活物質と導電材とバインダーの質量比は、95:2:3とした。塗布後に、溶媒は除去した。正極活物質の目付量が 10.0 mg/cm^2 の正極シートを作製した。

[0061] 次に負極を準備した。負極活物質としてグラファイト、バインダーとしてスチレン・ブタジエンゴム (SBR)、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) を準備した。これらを蒸留水に分散させ、塗料を作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布した。負極活物質とバインダーおよび増粘剤は質量比で95:3:2とした。塗布後に乾燥させ、負極活物質の目付量が 6.0 mg/cm^2 の負極シートを作製した。

[0062] 上記で作製した正極および負極と、セパレータを介して積層した。セパレータには、ポリエチレンとポリプロピレンの積層体を用いた。得られた発電

部を調製した電解液に含浸させてから外装体内に封入した後、真空シールし、評価用のリチウム二次電池を作製した。電解液は、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DEC）が等量混合された溶媒に、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ） 1.5 mol/L を溶解させたものとした。

[0063] リチウム二次電池の充放電サイクルを繰り返しながら、1000サイクル目における実測のSOHと推定のSOHとの差を求めた。充放電サイクルは、 0°C の低温環境で行った。

[0064] 1回の充放電の条件は、 0.2 C に相当する定電流で、終止電圧 4.2 V まで充電し、その後 0.2 C に相当する定電流で 3.0 V まで放電した。 1 C は、電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表し、 0.2 C とはその $1/5$ の電流値を表す。実測のSOHは、各サイクルの満充電から満放電までの容量を初回の満充電から満放電までの容量で割り、100をかけることで求めた。推測のSOHは、上述の関係式（1）から求められた補正值である。また上述のように、推測のSOHは、 $Q-V$ 曲線又は二回微分曲線において第1特定ピークと数学的に等価な点を選択し、 $Q-V$ 曲線又は一回微分曲線において二回微分曲線の第2特定ピークと数学的に等価な点を選択し、これらの容量差に基づいて、求められた補正值であってもよい。

[0065] 実施例1は、第1特定ピークとして一回微分曲線の極大点 P_2 を選択し、第2特定ピークとして二回微分曲線の極小点 P_2' を選択し、これらの間の容量差 ΔQ_1 （図3参照）を補正值の算出に用いた。

[0066] 「実施例2」

実施例1は、第1特定ピークとして一回微分曲線の極小点 B_2 を選択し、第2特定ピークとして二回微分曲線の極小点 P_2' を選択し、これらの間の容量差 ΔQ_2 （図3参照）を補正值の算出に用いた。その他の条件は、実施例1と同じとした。

[0067] 「比較例1」

比較例1は、補正をおこなわず、積算電流量から推測のSOHを求めた。

その他の条件は、実施例 1 と同じとした。

[0068] 「比較例 2、3」

比較例 2、3 は、一回微分曲線の特定の極値点の dQ/dV 値の劣化に伴う変化を用いて、推定の SOH を求めた。その他の条件は、実施例 1 と同じとした。

[0069] 比較例 2 は、一回微分曲線の満放電状態から 2 番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点 (P2) の dQ/dV 値の変化を用いて、推定の SOH を求めた。

[0070] 比較例 3 は、一回微分曲線の満放電状態から 2 番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点 (B2) の dQ/dV 値の変化を用いて、推定の SOH を求めた。

[0071] 「比較例 4」

比較例 4 は、一回微分曲線の 2 つの極大点間の容量差の変化を用いて、推定の SOH を求めた。その他の条件は、実施例 1 と同じとした。

[0072] 比較例 4 は、一回微分曲線の満放電状態から 2 番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点 (P2) と、一回微分曲線の満放電状態から 2 番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点 (B2) と、の間の二点間の容量の変化を用いて、推定の SOH を求めた。

[0073] 実施例 1、2 及び比較例 1～4 の二次電池のサイクル試験の結果を表 1 に示す。

[0074] [表1]

	点1		点2		推定 SOH	実測 SOH	推定 SOH と実測 SOH の差
	推定 SOH の算出に利用したグラフ	極値点	推定 SOH の算出に利用したグラフ	極値点			
実施例1	一回微分曲線	P2	二回微分曲線	P2'	79	74	5
実施例2	一回微分曲線	B2	二回微分曲線	P2'	83	75	8
比較例1	Q-V 曲線	—	—	—	47	75	28
比較例2	一回微分曲線	P2	—	—	94	73	21
比較例3	一回微分曲線	B2	—	—	57	78	21
比較例4	一回微分曲線	P2	一回微分曲線	B2	50	72	22

[0075] 表 1 に示すように、第 1 特定ピークと第 2 特定ピークとの間の容量差を S O H の推定に用いた実施例 1、2 は、これらの間の容量差を S O H の推定に用いなかった比較例 1 ~ 4 と比較して、実測の S O H と推定の S O H との間の誤差が小さかった。

[0076] また図 6 は、実施例 1 の二次電池 10 の S O H と容量差 $\Delta Q 1$ との関係を示した図である。図 6 のグラフの横軸は容量差 $\Delta Q 1$ であり、縦軸は実施例 1 の二次電池 10 の S O H である。図 6 には、充放電サイクルを 0℃で行った低温劣化試験と、充放電サイクルを 60℃で行った高温劣化試験と、の両方を図示している。

[0077] また図 7 は、実施例 2 の二次電池 10 の S O H と容量差 $\Delta Q 2$ との関係を示した図である。図 7 のグラフの横軸は容量差 $\Delta Q 2$ であり、縦軸は実施例 2 の二次電池 10 の S O H である。図 7 には、充放電サイクルを 0℃で行った低温劣化試験と、充放電サイクルを 60℃で行った高温劣化試験と、の両方を図示している。

[0078] 図 6 に示すように、容量差 $\Delta Q 1$ を用いた場合は、充放電サイクルを 0℃で行った低温劣化試験と、充放電サイクルを 60℃で行った高温劣化試験とで、同じ回帰直線が引ける。すなわち、劣化の指標値として、一回微分曲線の極大点 P 2 と二回微分曲線の極小点 P 2' との間の容量差 $\Delta Q 1$ を用いると、二次電池 10 を様々な温度条件での使用した場合にも、二次電池 10 の S O H を正確に推定できる。

[0079] (実機検証)

本発明に係る S O H 推定過程を制御部（制御装置）に組み込んだ蓄電池を用意した。蓄電池（電池パック）は、制御部と安全機構とを含むバッテリーマネジメントシステムと、10 個のリチウムイオン二次電池セルとを中心に構成した。用意した蓄電池に対し、室温で 0.2 C のレートで満放電をおこない、その後、室温で 0.2 C のレートで満充電をおこない、蓄電池を実使用の初期状態とした。この充電の際に、各電圧における一回微分曲線及び二回微分曲線を取得すると共に、制御部のソフトウェア上の S O H を記録した

。

[0080] 上記の過程で初期状態となった蓄電池を意図的に劣化させるため、100サイクル充放電工程をおこなった。ここで、100サイクル充放電工程は、以下の要素を少なくとも含む評価工程を有する。

1) 45℃の温度環境下において0.5Cのレートで満放電とした後に、0.5Cのレートで満充電をおこなう、というサイクルを100回繰り返す。

。

2) 最後の満放電（すなわち、100サイクル目の満放電）の後に、再び室温で0.2Cのレートでの満充電をおこない、充電時の一回微分曲線を取得する。

3) 得られた100サイクル充放電工程後の一回微分曲線と、上記の初期状態における一回微分曲線と、を比較する。

4-1) 極値点形状の変化が認められた場合、蓄電池内のリチウムイオン二次電池に劣化が生じたものと判断して、制御部のソフトウェア上のSOH値を記録する。

4-2) 極値点形状の変化が認められなかった場合、ふたたび上記1)～3)の作業を繰り返す。

本実機検証では、この100サイクル充放電工程（上記1)～4-2)の作業）を、初期状態とは異なる三つの一回微分曲線及び二回微分曲線と、同じく三つのSOH値と、が得られるまで繰り返した。これにより、リチウムイオン二次電池の三つの劣化状態（以下、第一の劣化状態、第二の劣化状態、第三の劣化状態、という。）におけるそれぞれの一回微分曲線及び二回微分曲線とSOH値とを得た。

[0081] 第一の劣化状態の一回微分曲線及び二回微分曲線と、第二の劣化状態の一回微分曲線及び二回微分曲線と、第三の劣化状態の一回微分曲線及び二回微分曲線と、をそれぞれ出力し、第1特定ピークと第2特定ピークとの間の容量差を算出した。得られたそれぞれの容量差をX軸に、それぞれの劣化状態における制御部から出力されたSOH値をY軸にとり、プロットをおこなっ

たところ、 $Y = AX + B$ の式で表される良好な直線関係が得られた。このことから、本実機検証で用意した蓄電池では、本発明の方法によるSOHの補正が機能していることが確認できた。

符号の説明

- [0082] 10 二次電池
20 制御装置
21 検出手段
22 演算手段
23 二点間容量算出手段
24 補正手段
100 電池パック

請求の範囲

- [請求項1] 二次電池のQ－V曲線を電圧で微分した一回微分曲線における複数の極値点のうちの第1特定ピーク又はこれと数学的に等価な点と、
- 前記二次電池の前記Q－V曲線を容量と電圧とでそれぞれ微分した二回微分曲線における複数の極値点のうちの第2特定ピーク又はこれと数学的に等価な点と、の間の容量差をXとし、
- 校正サンプルにおける前記Xと前記校正サンプルの劣化度合いとの関係から予め求められる定数をA、Bとした際に、
- 前記二次電池の劣化度合いSOHを、 $SOH = AX + B$ ・ ・ ・ （1）に補正し、
- 前記第1特定ピークは、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点又は満放電状態から2番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点であり、
- 前記第2特定ピークは、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域と電圧変動領域との境界に伴う極小点である、二次電池の制御装置。
- [請求項2] 前記第1特定ピークが、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点である、請求項1に記載の二次電池の制御装置。
- [請求項3] 前記二次電池の前記容量と前記電圧とをモニターする検出手段と、
- 前記検出手段の検出結果を基に、前記一回微分曲線と前記二回微分曲線とを算出する演算手段と、
- 前記一回微分曲線及び前記二回微分曲線から前記第1特定ピークと前記第2特定ピークとの間の容量差を求める二点間容量算出手段と、
- 前記二点間容量算出手段で求められた前記容量差に基づいて、前記二次電池の劣化度合いを補正值に補正する補正手段と、を有する、請求項1又は2に記載の二次電池の制御装置。
- [請求項4] 二次電池と請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池の制御装

置とを備える、電池パック。

[請求項5] 前記二次電池は、正極に活物質として、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（NCM）及びリチウムマンガン酸化物（LMO）を含む、請求項4に記載の電池パック。

[請求項6] 二次電池のQ-V曲線を電圧で微分した一回微分曲線における複数の極値点のうちの第1特定ピーク又はこれと数学的に等価な点と、

前記二次電池の前記Q-V曲線を容量と電圧とでそれぞれ微分した二回微分曲線における複数の極値点のうちの第2特定ピーク又はこれと数学的に等価な点と、の間の容量差をXとし、

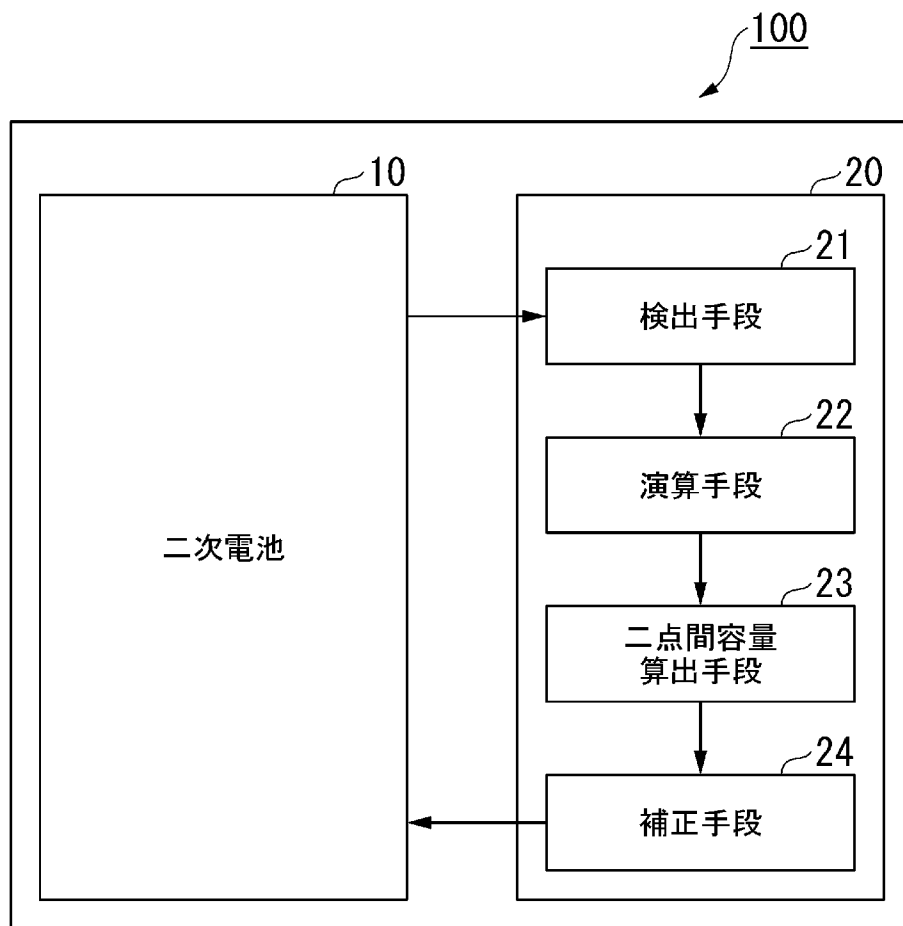
校正サンプルにおける前記Xと前記校正サンプルの劣化度合いとの関係から予め求められる定数をA、Bとした際に、

前記二次電池の劣化度合いSOHを、 $SOH = AX + B \dots (1)$ に補正し、

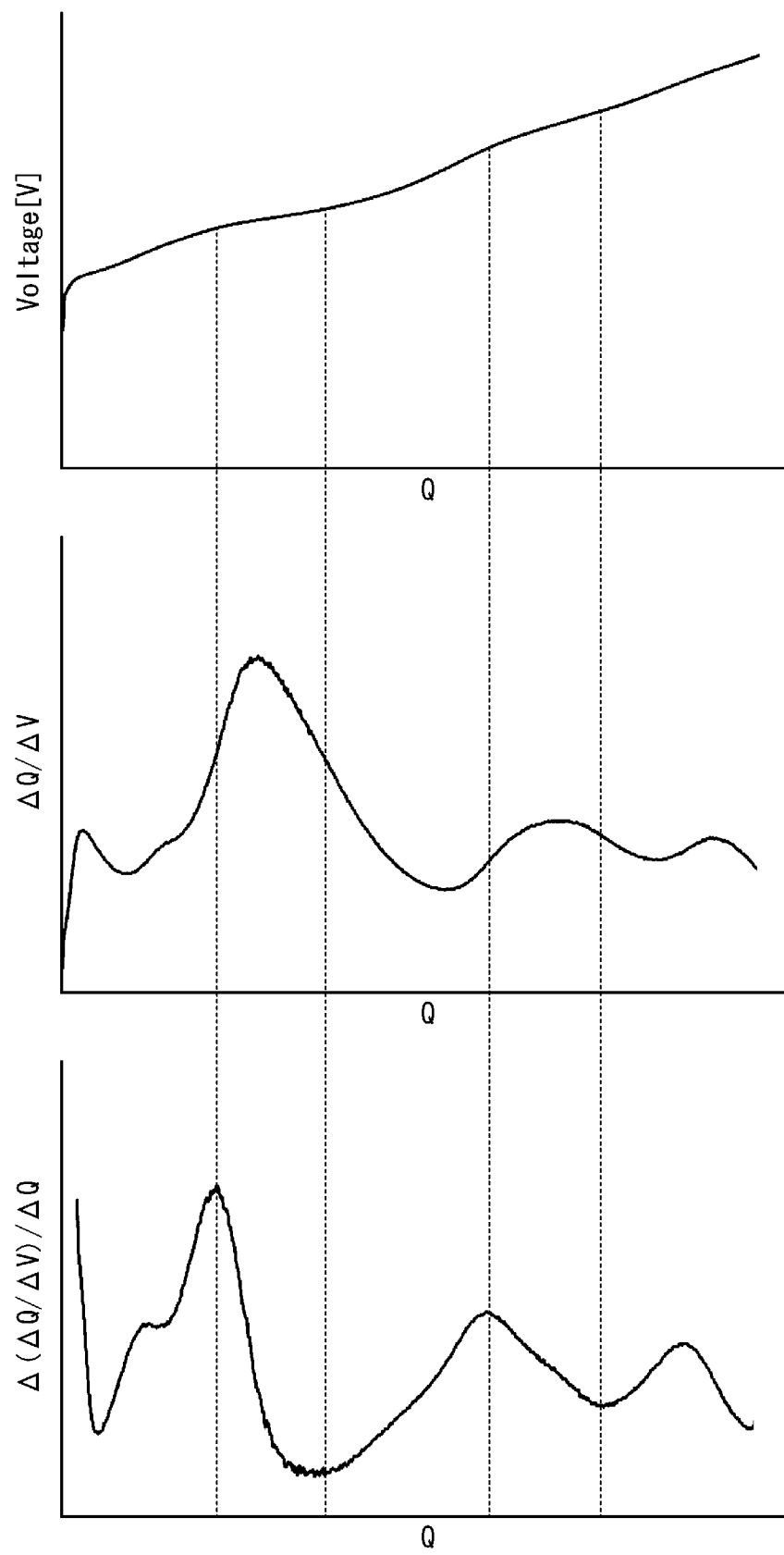
前記第1特定ピークは、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点又は満放電状態から2番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点であり、

前記第2特定ピークは、初期の二次電池において、満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域と電圧変動領域との境界に伴う極小点である、二次電池の制御方法。

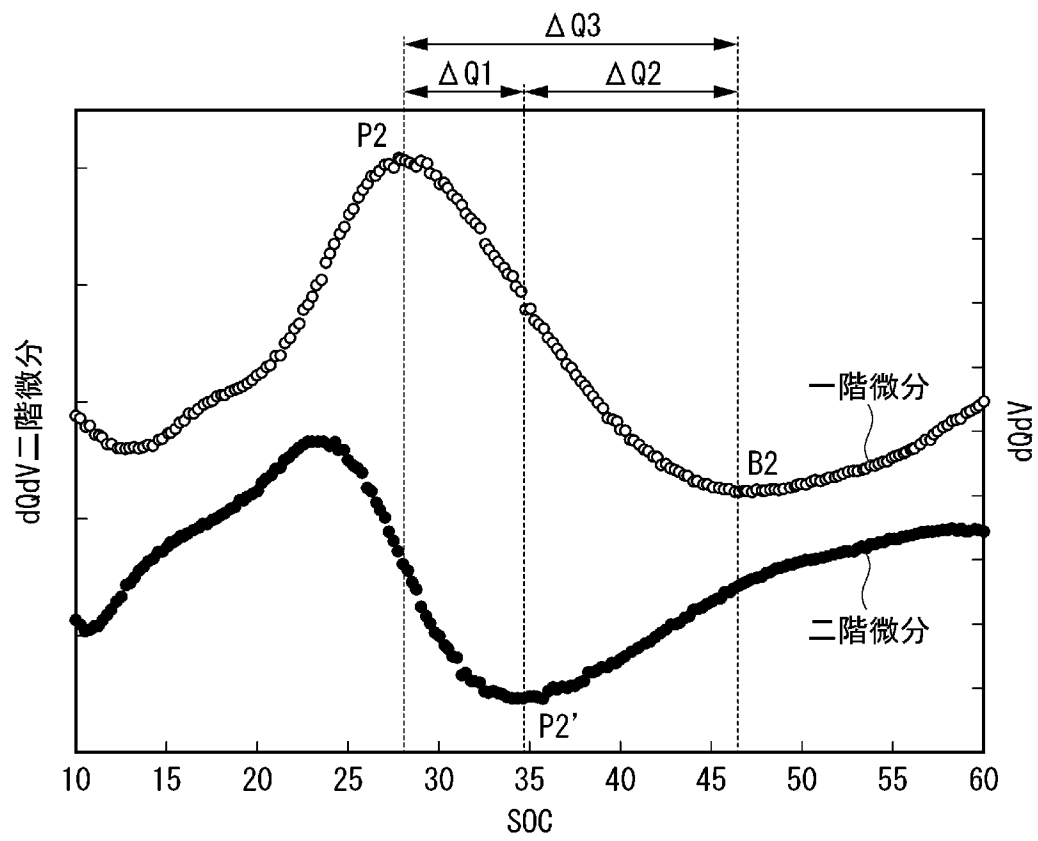
[図1]



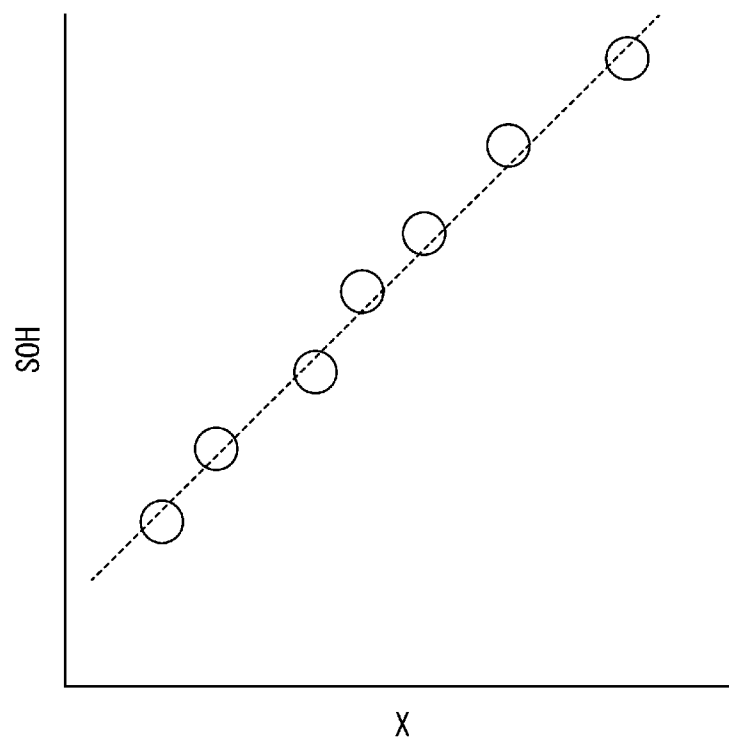
[図2]



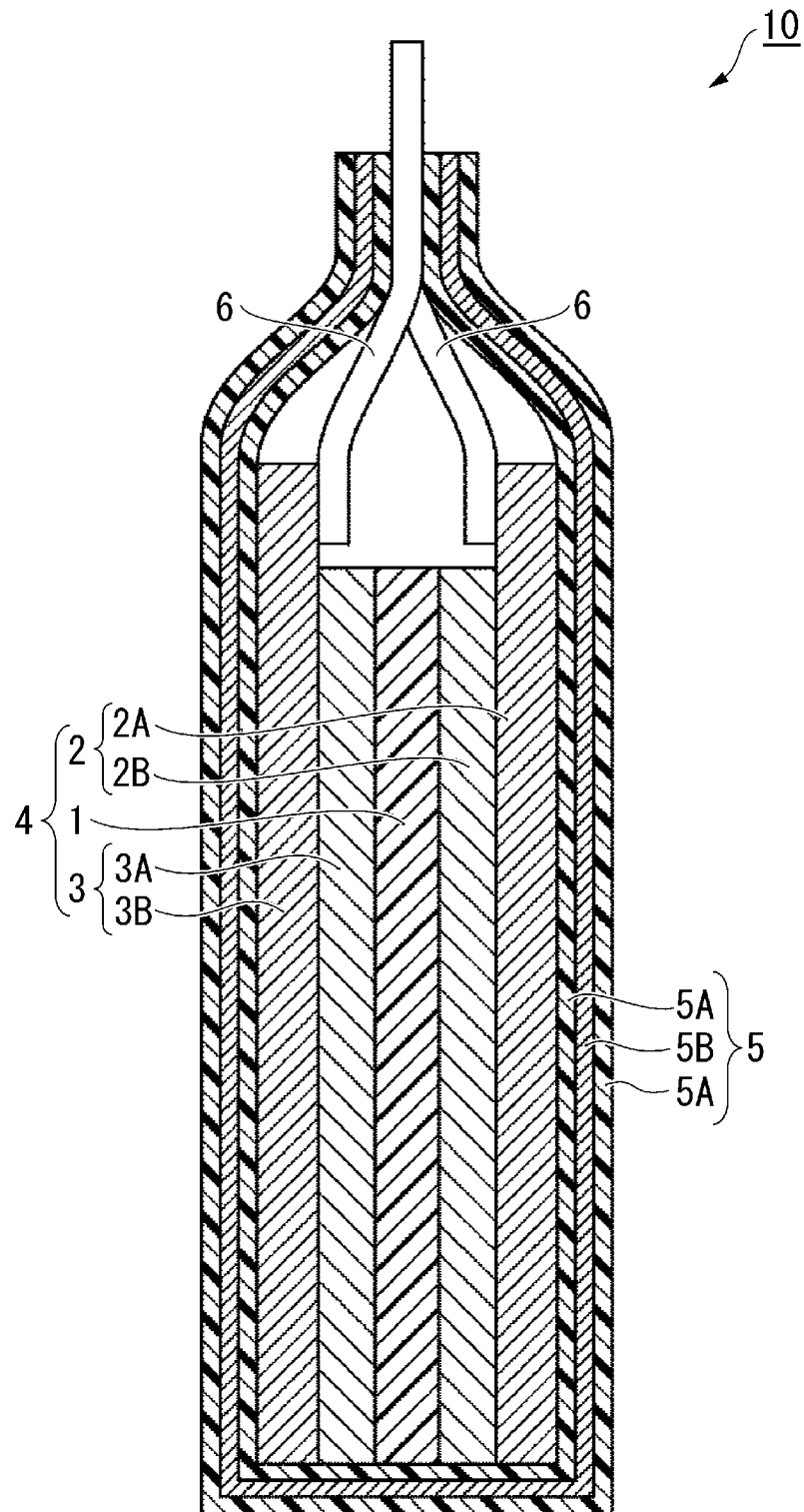
[図3]



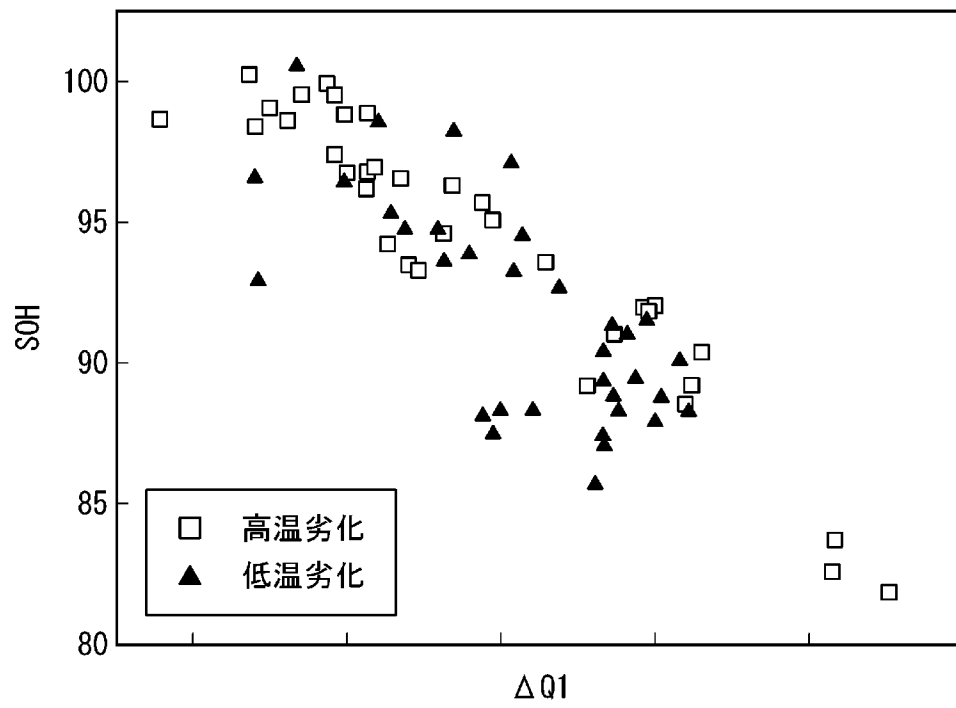
[図4]



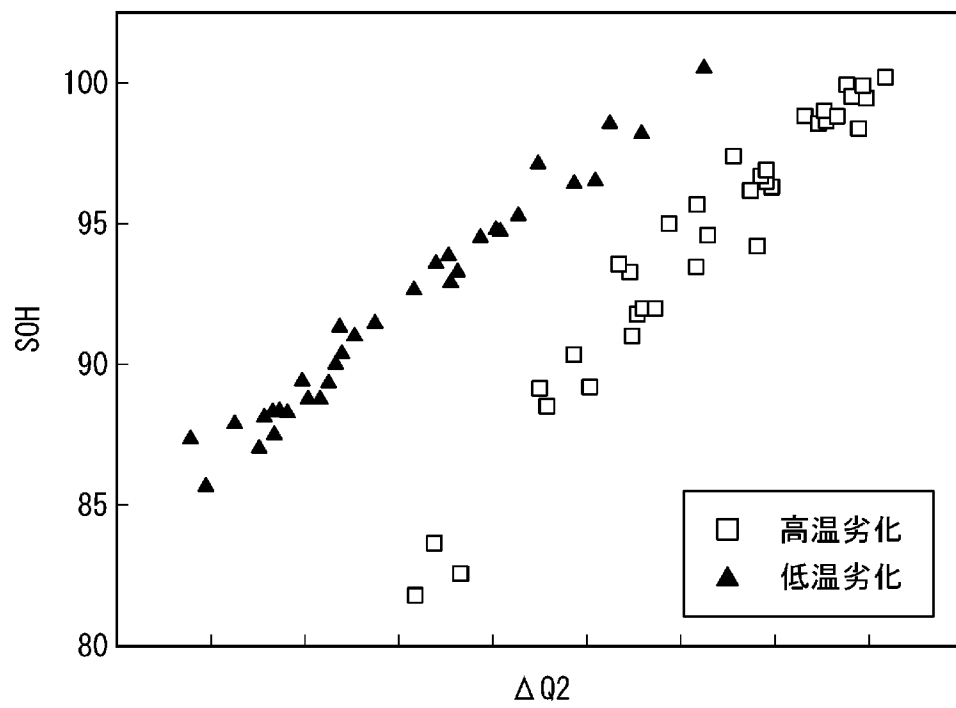
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M10/48 (2006.01) i, G01R31/392 (2019.01) i
FI: H01M10/48 P, G01R31/392

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)

Int. Cl. H01M10/48, G01R31/392

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	WO 2011/036760 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 31 March 2011, entire text, all drawings	1-6
A	WO 2016/203655 A1 (HITACHI, LTD.) 22 December 2016, entire text, all drawings	1-6

☐ 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
28.05.2020

Date of mailing of the international search report
09.06.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011710

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2011/036760 A1	31.03.2011	US 2012/0169288 A1 entire text, all drawings	
WO 2016/203655 A1	22.12.2016	CN 102369627 A (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/48(2006.01)i; G01R 31/392(2019.01)i FI: H01M10/48 P; G01R31/392														
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（IPC）） H01M10/48; G01R31/392														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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	WO 2011/036760 A1（トヨタ自動車株式会社）31.03.2011（2011 - 03 - 31） 全文全図	1-6												
A	WO 2016/203655 A1（株式会社日立製作所）22.12.2016（2016 - 12 - 22） 全文全図	1-6												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 28.05.2020	国際調査報告の発送日 09.06.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 永井 啓司 5T 3656 電話番号 03-3581-1101 内線 3568													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/011710

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2011/036760	A1	31.03.2011	US	2012/0169288	A1	
				全文全図			
				CN	102369627	A	
WO	2016/203655	A1	22.12.2016	(ファミリーなし)			