

(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
2014 年 10 月 16 日(16.10.2014)

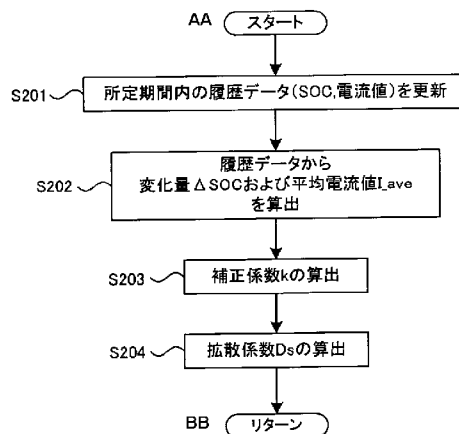


(10) 国際公開番号
WO 2014/167602 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/48 (2006.01) *H02J 7/00* (2006.01)
G01R 31/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/002482
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 11 日(11.04.2013)
- (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: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 高橋 賢司 (TAKAHASHI, Kenji); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 海谷 裕之 (KAIYA, Hiroyuki); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 轟 知隼 (TODOROKI, Chihaya); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 水野 勝文, 外 (MIZUNO, Katsufumi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 丸の内仲通りビル 7 2 1 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BATTERY SYSTEM

(54) 発明の名称: 電池システム



S201 Update history data (SOC, current value) obtained within a predetermined period of time

S202 Calculate a variation (Δ SOC) and an average current value (I_{ave}) from the history data

S203 Calculate a corrected coefficient (k)

S204 Calculate a diffusion coefficient (Ds)

AA Start

BB Return

(57) Abstract: [Problem] To accurately estimate the lithium concentration distribution within an active material. [Solution] A battery system has: a lithium-ion secondary battery (1) using a two-phase coexistence type positive electrode active material (141b); and a controller (300) for calculating the lithium concentration distribution within the active material (141b, 142b) of the lithium-ion secondary battery by using a diffusion equation in which a boundary condition is set. The controller corrects a diffusion coefficient used in the diffusion equation, according to history data representing the state of charge of the lithium-ion secondary battery to date.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/167602 A1

【課題】 活物質内のリチウム濃度分布を精度良く推定する。 【解決手段】 電池システムは、二相共存型の正極活物質（１４１ｂ）を用いたリチウムイオン二次電池（１）と、境界条件が設定された拡散方程式を用いて、リチウムイオン二次電池における活物質（１４１ｂ、１４２ｂ）内のリチウム濃度分布を算出するコントローラ（３００）と、を有する。コントローラは、リチウムイオン二次電池の現在までの充放電状態を示す履歴データに応じて、拡散方程式で用いられる拡散係数を補正する。

明 細 書

発明の名称 : 電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池の内部状態を推定する技術に関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 では、電池モデルを規定することにより、リチウムイオン二次電池の内部状態を推定している。内部状態とは、活物質モデル内のリチウム濃度分布であり、リチウム濃度分布は、拡散方程式を用いて算出している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 0 8 - 2 4 3 3 7 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] リチウムイオン二次電池では、いわゆる二相共存型の正極活物質が用いられることがある。ここで、二相共存型の正極活物質を用いた二次電池では、過去の充放電状態（充放電履歴という）に応じて、電池性能が変化してしまう。特許文献 1 では、二次電池の内部状態を推定する上で、充放電履歴に伴う電池性能の変化に関して、何ら考慮されていない。

課題を解決するための手段

[0005] 本願第 1 の発明である電池システムは、二相共存型の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池と、コントローラとを有する。コントローラは、境界条件が設定された拡散方程式を用いて、リチウムイオン二次電池における活物質内のリチウム濃度分布を算出する。また、コントローラは、リチウムイオン二次電池の現在までの充放電状態を示す履歴データに応じて、拡散方程式で用いられる拡散係数を補正する。

[0006] 二相共存型の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池では、任意の SOC（State of Charge）から放電又は充電する場合であっても、任意の SOC

Cに到達するまでの充放電状態に応じて、電池性能（内部抵抗）が変化してしまう。この電池性能の変化は、リチウムイオン二次電池の拡散抵抗に依存するため、拡散方程式で用いられる拡散係数を履歴データに応じて補正することができる。

[0007] 履歴データに応じて拡散係数を補正することにより、拡散方程式から算出されるリチウム濃度分布に対して、上述した電池性能の変化を反映させることができる。これにより、過去の充放電状態に応じて電池性能が変化してしまうリチウムイオン二次電池に関して、活物質内のリチウム濃度分布を精度高く推定することができる。

[0008] 拡散係数を補正するときには、拡散係数の基準値に、履歴データに応じた補正係数を乗算することができる。ここで、履歴データおよび補正係数の対応関係を予め求めておけば、現在のリチウムイオン二次電池における履歴データに対応した補正係数を算出することができる。

[0009] 履歴データは、メモリに記憶することができる。これにより、メモリに記憶された履歴データを参照することにより、拡散係数を補正することができる。履歴データをメモリに記憶するときには、リチウムイオン二次電池の充電又は放電が行われるたびに、メモリに記憶された履歴データを更新することができる。具体的には、新たに取得された履歴データをメモリに記憶するとともに、最も過去の履歴データをメモリから消去することができる。これにより、メモリの記憶容量を考慮して、履歴データをメモリに記憶することができる。

[0010] 履歴データとしては、現在までの所定期間内におけるリチウムイオン二次電池のSOCの変化量を用いたり、所定期間内におけるリチウムイオン二次電池の平均電流値を用いたりすることができる。リチウムイオン二次電池を充電又は放電したときには、リチウムイオン二次電池のSOCが変化するため、SOCの変化量に基づいて、現在までの充放電状態を把握することができる。ここで、SOCの変化量としては、所定期間内におけるSOCの最大値および最小値の差を用いることができる。

[0011] また、リチウムイオン二次電池を充電又は放電したときには、リチウムイオン二次電池の電流値が変化する。例えば、リチウムイオン二次電池を放電したときの電流値として正の値を用い、リチウムイオン二次電池を充電したときの電流値として負の値を用いることができる。この場合には、リチウムイオン二次電池の充電又は放電に応じて、電流値の符号（正又は負）が変化する。したがって、リチウムイオン二次電池の電流値に基づいて、現在までの充放電状態を把握することができる。電流値が変化しやすいときには、平均電流値を算出することができる。

[0012] 拡散係数の基準値は、リチウムイオン二次電池の温度に依存する。このため、電池温度および拡散係数（基準値）の対応関係を予め求めておけば、リチウムイオン二次電池の温度を検出することにより、この検出温度に対応した拡散係数（基準値）を算出することができる。ここで、リチウムイオン二次電池の温度は、温度センサを用いて検出することができる。また、拡散係数（基準値）は、リチウムイオン二次電池のSOCに依存する。このため、SOCおよび拡散係数（基準値）の対応関係を予め求めておけば、リチウムイオン二次電池のSOCを推定することにより、このSOCに対応した拡散係数（基準値）を算出することができる。

[0013] ここで、リチウムイオン二次電池のSOCは、活物質内のリチウム濃度分布に基づいて算出することができる。具体的には、まず、活物質内のリチウム濃度分布を算出することにより、活物質内におけるリチウムの平均濃度を算出することができる。ここで、平均濃度およびSOCの対応関係を予め求めておけば、平均濃度を算出することにより、SOCを算出（推定）することができる。上述したように、リチウム濃度分布を精度良く推定することにより、SOCの推定精度を向上させることができる。

[0014] 複数のリチウムイオン二次電池を用いれば、組電池を構成することができる。ここで、複数のリチウムイオン二次電池は、直列に接続することができる。また、各リチウムイオン二次電池には、放電回路を並列に接続することができる。放電回路を動作させれば、この放電回路に対応するリチウムイオ

ン二次電池だけを放電させることができる。

[0015] 放電回路は、複数のリチウムイオン二次電池における電圧値（OCV）又はSOCのバラツキを抑制するために用いることができる。具体的には、電圧値が高い側のリチウムイオン二次電池を放電回路によって放電させることにより、放電後のリチウムイオン二次電池の電圧値を、他のリチウムイオン二次電池の電圧値に揃えることができる。

[0016] 組電池を充電又は放電したときには、組電池を構成する、すべてのリチウムイオン二次電池が充電又は放電される。一方、特定の放電回路を動作させたときには、この放電回路に対応したリチウムイオン二次電池だけが放電される。この場合において、放電したリチウムイオン二次電池に関しては、放電状態を考慮して拡散係数を補正することが好ましい。ここで、履歴データとしては、リチウムイオン二次電池を放電したときの電圧変化量を用いることができる。

[0017] リチウムイオン二次電池は、車両に搭載することができる。リチウムイオン二次電池の出力電力を運動エネルギーに変換すれば、この運動エネルギーを用いて、車両を走行させることができる。一方、車両の制動時に発生する運動エネルギーを電力に変換すれば、この電力（回生電力）を用いて、リチウムイオン二次電池を充電することができる。

[0018] 本願第2の発明である電池システムは、二相共存型の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池と、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を推定するコントローラと、を有する。ここで、コントローラは、リチウムイオン二次電池の現在までの充放電状態を示す履歴データに応じて、内部抵抗の基準値を補正する。

[0019] 上述したように、二相共存型の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池では、現在までの充放電状態の影響を受けて、電池性能（内部抵抗）が変化してしまう。そこで、現在までの充放電状態を考慮して、現在のリチウムイオン二次電池における内部抵抗を推定することができる。具体的には、内部抵抗の基準値を定めておき、履歴データに応じて、内部抵抗（基準値）を

補正することができる。

[0020] 内部抵抗（基準値）を補正する方法としては、拡散係数を補正する方法と同様に、例えば、内部抵抗（基準値）に補正係数を乗算することができる。ここで、内部抵抗（基準値）は、リチウムイオン二次電池の温度やSOCに依存する。このため、温度およびSOCの少なくとも一方と、内部抵抗（基準値）との対応関係を予め求めておけば、温度やSOCを特定することにより、内部抵抗（基準値）を算出することができる。

[0021] 一方、内部抵抗（基準値）に乗算される補正係数は、履歴データに応じて変更すればよい。具体的には、補正係数および履歴データの対応関係を予め求めておけば、履歴データを特定することにより、補正係数を算出することができる。履歴データとしては、上述したように、SOCの変化量や平均電流値を用いることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]電池システムの構成を示す図である。

[図2A] SOCの設定方法が互いに異なる二次電池を放電したときの電圧挙動を示す図である。

[図2B] SOCの設定方法が互いに異なる二次電池を充電したときの電圧挙動を示す図である。

[図2C] 二次電池を充電したときにおいて、正極活物質内におけるリチウムの変化を示す模式図である。

[図2D] 二次電池を放電したときにおいて、正極活物質内におけるリチウムの変化を示す模式図である。

[図3] 二次電池の構成を示す概略図である。

[図4] 電池モデル式で用いられる変数等の一覧を示す図である。

[図5] 電池モデルを説明する概念図である。

[図6] 極座標で示された活物質モデルを示す概念図である。

[図7] 二次電池の電圧値および各種平均電位の関係を示す図である。

[図8] 正極に関して、開放電位および局所SOCの関係を示す図である。

[図9]負極に関して、開放電位および局所SOCの関係を示す図である。

[図10]コントローラの内部に設けられた電池状態推定部の構成を示す概略図である。

[図11]電池状態推定部の処理を示すフローチャートである。

[図12]リチウム平均濃度およびSOCの対応関係を示す図である。

[図13]拡散係数（基準値）および電池温度の対応関係を示す図である。

[図14]実施例1において、拡散係数を算出する処理を示すフローチャートである。

[図15]監視ユニットおよび放電回路の構成を示す図である。

[図16]放電回路の構成を示す図である。

[図17]実施例2において、二次電池の内部状態を推定する処理を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施例について説明する。

実施例 1

[0024] 図1は、本実施例の電池システムの構成を示す図である。図1に示す電池システムは、車両に搭載することができる。車両としては、HV（Hybrid Vehicle）、PHV（Plug-in Hybrid Vehicle）およびEV（Electric Vehicle）がある。本実施例では、図1に示す電池システムをPHVに搭載した場合について説明する。

[0025] HVは、車両を走行させるための動力源として、後述する組電池に加えて、エンジン又は燃料電池といった他の動力源を備えている。PHVでは、HVにおいて、外部電源からの電力を用いて組電池を充電できる。EVは、車両の動力源として、後述する組電池だけを備えており、外部電源からの電力供給を受けて、組電池を充電することができる。外部電源とは、車両の外部において、車両とは別に設けられた電源（例えば、商用電源）である。

[0026] 組電池100は、直列に接続された複数の二次電池1を有する。二次電池1としては、リチウムイオン二次電池を用いることができる。組電池100

を構成する二次電池 1 の数は、組電池 100 の要求出力などに基づいて、適宜設定することができる。また、組電池 100 には、並列に接続された複数の二次電池 1 を含めることもできる。

[0027] 二次電池 1 は、電池ケースと、電池ケースに収容される発電要素とを有する。発電要素は、充放電を行う要素であり、正極（電極ともいう）と、負極（電極ともいう）と、正極および負極の間に配置されるセパレータとを有する。なお、セパレータの代わりに、固体電解質を用いることもできる。

[0028] 正極は、集電板と、集電板の表面に形成された正極活物質層とを有する。正極の集電板は、例えば、アルミニウムで形成することができる。正極活物質層は、例えば、正極活物質、結着剤や導電助剤を含んでいる。結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンを用いることができ、導電助剤としては、例えば、アセチレンブラックを用いることができる。

[0029] 負極は、集電板と、集電板の表面に形成された負極活物質層とを有する。負極の集電板は、例えば、銅で形成することができる。負極活物質層は、例えば、負極活物質、結着剤、増粘剤を含んでいる。負極活物質層を構成する材料としては、公知の材料を適宜選択することができる。ここで、負極活物質としては、例えば、天然黒鉛系炭素材料を用いることができる。

[0030] 監視ユニット 201 は、組電池 100 の電圧値を検出したり、各二次電池 1 の電圧値 V_b を検出したりする。監視ユニット 201 は、検出結果をコントローラ 300 に出力する。電流センサ 202 は、組電池 100 に流れる電流値 I_b を検出し、検出結果をコントローラ 300 に出力する。本実施例では、組電池 100 を放電したときの電流値 I_b を正の値とし、組電池 100 を充電したときの電流値 I_b を負の値としている。温度センサ 203 は、組電池 100（二次電池 1）の温度 T_b を検出し、検出結果をコントローラ 300 に出力する。複数の温度センサ 203 を用いれば、互いに異なる位置に配置された二次電池 1 の温度 T_b を検出しやすくなる。

[0031] コントローラ 300 は、メモリ 300a を有しており、メモリ 300a は、コントローラ 300 が所定処理（例えば、本実施例で説明する処理）を行

うための各種の情報を記憶している。本実施例では、メモリ 300a が、コントローラ 300 に内蔵されているが、コントローラ 300 の外部にメモリ 300a を設けることもできる。コントローラ 300 の外部にメモリ 300a を設けたとき、コントローラ 300 は、無線又は有線を介して、メモリ 300a に記憶された情報を読み出すことができる。

[0032] 組電池 100 の正極端子と接続された正極ライン PL には、システムメインリレー SMR-B が設けられている。システムメインリレー SMR-B は、コントローラ 300 からの制御信号を受けることにより、オンおよびオフの間で切り替わる。組電池 100 の負極端子と接続された負極ライン NL には、システムメインリレー SMR-G が設けられている。システムメインリレー SMR-G は、コントローラ 300 からの制御信号を受けることにより、オンおよびオフの間で切り替わる。

[0033] システムメインリレー SMR-G には、システムメインリレー SMR-P および抵抗素子 204 が並列に接続されている。システムメインリレー SMR-P および抵抗素子 204 は、直列に接続されている。システムメインリレー SMR-P は、コントローラ 300 からの制御信号を受けることにより、オンおよびオフの間で切り替わる。

[0034] 抵抗素子 204 は、組電池 100 を負荷（具体的には、インバータ 206）と接続するときに、コンデンサ 205 に突入電流が流れることを抑制するために用いられる。コンデンサ 205 は、正極ライン PL および負極ライン NL に接続されており、正極ライン PL および負極ライン NL の間における電圧変動を平滑化するために用いられる。

[0035] 組電池 100 をインバータ 206 と接続するとき、コントローラ 300 は、まず、システムメインリレー SMR-B をオフからオンに切り替えるとともに、システムメインリレー SMR-P をオフからオンに切り替える。これにより、抵抗素子 204 に電流が流れる。

[0036] 次に、コントローラ 300 は、システムメインリレー SMR-G をオフからオンに切り替えるとともに、システムメインリレー SMR-P をオンから

オフに切り替える。これにより、組電池１００およびインバータ２０６の接続が完了し、図１に示す電池システムは、起動状態（Ready-On）となる。コントローラ３００には、車両のイグニッションスイッチのオン／オフに関する情報が入力され、コントローラ３００は、イグニッションスイッチがオフからオンに切り替わることに応じて、図１に示す電池システムを起動する。

[0037] 一方、イグニッションスイッチがオンからオフに切り替わったとき、コントローラ３００は、システムメインリレーSMR-B, SMR-Gをオンからオフに切り替える。これにより、組電池１００およびインバータ２０６の接続が遮断され、図１に示す電池システムは、停止状態（Ready-Off）となる。

[0038] インバータ２０６は、組電池１００からの直流電力を交流電力に変換し、交流電力をモータ・ジェネレータ２０７に出力する。モータ・ジェネレータ２０７としては、例えば、三相交流モータを用いることができる。モータ・ジェネレータ２０７は、インバータ２０６からの交流電力を受けて、車両を走行させるための運動エネルギーを生成する。モータ・ジェネレータ２０７によって生成された運動エネルギーは、車輪に伝達され、車両を走行させることができる。

[0039] 車両を減速させたり、停止させたりするとき、モータ・ジェネレータ２０７は、車両の制動時に発生する運動エネルギーを電気エネルギー（交流電力）に変換する。インバータ２０６は、モータ・ジェネレータ２０７が生成した交流電力を直流電力に変換し、直流電力を組電池１００に出力する。これにより、組電池１００は、回生電力を蓄えることができる。

[0040] 本実施例では、組電池１００をインバータ２０６に接続しているが、これに限るものではない。具体的には、組電池１００およびインバータ２０６の間の電流経路に、昇圧回路を設けることができる。昇圧回路を用いることにより、組電池１００の出力電圧を昇圧することができる。また、昇圧回路は、インバータ２０６から組電池１００への出力電圧を降圧することができる。

- [0041] 正極ラインPLおよび負極ラインNLには、充電ラインCL1, CL2を介して、充電器208が接続されている。充電ラインCL1, CL2のそれぞれには、充電リレーRch1, Rch2が設けられており、各充電リレーRch1, Rch2は、コントローラ30からの制御信号を受けて、オンおよびオフの間で切り替わる。充電器208には、インレット（いわゆるコネクタ）209が接続されており、インレット209には、車両の外部に設置されたプラグ（いわゆるコネクタ）が接続される。
- [0042] プラグは、外部電源と接続されており、プラグをインレット209に接続することにより、外部電源からの電力を、充電器208を介して組電池100に供給することができる。これにより、外部電源からの電力を用いて、組電池100を充電することができる。外部電源を用いた組電池100の充電を外部充電という。
- [0043] 外部電源が交流電力を供給するとき、充電器208は、外部電源からの交流電力を直流電力に変換し、直流電力を組電池100に供給する。また、外部充電を行うとき、充電器208は、電圧を変換することもできる。本実施例では、充電器208が車両に搭載されているが、車両の外部に充電器を設置することもできる。また、外部電源からの電力を組電池100に供給する経路では、有線又は無線を用いることができる。無線としては、電磁誘導や共振現象を利用した、非接触方式の充電システムを用いることができる。非接触方式の充電システムとしては、公知の構成を適宜選択することができる。
- [0044] 本実施例では、システムメインリレーSMR-B, SMR-Gをオンにするとともに、充電リレーRch1, Rch2をオンにすることにより、外部充電を行うことができる。ここで、充電ラインCL1, CL2を、組電池100の正極端子および負極端子に、直接、接続することができる。この場合には、充電リレーRch1, Rch2をオンにするだけで、外部充電を行うことができる。ここで、充電ラインCL1, CL2の一部が、ラインPL, NLの一部と重複していてもよい。

[0045] 本実施例の二次電池 1 では、二相共存型の正極活物質が用いられる。二相共存型の正極活物質とは、2つの相（第一相および第二相）が安定して共存することができる活物質である。第一相は、正極活物質にリチウムイオンが挿入された状態であり、第二相は、正極活物質からリチウムイオンを放出させた状態である。二相共存型の正極活物質は、リチウムを含む化合物であり、この正極活物質としては、例えば、NiやMnを含むスピネル型化合物や、Feを含むオリビン型化合物（ LiFePO_4 など）を用いることができる。

[0046] 二次電池 1 を完全に放電したとき、正極活物質の全体が第一相となり、二次電池 1 が満充電状態であるとき、正極活物質の全体が第二相となる。ここで、二次電池 1 を充電したときには、正極活物質の表面（界面ともいう）からリチウムイオンが放出され、正極活物質は、第一相から第二相に徐々に変化する。ここで、正極活物質の表面とは、正極活物質および電解液が互いに接触する境界（界面）である。二次電池 1 を充電したときには、まず、正極活物質の表面層が第一相から第二相に変化し、充電が進むにつれて、正極活物質の中心層に向かって、第一相から第二相への変化が発生する。

[0047] 一方、二次電池 1 を放電したときには、正極活物質の表面にリチウムイオンが挿入され、正極活物質は、第二相から第一相に変化する。すなわち、二次電池 1 を放電したときには、まず、正極活物質の表面層から第二相から第一相に変化し、放電が進むにつれて、正極活物質の中心層に向かって、第二相から第一相への変化が発生する。

[0048] 二相共存型の正極活物質を用いた二次電池 1 では、二次電池 1 を充放電したときの過去の履歴（充放電履歴）に応じて、二次電池 1 の性能が変化することが分かった。二次電池 1 の性能変化について、図 2 A から図 2 D を用いて説明する。

[0049] 図 2 A は、SOC (State of Charge) が A ($A > 0$) [%] であるときの二次電池 1 を用いて、放電（ここでは、パルス放電）を行ったときの電圧挙動を示す。図 2 B は、SOC が A ($A > 0$) [%] であるときの二次電池 1

を用いて、充電（ここでは、パルス充電）を行ったときの電圧挙動を示す。図 2 A および図 2 B において、縦軸は、放電又は充電に伴う電圧変化量を示し、横軸は、時間を示す。なお、SOC とは、満充電容量に対する、現在の充電容量の割合である。

[0050] 図 2 A および図 2 B において、点線は、二次電池 1 を充電することによって、二次電池 1 の SOC を A [%] に設定した場合を示し、実線は、二次電池 1 を放電することによって、二次電池 1 の SOC を A [%] に設定した場合を示す。図 2 A に示す点線および実線に関して、パルス放電を行ったときの電流値は同じである。また、図 2 B に示す点線および実線に関して、パルス充電を行ったときの電流値は同じである。

[0051] 図 2 C は、二次電池 1 を充電したときにおいて、正極活物質の内部状態の変化を示す模式図である。図 2 C に示す例では、二次電池 1 の充電によって、二次電池 1 の SOC を 0 [%] から A [%] に変化させている。ここで、正極活物質は、球体とみなしている。

[0052] 上述したように、SOC が 0 [%] であるとき、正極活物質の内部には、リチウムが満たされており、正極活物質の全体が第二相となっている。ここで、二次電池 1 の充電を行うと、正極活物質の表面からリチウムイオンが放出され、正極活物質の表面層におけるリチウム濃度が低下する。図 2 C において、ハッチングを付けた領域は、正極活物質内において、リチウムが存在する領域を示している。言い換えれば、ハッチングを付けていない領域は、リチウムが存在していない領域を示している。

[0053] 図 2 D は、二次電池 1 を放電したときにおいて、正極活物質の内部状態の変化を示す模式図である。図 2 D に示す例では、二次電池 1 の放電によって、二次電池 1 の SOC を 100 [%] から A [%] に変化させている。

[0054] 上述したように、SOC が 100 [%] であるとき、正極活物質の内部には、リチウムが存在していなく、正極活物質の全体が第一相となっている。ここで、二次電池 1 の放電を行うと、正極活物質の表面にリチウムが挿入され、正極活物質の表面層におけるリチウム濃度が増加する。図 2 D において

、ハッチングを付けた領域は、正極活物質内において、リチウムが存在する領域を示している。言い換えれば、ハッチングを付けていない領域は、リチウムが存在していない領域を示している。

[0055] 図2Aおよび図2Bに示すように、二次電池1のSOCが同じであっても、SOCをA [%] に設定するまでの充放電履歴に応じて、電圧挙動が変化する。すなわち、上述したように、充放電履歴に応じて、二次電池1の性能が変化する。

[0056] 具体的には、図2Aに示すように、パルス放電を行ったとき、放電によってSOCをA [%] に設定した二次電池1の電圧変化量（絶対値） ΔV は、充電によってSOCをA [%] に設定した二次電池1の電圧変化量（絶対値） ΔV よりも大きくなる。図2Aでは、二次電池1を放電しているため、電圧変化量 ΔV は、負の値となる。図2Aに示す電圧挙動によれば、二次電池1を放電するときにおいて、放電によってSOCをA [%] に設定した二次電池1の抵抗値は、充電によってSOCをA [%] に設定した二次電池1の抵抗値よりも高くなることが分かる。

[0057] また、図2Bに示すように、パルス充電を行ったとき、充電によってSOCをA [%] に設定した二次電池1の電圧変化量 ΔV は、放電によってSOCをA [%] に設定した二次電池1の電圧変化量 ΔV よりも大きくなる。図2Bでは、二次電池1を充電しているため、電圧変化量 ΔV は、正の値となる。図2Bに示す電圧挙動によれば、二次電池1を充電するときにおいて、充電によってSOCをA [%] に設定した二次電池1の抵抗値は、放電によってSOCをA [%] に設定した二次電池1の抵抗値よりも高くなることが分かる。

[0058] 上述したように、二次電池1を充放電するときにおいて、二次電池1の抵抗値は、現在までの充放電履歴の影響を受ける。具体的には、過去および現在の通電状態が放電状態であるときの二次電池1の抵抗値は、過去の通電状態が充電状態であり、現在の通電状態が放電状態であるときの二次電池1の抵抗値よりも高くなる。また、過去および現在の通電状態が充電状態である

ときの二次電池 1 の抵抗値は、過去の通電状態が放電状態であり、現在の通電状態が充電状態であるときの二次電池 1 の抵抗値よりも高くなる。言い換えれば、過去および現在の通電状態（充電状態又は放電状態）が同じであるときの二次電池 1 の抵抗値は、過去および現在の通電状態が互いに異なるときの二次電池 1 の抵抗値よりも高くなる。

[0059] 二次電池 1 の抵抗（内部抵抗）には、直流抵抗、反応抵抗および拡散抵抗が含まれる。直流抵抗とは、電子の移動に対する純電氣的な抵抗である。反応抵抗とは、活物質の表面において反応電流の発生時に等価的に電気抵抗として作用する抵抗（電荷移動抵抗）である。拡散抵抗とは、活物質の内部においてリチウムが拡散するときの抵抗である。

[0060] ここで、通常、拡散抵抗に伴う電圧変動は、直流抵抗や反応抵抗に伴う電圧変動よりも遅いタイミングで発生する。放電又は充電を行った直後では、二次電池 1 の電圧値が変化するが、この電圧変動は、直流抵抗や反応抵抗に起因する。ここで、図 2 A 又は図 2 B に示すように、パルス放電又はパルス充電を行った直後において、点線で示す電圧変化量 ΔV の挙動と、実線で示す電圧変化量 ΔV の挙動とは一致している。

[0061] 一方、図 2 A や図 2 に示すように、放電又は充電を行ってから時間が経過したとき、点線で示す電圧変化量 ΔV の挙動は、実線で示す電圧変化量 ΔV の挙動からずれる。このズレは、直流抵抗や反応抵抗よりも時定数の長い拡散抵抗に起因する。

[0062] そこで、本実施例では、後述する電池モデルを用いて、二次電池 1 の内部状態を推定するときに、上述した拡散抵抗の影響を考慮している。具体的には、以下に説明するように、二次電池 1 の充放電履歴に基づいて、電池モデルで用いられる拡散係数を補正している。

[0063] まず、本実施例で用いられる電池モデルについて説明する。図 3 は、二次電池 1 の構成を示す概略図である。図 3 に示す座標軸 x は、電極の厚み方向における位置を示す。

[0064] 二次電池 1 は、正極 141 と、負極 142 と、セパレータ 143 とを有す

る。セパレータ 143 は、正極 141 および負極 142 の間に位置しており、電解液を含んでいる。正極 141 は、アルミニウムなどで構成された集電板 141a を有しており、集電板 141a は、二次電池 1 の正極端子 11 と電氣的に接続されている。負極 142 は、銅などで構成された集電板 142a を有しており、集電板 142a は、二次電池 1 の負極端子 12 と電氣的に接続されている。

[0065] 負極 142 および正極 141 のそれぞれは、球状の活物質 142b, 141b の集合体で構成されている。二次電池 1 を放電するとき、負極 142 の活物質 142b の界面上では、リチウムイオン Li^+ および電子 e^- を放出する化学反応が行われる。また、正極 141 の活物質 141b の界面上では、リチウムイオン Li^+ および電子 e^- を吸収する化学反応が行われる。

[0066] 一方、二次電池 1 を充電するとき、活物質 142b, 141b の界面上では、上述した化学反応と逆の反応が行われる。このように、負極 142 および正極 141 の間でのリチウムイオン Li^+ の授受によって、二次電池 1 の充放電が行われ、充電電流 I_b ($I_b < 0$) 又は放電電流 I_b ($I_b > 0$) が生じる。図 3 は、二次電池 1 を放電したときの状態を示している。

[0067] 本実施例に用いられる基礎的な電池モデル式は、以下の式 (1) ~ (11) からなる基礎方程式で表される。図 4 は、電池モデル式で用いられる変数および定数の一覧表を示す。

[0068] 以下に説明するモデル式中の変数および定数に関して、添字 e は電解液中の値であることを示し、s は活物質中の値であることを示す。添字 j は、正極および負極を区別するものであり、j が 1 であるときには正極における値を示し、j が 2 であるときには負極における値を示す。正極および負極における変数又は定数を包括的に表記する場合には、添字 j を省略する。また、時間の関数であることを示す (t) の表記、電池温度 T_b の依存性を示す (T) の表記、あるいは、局所 SOC θ の依存性を示す (θ) 等について、明細書中では表記を省略することもある。変数又は定数に付された記号 # は、平均値を表わす。

[0069] [数1]

$$\frac{j_j^{Li}(x, \theta_j, t)}{\alpha_{sj}} = i_{0,j}(x, \theta_j, T, t) \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_{sj} F}{RT} \cdot \eta_j \#(x, \theta_j, t)\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{sj} F}{RT} \cdot \eta_j \#(x, \theta_j, t)\right) \right] \quad \dots(1)$$

$$\eta_j(x, \theta_j, t) = \phi_{sj}(x, t) - \phi_{ej}(x, t) - U_j(x, \theta_j, t) \quad \dots(2)$$

[0070] 上記式（１），（２）は、電極（活物質）における電気化学反応を示す式であり、バトラー・ボルマーの式と呼ばれる。

[0071] 電解液中のリチウムイオン濃度保存則に関する式として、下記式（３）が成立する。活物質内のリチウム濃度保存則に関する式として、下記式（４）の拡散方程式と、下記式（５），（６）に示す境界条件式が適用される。下記式（５）は、活物質の中心部における境界条件を示し、下記式（６）は、活物質の界面（以下、単に「界面」ともいう）における境界条件を示す。

[0072] 活物質の界面における局所的なりチウム濃度分布（濃度分布）を、局所SOCとして規定する。ここで、局所SOCを表す θ_j は、下記式（７）で定義される。下記式（７）中の c_{sej} は、下記式（８）に示されるように、正極および負極の活物質界面におけるリチウム濃度を示している。 $c_{sj, \max}$ は、活物質内での限界リチウム濃度を示している。

[0073] [数2]

$$\frac{\partial [\varepsilon_{sj} \cdot c_{ej}(x, t)]}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{ej}^{\text{eff}} \nabla c_{ej}(x, t)] + \frac{1-t_+^0}{F} \cdot j_j^{Li}(x, \theta_j, t) - \frac{i_{ej} \cdot \nabla t_+^0}{F} \quad \dots(3)$$

$$\frac{\partial c_{sj}(x, r_j, t)}{\partial t} = D_{sj} \left[\frac{\partial^2 c_{sj}}{\partial r_j^2} + \frac{2}{r_j} \frac{\partial c_{sj}}{\partial r_j} \right] \quad \dots(4)$$

$$\left. \frac{\partial c_{sj}(x, r_j, t)}{\partial r} \right|_{r_j=0} = 0 \quad \dots(5)$$

$$\left. \frac{\partial [\varepsilon_{sj} \cdot c_{sj}(x, r_j, t)]}{\partial t} \right|_{r_j=r_{sj}} = - \frac{j_j^{Li}(x, \theta_j, t)}{\alpha_{sj} F} \quad \dots(6)$$

$$\theta_j = \frac{c_{sej}}{c_{sj, \max}} \quad \dots(7)$$

$$c_{sej} = c_{sj}(x, r_{sj}, t) \quad \dots(8)$$

[0074] 電解液中の電荷保存則に関する式として、下記式（９）が成立し、活物質中の電荷保存則に関する式として、下記式（１０）が成立する。活物質界面での電気化学反応式として、電流密度 $I(t)$ と、反応電流密度 j_j^{Li} との関係

を示す下記式（11）が成立する。

[0075] [数3]

$$\nabla \cdot [\kappa_j^{\text{eff}}(x, t) \nabla \phi_{ej}(x, t)] + \nabla \cdot [\kappa_{Dj}^{\text{eff}}(x, t) \nabla \ln c_{ej}(x, t)] + j_j^{\text{Li}}(x, \theta_j, t) = 0 \quad \dots(9)$$

$$\nabla \cdot [\sigma_j^{\text{eff}}(x, t) \nabla \phi_{sj}(x, t)] - j_j^{\text{Li}}(x, \theta_j, t) = 0 \quad \dots(10)$$

$$I(t) = \int_0^{L_1} j_2^{\text{Li}}(x, \theta_2, t) = - \int_0^{L_1} j_1^{\text{Li}}(x, \theta_1, t) \quad \dots(11)$$

[0076] 上記式（1）～（11）の基礎方程式で表される電池モデル式は、以下に説明するように、簡易化することができる。電池モデル式の簡易化により、演算負荷を低減したり、演算時間を短縮したりすることができる。

[0077] 負極142および正極141のそれぞれにおける電気化学反応を一様なものと仮定する。すなわち、各電極142、141において、x方向における反応が均一に生じるものと仮定する。また、各電極142、141に含まれる複数の活物質142b、141bでの反応が均一と仮定するので、各電極142、141の活物質142b、141bを、1個の活物質モデルとして取り扱う。これにより、図3に示す二次電池1の構造は、図5に示す構造にモデリングすることができる。

[0078] 図5に示す電池モデルでは、正極141の活物質モデル141bの表面における電極反応をモデリングしたり、負極142の活物質モデル142bの表面における電極反応をモデリングしたりすることができる。また、図5に示す電池モデルでは、活物質モデル141b、142bの内部におけるリチウムの拡散（径方向）と、電解液中のリチウムイオンの拡散（濃度分布）とをモデリングすることができる。さらに、図5に示す電池モデルの各部位において、電位分布や温度分布をモデリングすることができる。

[0079] 図6に示すように、各活物質モデル141b、142bの内部におけるリチウム濃度 c_s は、活物質モデル141b、142bの半径方向の座標r上での関数として表すことができる。rは、活物質モデル141b、142bの中心から各点までの距離であり、 r_s は、活物質モデル141b、142bの半径である。ここで、活物質モデル141b、142bの周方向における位置依存性は、無いものと仮定している。

[0080] 図6に示す活物質モデル141b, 142bは、界面での電気化学反応に伴う、活物質の内部におけるリチウム拡散現象を推定するために用いられる。活物質モデル141b, 142bの径方向において、N個（N：2以上の自然数）に分割された各領域（ $k = 1 \sim N$ ）について、リチウム濃度 $c_{s,k}(t)$ が、後述する拡散方程式に従って推定される。ここで、N個に分割された複数の領域におけるリチウム濃度 $c_{s,k}(t)$ によって、活物質内のリチウム濃度分布が得られる。

[0081] 図5に示す電池モデルによれば、基礎方程式（1）～（6），（8）は、下記式（1'）～（6'），（8'）で表すことができる。

[0082] [数4]

$$\frac{j_j^{Li} \#(\theta_j, t)}{a_{sj}} = i_{0j} \#(\theta_j, T, t) \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_{aj} F}{RT} \cdot \eta_j \#(\theta_j, t)\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{aj} F}{RT} \cdot \eta_j \#(\theta_j, t)\right) \right] \quad \dots(1')$$

$$\eta_j \#(\theta_j, t) = \phi_{sj} \#(t) - \phi_{ej} \#(t) - U_j \#(\theta_j, t) \quad \dots(2')$$

$$c_{ej}(t) = \text{const.} \quad \dots(3')$$

$$\frac{\partial c_{sj}(r_j, t)}{\partial t} = D_{sj} \left[\frac{\partial^2 c_{sj}}{\partial r_j^2} + \frac{2}{r_j} \frac{\partial c_{sj}}{\partial r_j} \right] \quad \dots(4')$$

$$\left. \frac{\partial c_{sj}(r_j, t)}{\partial r} \right|_{r_j=0} = 0 \quad \dots(5')$$

$$\left. \frac{\partial [c_{sj} \cdot c_{sj}(r_j, t)]}{\partial t} \right|_{r_j=r_{sj}} = -\frac{j_j^{Li} \#(\theta_j, t)}{a_{sj} F} \quad \dots(6')$$

$$c_{sej} = c_{sj}(r_{sj}, t) \quad \dots(8')$$

[0083] 上記式（3'）では、電解液の濃度を時間に対して不変と仮定することによって、 $c_{ej}(t)$ が一定値であると仮定する。また、活物質モデル141b, 142bに対しては、拡散方程式（4）～（6）が極座標方向の分布のみを考慮して、拡散方程式（4'）～（6'）に変形される。上記式（8'）において、活物質の界面におけるリチウム濃度 c_{sej} は、図6に示したN個の分割領域のうち、最外周の領域におけるリチウム濃度 $c_{sj}(t)$ に対応する。

[0084] 電界液中の電荷保存則に関する上記式（9）は、上記式（3'）を用いて、下記式（12）に簡易化される。すなわち、電解液の電位 ϕ_{ej} は、 x の二次

関数として近似される。過電圧 η_j # の算出に用いる電解液中の平均電位 ϕ_{ej} # は、下記式 (12) を電極厚さ L_j で積分した下記式 (13) によって求められる。

[0085] 負極 142 については、下記式 (12) に基づいて、下記式 (14) が成立する。このため、電解液平均電位 ϕ_{e2} # と、負極 142 およびセパレータ 143 の境界における電解液電位との電位差は、下記式 (15) で表される。正極 141 については、電解液平均電位 ϕ_{e1} # と、正極 141 およびセパレータ 143 の境界における電解液電位との電位差は、下記式 (16) で表される。

[0086] [数5]

$$\nabla \cdot [\kappa_j^{\text{eff}}(t) \nabla \phi_{ej}(x, t)] + j_j^{\text{Li}} \#(\theta_j, t) = 0 \Leftrightarrow \phi_{ej}(x, t) = -\frac{j_j^{\text{Li}} \#(\theta_j, t)}{2\kappa_j^{\text{eff}}} x^2 \quad \dots(12)$$

$$\phi_{ej} \#(t) = -\frac{j_j^{\text{Li}} \#(\theta_j, t)}{2\kappa_j^{\text{eff}}} \frac{1}{L_j} \int_0^{L_j} x^2 dx = -\frac{j_j^{\text{Li}} \#(\theta_j, t)}{6\kappa_j^{\text{eff}}} \cdot L_j^2 \quad \dots(13)$$

$$\phi_{e2}(L_2, t) = -\frac{j_2^{\text{Li}} \#(\theta_2, t)}{2\kappa_2^{\text{eff}}} L_2^2 \quad \dots(14)$$

$$\begin{aligned} \phi_{e2} \#(t) - \phi_{e2}(L_2, t) &= -\frac{j_2^{\text{Li}} \#(\theta_2, t)}{6\kappa_2^{\text{eff}}} L_2^2 - \left(-\frac{j_2^{\text{Li}} \#(\theta_2, t)}{2\kappa_2^{\text{eff}}} L_2^2 \right) \\ &= \frac{j_2^{\text{Li}} \#(\theta_2, t)}{3\kappa_2^{\text{eff}}} L_2^2 = \frac{L_2}{3\kappa_2^{\text{eff}}} I \end{aligned} \quad \dots(15)$$

$$\phi_{e1} \#(t) - \phi_{e1}(L_1, t) = \frac{j_1^{\text{Li}} \#(\theta_1, t)}{3\kappa_1^{\text{eff}}} L_1^2 = -\frac{L_1}{3\kappa_1^{\text{eff}}} I \quad \dots(16)$$

[0087] 活物質中の電荷保存則に関する上記式 (10) についても、下記式 (17) に簡易化することができる。すなわち、活物質の電位 ϕ_{sj} についても、 x の二次関数として近似される。過電圧 η_j # の算出に用いる活物質中の平均電位 ϕ_{sj} # は、下記式 (17) を電極厚さ L_j で積分した下記式 (18) によって求められる。このため、正極 141 に関して、活物質平均電位 ϕ_{s1} # と、活物質モデル 141 b および集電板 141 a の境界における活物質電位との電位差は、下記式 (19) で示される。同様に、負極 142 については、下記式 (20) が成立する。

[0088]

[数6]

$$\nabla \cdot [\sigma_j^{\text{eff}} \nabla \phi_j(x, t)] - j_j^{\text{Li}} \#(\theta_j, t) = 0 \Leftrightarrow \phi_j(x, t) = \frac{j_j^{\text{Li}} \#(\theta_j, t)}{2\sigma_j^{\text{eff}}} x^2 \quad \dots(17)$$

$$\phi_j \#(t) = \frac{j_j^{\text{Li}} \#(\theta_j, t)}{2\sigma_j^{\text{eff}}} \frac{1}{L_j} \int_0^{L_j} x^2 dx \quad \dots(18)$$

$$\phi_{s1} \#(t) - \phi_{s1}(L_1, t) = -\frac{j_1^{\text{Li}} \#(\theta_1, t)}{3\sigma_1^{\text{eff}}} L_1^2 = -\frac{L_1}{3\sigma_1^{\text{eff}}} I \quad \dots(19)$$

$$\phi_{s2} \#(t) - \phi_{s2}(L_2, t) = -\frac{j_2^{\text{Li}} \#(\theta_2, t)}{3\sigma_2^{\text{eff}}} L_2^2 = -\frac{L_2}{3\sigma_2^{\text{eff}}} I \quad \dots(20)$$

[0089] 図7は、二次電池1の端子電圧 $V(t)$ と、上述したように求めた各平均電位との関係を示す。図7において、セパレータ143では、反応電流密度 j_j^{Li} が0であるため、セパレータ143での電圧降下は、電流密度 $I(t)$ に比例し、 $L_s / \kappa_s^{\text{eff}} \cdot I(t)$ となる。

[0090] また、各電極中における電気化学反応を一様と仮定したことにより、極板の単位面積当たりの電流密度 $I(t)$ と反応電流密度（リチウム生成量） j_j^{Li} との間には、下記式（21）が成立する。

[0091] [数7]

$$I(t) = -j_1^{\text{Li}}(\theta_1, t)L_1 = j_2^{\text{Li}}(\theta_2, t)L_2 \quad \dots(21)$$

[0092] 図7に示す電位関係および上記式（21）に基づいて、電池電圧 $V(t)$ については、下記式（22）が成立する。下記式（22）は、図7に示す式（23）の電位関係式を前提とする。

[0093] 次に、平均過電圧 $\eta \#(t)$ を算出する。 j_j^{Li} を一定にするとともに、バトラー・ボルマーの関係式において、充放電効率を同一として、 α_{aj} および α_{cj} を0.5とすると、下記式（24）が成立する。下記式（24）を逆変換することにより、平均過電圧 $\eta \#(t)$ は、下記式（25）により求められる。

[0094]

[数8]

$$V(t) = \phi_{s1} \#(t) - \frac{L_1}{3\sigma_1^{eff}} I(t) - \left(\phi_{s2} \#(t) + \frac{L_2}{3\sigma_2^{eff}} I(t) \right) \quad \dots(22)$$

$$\phi_{sj} \#(t) = U_j \#(t) + \phi_{ej} \#(t) + \eta_j \#(t) \quad \dots(23)$$

$$j_j^{Li} \# = a_{sj} i_{0j}(\theta_j, t) \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_{aj} F}{RT} \cdot \eta_j \#(t)\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{cj} F}{RT} \cdot \eta_j \#(t)\right) \right]$$

$$= 2a_{sj} i_{0j}(\theta_j, t) \sinh\left(\frac{\alpha_{aj} F}{RT} \cdot \eta_j \#(t)\right) \quad \dots(24)$$

$$\eta_j \#(t) = \frac{RT}{\alpha_{aj} F} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{j_j^{Li} \#(\theta_j, t)}{2a_{sj} i_{0j}(\theta_j, t)}\right) \quad \dots(25)$$

[0095] 図7を用いて平均電位 ϕ_{s1} 、 ϕ_{s2} を求め、求めた値を上記式(22)に代入する。また、上記式(25)から求めた平均過電圧 $\eta_1 \#(t)$ 、 $\eta_2 \#(t)$ を上記式(23)に代入する。この結果、上記式(1')、(21)および上記式(2')に基づいて、電気化学反応モデル式に従った電圧－電流関係モデル式(M1a)が導出される。

[0096] リチウム濃度保存則(拡散方程式)である上記式(4')および境界条件式(5')、(6')によって、活物質モデル141b、142bについての活物質拡散モデル式(M2a)が求められる。

[0097] [数9]

$$V(t) = \{U_1 \#(\theta_1, t) - U_2 \#(\theta_2, t)\}$$

$$+ \frac{RT}{\alpha_{a1} F} \left\{ \operatorname{arcsinh}\left(\frac{-I(t)}{2L_1 a_{s1} i_{01}(\theta_1, T, t)}\right) - \operatorname{arcsinh}\left(\frac{I(t)}{2L_2 a_{s2} i_{02}(\theta_2, T, t)}\right) \right\}$$

$$- I(t) \left(\frac{L_1}{3\kappa_1^{eff}} + \frac{L_s}{3\kappa_s^{eff}} + \frac{L_2}{3\kappa_2^{eff}} + \frac{L_1}{3\sigma_1^{eff}} + \frac{L_2}{3\sigma_2^{eff}} \right) \quad \dots(M1a)$$

$$Rd(T) = \left(\frac{L_1}{3\kappa_1^{eff}} + \frac{L_s}{3\kappa_s^{eff}} + \frac{L_2}{3\kappa_2^{eff}} + \frac{L_1}{3\sigma_1^{eff}} + \frac{L_2}{3\sigma_2^{eff}} \right)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_{s1}(r_1, t)}{\partial t} &= D_{s1}(T) \left[\frac{\partial^2 c_{s1}}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial c_{s1}}{\partial r_1} \right] \\ \frac{\partial c_{s2}(r_2, t)}{\partial t} &= D_{s2}(T) \left[\frac{\partial^2 c_{s2}}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial c_{s2}}{\partial r_2} \right] \end{aligned} \right\} \quad \dots(M2a)$$

[0098] モデル式(M1a)の右辺第1項は、活物質表面での反応物質(リチウム

）濃度により決定される開回路電圧（OCV）を示し、右辺第2項は、過電圧（ $\eta_1\# - \eta_2\#$ ）を示し、右辺第3項は、二次電池に電流が流れることによる電圧降下を示す。すなわち、二次電池10の直流抵抗が、式（M2a）中の $R_d(T)$ で表わされる。

[0099] 式（M1a）に含まれる開放電位 U_1 は、正極活物質モデル141bの局所SOC θ_1 に依存する。このため、開放電位 U_1 および局所SOC θ_1 の対応関係を実験などによって予め求めておけば、局所SOC θ_1 を特定することにより、開放電位 U_1 を算出することができる。開放電位 U_1 および局所SOC θ_1 の対応関係は、マップ又は関数として表すことができ、この対応関係に関する情報は、メモリ300aに記憶することができる。

[0100] 図8には、開放電位 U_1 および局所SOC θ_1 の対応関係をマップで表している。図8に示すマップによれば、局所SOC θ_1 の上昇に応じて、開放電位 U_1 が低下する。図8において、局所SOC θ_H は、局所SOC θ_L よりも高く、開放電位 V_H は、開放電位 V_L よりも高い。

[0101] また、開放電位 U_2 は、負極活物質モデル142bの局所SOC θ_2 に依存する。このため、開放電位 U_2 および局所SOC θ_2 の対応関係を実験などによって予め求めておけば、局所SOC θ_2 を特定することにより、開放電位 U_2 を算出することができる。開放電位 U_2 および局所SOC θ_2 の対応関係は、マップ又は関数として表すことができ、この対応関係に関する情報は、メモリ300aに記憶することができる。図9には、開放電位 U_2 および局所SOC θ_2 の対応関係をマップで表している。図9に示すマップによれば、局所SOC θ_2 の上昇に応じて、開放電位 U_2 が上昇する。

[0102] 式（M1a）に含まれる交換電流密度 i_{01} 、 i_{02} は、局所SOC θ_1 、 θ_2 および電池温度 T_b に依存する。したがって、交換電流密度 i_{01} 、 i_{02} 、局所SOC θ_1 、 θ_2 および電池温度 T_b の対応関係（マップ又は関数）を予め用意しておけば、局所SOC θ_1 、 θ_2 および電池温度 T_b から、交換電流密度 i_{01} 、 i_{02} を特定することができる。

[0103] 直流抵抗 R_d は、電池温度 T_b に依存する。したがって、直流抵抗 R_d お

よび電池温度 T_b の対応関係（マップ又は関数）を予め用意しておけば、電池温度 T_b から直流抵抗 R_d を特定することができる。なお、直流抵抗 R_d および電池温度 T_b の対応関係については、二次電池 1 に関する周知の交流インピーダンス測定等の実験結果に基づいて作成することができる。

[0104] 図 5 に示す電池モデルは、さらに簡略化することができる。具体的には、電極 142, 141 の活物質として、共通の活物質モデルを用いることができる。図 5 に示す活物質モデル 141b, 142b を、1 つの活物質モデルとして扱うことにより、下記式 (26) に示すような式の置き換えができる。下記式 (26) では、正極 141 および負極 142 の区別を示す添字 j が省略される。

[0105] [数10]

$$\left. \begin{aligned} U(\theta, t) &= U_1 \#(\theta_1, t) - U_2 \#(\theta_2, t) \\ i_{0j}(\theta_j, T, t) &= i_0(\theta, T, t) \\ c_{sj}(r_j, t) &= c_s(r, t) \\ D_{sj} &= D_s \\ a_{sj} &= a_s \\ L_j &= L \\ \alpha_{sj} &= \alpha_s \\ \theta_j &= \theta_1 \end{aligned} \right\} \dots(26)$$

[0106] モデル式 (M1a), (M2a) は、下記式 (M1b), (M2b) で表すことができる。また、1 つの活物質モデルを用いた電池モデルでは、電流密度 $I(t)$ および反応電流密度 j_j^{Li} の関係式として、上記式 (21) の代わりに、下記式 (21') が適用される。

[0107]

[数11]

$$\begin{aligned}
V(t) &= U(\theta, t) \\
&+ \frac{RT}{\alpha_a F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{-I(t)}{2L\alpha_s i_0(\theta, T, t)} \right) \\
&- I(t) \left(\frac{L_1}{3\kappa_1^{\text{eff}}} + \frac{L_s}{3\kappa_s^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\kappa_2^{\text{eff}}} + \frac{L_1}{3\sigma_1^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\sigma_2^{\text{eff}}} \right) \quad \dots(\text{M1b}) \\
Rd(T) &= \left(\frac{L_1}{3\kappa_1^{\text{eff}}} + \frac{L_s}{3\kappa_s^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\kappa_2^{\text{eff}}} + \frac{L_1}{3\sigma_1^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\sigma_2^{\text{eff}}} \right) \\
\frac{\partial c_s(r, t)}{\partial t} &= D_s(T) \left[\frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \right] \quad \dots(\text{M2b}) \\
I(t) &= -L \cdot j^L \#(\theta, t) \quad \dots(21')
\end{aligned}$$

[0108] 上記式 (M 1 a) 中の $\operatorname{arcsinh}$ 項を一次近似 (線形近似) することにより、下記式 (M 1 c) が得られる。このように線形近似することにより、演算負荷を低減したり、演算時間を短縮したりすることができる。

[0109] [数12]

$$\begin{aligned}
V(t) &= \{U_1 \#(\theta_1, t) - U_2 \#(\theta_2, t)\} \\
&+ \frac{RT}{\alpha_{a1} F} \frac{-I(t)}{2L_1 \alpha_{s1} i_{01}(\theta_1, T, t)} - \frac{RT}{\alpha_{a1} F} \frac{I(t)}{2L_2 \alpha_{s2} i_{02}(\theta_2, T, t)} \\
&- I(t) \left(\frac{L_1}{3\kappa_1^{\text{eff}}} + \frac{L_s}{3\kappa_s^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\kappa_2^{\text{eff}}} + \frac{L_1}{3\sigma_1^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\sigma_2^{\text{eff}}} \right) \quad \dots(\text{M1c}) \\
Rd(T) &= \left(\frac{L_1}{3\kappa_1^{\text{eff}}} + \frac{L_s}{3\kappa_s^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\kappa_2^{\text{eff}}} + \frac{L_1}{3\sigma_1^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\sigma_2^{\text{eff}}} \right) \\
Rr(\theta_1, \theta_2, T) &= \frac{RT}{2\alpha_{a1} F} \left\{ \frac{1}{L_1 \alpha_{s1} i_{01}(\theta_1, T)} + \frac{1}{L_2 \alpha_{s2} i_{02}(\theta_2, T)} \right\} \quad \dots(27) \\
V(t) &= \{U_1 \#(\theta_1, t) - U_2 \#(\theta_2, t)\} - Rr(\theta_1, \theta_2, T) I(t) - Rd(T) \cdot I(t) \quad \dots(28)
\end{aligned}$$

[0110] 上記式 (M 1 c) では、線形近似の結果、右辺第 2 項も、電流密度 $I(t)$ および反応抵抗 Rr の積で示される。反応抵抗 Rr は、上記式 (27) に示されるように、局所 SOC θ_1, θ_2 および電池温度 Tb に依存する交換電流密度 i_{01}, i_{02} から算出される。したがって、上記式 (M 1 c) を用いるときには、局所 SOC θ_1, θ_2 、電池温度 Tb および交換電流密度 i_{01}, i_{02} の対応関係 (マップ又は関数) を予め用意しておけばよい。上記式 (M 1 c) および上記式 (27) によれば、上記式 (28) が得られる。

[0111] 上記式 (M 1 b) における右辺第 2 項の $\operatorname{arcsinh}$ 項を線形近似すれば、下記式 (M 1 d) が得られる。

[0112] [数13]

$$V(t) = U(\theta, t) + \frac{RT}{\alpha_a F} \frac{-I(t)}{2L_1 \alpha_s i_0(\theta, t)} - I(t) \left(\frac{L_1}{3\kappa_1^{\text{eff}}} + \frac{L_s}{3\kappa_s^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\kappa_2^{\text{eff}}} + \frac{L_1}{3\sigma_1^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\sigma_2^{\text{eff}}} \right) \quad \dots(\text{M1d})$$

$$- Rr(\theta, t) \cdot I(t) = \frac{RT}{\alpha_a F} \frac{-I(t)}{2L_1 \alpha_s i_0(\theta, t)}$$

$$Rd(T) = \left(\frac{L_1}{3\kappa_1^{\text{eff}}} + \frac{L_s}{3\kappa_s^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\kappa_2^{\text{eff}}} + \frac{L_1}{3\sigma_1^{\text{eff}}} + \frac{L_2}{3\sigma_2^{\text{eff}}} \right)$$

[0113] 上記式 (M 1 b) は、下記式 (M 1 e) として表すことができる。

[0114] [数14]

$$V(t) = U(\theta, t) - I(t)Rd(T) + \frac{RT}{\alpha_a F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{-I(t)}{2L_1 \alpha_s i_0(\theta, T, t)} \right) \quad \dots(\text{M1e})$$

[0115] 上記式 (M 1 e) は、一次近似 (線形近似) することにより、下記式 (M 1 f) で表される。

[0116] [数15]

$$V(t) = U(\theta, t) - I(t)Rd(T) + \frac{RT}{\alpha_a F} \frac{-I(t)}{2L_1 \alpha_s i_0(\theta, T, t)} \quad \dots(\text{M1f})$$

[0117] 次に、上述した電池モデル式を用いて二次電池 1 の内部状態を推定する構成について説明する。図 10 は、コントローラ 300 の内部構成を示す概略図である。コントローラ 300 に含まれる電池状態推定部 310 は、拡散推定部 311 と、開回路電圧推定部 312 と、電流推定部 313 と、パラメータ設定部 314 と、境界条件設定部 315 とを有する。図 10 に示す構成において、電池状態推定部 310 は、上記式 (M 1 f) および上記式 (M 2 b) を用いることにより、電流密度 $I(t)$ を算出する。

[0118] 本実施例では、上記式 (M 1 f) , (M 2 b) を用いて電流密度 $I(t)$ を算出しているが、これに限るものではない。具体的には、上記式 (M 1 a) ~ 上記式 (M 1 e) のいずれかと、上記式 (M 2 a) 又は上記式 (M 2 b) との任意の組み合わせに基づいて、電流密度 $I(t)$ を算出することがで

きる。

- [0119] 拡散推定部311は、上記式(M2b)を用い、境界条件設定部315で設定された境界条件に基づいて、活物質内部でのリチウム濃度分布を算出する。境界条件は、上記式(5')又は上記式(6')に基づいて設定される。拡散推定部311は、上記式(7)を用い、算出したリチウム濃度分布に基づいて局所SOC θ を算出する。拡散推定部311は、局所SOC θ に関する情報を開回路電圧推定部312に出力する。ここで、図5に示す2つの活物質モデル141b, 142bでは、局所SOC θ として、 θ_1 および θ_2 が算出される。また、活物質モデル141b, 142bを共通化した場合に、1つの活物質モデルにおける局所SOC θ が算出される。
- [0120] 開回路電圧推定部312は、拡散推定部311が算出した局所SOC θ (θ_1 , θ_2)に基づいて、各電極142, 141の開放電位 U_1 , U_2 を特定する。具体的には、開回路電圧推定部312は、例えば、図8および図9に示すマップを用いることにより、開放電位 U_1 , U_2 を特定することができる。開回路電圧推定部312は、開放電位 U_1 , U_2 に基づいて、二次電池1の開回路電圧を算出することができる。二次電池1の開回路電圧は、開放電位 U_1 から開放電位 U_2 を減算することによって得られる。
- [0121] パラメータ設定部314は、電池温度 T_b および局所SOC θ に応じて、電池モデル式で用いられるパラメータを設定する。電池温度 T_b としては、温度センサ203による検出温度 T_b を用いる。局所SOC θ は、拡散推定部311から取得される。パラメータ設定部314で設定されるパラメータとしては、上記式(M2b)中の拡散定数 D_s 、上記式(M1f)中の電流密度 i_0 および直流抵抗 R_d がある。
- [0122] 電流推定部313は、下記式(M3a)を用いて、電流密度 $I(t)$ を算出(推定)する。下記式(M3a)は、上記式(M1f)を変形した式である。下記式(M3a)において、開回路電圧 $U(\theta, t)$ は、開回路電圧推定部312で推定された開回路電圧 $U(\theta)$ である。電圧 $V(t)$ は、監視ユニット201を用いて取得した電池電圧 V_b である。 $R_d(t)$ および i_0 。

(θ , T , t) は、パラメータ設定部 314 で設定された値である。

[0123] [数16]

$$I(t) = \frac{U(\theta, t) - V(t)}{Rd(T) + \frac{RT}{\alpha_s F 2La_s i_0(\theta, T, t)}} \quad \dots (M3a)$$

[0124] なお、上記式 (M1a) ~ 上記式 (M1e) のいずれかの式を用いる場合であっても、上述した式 (M3a) と同様の方法によって、電流密度 $I(t)$ を算出することができる。

[0125] 境界条件設定部 315 は、上記式 (21) 又は上記式 (21') を用いて、電流推定部 313 によって算出された電流密度 $I(t)$ から反応電流密度 (リチウム生成量) j_{Li} を算出する。そして、境界条件設定部 315 は、上記式 (6') を用いて、上記式 (M2b) における境界条件を更新する。

[0126] 次に、電池状態推定部 310 の処理について、図 11 に示すフローチャートを用いて説明する。図 11 に示す処理は、所定の周期で実行される。

[0127] 電池状態推定部 310 は、ステップ S101 において、監視ユニット 201 の出力に基づいて、二次電池 1 の電圧値 (電池電圧) V_b を検出する。また、電池状態推定部 310 は、ステップ S102 において、温度センサ 203 の出力に基づいて、二次電池 1 の温度 (電池温度) T_b を検出する。

[0128] ステップ S103 において、電池状態推定部 310 (拡散推定部 311) は、上記式 (M2b) を用いた前回の演算時におけるリチウム濃度分布に基づき、局所 SOC θ を算出する。ステップ S104 において、電池状態推定部 310 (開回路電圧推定部 312) は、ステップ S103 で得られた局所 SOC θ から、開回路電圧 $U(\theta)$ を算出する。

[0129] ステップ S105 において、電池状態推定部 310 (電流推定部 313) は、上記式 (M3a) を用いて、電流密度 $I(t)$ を算出 (推定) する。推定電流密度 $I(t)$ は、電池電圧 V_b と、電池温度 T_b と、ステップ S103 で得られた開回路電圧 $U(\theta)$ と、パラメータ設定部 314 で設定されたパラメータ値とを、上記式 (M3a) に代入することによって得られる。

[0130] ステップ S106 において、電池状態推定部 310 (境界条件設定部 315)

5) は、ステップ S 1 0 5 で得られた推定電流密度 $I(t)$ から反応電流密度 (リチウム生成量) j_{Li} を算出する。また、電池状態推定部 3 1 0 (境界条件設定部 3 1 5) は、算出した反応電流密度を用いて、上記式 (M 2 b) の活物質界面における境界条件を設定する。

[0131] ステップ S 1 0 7 において、電池状態推定部 3 1 0 (拡散推定部 3 1 1) は、上記式 (M 2 b) を用いて、活物質モデルの内部におけるリチウム濃度分布を算出し、各領域におけるリチウム濃度の推定値を更新する。ここで、最外周の分割領域におけるリチウム濃度 (更新値) は、図 1 1 に示す処理を次回行うときに、ステップ S 1 0 3 の処理 (局所 SOC θ の算出) に用いられる。

[0132] 図 1 1 に示す処理によれば、電池電圧 V_b を入力として、電池電流 (電池電流密度 $I(t)$) を推定し、これに基づいて二次電池 1 の内部状態 (活物質内のリチウム濃度分布) を推定することができる。二次電池 1 の内部状態を推定することにより、例えば、二次電池 1 の SOC を推定することができる。以下、二次電池 1 の SOC を推定する処理について説明する。SOC を推定する処理は、コントローラ 3 0 0 によって実行される。

[0133] まず、コントローラ 3 0 0 は、下記式 (2 9) を用いることにより、リチウム濃度分布に基づいて、リチウム平均濃度 c_{save} を算出する。

[0134] [数17]

$$c_{save}(t) = \sum_{k=1}^N c_{s1,k}(t) \cdot \frac{\Delta V_k}{V} \quad \dots(29)$$

[0135] 上記式 (2 9) に示すリチウム濃度 $c_{s1,k}(t)$ ($k = 1 \sim N$) は、図 6 に示したように、活物質モデル 1 4 1 b, 1 4 2 b を N 個に分割した各領域のリチウム濃度であり、拡散モデル式 (M 2 a), (M 2 b) により推定される。また、 ΔV_k は、各分割領域の体積を示し、 V は活物質全体の体積を示す。また、正極および負極における活物質モデルを共通化した場合には、共通化された活物質モデル内の各領域のリチウム濃度 $c_{s,k}(t)$ ($k = 1 \sim N$) の平均値を、上記式 (2 9) と同様に求めることによって、リチウム平

均濃度 $c_{s_ave}(t)$ を求めることができる。

[0136] 次に、コントローラ 300 は、下記式 (30) に基づいて、二次電池 1 の SOC を推定する。

[0137] [数18]

$$SOC = \frac{CO - c_{s_ave}(t)}{CO - Cf} \times 100 \quad \dots(30)$$

[0138] 上記式 (30) の内容について、図 12 を用いて説明する。図 12 には、正極活物質モデル 141b のリチウム平均濃度 c_{s_ave} および SOC (推定値) の関係を示す。図 12 では、正極活物質モデル 141b のリチウム平均濃度 c_{s_ave} および SOC の関係を示しているが、これに限るものではない。すなわち、正極活物質モデル 141b のリチウム平均濃度 c_{s_ave} の代わりに、負極活物質モデル 142b のリチウム平均濃度 c_{s_ave} を用いることもできる。

[0139] 図 12 に示す例では、リチウム平均濃度 c_{s_ave} が上昇することに応じて、SOC (推定値) が低下する。ここで、二次電池 1 の SOC が 100 [%] であるときのリチウム平均濃度 Cf と、二次電池 1 の SOC が 0 [%] であるときのリチウム平均濃度 CO とを算出すれば、図 12 に示すように線形補間を行うことができる。これにより、上記式 (30) を用いれば、リチウム平均濃度 c_{s_ave} から、二次電池 1 の SOC を算出することができる。

[0140] 本実施例では、上述したように、上記式 (M2a) 又は (M2b) に示す拡散方程式で用いられる拡散係数 D_s を補正している。具体的には、下記式 (31) に基づいて、拡散係数 D_s を補正している。ここで、上記式 (M2a) 又は (M2b) に示す拡散方程式を用いて、二次電池 1 の内部状態を推定するときには、下記式 (31) に基づいて補正された拡散係数 D_s が用いられる。

[0141] [数19]

$$D_s(t) = D_{s_ini} \times k(t) \quad \dots(31)$$

[0142] 上記式 (31) において、 D_{s_ini} は、拡散係数の基準値であり、充放電履

歴による影響を無視できる状態において、実験などによって予め特定された値である。拡散係数 D_{s_ini} は、電池温度 T_b に依存する。このため、拡散係数 D_{s_ini} および電池温度 T_b の対応関係（マップ又は関数）を予め求めておけば、電池温度 T_b を検出することにより、拡散係数 D_{s_ini} を算出することができる。ここで、拡散係数 D_{s_ini} および電池温度 T_b の対応関係に関する情報は、メモリ300aに記憶することができる。

[0143] ここで、図13は、拡散係数 D_{s_ini} および電池温度 T_b の対応関係を示す。図13に示すように、一般的に、電池温度 T_b が上昇するほど、拡散係数 D_{s_ini} が上昇する。言い換えれば、電池温度 T_b が低下するほど、拡散係数 D_{s_ini} が低下する。

[0144] 拡散係数 D_{s_ini} については、電池温度 T_b の依存性だけでなく、局所SOC θ の依存性も考慮することができる。この場合には、拡散係数 D_{s_ini} 、電池温度 T_b および局所SOC θ の対応関係（マップ又は関数）を予め求めておけば、電池温度 T_b および局所SOC θ を特定することにより、拡散係数 D_{s_ini} を算出することができる。ここで、拡散係数 D_{s_ini} 、電池温度 T_b および局所SOC θ の対応関係に関する情報は、メモリ300aに記憶することができる。

[0145] 上記式(M2a)に示すように、活物質モデル141b, 142bのそれぞれについて、拡散方程式を規定するときには、拡散係数 D_{s1} , D_{s2} のそれぞれに対応した拡散係数 D_{s_ini} を算出すればよい。ここで、拡散係数 D_{s_ini} を算出する方法は、上述した通りである。

[0146] 上記式(31)に示す k は、補正係数である。補正係数 k は、二次電池1の充放電履歴による影響を考慮して、拡散係数 D_{s_ini} を補正するために用いられる。充放電履歴を特定するパラメータとしては、例えば、変化量 ΔSOC や平均電流値 I_{ave} がある。

[0147] 変化量 ΔSOC とは、所定期間 Δt の間において、二次電池1のSOCが変化した量（最大値）である。具体的には、所定期間 Δt の間におけるSOCの変動履歴から、SOCの最大値および最小値を特定すれば、SOC（最

大値) およびSOC (最小値) の差が変化量 ΔSOC となる。二次電池1を充電又は放電したときには、二次電池1のSOCが変化するため、充放電履歴としては、変化量 ΔSOC を用いることができる。ここで、変化量 ΔSOC が大きくなるほど、活物質の内部におけるリチウム濃度分布が変化しやすくなる。

[0148] 平均電流値 I_{ave} とは、所定期間 Δt の間において、二次電池1を充電したときの電流値 I_b の平均値である。所定期間 Δt の間において、電流センサ202によって電流値 I_b を検出すれば、平均電流値 I_{ave} を算出することができる。二次電池1を充電又は放電したときには、電流値 I_b が正の値および負の値の間で変化するため、充放電履歴としては、二次電池1の電流値 I_b を用いることができる。

[0149] ここで、二次電池1を充放電したときには、電流値 I_b が変化しやすくなるため、所定期間 Δt の間における充放電履歴としては、平均電流値 I_{ave} を用いることが好ましい。所定期間 Δt の間において、放電電流の積算値が充電電流の積算値よりも大きければ、平均電流値 I_{ave} は、正の値となる。一方、充電電流の積算値が放電電流の積算値よりも大きければ、平均電流値 I_{ave} は、負の値となる。

[0150] 補正係数 k は、充放電履歴を特定するパラメータに応じて変更される。具体的には、変化量 ΔSOC および平均電流値 I_{ave} の少なくとも一方と、補正係数 k との対応関係(マップ又は関数)を実験などによって予め求めておけば、変化量 ΔSOC や平均電流値 I_{ave} を特定することにより、補正係数 k を算出することができる。ここで、変化量 ΔSOC (又は/及び平均電流値 I_{ave})および補正係数 k の対応関係に関する情報は、メモリ300aに記憶することができる。

[0151] 変化量 ΔSOC (又は/及び平均電流値 I_{ave})および補正係数 k の対応関係は、二次電池1を構成する材料(特に、活物質の材料)などに応じて異なることがある。このため、実際に使用される二次電池1を用いた実験などにより、上述した対応関係を求める必要がある。例えば、二次電池1を

構成する材料によっては、変化量 ΔSOC が大きくなるほど、補正係数 k を大きくしたり、平均電流値 I_{ave} が大きくなるほど、補正係数 k を大きくしたりすることができる。

[0152] 変化量 ΔSOC および平均電流値 I_{ave} に基づいて、補正係数 k を算出するときにおいて、変化量 ΔSOC が補正係数 k に与える影響と、平均電流値 I_{ave} が補正係数 k に与える影響とが互いに異なることがある。この場合には、それぞれの影響を考慮して、補正係数 k を算出することができる。

[0153] 具体的には、まず、変化量 ΔSOC だけから補正係数 k_1 を算出するとともに、平均電流値 I_{ave} だけから補正係数 k_2 を算出する。そして、補正係数 k_1 、 k_2 を重み付けした上で加算することにより、補正係数 k を算出することができる。変化量 ΔSOC が補正係数 k に与える影響と、平均電流値 I_{ave} が補正係数 k に与える影響とを実験などによって確認すれば、補正係数 k_1 、 k_2 のそれぞれに乗算される重み付け係数を設定することができる。

[0154] 本実施例では、拡散係数 D_{s_ini} に補正係数 k を乗算することにより、拡散係数 D_s を算出しているが、これに限るものではない。例えば、拡散係数 D_{s_ini} に対して補正值を加算又は減算することにより、拡散係数 D_s を算出することもできる。この場合には、変化量 ΔSOC や平均電流値 I_{ave} に応じて、補正值を変更すればよい。拡散係数 D_{s_ini} を補正する方法は、適宜選択することができる。

[0155] 上述した所定期間 Δt は、現在までの期間であり、現在の二次電池1の性能に影響を与える充放電履歴の期間である。現在の二次電池1の性能に影響を与えるか否かを考慮しながら、実験などによって、所定期間 Δt を設定することができる。所定期間 Δt は、二次電池1を構成する材料に応じて異なることがある。

[0156] 変化量 ΔSOC や平均電流値 I_{ave} を算出するためには、所定期間 Δt の間における二次電池1の SOC や電流値 I_b をメモリ300aに記憶し

ておく必要がある。ここで、所定期間 Δt が長くなるほど、メモリ300aに記憶されるデータ量が増えるため、メモリ300aの記憶容量も考慮して、所定期間 Δt を設定することが好ましい。

[0157] メモリ300aの記憶容量を考慮すると、所定期間 Δt としては、必要最小限である充放電履歴の期間を設定することが好ましい。所定期間 Δt は、現在までの期間であるため、現在に対して所定期間 Δt よりも過去のデータ（SOCや電流値Ib）は、メモリ300aから消去すればよい。すなわち、SOCや電流値Ibを新たに取得するたびに、メモリ300aに記憶された最も過去のデータ（SOCや電流値Ib）を消去すればよい。これにより、現在を基準として、所定期間 Δt の間における過去のデータをメモリ300aに保存し続けることができる。

[0158] 本実施例のように、車両に搭載された二次電池1では、様々なパターンで充放電が行われる。例えば、二次電池1の出力だけを用いて車両を走行させるときには、二次電池1の放電が継続して行われる。また、外部充電を行うときには、二次電池1の充電が継続して行われる。

[0159] 一方、二次電池1およびエンジンを備えた車両では、二次電池1およびエンジンを併用しながら車両を走行させることができる。この場合には、二次電池1のSOCが基準SOCに沿って変化するように、二次電池1の充放電が制御される。ここで、基準SOCは、予め設定しておくことができる。

[0160] 二次電池1のSOCが基準SOCよりも高くなると、二次電池1の放電が積極的に行われることにより、二次電池1のSOCが基準SOCに近づくことになる。また、二次電池1のSOCが基準SOCよりも低くなると、二次電池1の充電が積極的に行われることにより、二次電池1のSOCが基準SOCに近づくことになる。ここで、二次電池1を充電するときには、回生電力を用いて二次電池1を充電することができる。また、ジェネレータがエンジンからの運動エネルギーを電気エネルギーに変換するとき、ジェネレータが生成した電力を用いて、二次電池1を充電することができる。

[0161] 上述した充放電制御を行うことにより、二次電池1のSOCを基準SOC

に沿って変化させることができる。このような充放電制御では、通常、二次電池 1 の充電および放電が交互に繰り返される。

[0162] 二次電池 1 を充放電するパターンが予め決まっていれば、この充放電パターンを考慮して、拡散係数 D_s を予め設定しておくことができる。しかし、様々なパターンで二次電池 1 を充放電するときには、拡散係数 D_s を予め設定しておくことは好ましくない。将来の充放電パターンを予測することはできないため、拡散係数 D_s を予め設定してしまうと、設定された拡散係数 D_s は、実際の二次電池 1 の内部状態に対応した拡散係数 D_s からずれやすくなってしまふ。これに伴い、二次電池 1 の内部状態を推定するときに、推定精度が低下してしまふ。

[0163] 本実施例のように、実際の充放電履歴を考慮して、拡散係数 D_s を補正すれば、二次電池 1 の内部状態を推定する上で、充放電履歴に伴う電池性能の変化を反映させることができる。すなわち、補正後の拡散係数 D_s は、実際の二次電池 1 の内部状態に対応した拡散係数 D_s と一致しやすくなり、二次電池 1 の内部状態を精度良く推定することができる。

[0164] 例えば、二次電池 1 を放電するときにおいて、充放電履歴を考慮した拡散係数 D_s を設定しておくことにより、図 2 A に示す電圧挙動（点線および実線）の一方を特定しながら、二次電池 1 の内部状態を推定することができる。また、二次電池 1 を充電するときにおいて、充放電履歴を考慮した拡散係数 D_s を設定しておくことにより、図 2 B に示す電圧挙動（点線および実線）の一方を特定しながら、二次電池 1 の内部状態を推定することができる。

[0165] 次に、拡散係数 D_s を算出する処理について、図 1 4 に示すフローチャートを用いて説明する。図 1 4 に示す処理は、コントローラ 300 によって実行される。

[0166] ステップ S 201 において、コントローラ 300 は、二次電池 1 の SOC や電流値 I_b を取得するたびに、所定期間 Δt の間における履歴データ（SOC および電流値 I_b ）を更新する。具体的には、コントローラ 300 は、新たに取得した SOC や電流値 I_b をメモリ 300 a に記憶させるとともに

、最も過去に取得した履歴データ（SOCおよび電流値 I_b ）をメモリ300aから消去する。

[0167] ステップS202において、コントローラ300は、メモリ300aに記憶された履歴データを用いて、変化量 ΔSOC および平均電流値 I_{ave} を算出する。ステップS203において、コントローラ300は、変化量 ΔSOC 、平均電流値 I_{ave} および補正係数 k の対応関係を用いて、ステップS202の処理で算出した変化量 ΔSOC および平均電流値 I_{ave} に対応する補正係数 k を算出する。

[0168] ステップS204において、コントローラ300は、上記式（31）を用いて、拡散係数 D_s を算出する。ここで、補正係数 k としては、ステップS203の処理で算出された補正係数 k が用いられる。また、電池温度 T_b を検出し、二次電池1のSOCを算出しておくことにより、拡散係数（基準値） D_{s_ini} を算出することができる。

[0169] 図14に示す処理によって、拡散係数 D_s が算出されたときには、最新の拡散係数 D_s を用いて、図11に示す処理が行われる。これにより、上述したように、二次電池1の内部状態を精度良く推定することができる。二次電池1の内部状態を精度良く推定できれば、二次電池1のSOCも精度良く推定することができる。

実施例 2

[0170] 本発明の実施例2である電池システムについて説明する。本実施例において、実施例1で説明した部材と同じ部材については、同一の符号を用い、詳細な説明は省略する。以下、実施例1と異なる点について、主に説明する。

[0171] 図15に示すように、監視ユニット201は、組電池100を構成する二次電池1の数だけ、電圧監視IC（Integrated Circuit）201aを有しており、各電圧監視IC201aは、各二次電池1に並列に接続されている。電圧監視IC201aは、二次電池1の電圧値 V_b を検出し、検出結果をコントローラ300に出力する。

[0172] また、各二次電池1には、放電回路210が並列に接続されており、放電

回路 210 は、複数の二次電池 1 における電圧値 (OCV) 又は SOC (State of Charge) のバラツキを抑制するために用いられる。放電回路 210 の動作は、コントローラ 300 によって制御される。

[0173] 例えば、コントローラ 300 は、電圧監視 IC 201a の出力に基づいて、特定の二次電池 1 の電圧値 (又は SOC) が他の二次電池 1 の電圧値 (又は SOC) よりも高いと判別したとき、特定の二次電池 1 に対応した放電回路 210 だけを動作させる。これにより、特定の二次電池 1 だけを放電させることができ、特定の二次電池 1 の電圧値を他の二次電池 1 の電圧値に揃えることができる。放電回路 210 を用いて、組電池 100 を構成する複数の二次電池 1 における電圧値 (又は SOC) を揃える処理を、均等化処理という。均等化処理において、放電の対象となる二次電池 1 は、1 つであってもよいし、複数であってもよい。

[0174] 放電回路 210 の具体的な構成 (一例) について、図 16 を用いて説明する。図 16 は、二次電池 1 および放電回路 210 の構成を示す図である。

[0175] 放電回路 210 は、抵抗素子 210a およびスイッチ素子 210b を有する。スイッチ素子 210b は、コントローラ 300 からの制御信号を受けて、オンおよびオフの間で切り替わる。スイッチ素子 210b がオフからオンに切り替われば、二次電池 1 から抵抗素子 210a に電流が流れることになり、二次電池 1 を放電させることができる。

[0176] 均等化処理は、イグニッションスイッチがオフであるときに行うことができる。イグニッションスイッチがオフの間に均等化処理が行われた後に、イグニッションスイッチがオンに切り替わると、均等化処理の対象となった二次電池 1 には、放電履歴が発生する。このため、均等化処理の対象となった二次電池 1 については、拡散係数 D_s を算出するときに、均等化処理に伴う放電履歴を考慮する必要がある。

[0177] そこで、本実施例では、均等化処理の対象となった二次電池 1 については、均等化処理に伴う放電履歴を考慮して、拡散係数 D_s を算出するようにしている。ここで、均等化処理の対象とならなかった二次電池 1 では、均等化処

理に伴う放電が行われないため、放電履歴を考慮する必要は無い。均等化処理の対象とならなかった二次電池 1 については、イグニッションスイッチがオフとなったときの補正係数 k を用いて、イグニッションスイッチがオンになったときの拡散係数 D_s を算出することができる。

[0178] 均等化処理では、特定の二次電池 1 が放電されるため、均等化処理を行った後の電圧値 OCV_s は、均等化処理を行う前の電圧値 OCV_e よりも低下する。このため、均等化処理に伴う電圧値 OCV の変化量 ΔOCV を算出することができる。変化量 ΔOCV は、下記式 (32) に基づいて算出される。

[0179] [数20]

$$\Delta OCV = OCV_s - OCV_e \quad \dots(32)$$

[0180] OCV および SOC は、所定の対応関係にあるため、変化量 ΔOCV は、 SOC の変化量 ΔSOC と対応関係にある。このため、実施例 1 と同様に、変化量 ΔOCV および補正係数 k の対応関係（マップ又は関数）を予め求めておけば、変化量 ΔOCV を算出することにより、補正係数 k を算出することができる。変化量 ΔOCV および補正係数 k の対応関係に関する情報は、メモリ 300a に記憶しておくことができる。

[0181] ここで、実施例 1 で説明した所定期間 Δt が、均等化処理を行った期間だけであるときには、上述したように、変化量 ΔOCV に基づいて、補正係数 k を算出することができる。一方、所定期間 Δt が、均等化処理を行った期間よりも長いときには、イグニッションスイッチがオフに切り替わる前の充放電履歴も考慮しなければならないことがある。

[0182] この場合には、実施例 1 で説明したように、変化量 ΔSOC に基づいて、補正係数 k を算出すればよい。ここで、変化量 ΔSOC を算出するときには、均等化処理に伴う SOC の変化も考慮される。具体的には、均等化処理を行った後の SOC が、所定期間 Δt の間における最小値となるときには、この SOC を用いて、変化量 ΔSOC が算出される。

[0183] 一方、補正係数 k を算出するとき、変化量 ΔOCV だけでなく、均等化処

理を行っている間の電流値を考慮することもできる。均等化処理時の電流値は、実施例 1 で説明した平均電流値 I_{ave} に相当する。このため、実施例 1 と同様に、変化量 ΔOCV と、均等化処理時の電流値と、補正係数 k との対応関係（マップ又は関数）を実験などによって予め求めておけば、変化量 ΔOCV および均等化処理時の電流値を特定することにより、補正係数 k を算出することができる。ここで、変化量 ΔOCV と、均等化処理時の電流値と、補正係数 k との対応関係に関する情報は、メモリ 300a に記憶しておくことができる。

[0184] ここで、放電回路 210 の抵抗素子 210a における抵抗値が二次電池 1 の抵抗値（内部抵抗）よりも十分に大きいときには、抵抗素子 210a の抵抗値および変化量 ΔOCV に基づいて、均等化処理時の電流値を算出することができる。具体的には、下記式（33）に基づいて、均等化処理時の電流値を算出することができる。

[0185] [数21]

$$\Delta OCV = I \times R_{res} \quad \dots(33)$$

[0186] 上記式（33）において、 I は、均等化処理時の電流値（放電電流）であり、 R_{res} は、抵抗素子 210a の抵抗値である。抵抗値 R_{res} が二次電池 1 の抵抗値よりも十分に大きいときには、抵抗素子 210a および二次電池 1 を含む回路の抵抗値は、抵抗素子 210a の抵抗値 R_{res} と見なすことができる。これにより、上記式（33）に基づいて、均等化処理時の電流値（放電電流） I を算出することができる。

[0187] 所定期間 Δt が、均等化処理を行った期間だけであるときには、上述したように、変化量 ΔOCV および均等化処理時の電流値 I に基づいて、補正係数 k を算出することができる。一方、所定期間 Δt が、均等化処理を行った期間よりも長いときには、イグニッションスイッチがオフに切り替わる前の充放電履歴も考慮しなければならないことがある。

[0188] この場合には、実施例 1 で説明したように、変化量 ΔSOC や平均電流値 I_{ave} に基づいて、補正係数 k を算出すればよい。ここで、平均電流値

I_{ave} を算出するときには、均等化処理時の電流値 I も考慮される。具体的には、均等化処理時の電流値 I と、イグニッションスイッチがオフに切り替わる前の電流値とに基づいて、平均電流値 I_{ave} が算出される。

[0189] 本実施例において、二次電池1の内部状態を推定する処理について、図17に示すフローチャートを用いて説明する。図17に示す処理は、イグニッションスイッチがオフからオンに切り替わったときに開始され、コントローラ300によって実行される。図17に示す処理では、所定期間 Δt として、均等化処理を行った期間だけとしている。

[0190] ステップS301において、コントローラ300は、直前のイグニッションスイッチがオフの間に、各二次電池1に対して均等化処理を行ったか否かを判別する。コントローラ300は、イグニッションスイッチがオフの間に均等化処理を行ったときには、均等化処理の実行を示すフラグを設定することができる。このフラグの設定情報は、メモリ300aに記憶しておくことができる。ステップS301の処理において、コントローラ300は、フラグの設定情報を確認することにより、均等化処理を行ったか否かを判別することができる。

[0191] また、均等化処理を行ったときには、均等化処理の対象となった二次電池1に関する情報がメモリ300aに記憶される。二次電池1に関する情報とは、組電池100を構成する複数の二次電池1のそれぞれを特定する情報である。具体的には、二次電池1に関する情報としては、例えば、各二次電池1に割り当てられた識別番号を用いることができる。コントローラ300は、二次電池1に関する情報を用いることにより、均等化処理の対象となった二次電池1を特定することができる。

[0192] 均等化処理の対象となった二次電池1が存在するとき、コントローラ300は、ステップS302の処理を行う。ステップS302において、コントローラ300は、均等化処理に伴う変化量 ΔOCV を算出する。上述したように、コントローラ300は、均等化処理を行う前の電圧値 OCV_s と、均等化処理を行った後の電圧値 OCV_e とに基づいて、変化量 ΔOCV を

算出する。電圧値 OCV_s , OCV_e に関する情報は、均等化処理を行ったときに、メモリ 300a に記憶しておくことができる。

[0193] ステップ S 303 において、コントローラ 300 は、ステップ S 302 の処理で算出された変化量 ΔOCV に基づいて、補正係数 k を算出する。具体的には、コントローラ 300 は、変化量 ΔOCV および補正係数 k の対応関係（マップ又は関数）を用いることにより、変化量 ΔOCV から補正係数 k を算出することができる。ここで、上述したように、変化量 ΔOCV だけでなく、均等化処理時の電流値も考慮して、補正係数 k を算出することができる。

[0194] 一方、均等化処理の対象とならなかった二次電池 1 について、コントローラ 300 は、ステップ S 304 において、補正係数 k を読み出す。この補正係数 k は、イグニッションスイッチがオフとなるときに算出された補正係数 k であり、メモリ 300a に記憶されている。ステップ S 304 の処理において、コントローラ 300 は、メモリ 300a に記憶された補正係数 k を読み出す。これにより、均等化処理の対象とならなかった二次電池 1 に関する補正係数 k を特定することができる。

[0195] ステップ S 305 において、コントローラ 300 は、ステップ S 303 又はステップ S 304 の処理で特定された補正係数 k を用いて、拡散係数 D_s を算出する。具体的には、コントローラ 300 は、補正係数 k と、電池温度 T_b や二次電池 1 の SOC から算出される拡散係数 D_{s_ini} とを上記式 (31) に代入することにより、拡散係数 D_s を算出する。

[0196] ここで、均等化処理の対象となった二次電池 1 については、ステップ S 303 の処理で算出された補正係数 k を用いて、拡散係数 D_s が算出される。また、均等化処理の対象とならなかった二次電池 1 については、ステップ S 304 の処理で読み出された補正係数 k を用いて、拡散係数 D_s が算出される。

[0197] ステップ S 306 において、コントローラ 300 は、ステップ S 305 の処理で算出された拡散係数 D_s に基づいて、各二次電池 1 の内部状態を推定する。ここで、ステップ S 306 の処理は、実施例 1（図 11）で説明した処

理と同様である。ただし、内部状態を推定するときの拡散係数 D_s は、均等化処理の対象となった二次電池1と、均等化処理の対象とならなかった二次電池1とで異なることがある。

[0198] なお、所定期間 Δt が、イグニッションスイッチがオフに切り替わる前の期間も含むときには、上述したように、イグニッションスイッチがオフに切り替える前の充放電履歴と、均等化処理を行ったときの放電履歴とに基づいて、補正係数 k を算出すればよい。そして、算出した補正係数 k を用いて、拡散係数 D_s を算出し、二次電池1の内部状態を推定することができる。

[0199] 本実施例によれば、イグニッションスイッチがオフの間に行われた均等化処理を考慮して、各二次電池1の拡散係数 D_s を特定することができる。これにより、均等化処理に伴う放電履歴も考慮して、二次電池1の内部状態を精度良く推定することができる。また、二次電池1の内部状態を精度良く推定できれば、二次電池1のSOCも精度良く推定することができる。

実施例 3

[0200] 本発明の実施例3について説明する。本実施例において、実施例1で説明した部材と同一の部材については、同一の符号を用い、詳細な説明は省略する。

[0201] 実施例1で説明したように、二相共存型の正極活物質を用いた二次電池1では、充放電履歴に応じて抵抗値（特に、拡散抵抗）が変化する。このため、下記式（34）に基づいて、二次電池1の抵抗値を補正することができる。

[0202] [数22]

$$R = R_{in} \times k \quad \dots(34)$$

[0203] 上記式（34）に示す R_{in} は、充放電履歴による影響を無視できる状態において、実験などによって予め特定された抵抗値（基準値）である。時間の経過とともに、二次電池1の劣化が進行するため、抵抗値 R_{in} は、二次電池1の使用期間を考慮して設定することができる。この使用期間とは、二次電池1を初めて使用したときから現在までの期間である。

- [0204] 抵抗値 R_{ini} および使用期間の対応関係（マップ又は関数）を実験などによって予め求めておけば、使用期間を特定することにより、抵抗値 R_{ini} を算出することができる。使用期間は、例えば、タイマを用いて計測することができる。また、抵抗値 R_{ini} および使用期間の対応関係に関する情報は、メモリ 300a に記憶することができる。
- [0205] 一方、抵抗値 R_{ini} は、二次電池 1 の温度 T_b や SOC に依存する。このため、電池温度 T_b および SOC の少なくとも一方と、抵抗値 R_{ini} との対応関係（マップ又は関数）を実験などによって予め求めておくことができ、この対応関係に関する情報は、メモリ 300a に記憶することができる。ここで、電池温度 T_b を検出したり、SOC を推定したりすることにより、抵抗値 R_{ini} を算出することができる。
- [0206] 上記式（34）に示す k' は、補正係数である。補正係数 k' は、二次電池 1 の充放電履歴による影響を考慮して、抵抗値 R_{ini} を補正するために用いられる。実施例 1 と同様に、補正係数 k' は、充放電履歴を特定するパラメータに応じて設定される。このパラメータとしては、実施例 1 で説明した変化量 ΔSOC や平均電流値 I_{ave} がある。
- [0207] 変化量 ΔSOC および平均電流値 I_{ave} の少なくとも一方と、補正係数 k' との対応関係（マップ又は関数）を実験などによって予め求めておけば、変化量 ΔSOC や平均電流値 I_{ave} を特定することにより、補正係数 k' を算出することができる。ここで、変化量 ΔSOC や平均電流値 I_{ave} を算出する方法は、実施例 1 で説明した方法と同様である。
- [0208] 二次電池 1 の抵抗値 R を算出する処理は、コントローラ 300 によって実行することができる。ここで、コントローラ 300 は、使用期間、電池温度 T_b および SOC の少なくとも 1 つを取得することにより、抵抗値 R_{ini} を算出する。また、コントローラ 300 は、履歴データ（変化量 ΔSOC や平均電流値 I_{ave} ）を取得することにより、補正係数 k' を算出する。抵抗値 R_{ini} および補正係数 k' を算出すれば、コントローラ 300 は、上記式（34）に基づいて、抵抗値 R を算出することができる。

[0209] 本実施例では、充放電履歴による影響を、二次電池 1 の抵抗値 R に反映させることができる。このように、充放電履歴を考慮すれば、二相共存型の正極活物質を含む二次電池 1 において、抵抗値 R を精度良く推定することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 二相共存型の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池と、
境界条件が設定された拡散方程式を用いて、前記リチウムイオン二次電池における活物質内のリチウム濃度分布を算出するコントローラと、を有し、
前記コントローラは、前記リチウムイオン二次電池の現在までの充放電状態を示す履歴データに応じて、前記拡散方程式で用いられる拡散係数を補正することを特徴とする電池システム。
- [請求項2] 前記コントローラは、拡散係数の基準値に、前記履歴データに応じた補正係数を乗算することにより、前記拡散方程式で用いられる拡散係数を算出することを特徴とする請求項1に記載の電池システム。
- [請求項3] 前記コントローラは、前記履歴データおよび前記補正係数の対応関係を用いて、現在の前記リチウムイオン二次電池における前記履歴データに対応した前記補正係数を算出することを特徴とする請求項2に記載の電池システム。
- [請求項4] 前記履歴データを記憶するメモリを有しており、
前記コントローラは、前記リチウムイオン二次電池の充電又は放電が行われるたびに、前記メモリに記憶された前記履歴データを更新することを特徴とする請求項1から3のいずれか1つに記載の電池システム。
- [請求項5] 前記履歴データは、現在までの所定期間内における前記リチウムイオン二次電池のSOCの変化量および、前記所定期間内における前記リチウムイオン二次電池の平均電流値のうち、少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1から4のいずれか1つに記載の電池システム。
- [請求項6] 前記変化量は、前記所定期間内における前記SOCの最大値および最小値の差であることを特徴とする請求項5に記載の電池システム。
- [請求項7] 前記リチウムイオン二次電池の温度を検出する温度センサを有して

おり、

前記コントローラは、前記リチウムイオン二次電池の温度および前記基準値の対応関係を用いて、前記温度センサの検出温度に対応する前記基準値を算出することを特徴とする請求項2に記載の電池システム。

[請求項8] 前記コントローラは、前記リチウムイオン二次電池のSOCおよび前記基準値の対応関係を用いて、前記リチウムイオン二次電池の現在のSOCに対応する前記基準値を算出することを特徴とする請求項2に記載の電池システム。

[請求項9] 複数の前記リチウムイオン二次電池が直列に接続されており、
前記各リチウムイオン二次電池と並列に接続され、前記各リチウムイオン二次電池を放電させる放電回路を有し、
前記履歴データは、前記放電回路によって前記リチウムイオン二次電池を放電したときの電圧変化量を含むことを特徴とする請求項1から8のいずれか1つに記載の電池システム。

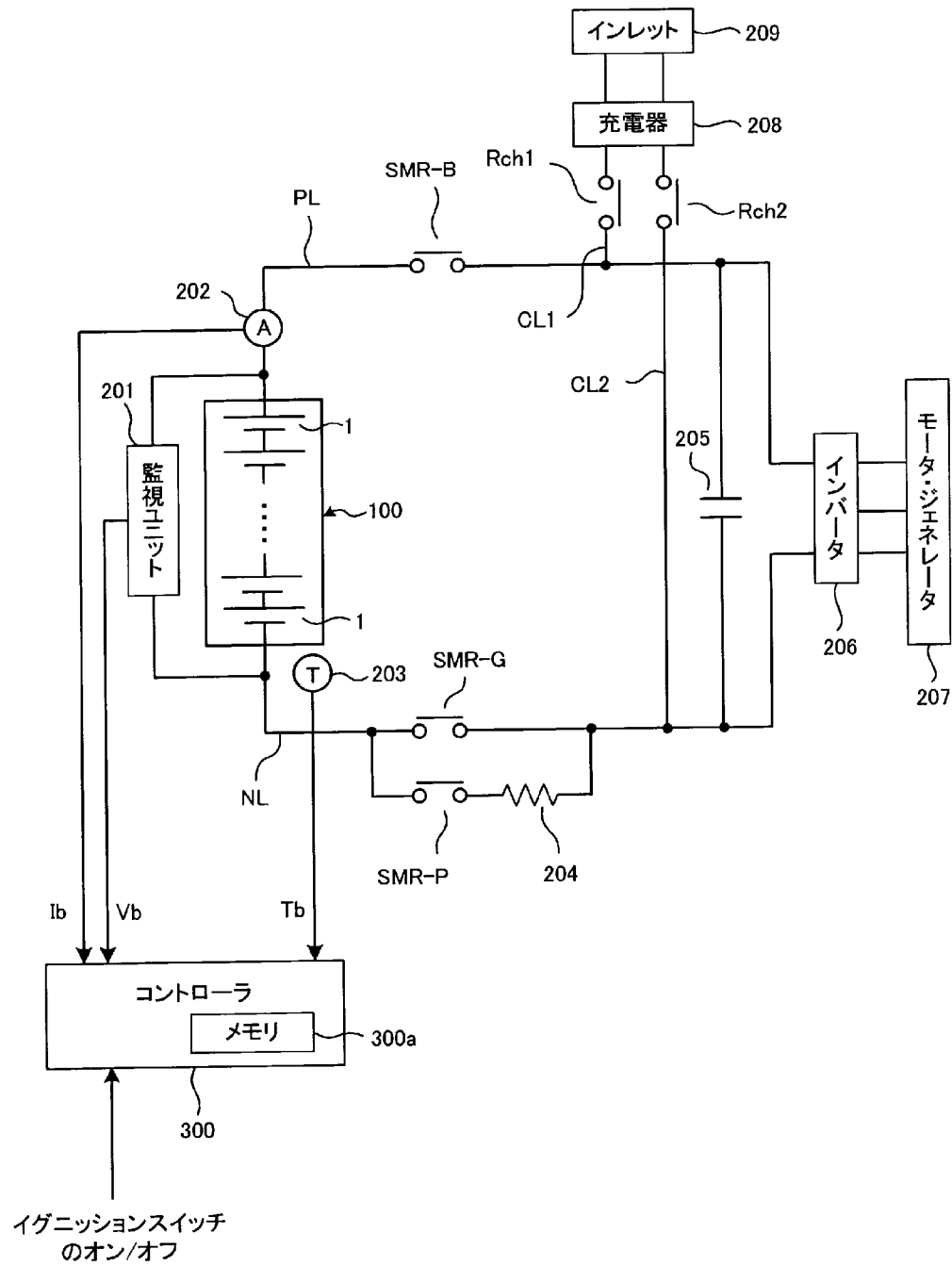
[請求項10] 前記コントローラは、
算出した前記リチウム濃度分布を用いて、前記活物質内におけるリチウムの平均濃度を算出し、
前記平均濃度および前記リチウムイオン二次電池のSOCの対応関係を用いて、算出した前記平均濃度に対応するSOCを算出することを特徴とする請求項1から9のいずれか1つに記載の電池システム。

[請求項11] 前記リチウムイオン二次電池は、車両の走行に用いられる運動エネルギーに変換される電力を出力することを特徴とする請求項1から10のいずれか1つに記載の電池システム。

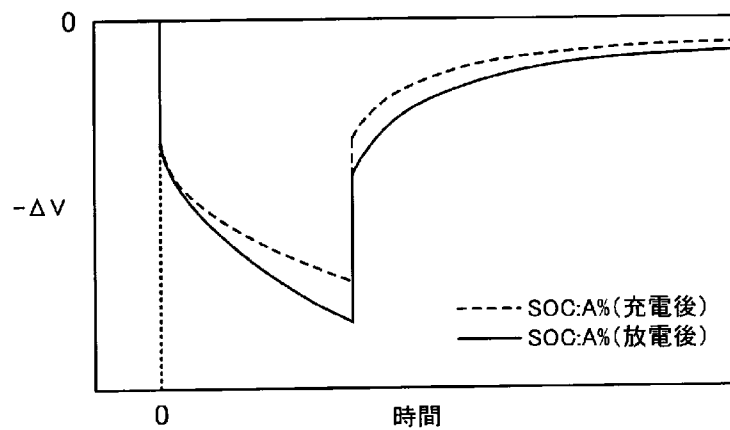
[請求項12] 二相共存型の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池と、
前記リチウムイオン二次電池の内部抵抗を推定するコントローラと、
を有し、
前記コントローラは、前記リチウムイオン二次電池の現在までの充

放電状態を示す履歴データに応じて、前記内部抵抗の基準値を補正することを特徴とする電池システム。

[図1]



[図2A]



リチウムの存在領域

SOC:0%

充電

リチウムの存在領域

SOC:A%

放電

SOC:100%

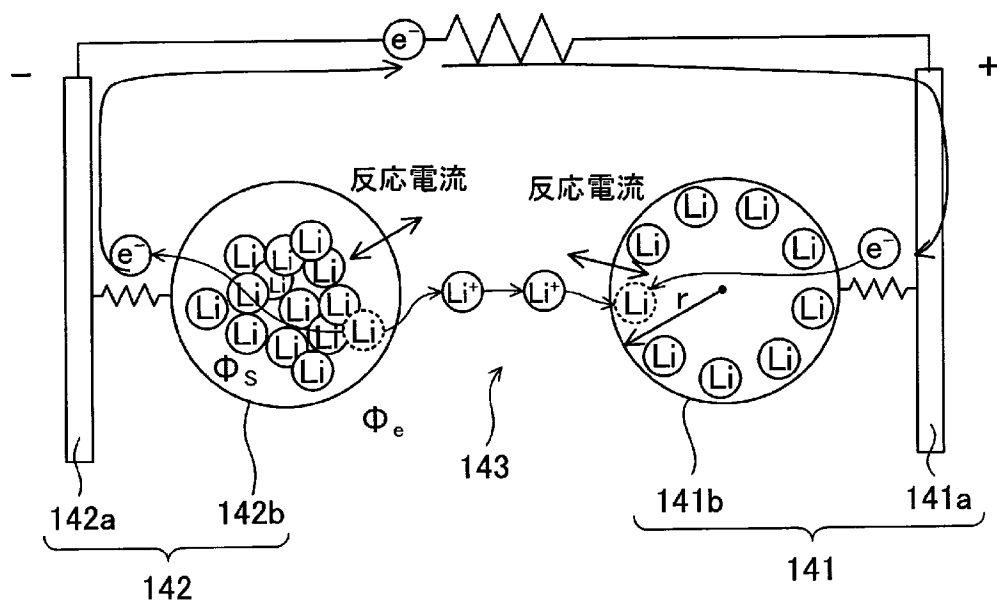
SOC:A%

リチウムの存在領域

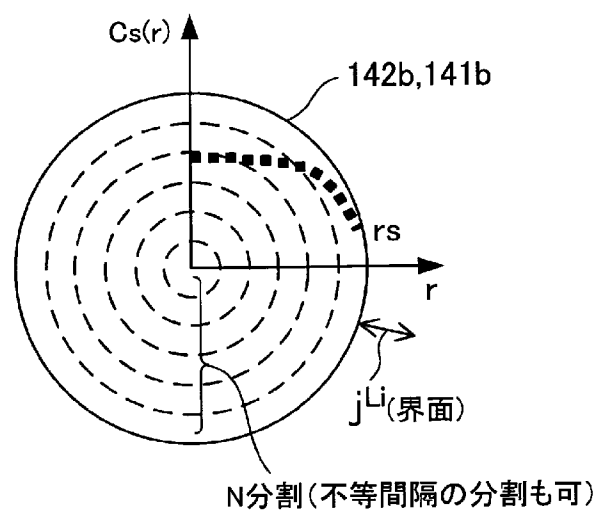
[図4]

C_{ej}	電解液中のリチウムイオン濃度
C_{sj}	活物質中のリチウムイオン濃度
$C_{sj, max}$	限界リチウムイオン濃度
C_{sej}	活物質の界面におけるリチウムイオン濃度
ϕ_{ej}	電解液の電位
ϕ_{sj}	活物質の電位
T	絶対温度
J_{jLi}	単位体積および単位時間のリチウムイオンの生成量（反応電流密度） $I = \int j_j^{Li} dv$
α_{sj}	電極反応 J_{jLi} の移動係数（酸化反応）
α_{cj}	電極反応 J_{jLi} の移動係数（還元反応） $\alpha_{sj} + \alpha_{cj} = 1$
F	ファラデー定数
i_{oj}	交換電流密度
η_j	電極反応 J_{jLi} の過電圧
U_j	開放電圧（OCV : Open Circuit Voltage）
θ_j	活物質の界面における局所SOC $\theta_j = \frac{C_{sej}}{C_{sj, max}}$
R_f	電極表面の皮膜抵抗
t_{Li}^0	リチウムイオンの輸率
D_{sj}	活物質の拡散係数
D_{ej}^{eff}	電解液の実効拡散係数
a_{sj}	電極の単位体積当たりの活物質の表面積
r_{sj}	活物質の半径
ϵ_{sj}	体積分率（活物質） $\epsilon_s + \epsilon_e + \epsilon_p + \epsilon_f = 1$
ϵ_{ej}	体積分率（電解液）
K_j^{eff}	電解液の実効イオン導電率
K_{Dj}^{eff}	電解液の拡散導電率
σ_j^{eff}	活物質の実効導電率
I	電流密度（極板の単位表面積当たり）
L_j	電極の厚さ

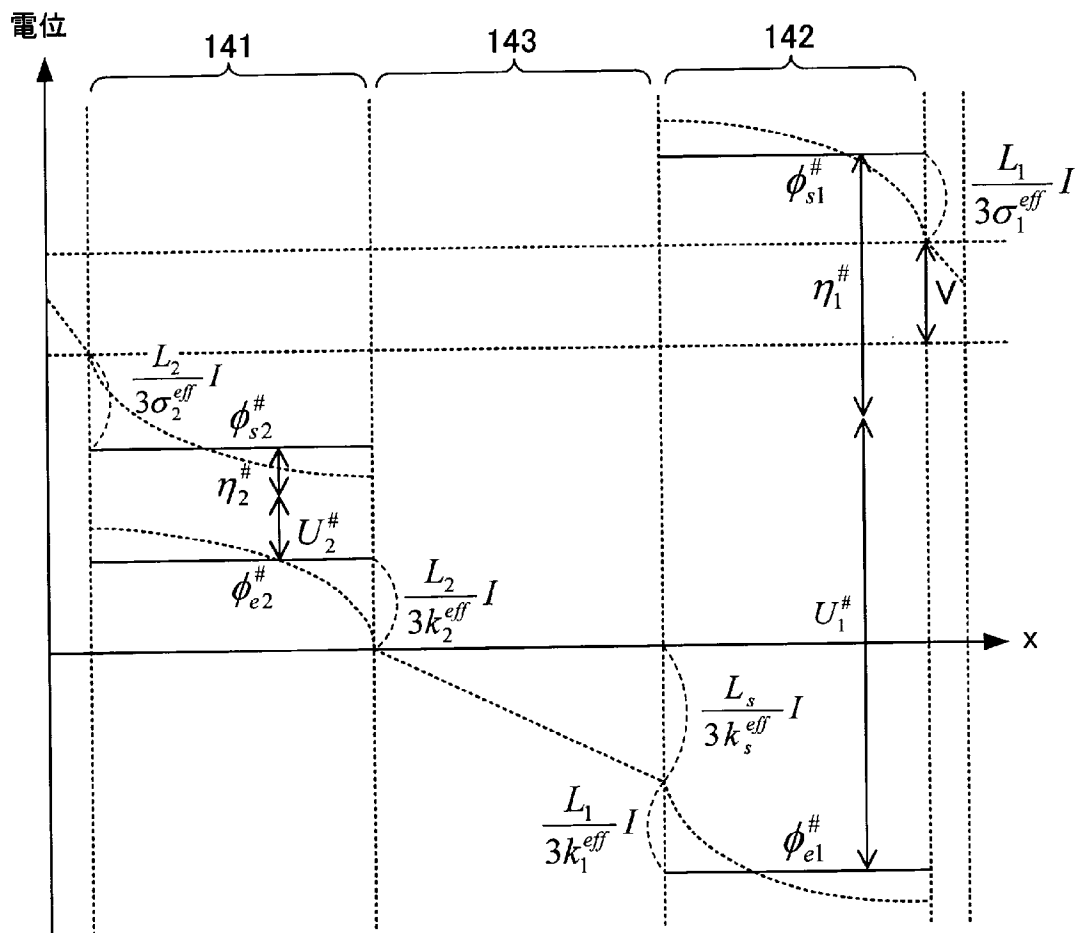
[図5]



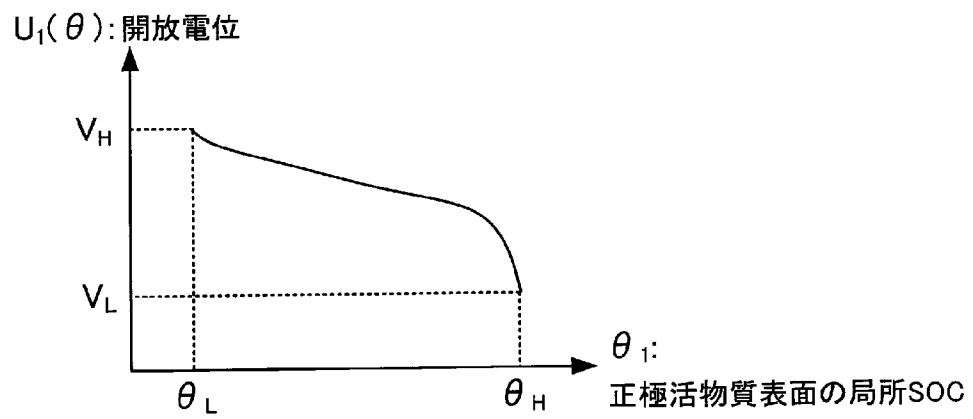
[図6]



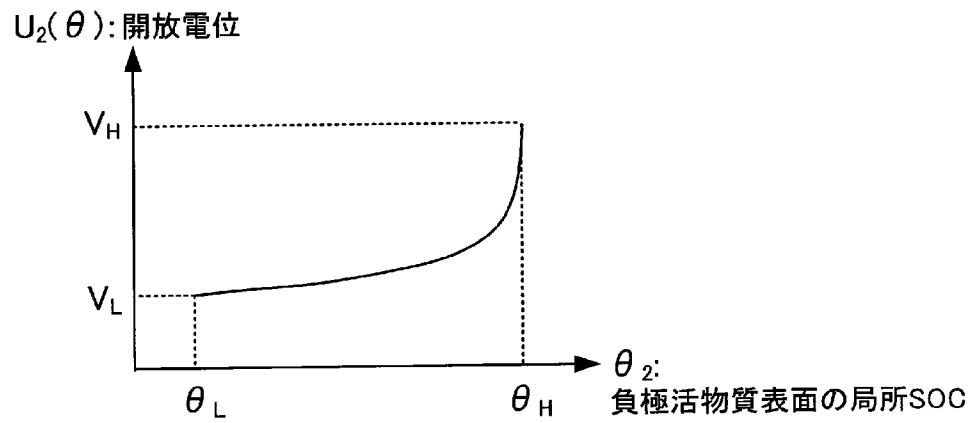
[図7]



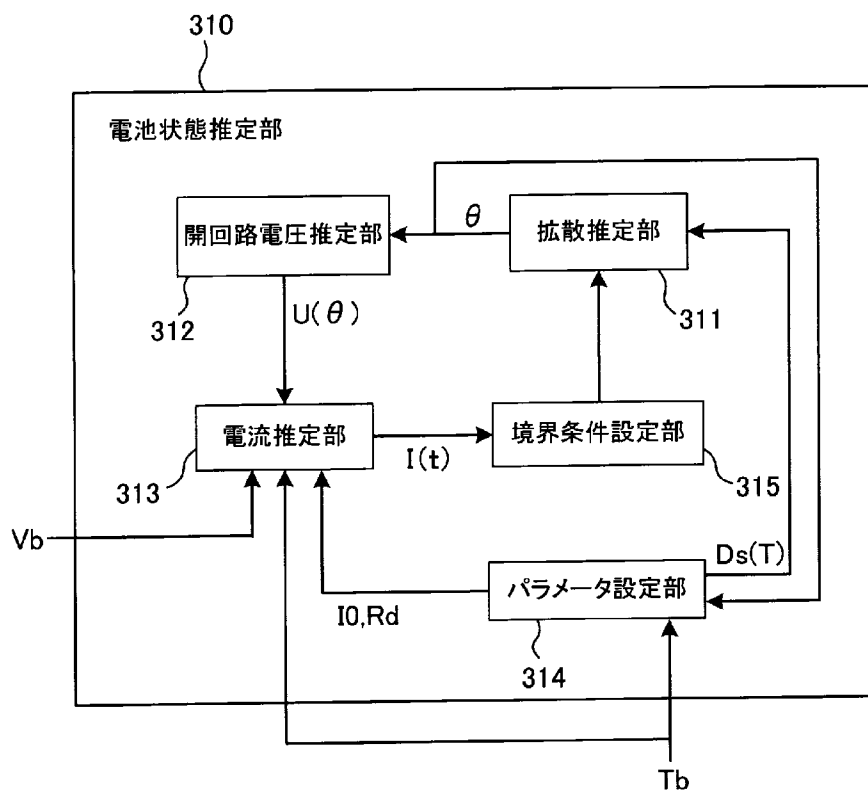
[図8]



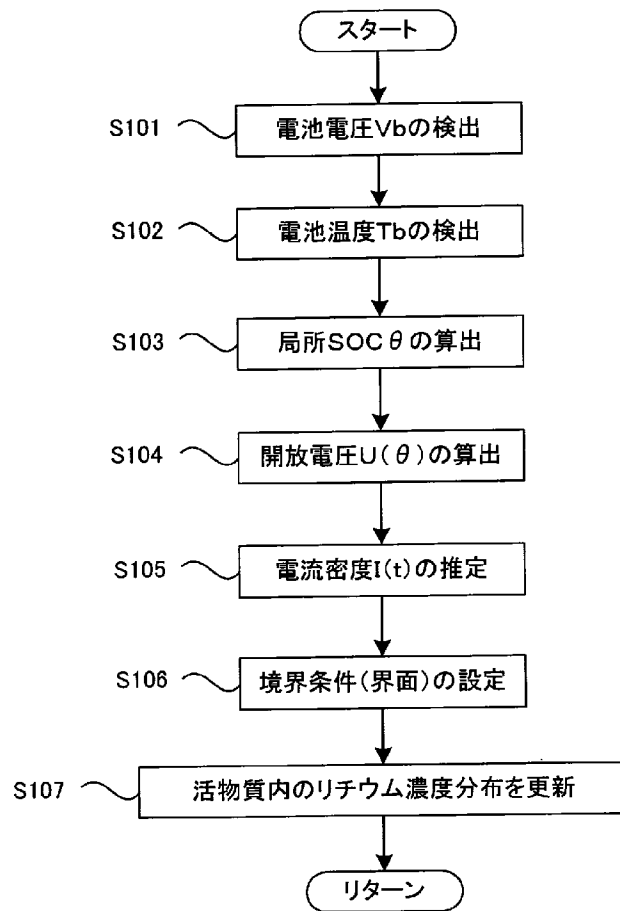
[図9]



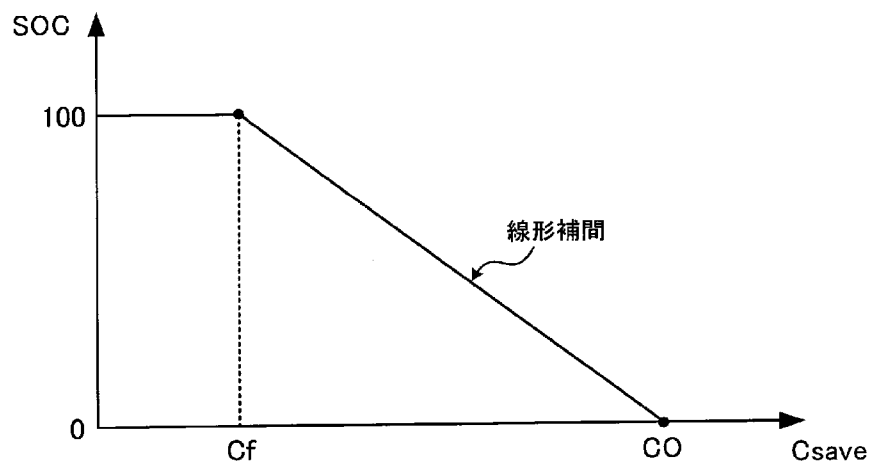
[図10]



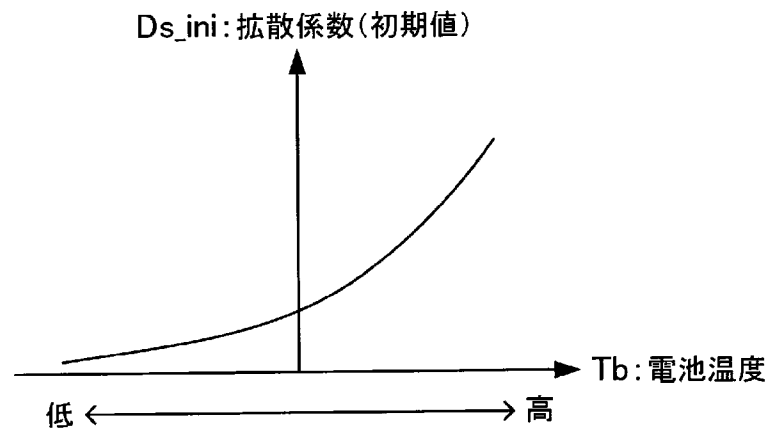
[図11]



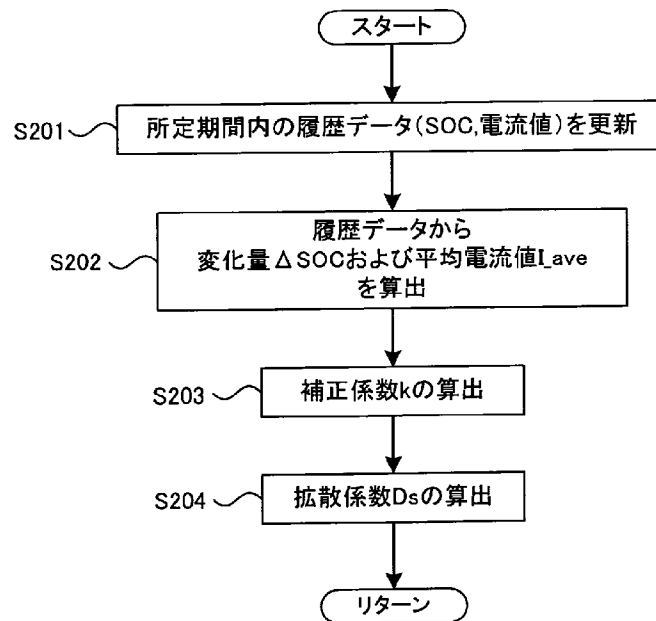
[図12]



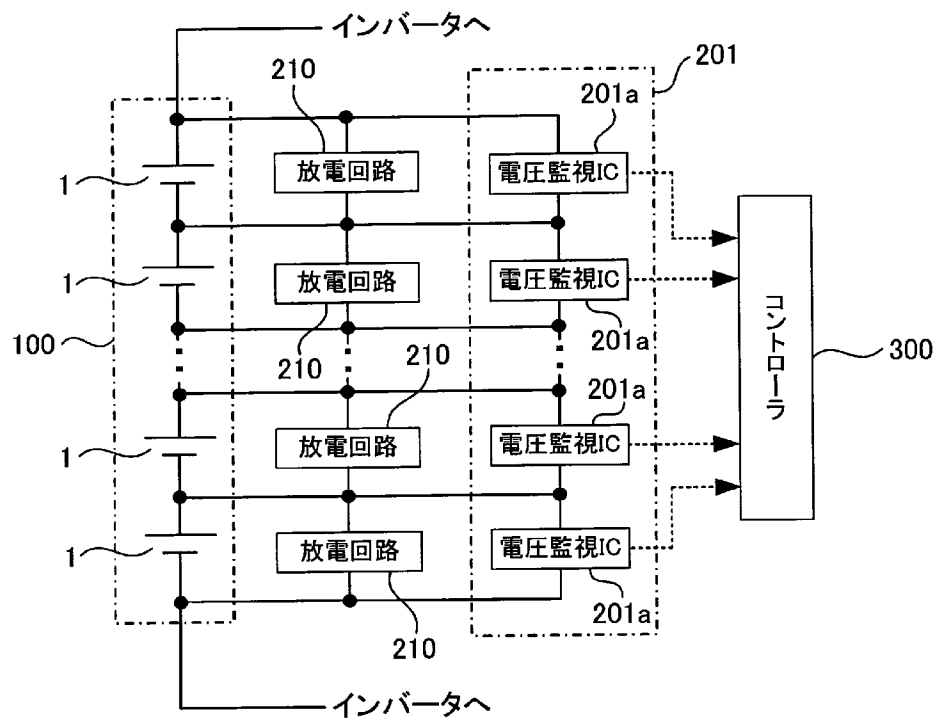
[図13]



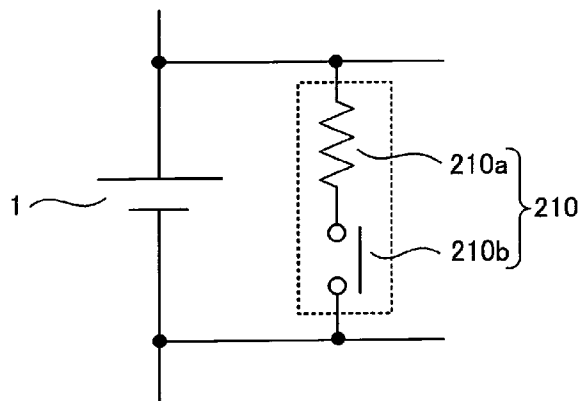
[図14]



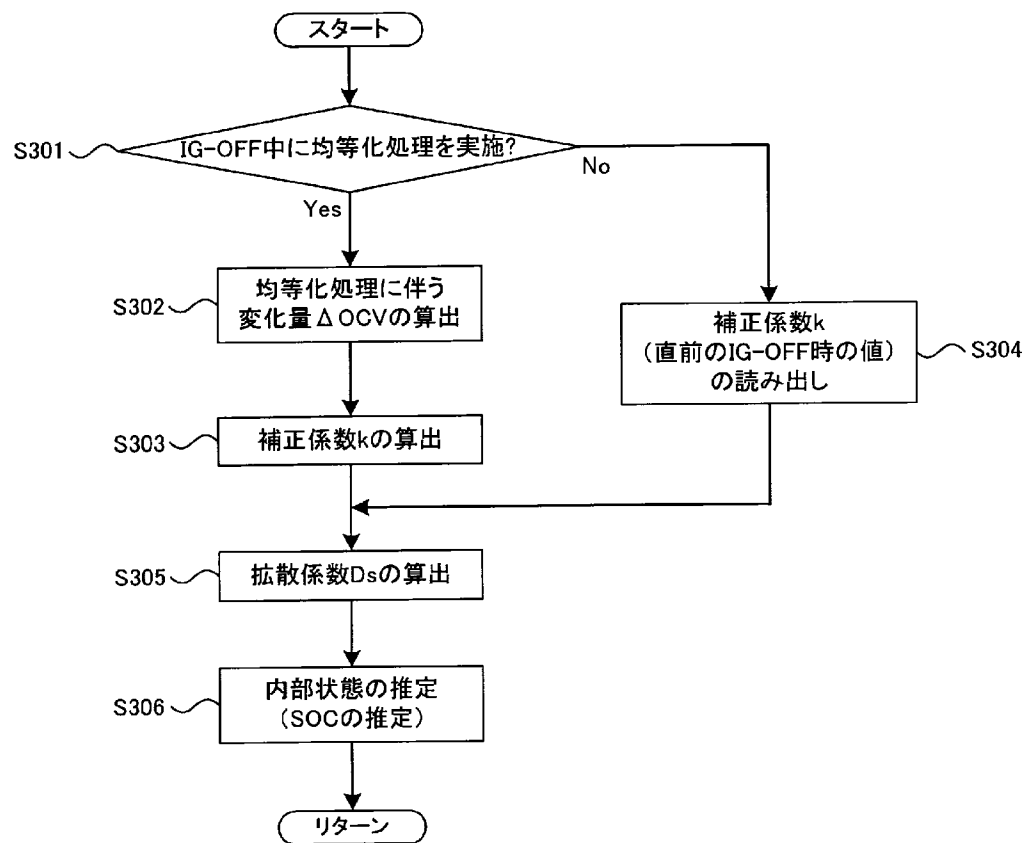
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/48(2006.01)i, G01R31/36(2006.01)i, H02J7/00(2006.01)i

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)

H01M10/48, G01R31/36, H02J7/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
Y	JP 2009-210477 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims 1, 5; paragraphs [0012], [0017] to [0047]; all drawings (Family: none)	12
Y A	JP 2010-257984 A (Toyota Motor Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), paragraphs [0059] to [0060] (Family: none)	12 1-11
A	JP 2008-243373 A (Toyota Motor Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraphs [0041] to [0130] & US 2010/0085057 A1 & EP 2107385 A1 & WO 2008/126631 A1 & CN 101641607 A	1-12



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
20 June, 2013 (20.06.13)Date of mailing of the international search report
02 July, 2013 (02.07.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002482

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 2008-241246 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraph [0111] & US 2010/0153038 A1 & EP 2126595 A & WO 2008/117732 A1 & CN 101641606 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/48(2006.01)i, G01R31/36(2006.01)i, H02J7/00(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01M10/48, G01R31/36, 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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y	JP 2009-210477 A（日産自動車株式会社）2009.09.17, 【請求項1】, 【請求項5】, 【0012】, 【0017】 - 【0047】, 全図（ファミリーなし）	1 2
Y A	JP 2010-257984 A（トヨタ自動車株式会社）2010.11.11, 【0059】 - 【0060】（ファミリーなし）	1 2 1 - 1 1

☒ 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。

* 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矛盾するものではなく、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

2 0 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉村 伊佐雄

5 T

4 2 3 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3568

C (続き) . 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 2008-243373 A (トヨタ自動車株式会社) 2008.10.09, 【0041】 - 【0130】 & US 2010/0085057 A1 & EP 2107385 A1 & WO 2008/126631 A1 & CN 101641607 A	1 - 12
A	JP 2008-241246 A (株式会社豊田中央研究所) 2008.10.09, 【0111】 & US 2010/0153038 A1 & EP 2126595 A & WO 2008/117732 A1 & CN 101641606 A	1 - 12