

(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16日(16.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/181674 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/48 (2006.01)

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011172

(22) 国際出願日: 2020年3月13日(13.03.2020)

(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).

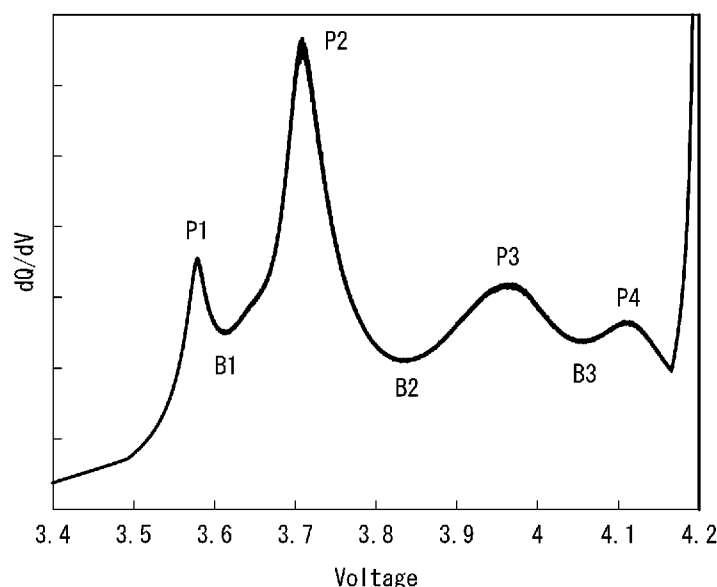
(72) 発明者: 久米 佑輔(KUME Yusuke); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼木 靖博(TAKAGI Yasuhiro); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 中村 拳(NAKAMURA Ken); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 遠藤 英司(ENDO Eishi);

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, 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.

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

(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: This control device for a secondary battery corrects the degree of degradation SOH of the secondary battery to (1) $SOH=AX+B$, where X is the ratio of a dQ/dV value of two minimum points or two points mathematically equivalent thereto among a plurality of minimum points appearing on a V-dQ/dV curve, and A and B are constants obtained in advance from a relationship between X in a calibration sample and the degree of degradation of the calibration sample. A battery pack comprising this control device for a secondary battery is highly safe, contributes to a stable supply of energy, and contributes to sustainable development goals.

(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))

(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小点のうちの二つの極小点又はこれと数学的に等価な二点の dQ/dV 値の比を X とし、校正サンプルにおける前記 X と前記校正サンプルの劣化度合いとの関係から予め求められる定数を A 、 B とした際に、前記二次電池の劣化度合い SOH を、 $SOH = AX + B \cdots (1)$ に補正する。この二次電池の制御装置を備える電池パックは、安全性が高く、エネルギーの安定供給に寄与し、持続可能な開発目標に貢献する。

明 細 書

発明の名称：

二次電池の制御装置、電池パックおよび二次電池の制御方法

技術分野

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

背景技術

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

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

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

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-19709号公報

特許文献2：特開2016-9659号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 二次電池が充放電サイクルを繰り返すと、実際のSOHの値から推定されるSOHの値がずれる場合がある。特許文献1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小点のうちの二つの極小点又はこれと数学的に等価な二点の dQ/dV 値の比を X とし、

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

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

[0010] (2) 上記態様にかかる二次電池の制御装置において、前記強度比は、高電圧側の前記極小点における dQ/dV 値を低電圧側の前記極小点における dQ/dV 値で割った比であってもよい。

[0011] (3) 上記態様にかかる二次電池の制御装置において、前記二つの極小点のうちの一方は、3.5V以上3.7V以下の電圧範囲に表れる極小点であってもよい。

[0012] (4) 上記態様にかかる二次電池の制御装置において、前記二つの極小点のうちの一方は、3.7V以上4.0V以下の電圧範囲に表れる極小点であってもよい。

[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から前記二つの極小点を選択し、前記二つの極小点の強度比を求める強度比算出手段と、前記強度比に基づいて、前記二次電池の劣化度合いを適正值に補正

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小点のうちの二つの極小点又はこれと数学的に等価な二点の dQ/dV 値の比を X とし、

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

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

発明の効果

[0017] 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値に補正できる。

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

[0018] [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]充放電サイクルを繰り返すことに伴い変化する校正サンプルの $V-dQ/dV$ 曲線である。

[図4]校正サンプルの劣化度合いと強度比との関係を示す図である。

[図5]第1実施形態にかかる二次電池の断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 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。

[0020] 「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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 制御装置20は、例えば、二次電池10の劣化度合いを $SOH = AX + B$
・・・(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。

[0024] 制御装置20は、例えば、 dQ/dV 算出手段21と強度比算出手段22と補正手段23とを有する。 dQ/dV 算出手段21、強度比算出手段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。

[0025] 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。

[0026] dQ/dV 算出手段 2 1 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。

[0027] 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。図 2 において、P 1、P 2、P 3、P 4 が極大点であり、B 1、B 2、B 3 が極小点である。 $V-dQ/dV$ 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。すなわち、所定のステージの電池反応が生じている部分に対応する。 $V-dQ/dV$ 曲線における極小点は、充放電曲線（ $Q-V$ 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、所定のステージの電池反応が開始した点又は終了した点に対応する。

[0028] dQ/dV 算出手段 2 1 で求められた $V-dQ/dV$ 曲線のデータは、強度比算出手段 2 2 へ送られる。

[0029] 第 1 実施形態において、強度比算出手段 2 2 は、 $V-dQ/dV$ 曲線に表れる複数の極小点のうちの二つの極小点を選択し、選択された二つの極小点の強度比を算出する。二つの極小点の強度比は、二つの極小点における dQ/dV 値の比である。

[0030] 二つの極小点は、任意に選択できる。二つの極小点は、隣接していてもよいし、間に別の極小点を挟んでもよい。

[0031] 二つの極小点の一方は、例えば、3.5 V 以上 3.7 V 以下の電圧範囲に表れる極小点でもよい。当該電圧範囲内に複数の極小点がある場合は、値が最も小さくなるメインの極小点を選択する。図 2 における極小点 B 1 はこの電圧範囲内にある。極小点 B 1 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 番目に表れる電圧変動領域に伴う極値点（極小点）である。ここで初期とは、10 回以内の充放電サイクルを示す。極小点 B 1 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小点である。

[0032] 二つの極小点の一方は、例えば、 3.7 V 以上 4.0 V 以下の電圧範囲に表れる極小点でもよい。当該電圧範囲内に複数の極小点がある場合は、値が最も小さくなるメインの極小点を選択する。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番目に表れる電圧変動領域に伴う極値点（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。

[0033] 上記のように極小点B 1は、負極の反応に基づく電圧変動領域である。これに対し、極小点B 2、B 3、B 4は、正極の反応に基づく電圧変動領域である。二つの極小点として、負極の反応に基づく極小点B 1と正極の反応に基づく極小点B 2、B 3、B 4とを一つずつ選択してもよい。

[0034] 強度比算出手段２２は、選択された二つの極小点から強度比を求める。強度比は、例えば、高電圧側の極小点における dQ/dV 値を低電圧側の極小点における dQ/dV 値で割って求める。強度比は、低電圧側の極小点における dQ/dV 値を高電圧側の極小点における dQ/dV 値で割って求めてもよい。

[0035] 例えば、低電圧側の極小点の強度を I_a とし、高電圧側の極小点の強度を I_b とすると、強度比 X は以下の式で表される。

$$X = I_b / I_a$$

[0036] 強度比算出手段２２で求められた強度比 X は、補正手段２３へ送られる。補正手段２３は、強度比算出手段２２から送られた強度比 X 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。

[0037] 補正值は、以下の式（１）を満たす。

$$SOH = AX + B \quad \cdots (1)$$

式（１）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（１）において、 X は強度比算出手段２２で算出された強度比である。式（１）において、 A 、 B は、定数である。

[0038] A 、 B の定数は校正サンプルにおける強度比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、強度比算出手段２２で選択された極小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。

[0039] 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。

[0040] 次に、校正サンプルの充放電試験を行い、 $V-dQ/dV$ 曲線を得る。図３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３では、二次電池が初期の状態の $V-dQ/dV$ 曲線を１００として表記し、劣化するに従い数値が小さくなっている。図３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。

[0041] 次に、校正サンプルの $V-dQ/dV$ 曲線における二つの極小点を選択し、これらの強度比を求める。校正サンプルにおいて選択した二つの極小点は、実際に使用される二次電池１０において選択される二つの極小点と同じある。換言すると、実際に使用される二次電池１０は、二つの極小点として、校正サンプルにおいて選択された二つの極小点を選択する。

[0042] 校正サンプルにおいて二つの極小点の強度比は、充放電サイクルを所定回数行うごとに求める。また強度比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４は、校正サンプルの劣化度合いと二つの極小点の強度比との関係を示す。

[0043] 図４に示すように、校正サンプルの劣化度合いと二つの極小点の強度比の

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二つの極小点の強度比との関係は、線形相関である。図4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。

[0044] 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、充電時において、選択した極小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、充電時において、選択した極小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、補正值が得られた時点における保有値（補正前の値）と補正值との差分を、補正が行われる時点における保有値に加えることで行ってもよい。また当該補正は、補正值が得られた時点における保有値と補正值との差分にあたる値が、補正完了点における保有値に対して加えられるように、補正值取得点から補正完了点まで徐々に値を補正していてもよい。

[0045] SOHを補正值に置き換えると、例えば、連続的に変化するSOHの値が不連続に変化する。読みだされるSOH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。

[0046] 図5は、第1実施形態にかかる二次電池の模式図である。二次電池10は、例えば、発電素子4と外装体5と電解液（図示略）とを備える。外装体5は、発電素子4の周囲を被覆する。外装体5は、例えば、金属箔5Aを高分子膜（樹脂層5B）で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムである。発電素子4は、接続された一対の端子6によって外部と接続される。電解液は、外装体5内に収容され、発電素子4内に含浸している。

[0047] 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、公知のものを用いることができる。

[0048] 正極 2 は、正極集電体 2 A と正極活物質層 2 B とを有する。正極活物質層 2 B は、正極集電体 2 A の少なくとも一面に形成されている。正極活物質層 2 B は、正極集電体 2 A の両面に形成されていてもよい。正極集電体 2 A は、例えば、導電性の板材である。正極活物質層 2 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。

[0049] 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用いることができる。導電助材及びバインダーは公知のものを用いることができる。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 電解液は、外装体 5 内に封入され、発電素子 4 に含浸している。電解液は、公知のものを用いることができる。

[0053] 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 S O H を適切な値に補正できる。

[0054] 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小点の強度比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。極大点は反応が進行する反応途中であるのに対し、極小点は反応ステージが切り替わる一つの反応の完了点である。一つの反応の完了点という明確なタイミングの強度を用いることで、強度比を比較する比較対象がそれぞれ明確になる。その結果、第 1 実施形態にかかる制御装置 20 は、二次電池 10 の劣化状態を正確に把握でき、二次電池 10 の S O H を正確に推定することができる。

[0055] 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。

[0056] 例えば、二つの極小点と数学的に等価な関係にある二点における dQ/dV 値の比を用いて、補正值を求めてもよい。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。したがって、 $V - dQ/dV$ 曲線の極値点のそれぞれは、通常の $Q - V$ 曲線における変曲点と数学的に等価である。そのため、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、この 2 つの変曲点における dQ/dV 値の比を用いて、補正值を算出してもよい。この場合、校正サンプルにおいて定数 A 、 B を導出する場合においても、2 つの変曲点における dQ/dV 値の比を用いる。この場合、補正の算出に用いる指標が変わるだけであり、 dQ/dV の値の強度比を用いる場合と同様の手順で推定される補正值 (S O H) を算出できる。

実施例

[0057] 「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： $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ ）、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。

[0058] 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。

[0059] 上記で作製した正極および負極と、セパレータを介して積層した。セパレータには、ポリエチレンとポリプロピレンの積層体を用いた。得られた発電部を調製した電解液に含浸させてから外装体内に封入した後、真空シールし、評価用のリチウム二次電池を作製した。電解液は、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DEC）が等量混合された溶媒に、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ） 1.5 mol/L を溶解させたものとした。

[0060] 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。

[0061] 1 回の充放電の条件は、 25°C において、 0.1 C に相当する定電流で、終止電圧 4.4 V まで充電し、その後 0.1 C に相当する定電流で 3.0 V

まで放電した。1 C は、電池の基準容量を 1 時間で放電する電流値を表し、 0.1 C 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。強度比 X は、高電圧側の極小点の強度 I_b を低電圧側の極小点の強度 I_a で割って求めた。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。

[0062] 実施例 1 は、2 つの極小点として、以下の 2 つの極小点を選択した。

点 1 : 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)

点 2 : 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 (B 3)

点 1 は、 3.7 V 以上 4.0 V 以下の電圧範囲に表れる極小点である。点 2 は、 3.9 V 以上 4.2 V 以下の電圧範囲に表れる極小点である。

[0063] 「実施例 2、3」

実施例 2、3 は、2 つの極小点の選択が、実施例 1 と異なる。その他の条件は、実施例 1 と同様とした。

[0064] 実施例 2 は、2 つの極小点として、以下の 2 つの極小点を選択した。

点 1 : 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)

点 2 : 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 (B 3)

点 1 は、 3.5 V 以上 3.7 V 以下の電圧範囲に表れる極小点である。点 2 は、 3.9 V 以上 4.2 V 以下の電圧範囲に表れる極小点である。

[0065] 実施例 3 は、2 つの極小点として、以下の 2 つの極小点を選択した。

点 1 : 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)

点 2 : 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)

点 1 は、 3.5 V 以上 3.7 V 以下の電圧範囲に表れる極小点である。点 2 は、 3.7 V 以上 4.0 V 以下の電圧範囲に表れる極小点である。

[0066] 「実施例 4」

実施例 4 は、リチウムイオン二次電池の正極の正極活物質として、 $\text{Li}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NCM) と LiMn_2O_4 (LMO) を混合したものを用いた点が、実施例 3 と異なる。NCM と LMO との比は、8 : 2 とした。その他の条件は、実施例 3 と同様とした。

[0067] 「比較例 1」

比較例 1 は、極大点と極小点をそれぞれ 1 つずつ選択し、極大点と極小点の強度比を用いて、補正値を算出した。補正値の算出に用いた極値点は以下である。

点 1 : 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)

点 2 : 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 (P 2)

点 1 は、3.5 V 以上 3.7 V 以下の電圧範囲に表れる極小点である。点 2 は、3.6 V 以上 3.8 V 以下の電圧範囲に表れる極大点である。強度比は、点 1 の dQ/dV 値を点 2 の dQ/dV 値で割って求めた。

[0068] 「比較例 2」

比較例 2 は、二つの極大点を選択し、二つの極大点の強度比を用いて、補正値を算出した。補正値の算出に用いた極値点は以下である。

点 1 : 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 (P 2)

点 2 : 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 (P 3)

点 1 は、3.6 V 以上 3.8 V 以下の電圧範囲に表れる極大点である。点 2 は、3.8 V 以上 4.1 V 以下の電圧範囲に表れる極小点である。強度比は、点 1 の dQ/dV 値を点 2 の dQ/dV 値で割って求めた。

[0069] 実施例 1 ~ 4 及び比較例 1、2 の二次電池の情報を表 1 にまとめ、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1、2 の二次電池をサイクル試験した結果を表 2 に示す。

[0070]

[表1]

	点1		点2		正極	SOH=AX+B	
	点	電圧範囲	点	電圧範囲		A	B
実施例1	B2	3.7~4.0	B3	3.9~4.2	NCA	61.98	18.66
実施例2	B1	3.5~3.7	B3	3.9~4.2	NCA	-10.29	105.60
実施例3	B1	3.5~3.7	B2	3.7~4.0	NCA	-97.67	181.05
実施例4	B1	3.5~3.7	B2	3.7~4.0	NCM+LMO	-97.67	181.05
比較例1	B1	3.5~3.7	P2	3.6~3.8	NCA	7.11	79.65
比較例2	P2	3.6~3.8	P3	3.8~4.1	NCA	-23.19	110.14

[0071] [表2]

	100cyc			200cyc			300cyc		
	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	88.9	7.3	92.1	84.2	7.9	86.4	77.7	8.7
実施例2	96.3	90.8	5.5	90.4	84.4	6.0	84.8	91.4	6.6
実施例3	97.8	93.4	4.4	92.5	97.3	4.8	85.5	80.2	5.3
実施例4	97.8	94.9	2.9	91.4	88.4	3.0	86.3	89.4	3.1
比較例1	98.3	83.1	15.2	92.2	75.9	16.3	86.3	68.4	17.9
比較例2	97.5	83.6	13.9	92.1	77.0	15.1	85.9	69.1	16.8

[0072] 表2に示すように、2つの極小点の強度比を用いて推定のSOHを求めた実施例1～4は、この方法を用いなかった比較例1、2より実測のSOHと推定のSOHとの間の誤差が小さかった。実施例1～4は、反応ステージが切り替わる一つの反応の完了点である極小点を用いてSOHを推定したためと考えられる。

[0073] (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。

[0074] 上記の過程で初期状態となった蓄電池を意図的に劣化させるため、100サイクル充放電工程をおこなった。ここで、100サイクル充放電工程は、以下の要素を少なくとも含む評価工程を有する。

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

2) 最後の満放電（すなわち、100サイクル目の満放電）の後に、再び室温で0.2Cのレートでの満充電をおこない、充電時の各電圧における 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。

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。

[0075] 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、2つの極小点の強度比を算出した。得られたそれぞれの強度比を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

- [0076] 1 0 二次電池
2 0 制御装置
2 1 dQ/dV 算出手段
2 2 強度比算出手段
2 3 補正手段
1 0 0 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小点のうちの二つの極小点又はこれと数学的に等価な二点の dQ/dV 値の比を X とし、
- 校正サンプルにおける前記 X と前記校正サンプルの劣化度合いとの関係から予め求められる定数を A 、 B とした際に、
- 前記二次電池の劣化度合い SOH を、 $SOH = AX + B \cdots (1)$ に補正する、二次電池の制御装置。
- [請求項2] 前記強度比は、高電圧側の前記極小点における dQ/dV 値を低電圧側の前記極小点における dQ/dV 値で割った比である、請求項1に記載の二次電池の制御装置。
- [請求項3] 前記二つの極小点のうちの一方は、 $3.5V$ 以上 $3.7V$ 以下の電圧範囲に表れる極小点である、請求項1又は2に記載の二次電池の制御装置。
- [請求項4] 前記二つの極小点のうちの一方は、 $3.7V$ 以上 $4.0V$ 以下の電圧範囲に表れる極小点である、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から前記二つの極小点を選択し、前記二つの極小点の強度比を求める強度比算出手段と、
- 前記強度比に基づいて、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。

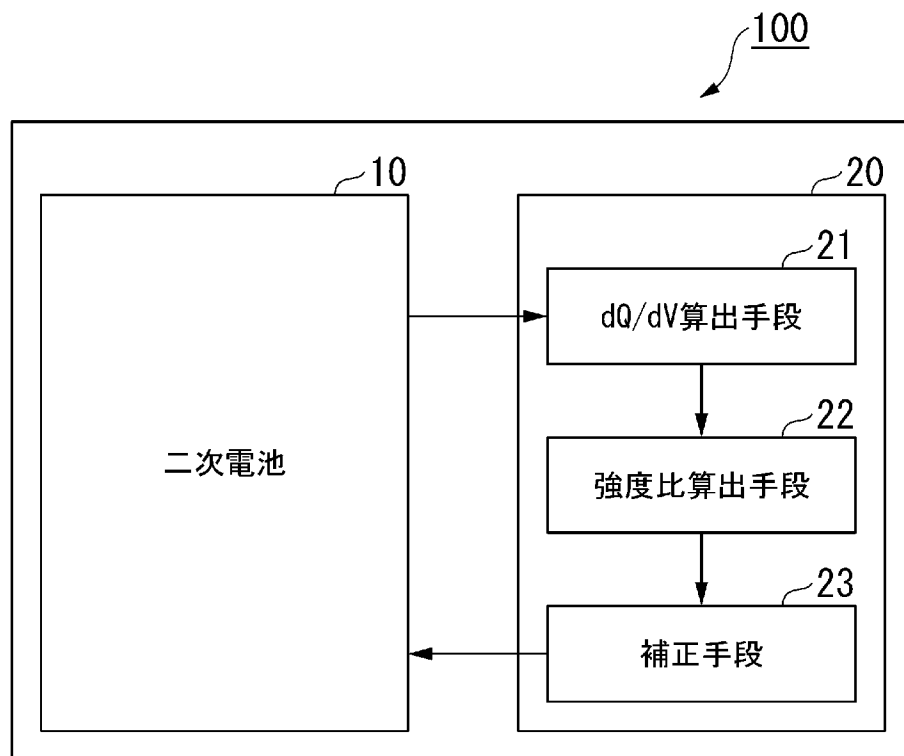
[請求項8]

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小点のうちの二つの極小点又はこれと数学的に等価な二点の dQ/dV 値の比を X とし、

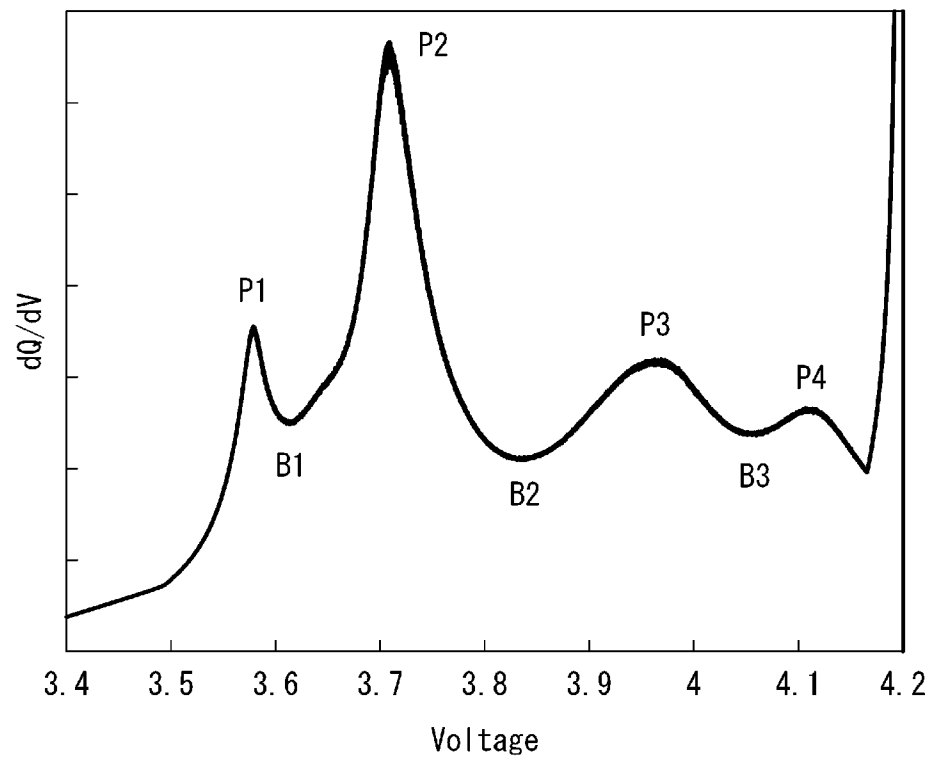
校正サンプルにおける前記 X と前記校正サンプルの劣化度合いとの関係から予め求められる定数を A 、 B とした際に、

前記二次電池の劣化度合い SOH を、 $SOH = AX + B \dots (1)$ に補正する、二次電池の制御方法。

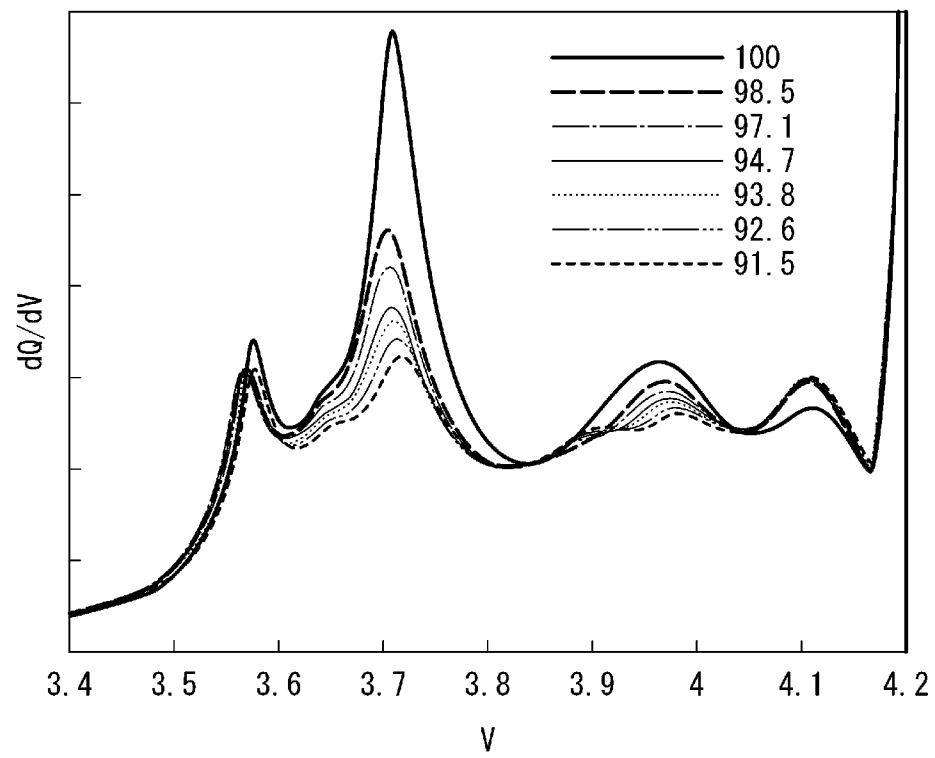
[図1]



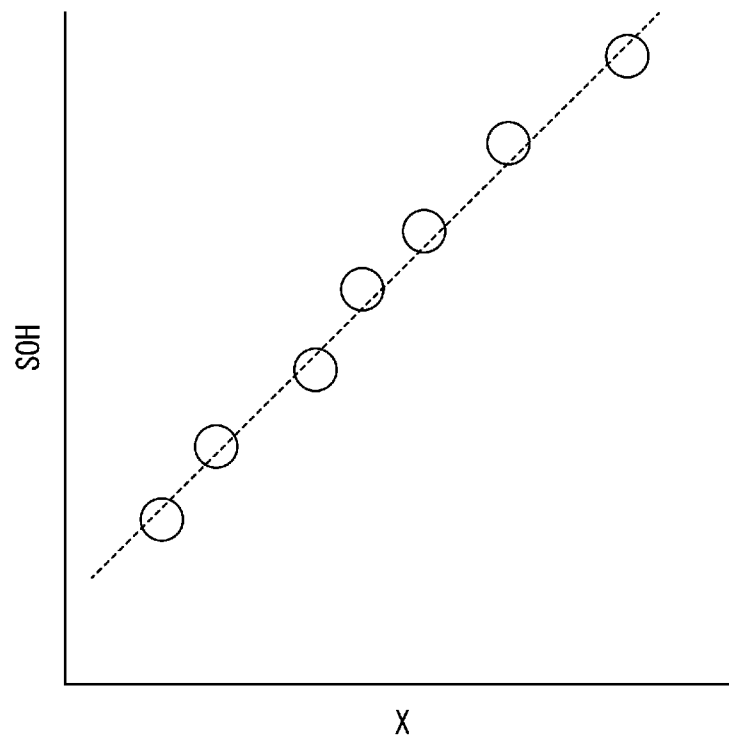
[図2]



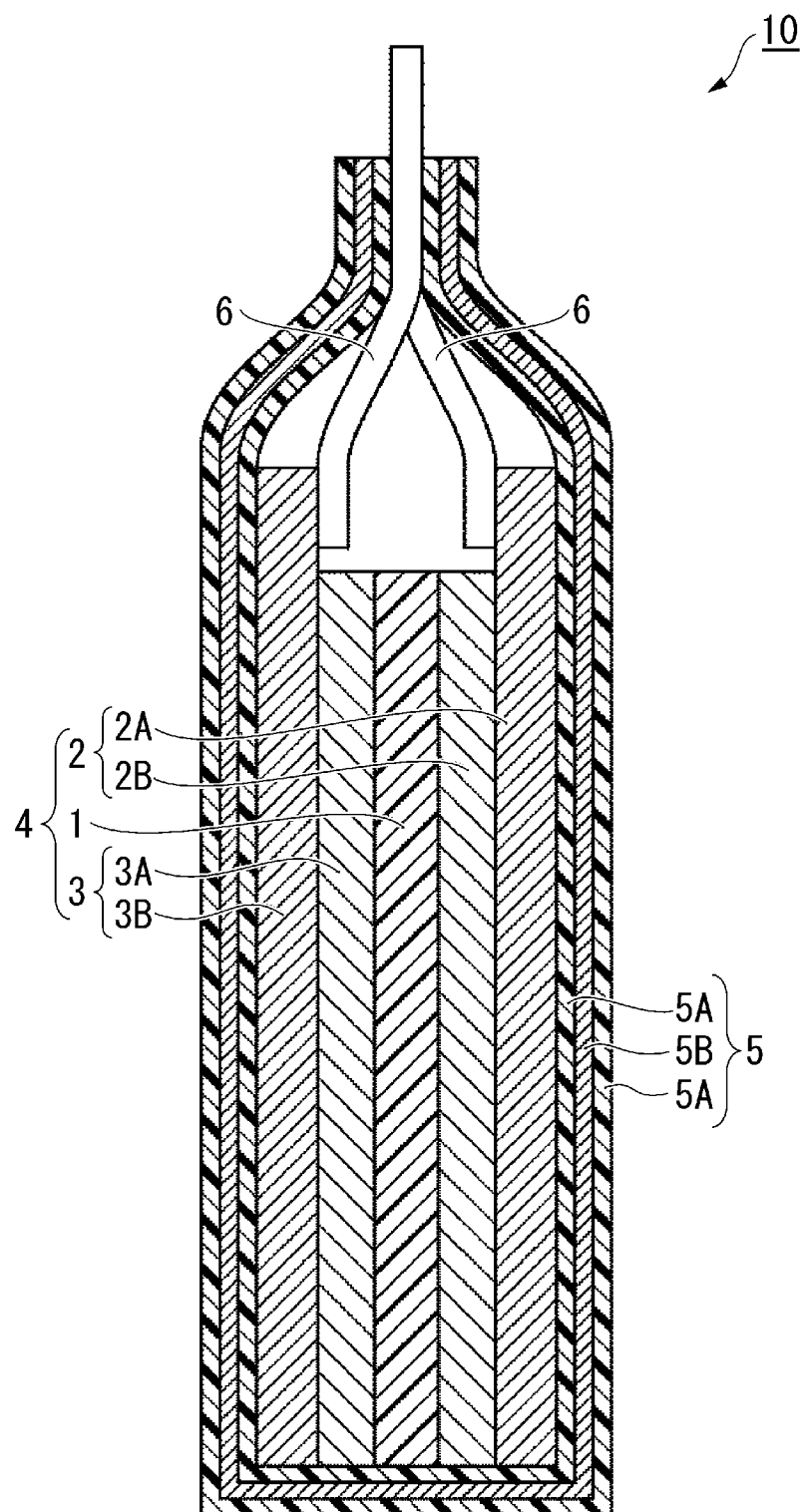
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M10/48 (2006.01) i

FI: H01M10/48 P

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

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 2019-56595 A (MITSUBISHI MOTORS CORP.) 11 April 2019, paragraphs [0016]-[0041], fig. 1-7	1-8
A	JP 2013-19709 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 31 January 2013, entire text, all drawings	1-8
A	JP 2016-9659 A (PRIMEARTH EV ENERGY CO., LTD.) 18 January 2016, entire text, all drawings	1-8



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

14.05.2020

Date of mailing of the international search report

26.05.2020

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011172

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-56595 A	11.04.2019	(Family: none)	
JP 2013-19709 A	31.01.2013	(Family: none)	
JP 2016-9659 A	18.01.2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/48(2006.01)i FI: H01M10/48 P														
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 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> 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）			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													
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 2019-56595 A（三菱自動車工業株式会社）11.04.2019（2019 - 04 - 11） 段落 [0016] - [0041]，図1 - 7	1-8												
A	JP 2013-19709 A（トヨタ自動車株式会社）31.01.2013（2013 - 01 - 31） 全文全図	1-8												
A	JP 2016-9659 A（プライムアースEVエナジー株式会社）18.01.2016（2016 - 01 - 18） 全文全図	1-8												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 14.05.2020	国際調査報告の発送日 26.05.2020													
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） 佐藤 卓馬 5T 5581 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/JP2020/011172

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-56595	A	11.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	2013-19709	A	31.01.2013	(ファミリーなし)	
JP	2016-9659	A	18.01.2016	(ファミリーなし)	