

(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 2021/186511 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/48 (2006.01) *H02J 7/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011541
- (22) 国際出願日: 2020年3月16日(16.03.2020)
- (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: 久米 佑輔(KUME Yusuke); 〒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). ▲高▼木 靖博(TAKAGI Yasuhiro); 〒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).

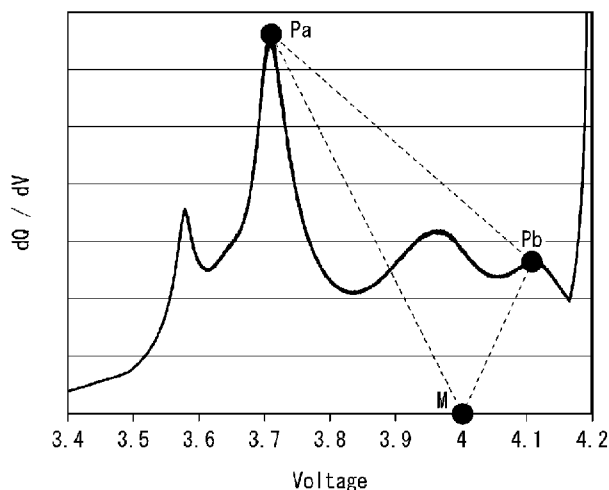
中村 拳(NAKAMURA Ken); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 遠藤 英司(ENDO Eishi); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

(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,

(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



(57) Abstract: In this secondary battery control device, a degree of deterioration SOH of the secondary battery is corrected to (1): $SOH = AX + B$ when: X is the surface area of a triangle formed by two of a plurality of maximum points which appear on a curve $V-dQ/dV$, or two points which are mathematically equivalent to the two maximum points; and an arbitrary point on the horizontal axis, and A and B are constants which are calculated in advance from a relationship between the surface area of a calibration sample and a degree of deterioration of the calibration sample. A battery pack comprising this secondary battery control device exhibits excellent safety, and contributes to the stable supply of energy and sustainable development objectives.

(57) 要約: この二次電池の制御装置は、 $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうちの二つの極大点又はこれと数学的に等価な点と、前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を X とし、校正サンプルにおける前記面積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。

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

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放電容量の割合である。

[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及び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 を縦軸とし、前記二次電池の電圧を横軸とした $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうちの二つの極大点又はこれと数学的に等価な点と、前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を X とし、

校正サンプルにおける前記面積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。

[0010] (2) 上記態様にかかる二次電池の制御装置において、前記二つの極大点と前記横軸上の任意の点とが、 $0.4 \leq (MPa)/(MPb) \leq 2.4 \cdots (2)$ を満たしてもよく、式(2)中、 MPa は低電圧側の前記極大点と前記横軸上の任意の点との距離であり、 MPb は高電圧側の前記極大点と前記横軸上の任意の点との距離である。

[0011] (3) 上記態様にかかる二次電池の制御装置において、低電圧側の前記極大点が、3.55V以上、3.85V以下の電圧範囲に現れる極大点でもよい。

[0012] (4) 上記態様にかかる二次電池の制御装置において、高電圧側の前記極大点が、3.95V以上、4.20V以下の電圧範囲に現れる極大点でもよい。

[0013] (5) 上記態様にかかる二次電池の制御装置は、前記 dQ/dV を算出する dQ/dV 算出手段と、前記 $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のう

ち、前記二つの極大点を選択し、前記横軸上で前記任意の点を選択し、選択された前記二つの極大点と前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を算出する面積算出手段と、前記面積に基づいて、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。

[0014] (6) 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。

[0015] (7) 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。

[0016] (8) 第3の態様にかかる二次電池の制御方法は、二次電池の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 を縦軸とし、前記二次電池の電圧を横軸とした $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうちの二つの極大点又はこれと数学的に等価な点と、前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を X とし、校正サンプルにおける前記面積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、 $SOH = AX + B \dots (1)$ に補正する。

[0017] (9) 第4の態様にかかる二次電池の制御装置は、二次電池の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 を縦軸とし、前記二次電池の電圧を横軸とした $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうちの二つの極小点又はこれと数学的に等価な点と、前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を Y とし、

校正サンプルにおける前記面積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 C 、 D とした際に、前記二次電池の劣化度合い SOH を、 $SOH = CY + D \dots (3)$ に補正する。

[0018] (10) 上記態様にかかる二次電池の制御装置において、前記二つの極小点と前記横軸上の任意の点とが、 $0.7 \leq (NBa)/(NBb) \leq 1.3 \dots (4)$ を満たしてもよく、式(4)中、 NBa は低電圧側の前記極小

点と前記横軸上の任意の点との距離であり、NBbは高電圧側の前記極小点と前記横軸上の任意の点との距離である。

[0019] (11) 上記態様にかかる二次電池の制御装置において、低電圧側の前記極小点が、3.40V以上、3.80V以下の電圧範囲に現れる極小点でもよい。

[0020] (12) 上記態様にかかる二次電池の制御装置において、高電圧側の前記極小点が、3.65V以上、4.00V以下の電圧範囲に現れる極小点でもよい。

[0021] (13) 上記態様にかかる二次電池の制御装置は、前記 dQ/dV を算出する dQ/dV 算出手段と、前記 $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうち、前記二つの極小点を選択し、前記横軸上で任意の点を選択し、選択された前記二つの極小点と前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を算出する面積算出手段と、前記面積に基づいて、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。

[0022] (14) 第5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。

[0023] (15) 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。

[0024] (16) 第6の態様にかかる二次電池の制御方法は、二次電池の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 を縦軸とし、前記二次電池の電圧を横軸とした $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうちの二つの極小点又はこれと数学的に等価な点と、前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積をYとし、校正サンプルにおける前記面積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C、Dとした際に、前記二次電池の劣化度合いSOHを、 $SOH = CY + D \cdots (3)$ に補正する。

発明の効果

[0025] 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

[0026] [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]二次電池の $V - dQ / dV$ 曲線の一例である。

[図3]二つの極大点（ P_a 及び P_b ）と横軸上の任意の点（ M ）とによって形成される三角形の一例である。

[図4]校正サンプルの充放電サイクルを繰り返すことに伴い変化する $V - dQ / dV$ 曲線である。

[図5]校正サンプルの劣化度合いと所定の面積との関係を示す図である。

[図6]第1実施形態にかかる二次電池の断面図である。

[図7]二つの極小点（ B_a 及び B_b ）と横軸上の任意の点（ N ）とによって形成される三角形の一例である。

発明を実施するための形態

[0027] 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。

[0028] 「電池パック」

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。

- [0029] 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。
- [0030] 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。
- [0031] 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。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。
- [0032] 制御装置 20 は、例えば、 dQ/dV 算出手段 21 と面積算出手段 22 と補正手段 23 とを有する。 dQ/dV 算出手段 21、面積算出手段 22、補正手段 23 は、例えば、制御装置 20 に格納されたプログラムである。
- [0033] dQ/dV 算出手段 21 は、二次電池 10 の電圧及び蓄電量をモニターする。 dQ/dV 算出手段 21 は、単位時間当たりの電圧の変化量と蓄電量の変化量から dQ/dV を算出する。 dQ/dV の算出は充電時に行っても、放電時に行ってもよい。 dQ/dV の算出は充電時に行うことが好ましい。
- [0034] dQ/dV 算出手段 21 は、算出された dQ/dV を基に、 $V - dQ/dV$ 曲線を描く。 $V - dQ/dV$ 曲線は、充放電試験によって測定した容量を電圧で微分することで得られる。図 2 は、 $V - dQ/dV$ 曲線の一例である。 $V - dQ/dV$ 曲線は、横軸が二次電池の電圧であり、縦軸が dQ/dV である。
- [0035] 図 2 に示すように、 $V - dQ/dV$ 曲線は、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。 $V - dQ/dV$ 曲線における極大点は、横軸を蓄電量とし縦軸を電圧とした充放電曲線 ($Q - V$ 曲線) において電位が平坦な部分に対応する。 $V - dQ/dV$ 曲線における極小点は、充放電曲線において電位の変動が大きい部分に対応する。
- [0036] dQ/dV 算出手段 21 で求められた $V - dQ/dV$ 曲線のデータは、面

積算手段 22 へ送られる。

[0037] 第 1 実施形態において、面積算出手段 22 は、 $V - dQ / dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうちの二つの極大点と横軸上の任意の点とを選択し、選択された二つの極大点と横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を算出する。

[0038] 面積算出手段 22 における極大点の選択は任意である。面積算出手段 22 は、二つの極大点を選択する。面積算出手段 22 において選択された二つの極大点は隣接していてもよいし、選択された二つの極大点の間に別の極大点が存在してもよい。

[0039] 例えば、面積算出手段 22 は、選択される二つの極大点のうちの低電圧側の極大点として、3.55 V 以上、3.85 V 以下の電圧範囲に表れる極大点を選択してもよい。例えば、当該電圧範囲内に複数の極大点がある場合は、最も大きなメインの極値点を選択する。図 2 における極大点 P2 はこの電圧範囲内にある。極大点 P2 は、二次電池の初期の充放電試験において、満放電状態から 2 番目に表れる電圧安定領域に伴う極値点である。換言すると、低電圧側の極大点として、二次電池の初期の充放電試験において満放電状態から 2 番目に表れる極大点を選択することができる。ここで初期とは、10 回以内の充放電サイクルを示す。極大点 P2 は、例えば、負極のグラファイトのステージ構造において、ステージ 2L とステージ 2 との共存状態に基づく電圧安定領域に伴う極値点である。

[0040] 例えば、面積算出手段 22 は、選択される二つの極大点のうちの高電圧側の極大点として、3.95 V 以上、4.20 V 以下の電圧範囲に表れる極大点を選択してもよい。例えば、当該電圧範囲内に複数の極大点がある場合は、最も大きなメインの極値点を選択する。図 2 における極大点 P4 はこの電圧範囲内にある。極大点 P4 は、二次電池の初期の充放電試験において、満放電状態から 4 番目に表れる電圧安定領域に伴う極値点である。換言すると、高電圧側の極大点として、二次電池の初期の充放電試験において満放電状態から 4 番目に表れる極大点を選択することができる。極大点 P4 は、例え

ば、二次電池 10 の正極活物質に含まれるリチウムマンガ氧化物の二つの立方晶の二相共存反応に基づく電圧安定領域に伴う極値点である。

[0041] 面積算出手段 22 は、選択された二つの極大点と、選択された横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を算出する。図 3 は、二つの極大点として P a 及び P b を選択し、横軸上の任意の点として M を選択した場合に形成される三角形の一例を示す。低電圧側の極大点 P a の座標を (P a x、P a y) とし、高電圧側の極大点 P b の座標を (P b x、P b y) とし、横軸上の任意の点 M の座標を (M x、0) とすると、三角形の面積 X は以下の式によって求めることができる。

$$X = |(P a x - M x) P b y - (P b x - M x) P a y| \times 0.5$$

[0042] 面積算出手段 22 で求められた面積 X は、補正手段 23 へ送られる。補正手段 23 は、面積算出手段 22 から送られた面積 X に基づいて、二次電池 10 の S O H を推定する。補正手段は、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。

[0043] 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 は面積算出手段 22 で算出された面積である。式 (1) において、A、B は、定数である。

[0044] A、B の定数は校正サンプルにおける面積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、面積算出手段 22 で選択された極値点の組み合わせによって異なる。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 23 に予め記憶されている。

[0045] 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。

[0046] 次に、校正サンプルの充放電試験を行い、V - d Q / d V 曲線を得る。

図4は、校正サンプルの充放電サイクルを繰り返すことに伴い変化する $V - dQ/dV$ 曲線を示す。図4に示すように、充放電サイクルを繰り返すと校正サンプルは劣化し、極値点における dQ/dV 値が変化する。

[0047] 次いで、校正サンプルの $V - dQ/dV$ 曲線における二つの極大点と横軸上の任意の点とを選択し、これらによって形成される三角形の面積を求める。校正サンプルについての三角形の面積を求めるために選択した二つの極大点及び横軸上の任意の点は、実際に使用される二次電池10についての三角形の面積を求めるために選択される二つの極大点及び横軸上の任意の点と同じ点である。換言すると、実際に使用される二次電池10についての三角形の面積を求めるために選択される二つの極大点及び横軸上の任意の点として、校正サンプルについての三角形の面積を求めるために選択した二つの極大点及び横軸上の点を選択される。

[0048] 三角形の面積は、充放電サイクルを所定回数行うごとに求める。また三角形の面積を求め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。図5は、校正サンプルの劣化度合いと三角形の面積との関係を示す。

[0049] 図5に示すように、校正サンプルの劣化度合いと三角形の面積との間には、相関がある。例えば、校正サンプルの劣化度合いと三角形の面積との関係は、線形相関である。図5に示すプロットの回帰直線を引く。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。

[0050] 補正手段23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、充電時に選択した極値点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、充電時に選択した極値点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、補正点での保有値(補正前の値)と補正值との差分を加えて行って

もよい。また当該補正は、補正完了点において、補正点での保有値に対して補正点での保有値と補正值との差分にあたる値が加わるように、補正点から補正完了点まで徐々に値を補正していてもよい。

[0051] 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。

[0052] 例えば、面積算出手段２２は、選択された二つの極大点と横軸上の任意の点とが、 $0.4 \leq (MPa) / (MPb) \leq 2.4 \dots (2)$ を満たすように横軸上の任意の点を選択する。式（２）中、MP aは低電圧側の極大点と横軸上の任意の点との距離であり、MP bは高電圧側の極大点と横軸上の任意の点との距離である。

[0053] 図６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、接続された一対の端子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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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（ LiCoO_2 ）、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 2 B 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、これらに限られず公知のものを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を用いることができる。

[0057] 負極 3 は、負極集電体 3 A と負極活物質層 3 B とを有する。負極活物質層 3 B は、負極集電体 3 A の少なくとも一面に形成されている。負極活物質層 3 B は、負極集電体 3 A の両面に形成されていてもよい。負極集電体 3 A は、例えば、導電性の板材である。負極活物質層 3 B 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。

[0058] 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、グラファイトである。負極活物質は、金属リチウム、シリコン化合物等でもよい。

[0059] 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、公知のものをを用いることができる。

[0060] 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。

[0061] 第 1 実施形態にかかる制御装置 20 は、 $V - dQ/dV$ 曲線における二つの極大点と、横軸上の任意の点とを選択し、これらの三点によって形成される三角形の面積を利用して補正を行う。 $V - dQ/dV$ 曲線における極大点は、充放電曲線において電位が平坦な部分に対応し、極小点は、充放電曲線において電位の変動が大きい部分に対応する。すなわち、 $V - dQ/dV$ 曲線における極大点は、あるステージの充放電反応が進行している状態であり

、極小点はあるステージから異なるステージに充放電反応が移行している状態である。

[0062] 三角形の面積は、選択された極大点の縦軸 (dQ/dV) 方向の変化だけでなく、横軸 (V) 方向の変化も反映する。三角形の面積を利用してSOHを補正することで、二次電池10の劣化状態を正確に把握することができる結果、二次電池10のSOHを正確に推定することができる。

[0063] 第2実施形態において、面積算出手段22は、 $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極小点のうち、二つの極小点を選択し、横軸上で任意の点を選択し、選択された二つの極小点と横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を算出する。

[0064] 面積算出手段22における極小点の選択は任意である。面積算出手段22は、二つの極小点を選択する。面積算出手段22において選択された二つの極小点は隣接していてもよいし、選択された二つの極小点の間に別の極小点が存在してもよい。

[0065] 例えば、面積算出手段22は、選択される二つの極小点のうちの低電圧側の極小点として、3.40V以上、3.80V以下の電圧範囲に表れる極小点を選択してもよい。例えば、当該電圧範囲内に複数の極小点がある場合は、最も小さなメインの極小点を選択する。図2における極小点B1はこの電圧範囲内にある。極小点B1は、二次電池の初期の充放電試験において、満放電状態から1番目に表れる極小点である。例えば、極小点B1は、負極のグラファイトのステージ構造において、ステージ4の単相反応に基づく電圧変動領域に伴う極値点である。換言すると、低電圧側の極小点として、二次電池の初期の充放電試験において満放電状態から1番目に表れる極小点を選択することができる。

[0066] 例えば、面積算出手段22は、選択される二つの極小点のうちの高電圧側の極小点として、3.65V以上、4.00V以下の電圧範囲に表れる極小点を選択してもよい。例えば、当該電圧範囲内に複数の極小点がある場合は、最も小さなメインの極小点を選択する。図2における極小点B2はこの電

圧範囲内にある。極小点 B 2 は、二次電池の初期の充放電試験において、満放電状態から 2 番目に表れる極小点である。例えば、極小点 B 2 は、二次電池 10 の正極活物質に含まれるニッケルコバルトマンガン酸化物の六方晶／単斜晶の二相共存反応が完了することに伴う極小点である。換言すると、高電圧側の極小点として、二次電池の初期の充放電試験において満放電状態から 2 番目に表れる極小点を選択することができる。

[0067] 面積算出手段 22 は、選択された二つの極小点と、選択された横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を算出する。図 7 は、二つの極小点として B a 及び B b を選択し、横軸上の任意の点として N を選択した場合に形成される三角形の一例を示す。低電圧側の極小点 B a の座標を (B a x、B a y) とし、高電圧側の極小点 B b の座標を (B b x、B b y) とし、横軸上の任意の点 N の座標を (N x、0) とすると、三角形の面積 Y は以下の式によって求めることができる。

$$Y = |(B a x - N x) B b y - (B b x - N x) B a y| \times 0.5$$

[0068] 面積算出手段 22 で求められた面積 Y は、補正手段 23 へ送られる。補正手段 23 は、面積算出手段 22 から送られた面積 Y に基づいて、二次電池 10 の SOH を推定する。補正手段は、推定された SOH を補正值として、二次電池 10 の SOH を補正する。

[0069] 補正值は、以下の式 (3) を満たす。

$$SOH = CY + D \quad \dots (3)$$

式 (3) において、SOH 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 (3) において、Y は面積算出手段 22 で算出された面積である。式 (3) において、C、D は、定数である。

[0070] C、D の定数は、第 1 実施形態と同様に、校正サンプルにおける面積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、補正手段 23 に予め記憶されている。

[0071] 例えば、面積算出手段 22 は、選択された二つの極小点と横軸上の任意の点とが、 $0.7 \leq (NB a) / (NB b) \leq 1.3 \quad \dots (4)$ を満たす

ように横軸上の任意の点を選択する。式（４）中、 $N B a$ は低電圧側の極小点と横軸上の任意の点との距離であり、 $N B b$ は高電圧側の極小点と横軸上の任意の点との距離である。

[0072] 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。

[0073] 例えば、二つの極大点又は二つの極小点と、横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積に代えて、この面積と数学的に等価な値を用いてもよい。例えば、二つの極大点又は二つの極小点に代えて、これと数学的に等価な点を用いてもよい。例えば、 $V - dQ/dV$ 曲線は、 $Q - V$ 曲線の X 軸と Y 軸を入れ替えて Q を V で微分したものであるため、 dQ/dV の極値点は、通常の $Q - V$ 曲線における変曲点と数学的に等価である。例えば、 $Q - V$ 曲線において傾きの逆数が、最大または最小となる２つの変曲点を選択し、これら２つの変曲点と横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を用いて、補正值（ SOH ）を算出してもよい。この場合、補正の算出に用いる指標が変わるだけであり、 $V - dQ/dV$ 曲線における極値点を用いる場合と同様の手順で推定される補正值（ SOH ）を算出できる。

実施例

[0074] 「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 NCA （組成式： $Li_{1.0}Ni_{0.78}Co_{0.19}Al_{0.03}O_2$ ）、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。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。正極活物質層のローディングが 10.0 mg/cm^2 の正極シートを作製した。

[0075] 次いで負極を準備した。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、負極活物質層のローディングが 6.0 mg/cm^2 の負極シートを作製した。

[0076] 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（LiPF₆）1.5 MOL/Lを溶解させたものとした。

[0077] リチウム二次電池の充放電サイクルを繰り返しながら、実測のSOHと推定のSOHとを求めた。実測及び推定のSOHは、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0078] 1回の充放電の条件は、25℃において、0.1Cに相当する定電流で、終止電圧4.4Vまで充電し、その後0.1Cに相当する定電流で3.0Vまで放電した。1Cは、電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表し、0.1Cとはその1/10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曲線における変曲点を用いて、求められた補正值であってもよい。本実施例は、変曲点をより鮮明に捉えるために dQ/dV の極値点を用いた。

[0079] 実施例1では、補正值を求める際に、二つの極大点を選択した。低電圧側

の極大点を3.35V～3.75Vの電圧範囲から選択し、高電圧側の極大点を3.75V～4.20Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点として、0Vの点を選択した。極大点として、満放電状態から1番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点（P1）と、満放電状態から3番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点（P3）とが選択された。

[0080] 「実施例2」

実施例2は、補正値を求める際に、二つの極大点を選択した。低電圧側の極大点を3.40V～3.75Vの電圧範囲から選択し、高電圧側の極大点を3.85V～4.20Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点として、4.0Vの点を選択した。極大点として、満放電状態から1番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点（P1）と、満放電状態から3番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点（P3）とが選択された。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0081] 「実施例3」

実施例3は、補正値を求める際に、二つの極大点を選択した。低電圧側の極大点を3.55V～3.85Vの電圧範囲から選択し、高電圧側の極大点を3.90V～4.20Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点として、4.0Vの点を選択した。極大点として、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）と、満放電状態から3番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点（P3）とが選択された。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0082] 「実施例4」

実施例4は、補正値を求める際に、二つの極大点を選択した。低電圧側の極大点を3.60V～3.85Vの電圧範囲から選択し、高電圧側の極大点を3.95V～4.20Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点として、4.0Vの点を選択した。極大点として、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）と、満放電状態から4番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点（P4）とが選択された。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0083] 「実施例5」

実施例5では、リチウムイオン二次電池の正極の正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ （NCM）と LiMn_2O_4 （LMO）を混合したものを用いた。NCMとLMOとの比は、8：2とした。

実施例5は、補正值を求める際に、二つの極大点を選択した。低電圧側の極大点を3.60V～3.80Vの電圧範囲から選択し、高電圧側の極大点を4.00V～4.20Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点として、4.0Vの点を選択した。極大点として、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）と、満放電状態から4番目に表れる電圧安定領域に伴う極大点（P4）とが選択された。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0084] 「実施例6」

実施例6は、補正值を求める際に、二つの極小点を選択した。低電圧側の極小点を3.40V～3.80Vの電圧範囲から選択し、高電圧側の極小点を3.75V～4.20Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点として、4.0Vの点を選択した。極小点として、満放電状態から1番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点（B1）と、満放電状態から3番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点（B3）とが選択された。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0085] 「実施例7」

実施例7は、補正值を求める際に、二つの極小点を選択した。低電圧側の極小点を3.45V～3.80Vの電圧範囲から選択し、高電圧側の極小点

を3.80V～4.20Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点として、0Vの点を選択した。極小点として、満放電状態から1番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点（B1）と、満放電状態から3番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点（B3）とが選択された。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0086] 「実施例8」

実施例8は、補正値を求める際に、二つの極小点を選択した。低電圧側の極小点を3.45V～3.75Vの電圧範囲から選択し、高電圧側の極小点を3.85V～4.20Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点として、0Vの点を選択した。極小点として、満放電状態から1番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点（B1）と、満放電状態から3番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点（B3）とが選択された。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0087] 「実施例9」

実施例9は、補正値を求める際に、二つの極小点を選択した。低電圧側の極小点を3.50V～3.75Vの電圧範囲から選択し、高電圧側の極小点を3.65V～4.20Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点として、0Vの点を選択した。極小点として、満放電状態から1番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点（B1）と、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）とが選択された。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0088] 「実施例10」

実施例10は、補正値を求める際に、二つの極小点を選択した。低電圧側の極小点を3.50V～3.70Vの電圧範囲から選択し、高電圧側の極小点を3.70V～4.00Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点とし

て、0 Vの点を選択した。極小点として、満放電状態から1番目に表れる電圧変動領域に伴う極小点（B 1）と、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（B 2）とが選択された。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0089] 「比較例1」

比較例1は、補正値を求める際に、一つの極大点と、一つの極小点とを選択した。極大点を3.25 V～3.75 Vの電圧範囲から選択し、極小点を3.60 V～4.10 Vの電圧範囲から選択し、横軸上の任意の点として、4.0 Vの点を選択した。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0090] 「比較例2」

比較例2は、補正を行わなかった。その他の条件は、実施例1と同じとして、100サイクル、200サイクル、300サイクルのそれぞれで実測及び推定のSOHを求めた。その結果を表1及び表2に示す。

[0091]

[表1]

	V-dQ/dV						正極材量	定数	
	選択された 横軸上の点 (V)	極大点 又は 極小点	低電圧側 電圧範囲 (V)	極大点 又は 極小点	高電圧側 電圧範囲 (V)	MPa/MPb 又は NBa/NBb		A	B
実施例1	0	P1	3.35~3.75	P3	3.75~4.20	2.49	NCA	0.0056100	31.8
実施例2	4	P1	3.40~3.75	P3	3.85~4.20	0.94	NCA	0.0059494	47.2
実施例3	4	P2	3.55~3.85	P3	3.90~4.20	1.96	NCA	0.0002691	86.7
実施例4	4	P2	3.60~3.85	P4	3.95~4.20	1.11	NCA	0.0050964	43.1
実施例5	4	P2	3.60~3.80	P4	4.00~4.20	2.18	NCM+LMO	0.0060964	53.2
実施例6	4	B1	3.40~3.80	B3	3.75~4.20	0.62	NCA	0.0021269	88.9
実施例7	0	B1	3.45~3.80	B3	3.80~4.20	0.90	NCA	0.0012483	91.1
実施例8	0	B1	3.45~3.75	B3	3.85~4.20	0.93	NCA	0.0010883	92.5
実施例9	0	B1	3.50~3.75	B2	3.65~4.00	1.24	NCA	0.0019282	77.8
実施例10	0	B1	3.50~3.70	B2	3.70~4.00	1.16	NCM+LMO	0.0020882	79.8
比較例1	4	P1	3.25~3.75	B2	3.60~4.10	-	NCA	0.0006106	82.4
比較例2	-	-	-	-	-	-	NCA	-	-

[0092]

[表2]

	100サイクル目			200サイクル目			300サイクル目		
	実測SOH (%)	推定SOH (%)	誤差	実測SOH (%)	推定SOH (%)	誤差	実測SOH (%)	推定SOH (%)	誤差
実施例1	96.2	88.7	7.5	92.1	83.9	8.2	86.4	77.3	9.1
実施例2	96.3	90.6	5.7	91.4	85.2	6.2	85.5	92.3	6.8
実施例3	97.8	93.5	4.3	91.8	96.5	4.7	86.3	81.1	5.2
実施例4	97.8	94.6	3.2	92.2	88.7	3.5	85.5	89.4	3.9
実施例5	97.5	95.9	1.6	90.8	92.5	1.7	86.1	84.3	1.8
実施例6	97.8	90.3	7.5	92.6	84.4	8.2	86.1	77.1	9.0
実施例7	97.4	91.5	5.9	92.2	85.8	6.4	86.3	93.3	7.0
実施例8	98.3	93.5	4.8	92.1	86.9	5.2	85.9	80.2	5.7
実施例9	97.5	94.1	3.4	93.1	96.8	3.7	85.2	81.1	4.1
実施例10	98.1	96.6	1.5	91.7	90.1	1.6	87.8	86.1	1.7
比較例1	97.2	86.4	10.8	91.6	79.6	12.0	85.6	72.0	13.6
比較例2	96.8	83.2	13.6	93.0	78.3	14.7	84.9	68.7	16.2

[0093] 表1及び表2に示すように、二つの極大点と横軸上の点とによって形成される三角形の面積又は二つの極小点と横軸上の点とによって形成される三角

形の面積に基づいてSOHを補正した実施例1～10はいずれも、そのような面積を利用した補正を行っていない比較例1及び2よりも、実測のSOHと推定のSOHとの誤差が小さかった。

[0094] (実機検証)

本発明に係るSOH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0.2Cのレートで満放電をおこない、その後、室温で0.2C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 dQ/dV 値を得て $V-dQ/dV$ 曲線を取得すると共に、制御部のソフトウェア上のSOHを記録した。

[0095] 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とは、

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、充電時の各電圧における dQ/dV 値を得て $V-dQ/dV$ 曲線を取得する。

3) 得られた100サイクル充放電工程後の $V-dQ/dV$ 曲線と、上記の初期状態における $V-dQ/dV$ 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、

という要素を少なくとも含むよう構成された評価工程をいう。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 $V-dQ/dV$ 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 $V-dQ/dV$ 曲線とSOH値とを得た。

[0096] 第一の劣化状態の $V-dQ/dV$ 曲線と、第二の劣化状態の $V-dQ/dV$ 曲線と、第三の劣化状態の $V-dQ/dV$ 曲線と、をそれぞれ出力し、極大点として満放電状態から2番目に表れる電圧安定領域に伴う極値点（P2）と、満放電状態から4番目に表れる電圧安定領域に伴う極値点（P4）を採用した。横軸上の任意の点として、4.0Vの点を選択し、各劣化状態における三角形の面積を算出した。得られた各面積を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

- [0097] 10 二次電池
20 制御装置
21 dQ/dV 算出手段
22 平均値算出手段
23 補正手段
100 電池パック

請求の範囲

- [請求項1] 二次電池の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 を縦軸とし、前記二次電池の電圧を横軸とした $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうちの二つの極大点又はこれと数学的に等価な点と、前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を X とし、
- 校正サンプルにおける前記面積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、
- 二次電池の制御装置。
- [請求項2] 前記二つの極大点と前記横軸上の任意の点とが、 $0.4 \leq (MPa)/(MPb) \leq 2.4 \cdots (2)$ を満たし、
- 式 (2) 中、 MPa は低電圧側の前記極大点と前記横軸上の任意の点との距離であり、 MPb は高電圧側の前記極大点と前記横軸上の任意の点との距離である、請求項 1 に記載の二次電池の制御装置。
- [請求項3] 低電圧側の前記極大点が、 $3.55V$ 以上、 $3.85V$ 以下の電圧範囲に現れる極大点である、請求項 1 又は 2 に記載の二次電池の制御装置。
- [請求項4] 高電圧側の前記極大点が、 $3.95V$ 以上、 $4.20V$ 以下の電圧範囲に現れる極大点である、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。
- [請求項5] 前記 dQ/dV を算出する dQ/dV 算出手段と、
- 前記 $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうち、前記二つの極大点を選択し、前記横軸上で前記任意の点を選択し、選択された前記二つの極大点と前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を算出する面積算出手段と、
- 前記面積に基づいて、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 ～ 4 のいずれか一項に記載の二次電池の制御装置。

[請求項6] 二次電池と請求項 1 ～ 5 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7] 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 6 に記載の電池パック。

[請求項8] 二次電池の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 を縦軸とし、前記二次電池の電圧を横軸とした $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうちの二つの極大点又はこれと数学的に等価な点と、前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を X とし、

校正サンプルにおける前記面積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、 $SOH = AX + B \dots (1)$ に補正する、二次電池の制御方法。

[請求項9] 二次電池の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 を縦軸とし、前記二次電池の電圧を横軸とした $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうちの二つの極小点又はこれと数学的に等価な点と、前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を Y とし、

校正サンプルにおける前記面積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 C 、 D とした際に、

前記二次電池の劣化度合い SOH を、 $SOH = CY + D \dots (3)$ に補正する、
二次電池の制御装置。

[請求項10] 前記二つの極小点と前記横軸上の任意の点とが、 $0.7 \leq (NBa) / (NBb) \leq 1.3 \dots (4)$ を満たし、

式(4)中、NBaは低電圧側の前記極小点と前記横軸上の任意の点との距離であり、NBbは高電圧側の前記極小点と前記横軸上の任意の点との距離である、請求項9に記載の二次電池の制御装置。

[請求項11] 低電圧側の前記極小点が、3.40V以上、3.80V以下の電圧範囲に現れる極小点である、請求項9又は10に記載の二次電池の制御装置。

[請求項12] 高電圧側の前記極小点が、3.65V以上、4.00V以下の電圧範囲に現れる極小点である、請求項9～11のいずれか一項に記載の二次電池の制御装置。

[請求項13] 前記 dQ/dV を算出する dQ/dV 算出手段と、
前記 $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうち、前記二つの極小点を選択し、前記横軸上で任意の点を選択し、選択された前記二つの極小点と前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積を算出する面積算出手段と、

前記面積に基づいて、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9～12のいずれか一項に記載の二次電池の制御装置。

[請求項14] 二次電池と請求項9～13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15] 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14に記載の電池パック。

[請求項16] 二次電池の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 を縦軸とし、前記二次電池の電圧を横軸とした $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極値点のうちの二つの極小点又はこれと数学的に等価な点と、前記横軸上の任意の点とによって形成される三角形の面積をYとし、

校正サンプルにおける前記面積と前記校正サンプルの劣化度合いと

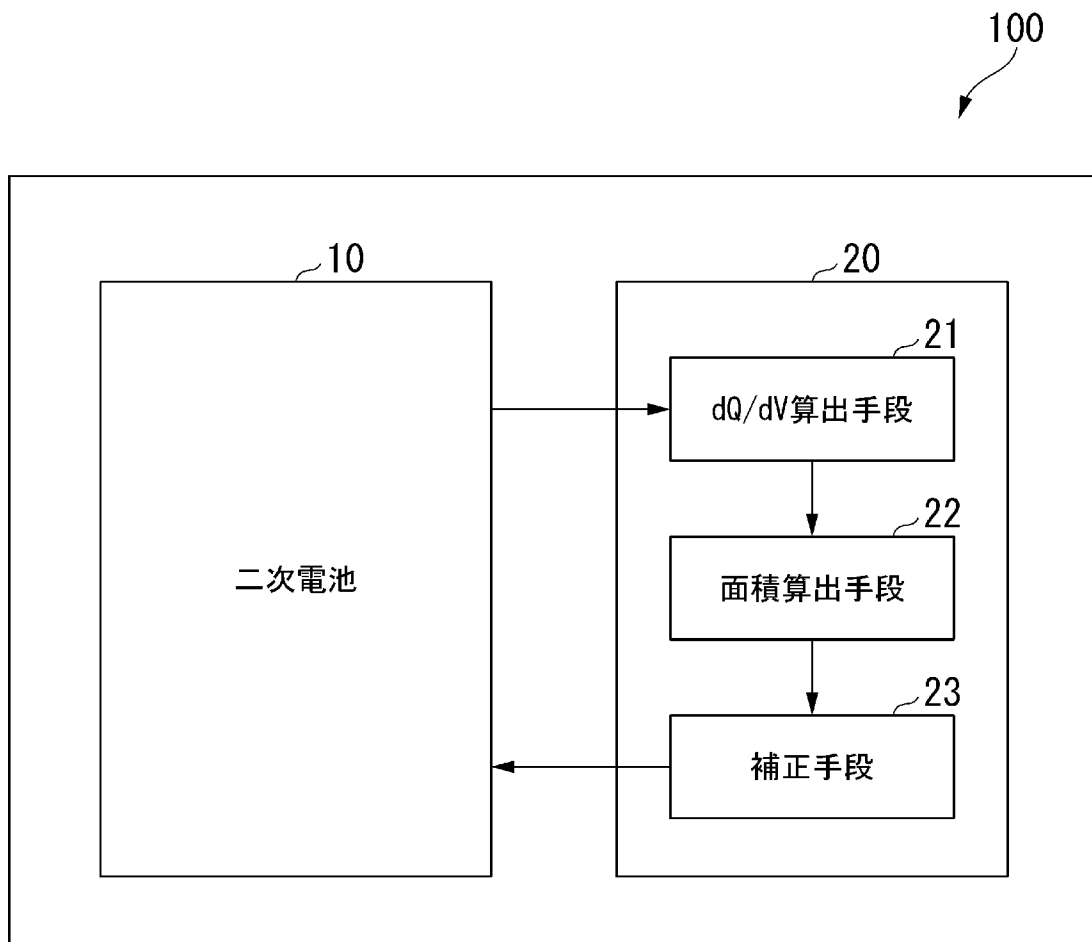
の関係から予め求められる定数をC、Dとした際に、

前記二次電池の劣化度合いSOHを、 $SOH = CY + D$. . . (

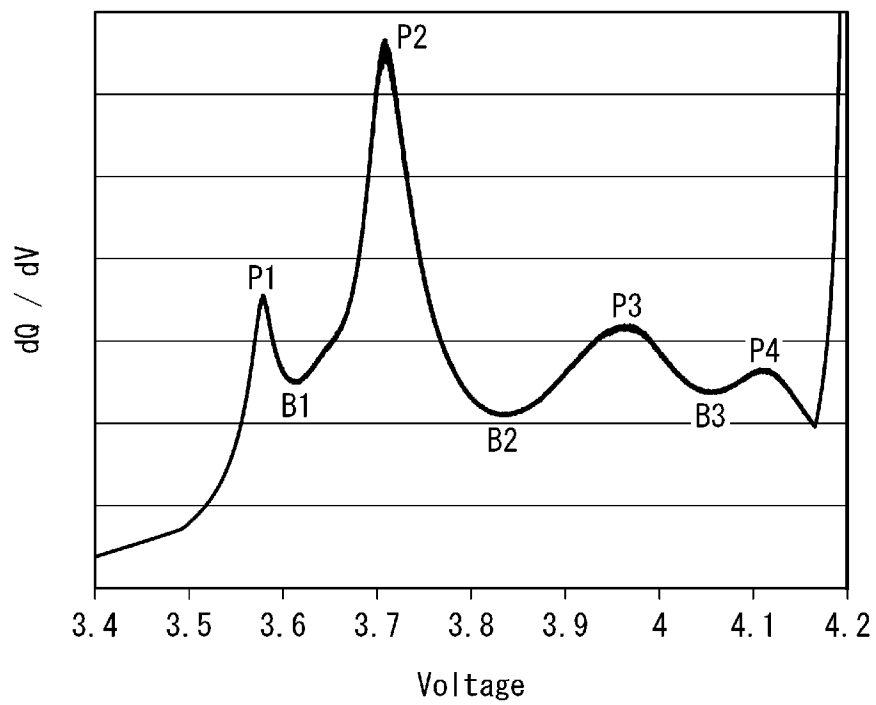
3) に補正する、

二次電池の制御方法。

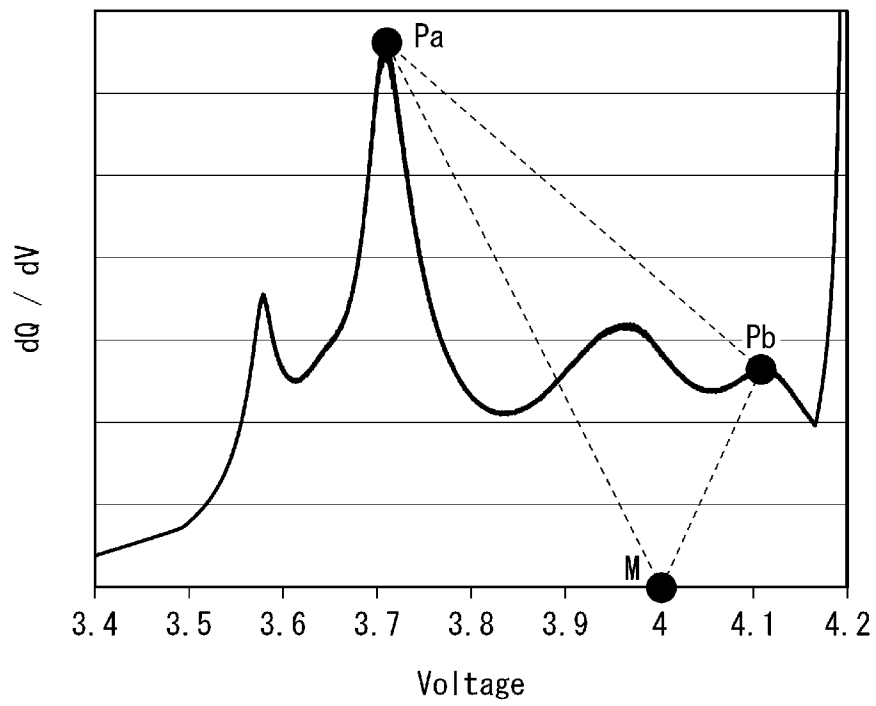
[図1]



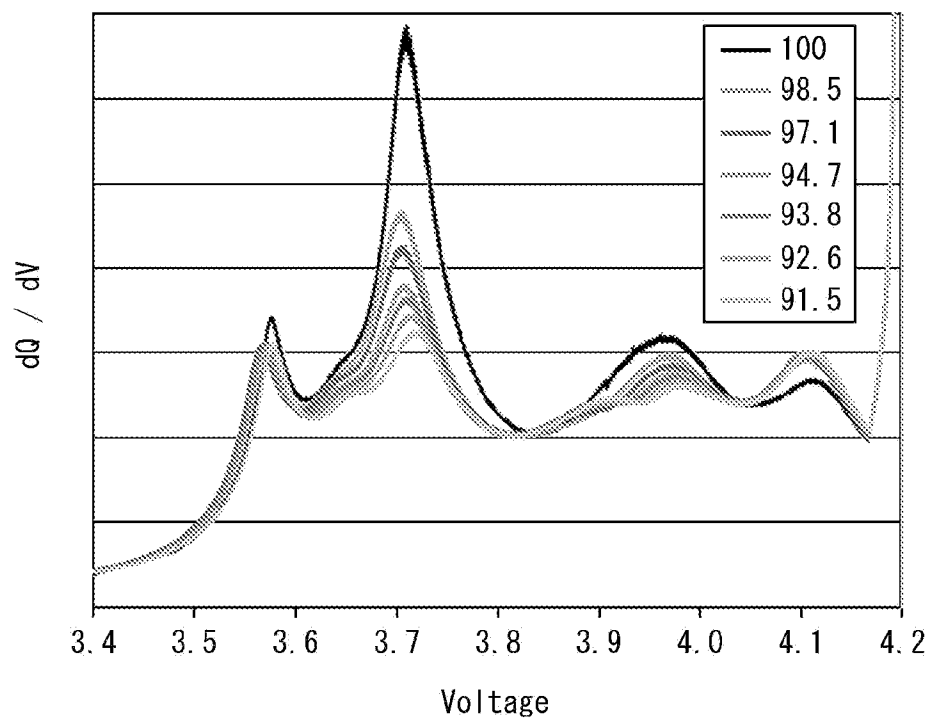
[図2]



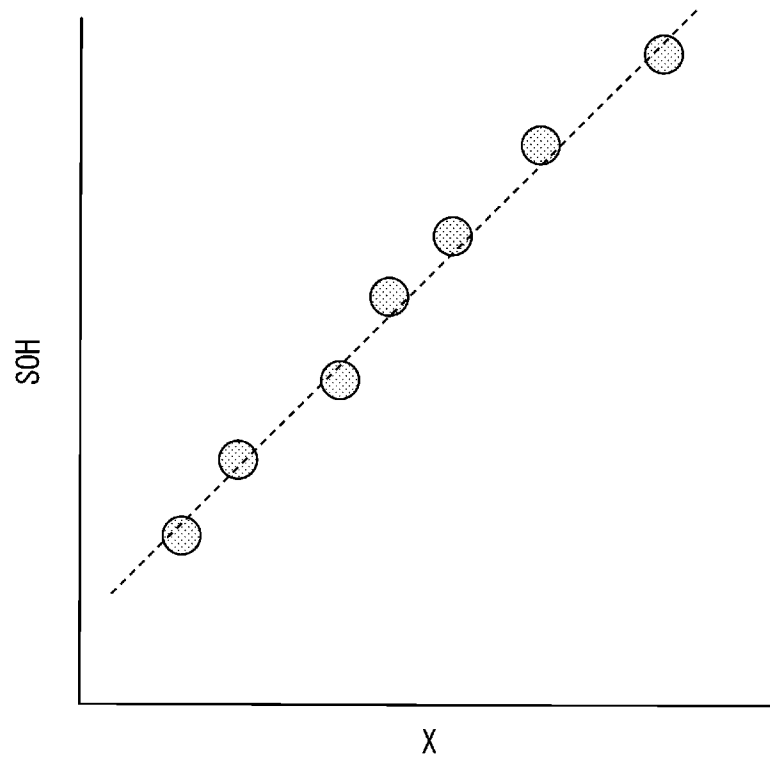
[図3]



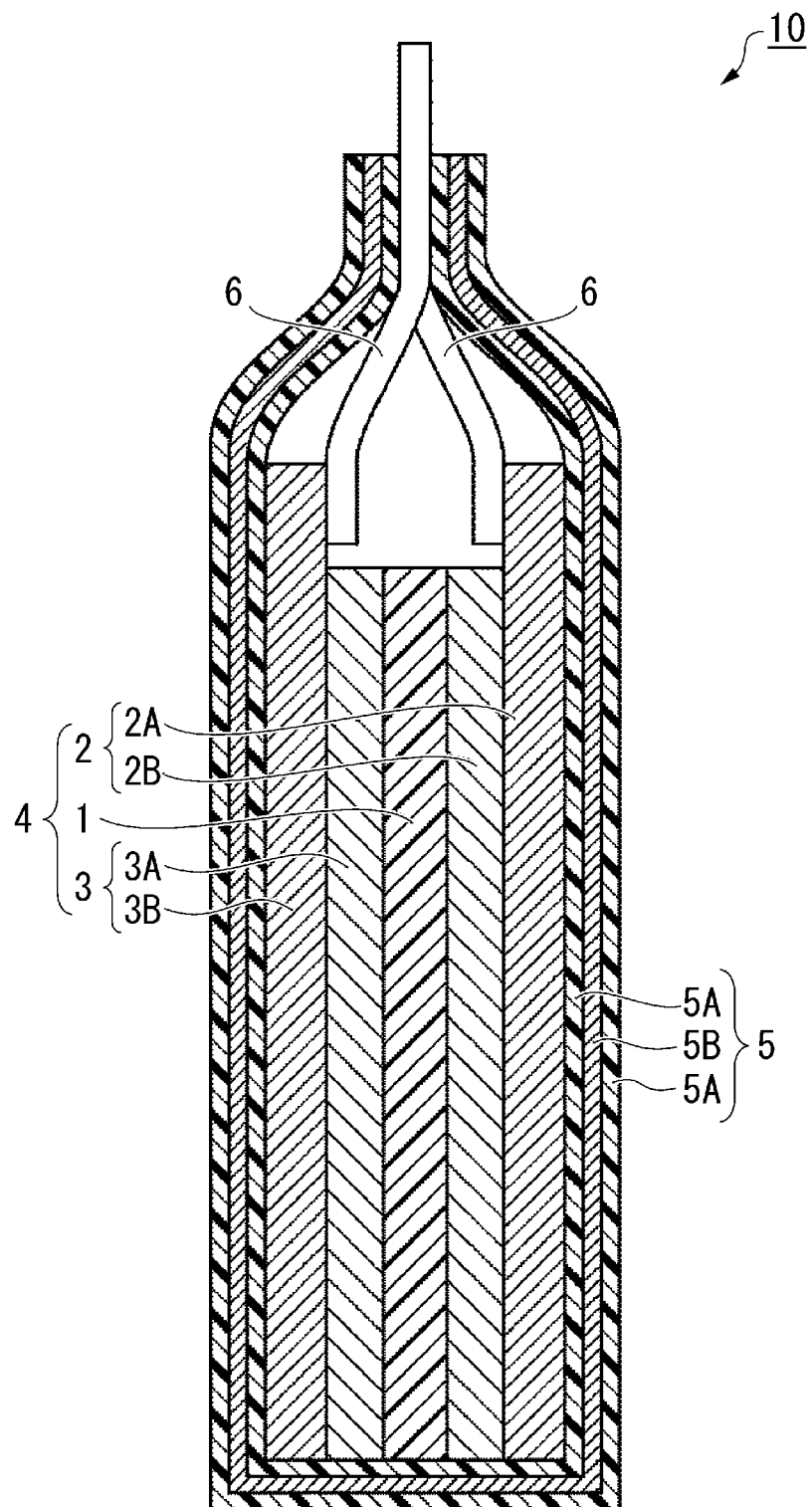
[図4]



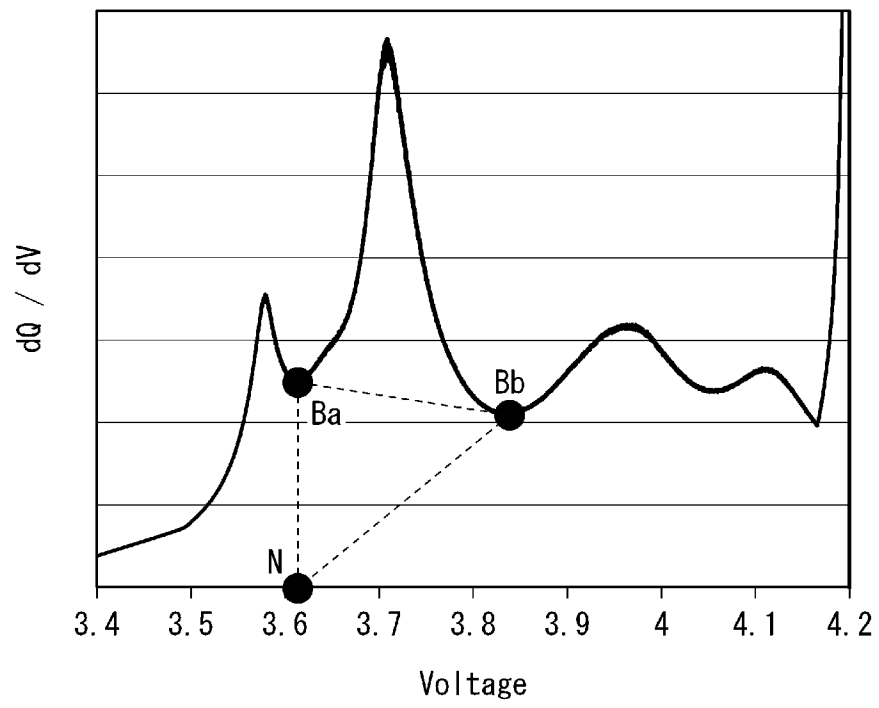
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M10/48 (2006.01) i, H02J7/00 (2006.01) i
FI: H01M10/48 P, H02J7/00 Y

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, H02J7/00

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	JP 2009-252381 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 29 October 2009, entire text, all drawings	1-16
A	WO 2011/036760 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 31 March 2011, entire text, all drawings	1-16
A	JP 2014-092471 A (TOYO SYSTEM CO., LTD.) 19 May 2014, entire text, all drawings	1-16
A	WO 2016/135913 A1 (TOSHIBA CORP.) 01 September 2016, entire text, all drawings	1-16
A	JP 2017-129493 A (YOKOGAWA ELECTRIC CORP.) 27 July 2017, entire text, all drawings	1-16

☐ 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
29.05.2020

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 REPORTInternational application No.
PCT/JP2020/011541

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-126887 A (RICOH CO., LTD.) 11 July 2016, entire text, all drawings	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011541

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2009-252381 A	29.10.2009	US 2011/0012604 A1 entire text, all drawings WO 2009/122991 A1 EP 2259376 A1 CA 2720136 A KR 10-2011-0000558 A	
WO 2011/036760 A1	31.03.2011	US 2012/0169288 A1 entire text, all drawings CN 102369627 A (Family: none)	
JP 2014-092471 A	19.05.2014		
WO 2016/135913 A1	01.09.2016	US 2017/0139014 A1 entire text, all drawings	
JP 2017-129493 A	27.07.2017	US 2017/0212170 A1 entire text, all drawings EP 3196663 A1 CN 107064805 A (Family: none)	
JP 2016-126887 A	11.07.2016		

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; H02J 7/00(2006.01)i FI: H01M10/48 P; H02J7/00 Y										
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; H02J7/00										
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	JP 2009-252381 A（トヨタ自動車株式会社）29.10.2009（2009 - 10 - 29） 全文, 全図	1 - 16								
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 - 16								
A	JP 2014-092471 A（東洋システム株式会社）19.05.2014（2014 - 05 - 19） 全文, 全図	1 - 16								
A	WO 2016/135913 A1（株式会社東芝）01.09.2016（2016 - 09 - 01） 全文, 全図	1 - 16								
A	JP 2017-129493 A（横河電機株式会社）27.07.2017（2017 - 07 - 27） 全文, 全図	1 - 16								
A	JP 2016-126887 A（株式会社リコー）11.07.2016（2016 - 07 - 11） 全文, 全図	1 - 16								
☐ 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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </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 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 29.05.2020	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） 右田 勝則 5T 9173 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/JP2020/011541

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2009-252381	A	29.10.2009	US 2011/0012604 A1 全文, 全図	
				WO 2009/122991 A1	
				EP 2259376 A1	
				CA 2720136 A	
				KR 10-2011-0000558 A	
WO	2011/036760	A1	31.03.2011	US 2012/0169288 A1 全文, 全図	
				CN 102369627 A	
JP	2014-092471	A	19.05.2014	(ファミリーなし)	
WO	2016/135913	A1	01.09.2016	US 2017/0139014 A1 全文, 全図	
JP	2017-129493	A	27.07.2017	US 2017/0212170 A1 全文, 全図	
				EP 3196663 A1	
				CN 107064805 A	
JP	2016-126887	A	11.07.2016	(ファミリーなし)	