

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



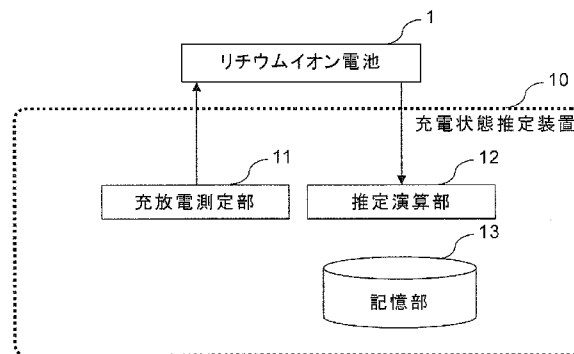
(10) 国際公開番号
WO 2017/010475 A1

- (51) 国際特許分類:
G01R 31/36 (2006.01) *H01M 10/44* (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/48* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H02J 7/00* (2006.01)
H01M 10/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070525
- (22) 国際出願日: 2016年7月12日(12.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-139717 2015年7月13日(13.07.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 竹村 大吾 (TAKEMURA, Daigo); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 西口 博人 (NISHIGUCHI, Hiroto); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 曾我 道治, 外 (SOGA, Michiharu et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 国際ビルディング 8階 曾我特許事務所 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: CHARGE STATE ESTIMATION METHOD FOR LITHIUM ION BATTERY AND CHARGE STATE ESTIMATION DEVICE FOR LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池の充電状態推定方法およびリチウムイオン電池の充電状態推定装置



- 1 Lithium ion battery
10 Charge state estimation device
11 Charge/discharge measurement unit
12 Estimate computation unit
13 Storage unit

(57) Abstract: Provided is a method for estimating the charge state on the basis of the voltage change rate in a lithium ion battery that uses, in the positive electrode, a lithium phosphate compound having an olivine crystal structure, and in the negative electrode, an active substance in which the electric potential is not varied by a lithium insertion/extraction reaction, the method comprising: a first step for storing a map indicating the correspondence between the voltage change rate and the charge state at a plurality of charge/discharge rates; a second step for determining present charge state candidates by referring to the map, using measured voltage change rates calculated on the basis of values measured during charging/discharging; and a third step for determining the present charge state by comparing a charge state candidate determined during charging with a charge state candidate determined during discharging.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/010475 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

オリビン型結晶構造を有するリン酸リチウム化合物を正極に使用し、リチウムの挿入脱離反応によって電位変動がない活物質を負極に使用したリチウムイオン電池について、電圧変化率から充電状態を推定する方法であって、複数の充放電レートにおける電圧変化率と充電状態との対応関係を表すマップを記憶させておく第 1 ステップと、充放電中の測定値に基づいて算出した実測電圧変化率から、マップを参照して現状の充電状態候補を求める第 2 ステップと、充電中に求めた充電状態候補と放電中に求めた充電状態候補とを対比させて現状の充電状態を求める第 3 ステップとを有する。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン電池の充電状態推定方法およびリチウムイオン電池の充電状態推定装置

技術分野

[0001] 本発明は、オリビン型リン酸鉄リチウムを正極活物質および黒鉛系炭素材料を負極活物質に使用したリチウムイオン電池の充電状態（SOC：State of Charge）推定方法およびリチウムイオン電池の充電状態推定装置に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池は、軽量で高エネルギー密度の蓄電デバイスとして、主にモバイル用途に用いられてきた。近年では、定置型電源や電気自動車、ハイブリット自動車、ハイブリッド鉄道車両など、大量にエネルギーが必要な用途にも使用されている。

[0003] LiFePO_4 や LiMnPO_4 等のオリビン型結晶構造を有するリン酸リチウム化合物は、理論容量が高く、低コストで充電時の熱安定性に優れていることから、有望な正極活物質として注目されている。

[0004] しかしながら、 LiFePO_4 や LiMnPO_4 等のオリビン型リン酸化合物を正極に用いたリチウムイオン電池は、広い範囲で電圧が安定しており、SOC変化による電圧変動がほとんどない。このため、電圧からSOCを検知することが難しいという問題がある。

[0005] また、負極活物質として、黒鉛系カーボンや低温焼成した低結晶性の易黒鉛化カーボン（ソフトカーボン）や難黒鉛化カーボン（ハードカーボン）などの炭素材料や、リチウム含有チタン酸化物が用いられるが、黒鉛系カーボンが負極活物質として用いられることが多い。

[0006] 低結晶性のソフトカーボンやハードカーボンを用いたリチウムイオン電池は、充放電による電圧変化が大きい。しかしながら、黒鉛系材料やリチウム

含有チタン酸化物を用いたリチウムイオン電池は、電圧変化が小さく、電圧からSOCを検知することが難しい。

[0007] 特に、オリビン型リン酸化合物を正極活物質に、黒鉛系カーボンを負極活物質に用いたリチウムイオン電池（以下、リン酸鉄系リチウムイオン電池と称す）の場合には、電池電圧が広い範囲で一定の状態でSOCを検知することが難しいという問題がある。

[0008] 一般的に、電池のSOC推定としては、以下のようなものがある。

- ・使用する電池のOCV（Open Circuit Voltage＝開回路電圧、開放電圧）とSOCとの関係を測定したOCV－SOC特性を作成し、OCV－SOC特性を参照してSOCを判別する推定方法
- ・満充電状態からの放電電流を積算する推定方法
- ・完全放電からの充電電流を積算する推定方法

[0009] 電池のSOC推定を行う具体例としては、以下のような従来技術がある（例えば、特許文献1参照）。この特許文献1は、リン酸鉄系リチウムイオン電池の満充電付近で電圧変化の大きくなる高SOCの領域、もしくは完全放電状態に近い放電末期の電圧変化の大きな領域まで、充電もしくは放電によりSOCを移動させて、OCV電圧を測定し、OCV－SOC特性を参照してSOCを検出している。

[0010] その一方で、特許文献1は、電圧変動が小さな大部分の領域では、電流積算によりSOCを推定する手法を用いている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2010-283922号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、従来技術には、以下のような課題がある。この特許文献1では、SOC100%付近まで充電するか、SOC0%付近まで放電させて

、SOC推定を行う必要がある。一方、ハイブリット自動車のような用途では、中間SOCのみでしか使用しない。このため、SOC100%やSOC0%の領域まで充放電を行わないハイブリット自動車のような用途には、この従来技術を使用できない。

[0013] 特に、リン酸鉄系リチウムイオン電池において、SOC30%から70%程度の領域は、OCVが一定であり、電圧測定からSOCを決定できないという問題が残ったままである。

[0014] また、OCV測定を行うには、開回路電圧で長時間放置し、電圧変動が安定してから、電流を流していない状態で電圧を測定する必要がある。

[0015] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、オリビン型リン酸鉄リチウムを正極に使用し、黒鉛系活物質を負極に使用したリン酸鉄系リチウムイオン電池において、SOC100%近傍までの充電、もしくはSOC0%までの放電を行うことなくSOC推定を実施することのできるリチウムイオン電池の充電状態推定方法およびリチウムイオン電池の充電状態推定装置を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明に係るリチウムイオン電池の充電状態推定方法は、オリビン型結晶構造を有するリン酸リチウム化合物を正極に使用し、リチウムの挿入脱離反応によって電位変動がない活物質を負極に使用したリチウムイオン電池について、充電中または放電中の単位時間当たりの電圧変化を、単位時間に流した電流容量で除した値として求めた電圧変化率から充電状態を推定するリチウムイオン電池の充電状態推定方法であって、複数の充電レートにおけるリチウムイオン電池の電圧変化率と充電状態との対応関係を表す第1マップと、複数の放電レートにおけるリチウムイオン電池の電圧変化率と充電状態との対応関係を表す第2マップとを第1記憶部に記憶させておく第1ステップと、充放電中の電圧、電流測定値に基づいて、リチウムイオン電池の実測電圧変化率を算出し、充電中の場合には第1マップを参照し、放電中の場合には第2マップを参照して、実測電圧変化率からリチウムイオン電池の現状の

充電状態候補を求め、現状の充電状態候補を第2記憶部に記憶させる第2ステップと、第2記憶部に記憶された、充電中に求められた充電状態候補と放電中に求められた充電状態候補とを対比させて、現状の充電状態を求める第3ステップとを有するものである。

[0017] また、本発明に係るリチウムイオン電池の充電状態推定装置は、オリビン型結晶構造を有するリン酸リチウム化合物を正極に使用し、リチウムの挿入脱離反応によって電位変動がない活物質を負極に使用したリチウムイオン電池について、充電中または放電中の単位時間当たりの電圧変化を、単位時間に流した電流容量で除した値として求めた電圧変化率から充電状態を推定するリチウムイオン電池の充電状態推定装置であって、複数の充電レートにおけるリチウムイオン電池の電圧変化率と充電状態との対応関係を表す第1マップと、複数の放電レートにおけるリチウムイオン電池の電圧変化率と充電状態との対応関係を表す第2マップとを記憶する第1記憶部と、充電中における現状の充電状態候補および放電中における現状の充電状態候補を記憶する第2記憶部と、リチウムイオン電池の電圧、電流を測定する充放電測定部と、充放電測定部による充放電中の電圧、電流測定値に基づいて、リチウムイオン電池の実測電圧変化率を算出し、充電中の場合には第1マップを参照し、放電中の場合には第2マップを参照して、実測電圧変化率からリチウムイオン電池の現状の充電状態候補を求め、求めた現状の充電状態候補を第2記憶部に記憶させ、第2記憶部に記憶された、充電中に求められた充電状態候補と放電中に求められた充電状態候補を対比させて現状の充電状態を求める推定演算部とを備えるものである。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、オリビン型結晶構造を有するリン酸リチウム化合物を正極活物質に使用し、黒鉛系活物質のようなリチウムの挿入脱離反応がおきても電位が一定な負極活物質を使用したリチウムイオン電池において、高レート充電および高レート充放電を実施することで、中間SOCにおける充電もしくは放電中の電圧変化を大きくし、充電中の電圧変化率もしくは充放電

中の電圧変化率によりSOCを推定する構成を備えている。この結果、オリビン型リン酸鉄リチウムを正極に使用し、黒鉛系活物質を負極に使用したリン酸鉄系リチウムイオン電池において、SOC100%近傍までの充電、もしくはSOC0%までの放電を行うことなくSOC推定を実施することのできるリチウムイオン電池の充電状態推定方法およびリチウムイオン電池の充電状態推定装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]コイン電池におけるリン酸鉄リチウムの充放電プロファイルを示した図である。

[図2]コイン電池における黒鉛化炭素（人造黒鉛）の充放電プロファイルを示した図である。

[図3]本発明の実施の形態1において、正極にリン酸鉄リチウムを使用し、負極に複数プラトー領域を有する人造黒鉛を使用したリチウムイオン電池の、低レート充電時と高レート充電時の充電プロファイルの比較図である。

[図4]本発明の実施の形態1におけるリチウムイオン電池を低レート定電流充電したときの電圧変化率とSOCとの関係を示した図である。

[図5]本発明の実施の形態1におけるリチウムイオン電池を高レート定電流充電したときの電圧変化率とSOCとの関係を示した図である。

[図6]本発明の実施の形態1におけるリチウムイオン電池を定電流放電したときの電圧変化率とSOCとの関係を示した図である。

[図7]本発明の実施の形態1におけるリチウムイオン電池の充電状態推定装置の構成図である。

[図8]本発明の実施の形態1におけるリチウムイオン電池の充電状態推定装置により実行されるSOC推定の一連処理に関するフローチャートである。

[図9]本発明の実施の形態2におけるリチウムイオン電池の、低レート充電時と高レート充電時の充電プロファイルの比較図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明におけるSOC推定の推定対象となるリチウムイオン電池は、正極

活物質材料に LiFePO_4 や LiMnPO_4 等のオリビン型結晶構造を有するリン酸リチウム化合物を使用したものである。

[0021] 通常、 LiFePO_4 や LiMnPO_4 等のオリビン型結晶構造を有するリン酸リチウム化合物は、電子導電性が低い。このため、電子導電性の高い材料を表面にコートして用いられる。コート材料は、導電性の炭素材料がほとんどであるが、以下の説明では、酸化せず、酸化チタン、ITO等の導電性酸化物をコートした正極活物質のリン酸リチウム化合物も含めて、正極活物質材料と称する。

[0022] また、 LiFePO_4 や LiMnPO_4 等の一部を遷移金属で置換している場合であっても、オリビン型結晶構造を有する場合には、リン酸鉄リチウム系正極活物質に含める。

[0023] 上述したような活物質材料は、粉末状であるため、正極として活物質層を成型するためには、バインダーと導電助剤を添加する。バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)やPVDFのコポリマー、アクリル系ゴムやスチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、カルボキシルメチルセルロース(CMC)等が用いられる。

[0024] また、導電助剤としては、正極活物質層の電子導電性を得るために、アセチレンブラックやケッチェンブラック等のカーボンブラックが用いられる。

[0025] LiFePO_4 を正極活物質に使用し、負極に金属リチウムを使用し、電解液として LiPF_6 を環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒に溶解したリチウムイオン電池用電解液を使用して、コイン電池を作製し、電流密度 0.5 mA/cm^2 で充放電した場合のリン酸鉄リチウムの充放電特性について、次に説明する。

[0026] 図1は、コイン電池におけるリン酸鉄リチウムの充放電プロファイルを示した図である。放電時、 3.4 V 付近にプラトー領域を有し、 20 mAh/g から 70 mAh/g までの電圧変化は、ほぼ 0 V である。そのため、電圧変化がわかる領域は、充電直後の領域と、充電末期の領域のみである。

[0027] 負極の黒鉛と組み合わせて電池にした場合には、正極よりも負極の方が、

不可逆容量が大きい。このため、充電直後の電圧変化は見えなくなり、電池にした場合に確認できるのは、図1中でB1として示した正極充電末期の領域のみとなる。

[0028] 本発明においてSOC推定の推定対象となるリチウムイオン電池は、負極活物質材料としては天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛化炭素材料を用いている。黒鉛系炭素材料の特徴は、充放電時の電圧変化が小さく、平坦領域（電圧平坦部、プラトー領域）を有することにある。

[0029] このような活物質材料は、粉末状であるため、負極として活物質層を成型するために、バインダーを添加する。バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やPVDFのコポリマー、アクリル系ゴムやスチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、カルボキシルメチルセルロース（CMC）等が用いられる。

[0030] さらに、導電性を向上させる場合には、正極同様、アセチレンブラックやケッチェンブラック等のカーボンブラックを、導電助剤として用いる場合もある。

[0031] 充電時、天然黒鉛や黒鉛化が進んだ炭素材料は、グラフェン層間にリチウムイオンが挿入（インターカレート）する際に、グラフェン層間にリチウムイオンを有する層間化合物が形成される。

[0032] 正極として黒鉛化された人造黒鉛を、負極として金属リチウムを使用し、電解液として LiPF_6 を環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒に溶解したリチウムイオン電池用電解液を使用して、コイン電池を作製し、電流密度 0.5 mA/cm^2 で充放電した場合の黒鉛化炭素（人造黒鉛）の充放電特性について、次に説明する。

[0033] 図2は、コイン電池における黒鉛化炭素（人造黒鉛）の充放電プロファイルを示した図である。黒鉛構造が発達した負極活物質は、充放電によりリチウムイオンが黒鉛層間に挿入、脱離する際に、ステージ構造と呼ばれる電圧変化の非常に小さい平坦領域を有する。このため、 0.25 V 以下の電位で充放電曲線が多段となり、複数の平坦領域を有する充放電カーブとなる。

[0034] 特徴的な部分としては、電圧平坦部分 B 2、電圧平坦部分 B 4 と、電圧変化の比較的大きな部分 B 3 が挙げられる。他に、電圧変化が大きいがプラトー領域も有する B 5 の部分と、充電初期の電圧変化が大きな部分 B 6 が、この充放電カーブに含まれている。

[0035] 平坦領域部分 B 2 は、第 1 ステージと呼ばれ、黒鉛層間の各層にリチウムイオンが挿入、脱離する領域である。平坦領域部分 B 4 は、第 2 ステージと呼ばれ、黒鉛層間の 1 層おきにリチウムイオンが挿入、脱離する領域である。また、部分 B 3 は、第 1 ステージと第 2 ステージが切り替わる部分であり、電圧変化が大きい領域である。

[0036] 低レートで定電流充電した場合には、B 2 や B 4 の領域では、電圧や電圧変化から SOC を判定するのは難しい。しかしながら、B 6 の電圧変化の大きな部分、もしくは B 3 と B 5 の電圧変化の大きな領域から、SOC を推定することができる。

[0037] 一方、黒鉛系炭素材料を用いたときでも、黒鉛化度が低い場合や、材料によっては明確なステージ構造が確認できず、複数のプラトー領域を持たない場合がある。このため、このような場合には、0.25 V 以下の電位で平坦領域は 1 つに見えることがあり、低レート充電による SOC 推定は、難しくなる。

[0038] そこで、これらの課題を踏まえた上で、本発明のリチウムイオン電池の充電状態推定方法およびリチウムイオン電池の充電状態推定装置に関する好適な実施の形態について、図面を参照して以下に説明する。

[0039] 実施の形態 1.

本実施の形態 1 では、正極活物質として、カーボンを表面にコートした LiFePO_4 を使用し、負極活物質として、黒鉛化された人造黒鉛を使用し、電解液として、 LiPF_6 を環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒に溶解したリチウムイオン電池用電解液を使用した、円筒型リン酸鉄系リチウムイオン電池の充放電を実施した場合を具体例として、説明する。

[0040] リチウムイオン電池が容量低下していない状態において、SOC 100%

からSOC0%まで1Cで放電したときの放電容量を2.5Ahとし、公称容量2.5Ahとする。また、使用電圧範囲を2.0V～3.6Vとする。

[0041] ここで、1Cの電流値とは、公称容量値の容量を持つリチウムイオン電池をSOC100%に充電後、定電流放電したときに、1時間で放電終了となる電流値のことである。この場合、1C放電の電流値もしくは1C充電の電流値は、2.5Aとなり、0.05Cの電流値は、0.125Aとなる。5Aの電流で充電させた場合には、2Cで充電させたということになる。

[0042] 本実施の形態1において、SOC0%とは、リチウムイオン電池の電流容量をすべて放出できる電流値で使用下限電圧まで放電した状態である。例えば、1Cの電流値でリチウムイオン電池の使用下限電圧値2.0Vまで放電し、2.0Vの一定電圧で放電電流が定電流放電時の1%以下の電流値になるまで放電した状態を、SOC0%とする。

[0043] また、SOC100%とは、使用上限電圧値まで充電した状態である。例えば、1Cの電流値でリチウムイオン電池の使用上限電圧値である3.6Vまで充電し、3.6Vの一定電圧で定電流充電時の1%以下の電流値になるまで充電した状態を、SOC100%とする。

[0044] また、SOH(State of Health)は、劣化状態を示す指標であり、リチウムイオン電池の放電容量で定義される。SOH100%は、初期放電容量もしくは公称容量値から、放電容量が減少していない状態である。この場合、具体的には、SOC100%からSOC0%まで放電した容量が、最初から2.5Ahの状態を示す。

[0045] また、SOH90%とは、SOC100%からSOC0%まで放電した容量が、SOH100%の状態から10%放電容量が減少した状態である。具体的には、放電容量が2.25Ahの状態である。

[0046] 図3は、本発明の実施の形態1において、正極にリン酸鉄リチウムを使用し、負極に複数プラトー領域を有する人造黒鉛を使用したリチウムイオン電池の、低レート充電時と高レート充電時の充電プロファイルの比較図である。

- [0047] 上述した電池を、 0.05C の低レートで充電した場合の充電曲線イメージ図を図3(a)～(c)に示す。図3(a)～(c)の充電曲線は、図1の LiFePO_4 の充電曲線と、図2の人造黒鉛の充電曲線の合成で示される。図3(a)～(c)では、 0.05C の低レート充電を実施しているので、図1に示した LiFePO_4 の充電末期に電圧が立ち上がる部分B1が見えている。
- [0048] また、図3(a)～(c)では、人造黒鉛の電圧変動の小さい平坦領域B2および平坦領域B4、電圧の変動の大きな領域B3、人造黒鉛のプラトー領域とステージ構造の変化が合わさった部分B5、人造黒鉛が充電されて急速に電圧が変動する部分B6が現れている。
- [0049] リチウムイオン電池の放電容量測定では、 1C の電流レートで放電容量を測定する場合が多い。このため、本実施の形態1では、電池メーカー推奨の容量測定電流レートが 1C の場合、この 1C の電流値の $1/2$ である 0.5C 以下の電流レートを、低レートと呼ぶこととする。また、この 1C の電流値の2倍以上である 2C 以上の電流値を、高レートと呼ぶこととする。ただし、電池メーカー推奨の容量測定値が変われば、低レート、高レートの定義が変わる場合がある。
- [0050] 図3(a)～(c)は、正極活物質に LiFePO_4 を使用し、負極活物質に黒鉛化された人造黒鉛を使用したリン酸鉄系リチウムイオン電池を、 0.05C の低レートで充電したときの充電曲線イメージである。低レート充電時におけるSOC推定方法としては、第1ステージB2と第2ステージB4との間の電圧変化の大きな部分B3を検出して、SOCの推定を行う。
- [0051] 図3(a)は、低レート充電時の電池が劣化していないSOH100%の充電曲線イメージである。図3(b)は、SOH90%の充電曲線イメージ、図3(c)は、SOH80%の充電曲線イメージである。図3(a)～(c)からわかるように、SOH100%～SOH80%までの充電曲線に大きな変化はなく、SOHの変化に関係なく、いずれもSOC70%付近の電圧変化が大きい充電曲線イメージとなっている。

[0052] ただし、SOHが100%から低くなるに連れて、B3領域の電圧変化が小さくなり、SOH70%では電圧変化が小さくなり過ぎて、SOC推定が難しくなる。このため、好ましくはSOH100%からSOH80%の範囲で、SOC推定を行うことが好ましい。

[0053] また、この方法だけでは、SOC70%付近の電圧変化が大きい部分B3をまたぐ充放電が必要である。このため、他のSOC推定手法と組合せる必要がある。このサンプルの場合、電圧変化が大きい部分B3の位置が、SOC70%付近である。しかしながら、正極と負極の活物質使用比率によって、電圧変化が大きい部分B3の位置は、変動し、負極の比率が上がれば、高SOC側に現れ、負極の比率が下がれば、低SOC側に現れる。

[0054] 一方、図3(d)～(f)は、正極活物質に LiFePO_4 を使用し、負極活物質に黒鉛化された人造黒鉛を使用したリン酸鉄系リチウムイオン電池を、3Cの高レートで充電したときの充電曲線イメージである。ここで、高レート充電とは、2C以上の充電レートである。

[0055] 高レート充電時の充電曲線では、低レート充電時に見られた、電圧平坦部B2、電圧平坦部B4と、切り替わり部分の電圧変化の大きいB3部分が消失し、B2とB3とB4の区別がつかなくなっている。その一方で、高レート充電時には、充電容量に対する電圧の傾斜が大きくなり、電圧変化が計測し易くなっている。そこで、以下に、電圧変化率からSOCを推測する方法を、具体例を挙げて説明する。

[0056] 図4は、本発明の実施の形態1におけるリチウムイオン電池を低レート定電流充電したときの電圧変化率とSOCとの関係を示した図である。具体的には、正極活物質に LiFePO_4 を使用し、負極活物質に黒鉛化された人造黒鉛を使用したリン酸鉄系リチウムイオン電池を、定電流充電した場合の電圧変化率とSOCの関係を示した図であり、0.05C、0.2Cの低いレートの充電、および1C充電時の3種類を比較して図示している。

[0057] ここで、図4の縦軸である電圧変化率とは、単位時間当たりの電圧変化 ΔV を、その間に充電した単位充電容量 ΔQ で除した値であり、 $\Delta V / \Delta Q$ で

ある。例えば、0.5 Aで定電流充電中の電圧が3.320 Vであり、0.1 A h 充電後の電圧が3.325 Vであった場合には、充電時の電圧変化は、0.0005 Vであり、単位充電容量 ΔQ は、0.1 A h となり、電圧変化率は、0.05となる。

[0058] 図4においては、3種類の充電レート0.05 C、0.2 C、1 Cで充電した場合の $\Delta V / \Delta Q$ とSOCとの関係を示している。

[0059] 0.05 Cや0.2 Cの低レート充電では、SOC 35%より小さい場合、またはSOC 70%より大きい場合には、 $\Delta V / \Delta Q$ が大きい。その一方で、SOC 40%からSOC 65%の範囲では、電圧変化率が小さく、低レートでは、誤差範囲が大きくなるため、電圧変化率からSOCを推定することは難しい。

[0060] 例えば、0.05 C充電の電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ が0.01であった場合には、0.1 A h 充電したときの電圧変化は、1 mVとなる。このときの充電時間は、2880秒間であり、時間当たりの電圧変化率は、非常に小さく、測定誤差のため、SOCの推定は困難である。

[0061] 一方、低レートの定電流充電中および1 C充電中では、SOC 18%やSOC 72%の辺りに、電圧変化率の変曲点を有し、低レート充電中は、充電レートによらず、変曲点のSOCがほぼ一定となる。

[0062] また、このような変曲点では、電圧変化率が大きくなっているため、検知し易くなっている。このため、1 C以下の場合には、OCVを測定する代わりに、充電中の電圧変化率の変曲点を検知して、SOCを高精度に推測することができる。

[0063] 一方、図5は、本発明の実施の形態1におけるリチウムイオン電池を高レート定電流充電したときの電圧変化率とSOCとの関係を示した図である。具体的には、図4と同じリン酸鉄系リチウムイオン電池を高レートで定電流充電したときの電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ とSOCとの関係を示した図であり、2 C、3 C、5 Cの3種類の高レート充電時の電圧変化率とSOCの関係を比較して図示している。

- [0064] 高レート充電では、低レート充電の場合よりも電圧変化率が大きくなり、SOC 40%からSOC 65%の範囲において、電圧変化率は、ほぼ一定値を示している。例えば、5 C充電の電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ が0.05であった場合には、0.1 Ahを充電したときの電圧変化は5 mVとなる。このときの充電時間は、28.8秒であり、時間当たりの変化率も判り易くなる。
- [0065] また、2 C～5 Cと充電レートが異なるにも関わらず、電圧変化率はほぼ一定である。例えば、2 C～5 Cの範囲で充電レートが変化しても、 $\Delta V / \Delta Q$ が変化しない領域が、SOC 40%～65の範囲にあると決めることができる。
- [0066] 充電時を示した図4、図5に対して、図6は、本発明の実施の形態1におけるリチウムイオン電池を定電流放電したときの電圧変化率とSOCとの関係を示した図である。具体的には、図4と同じリン酸鉄系リチウムイオン電池を低レートである0.05 Cから高レートである5 Cまでの定電流で放電したときの、電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ とSOCとの関係を比較して示した図である。
- [0067] 低レート放電時と高レート放電時とを比較すると、0.05、0.2 Cの低レート放電時は、電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ が小さく、時間当たりの電圧変化率も小さいため、計測が難しい。
- [0068] 一方、高レート放電時には、電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ が、低レート放電時よりも大きくなり、計測時間も短くなるため、測定誤差が小さくなる。さらに、SOC 40%からSOC 65%の範囲において、高レート充電時には、電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ がほぼ一定値を示していたが（図5参照）、高レート放電時には、レートによって電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ とSOCの関係が異なっている（図6参照）。
- [0069] このため、高レート充電時の電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ とSOCとの関係と、高レート放電時の電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ とSOCとの関係を対比させることで、SOCを推測することができる。例えば、5 C充電中の電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ が0.05であり、5 C放電中の電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ が0.09で

あれば、SOCは、50%であると推測することができる。

[0070] 図7は、本発明の実施の形態1におけるリチウムイオン電池の充電状態推定装置の構成図である。本実施の形態1におけるリチウムイオン電池の充電状態推定装置10は、充放電測定部11、推定演算部12、および記憶部13を備えて構成されている。

[0071] 充放電測定部11は、充電状態推定時にリチウムイオン電池の電圧、電流、充電容量、放電量、温度等の測定を行う測定部であり、充放電動作させる機能を有するコントローラであってもかまわない。また、推定演算部12は、SOCの推定に必要なデータを収集し、評価指標である電圧変化率を算出することで、SOCを推定する演算器である。

[0072] さらに、記憶部13は、種々の充電レートにおける電圧変化率と充電状態との対応関係をマップ化した電圧変化率－SOCマップ（第1マップ）と、種々の放電レートにおける電圧変化率と充電状態との対応関係をマップ化した電圧変化率－SOCマップ（第2マップ）とをあらかじめ記憶している第1記憶部と、充電中および放電中ごとに充電状態の候補を記憶する第2記憶部を有しているメモリである。

[0073] ここで、充放電測定部11は、リチウムイオン電池の電圧および電池に流れる電流を測定する部分を有し、温度情報も測定する場合がある。

[0074] 推定演算部12は、専用のハードウェアであっても、メモリに格納されるプログラムを実行するCPUであってもよい。なお、CPUは、Central Processing Unitの略であり、中央処理装置、処理装置、演算装置、マイクロプロセッサ、マイクロコンピュータ、プロセッサ、DSPともいう。

[0075] 記憶部13は、例えば、RAM、ROM、フラッシュメモリー、EPROM、EEPROM等の、不揮発性または揮発性の半導体メモリや、磁気ディスク、フレキシブルディスク、光ディスク、コンパクトディスク、ミニディスク、DVD等が該当する。

[0076] そして、推定演算部12は、充放電測定部11による充放電中の電圧測定

値に基づいて、リチウムイオン電池 1 の充電中における電圧変化率、もしくは放電中における電圧変化率を算出する。さらに、推定演算部 12 は、記憶部 13 に記憶された第 1 マップまたは第 2 マップを参照して、充電中または放電中に算出した電圧変化率からリチウムイオン電池 1 の現状の充電状態を推定する。

[0077] 図 8 は、本発明の実施の形態 1 におけるリチウムイオン電池の充電状態推定装置により実行される SOC 推定の一連処理に関するフローチャートである。推定動作スタート後、ステップ S801 において、推定演算部 12 は、前回推定し、記憶部 13 に記憶させておいた SOC の前回値を確認して、推定動作開始前の SOC を決定する。

[0078] 次に、ステップ S802 において、充放電測定部 11 は、今回値としての SOC を推定するために、推定対象であるリチウムイオン電池 1 に関して、電圧、電流、充電容量、放電量、温度等の計測を開始する。

[0079] そして、ステップ S803 において、充放電測定部 11 は、充放電動作を行わず、リチウムイオン電池 1 を停止中とし、このとき、推定演算部 12 は、電流を流していない状態でのリチウムイオン電池 1 の OCV を確認する。さらに、推定演算部 12 は、記憶部 13 にあらかじめ記憶された OCV-SOC マップから、現状の OCV に対応する SOC の今回値を推定する。

[0080] さらに、推定演算部 12 は、ステップ S801 で決定された SOC の前回値と、推定した SOC の今回値とを比較し、図 3 (a) ~ (c) に示したような B1 ~ B6 のような範囲と一致していなければ SOC を修正する。

[0081] 次に、ステップ S804 において、充放電測定部 11 は、充放電を開始する。充放電制御機能が外部にある場合には、さらに、ステップ S805 において、充放電測定部 11 は、リチウムイオン電池 1 が充放電中であるか、あるいは停止中であるかを確認する。具体的には、充放電測定部 11 は、電流 $\neq 0$ であれば、ステップ S817 に進み、リチウムイオン電池が停止中であるか、あるいは充放電終了かを判定する。

[0082] ここで、充放電測定部 11 は、判定例として、時間の規定や、スイッチの

オンオフ等で、ステップS 8 1 7の判定を行う。そして、停止中と判定した場合には、ステップS 8 1 2に進み、充放電終了と判定した場合には、ステップS 8 1 8に進む。

[0083] そして、ステップS 8 1 8に進んだ場合には、推定演算部12は、電流を流していない状態でのリチウムイオン電池1のOCVを確認する。さらに、推定演算部12は、記憶部13にあらかじめ記憶されたOCV-SOCマップから、確認したOCVに対応するSOC範囲を推定する。

[0084] さらに、推定演算部12は、充放電中に最終的に推定された現状のSOCが、推定したSOC範囲に収まっていれば、現状のSOCを選択する。一方、現状のSOCが、推定したSOC範囲を逸脱していれば、確認したOCVに対応するSOC範囲のSOCを選択する。

[0085] そして、ステップS 8 1 9において、推定演算部12は、先のステップS 8 1 8で選択したSOCを今回値として、記憶部13に記憶させ、一連処理を終了する。

[0086] 一方、先のS 8 0 5において、充放電中であり、電流が流れていると判定した場合には、ステップS 8 0 6に進み、推定演算部12は、電流方向により、充電時か放電時かを判定する。そして、充電中と判定した場合には、ステップS 8 0 7に進み、放電中と判定した場合には、ステップS 8 1 3に進む。

[0087] 充電中と判定してステップS 8 0 7に進んだ場合には、推定演算部12は、充電レートを確認する。そして、充電レートを確認後、ステップS 8 0 8において、推定演算部12は、確認した充電レートに対応して、充電時の電圧変化率を計算する。

[0088] さらに、ステップS 8 0 9において、推定演算部12は、記憶部13にあらかじめ記憶された充電時の電圧変化率-SOCマップを参照して、ステップS 8 0 8で求めた電圧変化率に対応するSOC候補を抽出することで、充電中のSOC候補を推定する。その後、ステップS 8 1 0に進み、推定演算部12は、充電時のSOC候補を記憶部13に記憶させる。

- [0089] ステップS 8 1 1において、推定演算部 1 2は、後述するステップS 8 1 6で前回記憶した放電時のSOC候補があれば、その放電時のSOC候補とステップS 8 1 0で記憶した充電時のSOC候補とを対比させて、SOCを推定する。なお、放電時のSOC候補が記憶されていない場合には、ステップS 8 1 1による推定を行わずに、ステップS 8 1 2に進む。
- [0090] ここで、充電中に算出される充電状態候補と、放電中に算出される充電状態候補は、必ずしも1つではなく、複数存在することもある。そこで、ステップS 8 1 1において、推定演算部 1 2は、充電中に算出した1以上の充電状態候補と、放電中に算出した1以上の充電状態候補との間で、最も近い充電状態候補から現状の充電状態を求める。
- [0091] 具体的には、推定演算部 1 2は、充電中に算出した1以上の充電状態候補と、放電中に算出した1以上の充電状態候補で、最も近い値のペアを特定する。さらに、推定演算部 1 2は、特定したペアの中間の値を、充電状態候補とし、この値から現状の充電状態を求める。
- [0092] なお、ステップS 8 0 9の推定処理において、推定演算部 1 2は、1C以下のレート充電の場合には、ステップS 8 0 8で計算した電圧変化率が変曲点であるかを確認し、変曲点であることが確認できた場合には、その変曲点での電圧変化率に対応するSOCを抽出することで、高精度なSOC推定を実現できることが期待される。
- [0093] そして、充電中にステップS 8 1 2に進んだ場合には、推定演算部 1 2は、ステップS 8 1 1で推定した充電中のSOCと、充電中の電流を積算することにより求めた電流積算によるSOCとを比較する。そして、推定演算部 1 2は、推定した充電中のSOCと電流積算によるSOCとの差があらかじめ設定された許容範囲内であれば、推定した充電中のSOCを現状のSOCとし、許容範囲外であれば、電流積算によるSOCを現状のSOCとし、ステップS 8 0 5に戻る。
- [0094] なお、ステップS 8 1 1による推定を行わずに、ステップS 8 1 2に進んだ場合には、推定演算部 1 2は、許容範囲外と判断し、電流積算によるSOC

Cを現状のSOCとし、ステップS805に戻る。

[0095] 一方、放電中と判定してステップS813に進んだ場合には、推定演算部12は、放電レートを確認する。そして、放電レートを確認後、ステップS814において、推定演算部12は、確認した放電レートに対応して、放電時の電圧変化率を計算する。

[0096] さらに、ステップS815において、推定演算部12は、記憶部13にあらかじめ記憶された放電時の電圧変化率－SOCマップを参照して、ステップS814で求めた電圧変化率に対応するSOC候補を抽出することで、放電中のSOC候補を推定する。その後、ステップS816に進み、推定演算部12は、放電時のSOC候補を記憶部13に記憶させる。

[0097] ステップS811において、推定演算部12は、ステップS810で前回記憶した充電時のSOC候補があれば、その充電時のSOC候補とステップS816で記憶した放電時のSOC候補とを対比させて、SOCを推定する。なお、充電時のSOC候補が記憶されていない場合には、ステップS811による推定を行わずに、ステップS812に進む。

[0098] なお、ステップS815の推定処理において、推定演算部12は、1C以下のレート放電の場合には、ステップS814で計算した電圧変化率が変曲点であるかを確認し、変曲点であることが確認できた場合には、その変曲点での電圧変化率に対応するSOCを抽出することで、高精度なSOC推定を実現できることが期待される。

[0099] そして、放電中にステップS812に進んだ場合には、推定演算部12は、ステップS811で推定した放電中のSOCと、放電中の電流を積算することにより求めた電流積算によるSOCとを比較する。そして、推定演算部12は、推定した放電中のSOCと電流積算によるSOCとの差があらかじめ設定された許容範囲内であれば、推定した放電中のSOCを現状のSOCとし、許容範囲外であれば、電流積算によるSOCを現状のSOCとし、ステップS805に戻る。

[0100] なお、ステップS811による推定を行わずに、ステップS812に進ん

だ場合には、推定演算部12は、許容範囲外と判断し、電流積算によるSOCを現状のSOCとし、ステップS805に戻る。

[0101] なお、図8のフローチャートは、ステップS804において、定電流充放電を開始する場合について説明した。しかしながら、2Cから5Cまでの高レート充電時には、先の図5で示したように、SOC40%からSOC65%の範囲における電圧変化率が一定である。このため、計算開始電流レートと計算終了電流レートが同じであれば、途中の電流レートが2Cから5Cの範囲で変動していても、SOC推定が可能である。

[0102] また、0.05Cから1Cの範囲で充電電流値または放電電流値が変動しても、変曲点である、SOC18%とSOC72%の位置については、検出可能である。

[0103] 以上のように、実施の形態1によれば、充電中もしくは放電中であっても、電圧変化率－SOCマップに基づいて、SOCを推定することができる。従って、SOCが変化しても、OCVが変わらない領域でも、SOC推定が可能となる。

[0104] さらに、電流レートを変えた場合の電圧変化率－SOCマップの差異、および充電と放電の電圧変化率－SOCマップの差異に注目することで、OCVを測定することなく、充電中もしくは放電中の電圧変化率からSOC推定が可能となる。

[0105] 実施の形態2.

本実施の形態2では、正極活物質として、カーボンを表面にコートした LiFePO_4 を使用し、負極活物質として、負極に明確な複数のプラトー領域を有さないソフトカーボンを使用し、リチウムイオン電池を作製した場合のSOC推定について説明する。

[0106] 図9は、本発明の実施の形態2におけるリチウムイオン電池の、低レート充電時と高レート充電時の充電プロファイルの比較図である。

[0107] 図9(a)～図9(c)は、0.05Cの低レートで充電した場合の充電曲線を示す。本実施の形態2におけるリチウムイオン電池は、作製直後であ

るSOH100%から、図9(a)のように多段のプラトー領域を有なさい特性を示す。この場合、低レート充電変化率からSOCを決定すると、電圧変化が非常に小さく、電圧からSOCを推定することは難しい。

[0108] 図9(b)は、初期容量に対して容量が90%まで減少し、SOH90%まで低下した場合の0.05Cで充電した波形である。劣化により、プラトー領域が狭くなっているが、SOH100%と形状は同様であり、電圧変化率が非常に小さく、電圧からSOCを推定することは難しい。

[0109] 図9(c)は、SOH80%まで低下した場合であり、プラトー領域がさらに狭くなっているが、SOH100%、90%と形状は同様であり、電圧変化率が非常に小さく、電圧からSOCを推定することは難しい。

[0110] 一方、図9(d)～図9(f)は、3Cの高レートで充電した場合の充電曲線を示す。図9(d)は、SOH100%の場合であり、高レート充電を行っているため、低レート充電では平坦であった電圧－容量曲線が、傾斜を有するようになる。

[0111] 従って、先の実施の形態1で示したような充電中の電圧変化 ΔV をその間に充電した充電容量 ΔQ で除した値である電圧変化率 $\Delta V / \Delta Q$ が、本実施の形態2におけるリチウムイオン電池の高レート充電の場合には、大きくなる。このため、高レート充電の電圧変化率からSOC判定がし易くなる。

[0112] 図9(e)のSOH90%に低下した場合、図9(f)SOH80%に低下した場合も同様に、SOC判別がし易くなる。

[0113] 本実施の形態2におけるリチウムイオン電池の高レート充電と高レート放電の電圧変化率－SOCマップは、異なっており、先の実施の形態1と同様の方法で、SOC推定が可能である。ただし、本実施の形態2では、低レート充電もしくは低レート放電時の電圧変化率の変曲点が見られないことが多い。このため、先の実施の形態1のような変曲点を検知することは難しい。

[0114] また、チタン酸リチウムのような負極活物質を使用した場合でも、充放電時の電圧変化率を用いた同様のSOC推定方法が使用できる可能性がある。

[0115] 上述した実施の形態1、2による本願発明の技術的特徴をまとめると、以

下ようになる。

充放電時の電圧変化の小さいオリビン型結晶構造を有するリン酸リチウム化合物を正極に使用し、黒鉛系活物質のようなりチウムの挿入脱離反応がおきても電位が一定な活物質を負極に使用したリチウムイオン電池において、充電もしくは放電中の単位時間当たりの電圧変化を単位時間に流した電流容量で除した値である電圧変化率を指標値として用い、SOCを推定する点を特徴としている。

[0116] 具体的には、種々の充電レートにおける充電時の電圧変化率－SOCマップと、種々の放電レートにおける放電時の電圧変化率－SOCマップをあらかじめ記憶させておく。この結果、充電中の電圧変化率もしくは放電中の電圧変化率を用いて、SOC推定が可能であり、開回路電圧からではなく、SOCを推定することが可能である。

[0117] また、高レート充電および高レート充放電を実施することで、中間SOCにおける充電中もしくは放電中の電圧変化を大きくし、充電中の電圧変化率と放電中の電圧変化率とを対比させることで、SOCを推定できる点をさらなる特徴としている。

[0118] この結果、SOC 0%近傍やSOC 100%近傍までSOCをずらすことなく、中間SOCでの充放電中の電圧変化率に基づいて、SOCを推定することが可能となる。

[0119] さらに、1C以下の充電レートまたは放電レートでの充放電中に、特定のSOCにおいて電圧変化率の変曲点を有するリチウムイオン電池に対しては、この電圧変化率の変曲点を検知することで、SOCを推定できる点をさらなる特徴としている。

[0120] この結果、1C以下の充電レートまたは放電レートにおいても、電圧変化率の変曲点を検知することができれば、充放電時の電圧変化の小さいリチウムイオン電池についても、高精度にSOCを測定することが可能となる。

請求の範囲

[請求項1]

オリビン型結晶構造を有するリン酸リチウム化合物を正極に使用し、リチウムの挿入脱離反応によって電位変動がない活物質を負極に使用したリチウムイオン電池について、充電中または放電中の単位時間当たりの電圧変化を、単位時間に流した電流容量で除した値として求めた電圧変化率から充電状態を推定するリチウムイオン電池の充電状態推定方法であって、

複数の充電レートにおける前記リチウムイオン電池の電圧変化率と充電状態との対応関係を表す第1マップと、複数の放電レートにおける前記リチウムイオン電池の電圧変化率と充電状態との対応関係を表す第2マップとを第1記憶部に記憶させておく第1ステップと、

充放電中の電圧、電流測定値に基づいて、前記リチウムイオン電池の実測電圧変化率を算出し、充電中の場合には前記第1マップを参照し、放電中の場合には前記第2マップを参照して、前記実測電圧変化率から前記リチウムイオン電池の現状の充電状態候補を求め、前記現状の充電状態候補を第2記憶部に記憶させる第2ステップと、

前記第2記憶部に記憶された、充電中に求められた充電状態候補と放電中に求められた充電状態候補とを対比させて、現状の充電状態を求める第3ステップと

を有するリチウムイオン電池の充電状態推定方法。

[請求項2]

前記第2ステップは、

充電中においては、現在の充電レートとして算出された前記実測電圧変化率に基づいて前記第1マップの中から参照する充電レートでの対応関係を選択し、

放電中においては、現在の放電レートとして算出された前記実測電圧変化率に基づいて前記第2マップの中から参照する放電レートでの対応関係を選択する

請求項1に記載のリチウムイオン電池の充電状態推定方法。

[請求項3] 前記第3ステップは、前記充電中に求めた1以上の充電状態候補と前記放電中に求めた1以上の充電状態候補との間で最も近い充電状態候補のペアから現状の充電状態を求める

請求項1または2に記載のリチウムイオン電池の充電状態推定方法。

[請求項4] 公称容量値の容量を持つ前記リチウムイオン電池を充電状態100%に充電後、定電流放電したときに、1時間で放電終了となる電流値を1Cの電流値と規定し、1Cの電流で充電することを1Cの充電と規定した際に、

前記第2ステップは、2C以上のレートでの充電時において求めた前記充電状態の範囲を前記第2記憶部に記憶し、前記2C以上のレートでの放電時において求めた前記充電状態の候補を前記第2記憶部に記憶し、

前記第3ステップは、前記2C以上のレートでの放電時の前記充電状態の候補のうち、前記充電時の前記充電状態の範囲に含まれるものを前記現状の充電状態として求める

請求項1または2に記載のリチウムイオン電池の充電状態推定方法。

[請求項5] 公称容量値の容量を持つ前記リチウムイオン電池を充電状態100%に充電後、定電流放電したときに、1時間で放電終了となる電流値を1Cの電流値と規定し、1Cの電流で充電することを1Cの充電と規定した際に、

前記第3ステップは、前記第1ステップで前記第1記憶部に記憶された前記第1マップおよび前記第2マップが、1C以下のレートでの充放電時に前記電圧変化率の変曲点を有しており、かつ、1C以下のレートでの充電時において算出した充電中における複数の電圧変化率、または1C以下のレートでの放電時において算出した放電中における複数の電圧変化率から前記変曲点に対応する電圧変化率を抽出でき

た場合には、前記変曲点に対応する電圧変化率から前記現状の充電状態を求める

請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン電池の充電状態推定方法

。

[請求項6] 前記第 3 ステップは、前記電圧変化率から求めた現状の充電状態と電流積算で求めた現状の充電状態とを比較し、現状の充電状態の修正を行う

請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン電池の充電状態推定方法

。

[請求項7] オリビン型結晶構造を有するリン酸リチウム化合物を正極に使用し、リチウムの挿入脱離反応によって電位変動がない活物質を負極に使用したリチウムイオン電池について、充電中または放電中の単位時間当たりの電圧変化を、単位時間に流した電流容量で除した値として求めた電圧変化率から充電状態を推定するリチウムイオン電池の充電状態推定装置であって、

複数の充電レートにおける前記リチウムイオン電池の電圧変化率と充電状態との対応関係を表す第 1 マップと、複数の放電レートにおける前記リチウムイオン電池の電圧変化率と充電状態との対応関係を表す第 2 マップとを記憶する第 1 記憶部と、

充電中における現状の充電状態候補および放電中における現状の充電状態候補を記憶する第 2 記憶部と、

前記リチウムイオン電池の電圧、電流を測定する充放電測定部と、

前記充放電測定部による充放電中の電圧、電流測定値に基づいて、前記リチウムイオン電池の実測電圧変化率を算出し、充電中の場合には前記第 1 マップを参照し、放電中の場合には前記第 2 マップを参照して、前記実測電圧変化率から前記リチウムイオン電池の現状の充電状態候補を求め、求めた前記現状の充電状態候補を前記第 2 記憶部に記憶させ、前記第 2 記憶部に記憶された、充電中に求められた充電状

態候補と放電中に求められた充電状態候補を対比させて現状の充電状態を求める推定演算部と

を備えるリチウムイオン電池の充電状態推定装置。

[請求項8]

前記推定演算部は、

充電中においては、現在の充電レートとして算出された前記実測電圧変化率に基づいて前記第1マップの中から参照する充電レートでの対応関係を選択し、

放電中においては、現在の放電レートとして算出された前記実測電圧変化率に基づいて前記第2マップの中から参照する放電レートでの対応関係を選択する

請求項7に記載のリチウムイオン電池の充電状態推定装置。

[請求項9]

前記推定演算部は、前記充電中に求めた1以上の充電状態候補と前記放電中に求めた1以上の充電状態候補との間で最も近い充電状態候補のペアから現状の充電状態を求める

請求項7または8に記載のリチウムイオン電池の充電状態推定装置

。

[請求項10]

公称容量値の容量を持つ前記リチウムイオン電池を充電状態100%に充電後、定電流放電したときに、1時間で放電終了となる電流値を1Cの電流値と規定し、1Cの電流で充電することを1Cの充電と規定した際に、

前記推定演算部は、

2C以上のレートでの充電時において求めた前記充電状態の範囲を前記第2記憶部に記憶し、前記2C以上のレートでの放電時において求めた前記充電状態の候補を前記第2記憶部に記憶し、前記2C以上のレートでの放電時の前記充電状態の候補のうち、前記充電時の前記充電状態の範囲に含まれるものを前記現状の充電状態として求める

請求項7または8に記載のリチウムイオン電池の充電状態推定装置

。

[請求項11] 公称容量値の容量を持つ前記リチウムイオン電池を充電状態100%に充電後、定電流放電したときに、1時間で放電終了となる電流値を1Cの電流値と規定し、1Cの電流で充電することを1Cの充電と規定した際に、

前記推定演算部は、

2C以上のレートでの充電時において算出した前記充電中における電圧変化率と前記放電中における電圧変化率との対比結果から前記現状の充電状態を求め、

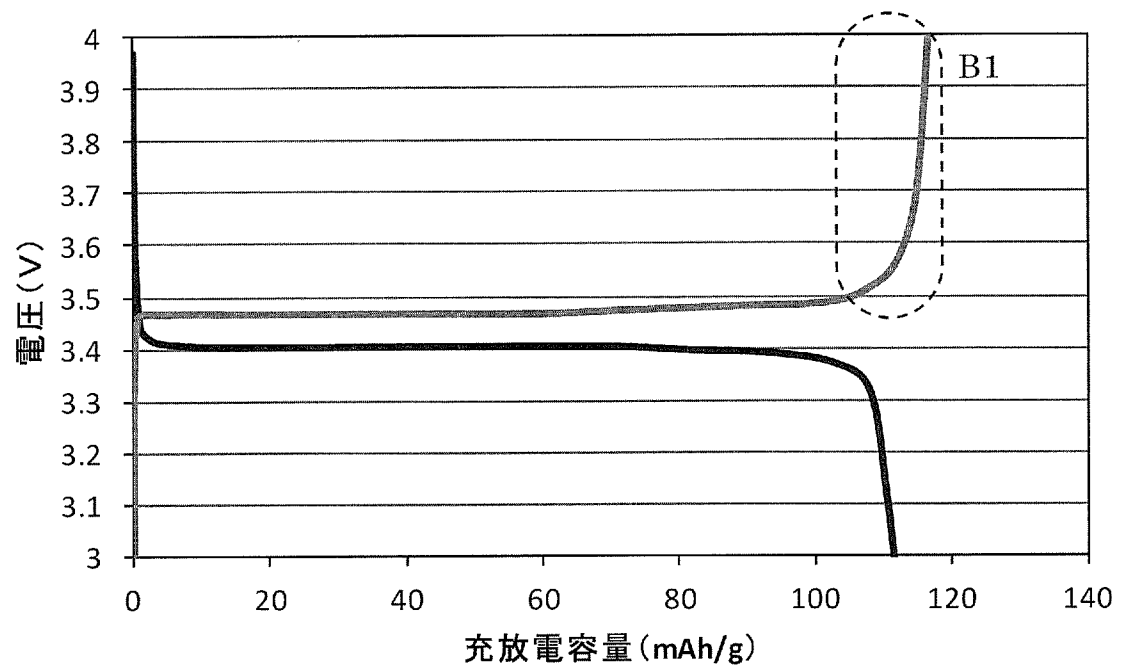
1C以下のレートでの充電時において算出した充電中における複数の電圧変化率、または1C以下のレートでの放電時において算出した放電中における複数の電圧変化率から、電圧変化率の変曲点が抽出できた場合には、前記変曲点に対応する電圧変化率から前記現状の充電状態を求める

請求項7または8に記載のリチウムイオン電池の充電状態推定装置。

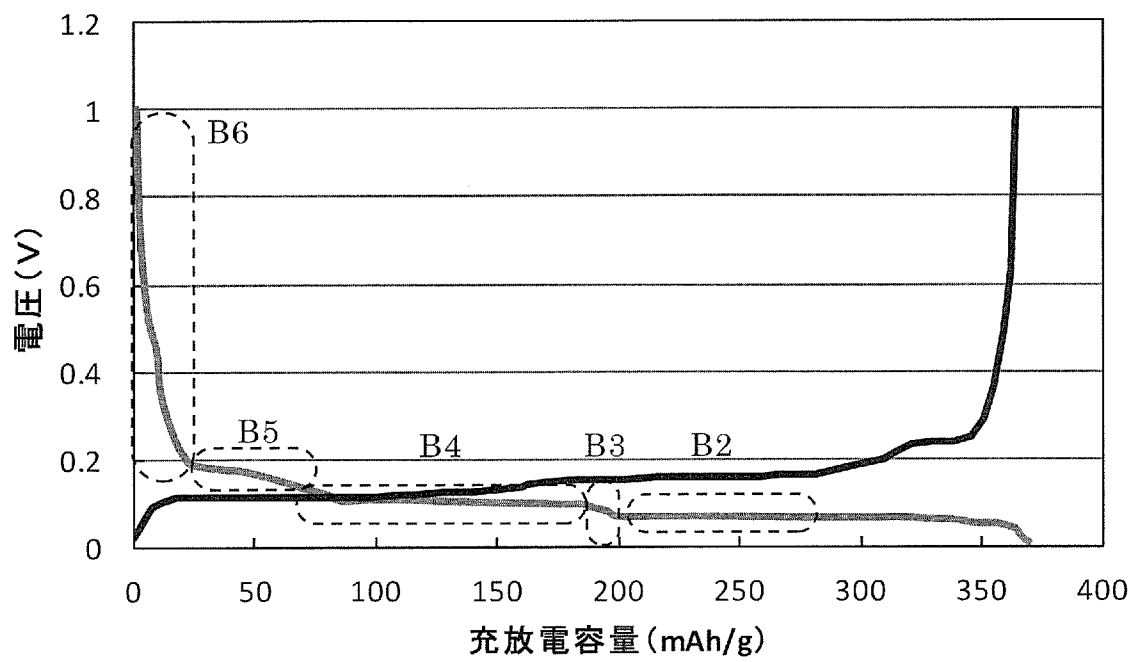
[請求項12] 前記推定演算部は、電圧変化率から求めた現状の充電状態と電流積分で求めた現状の充電状態とを比較し、現状の充電状態の修正を行う

請求項7または8に記載のリチウムイオン電池の充電状態推定装置。

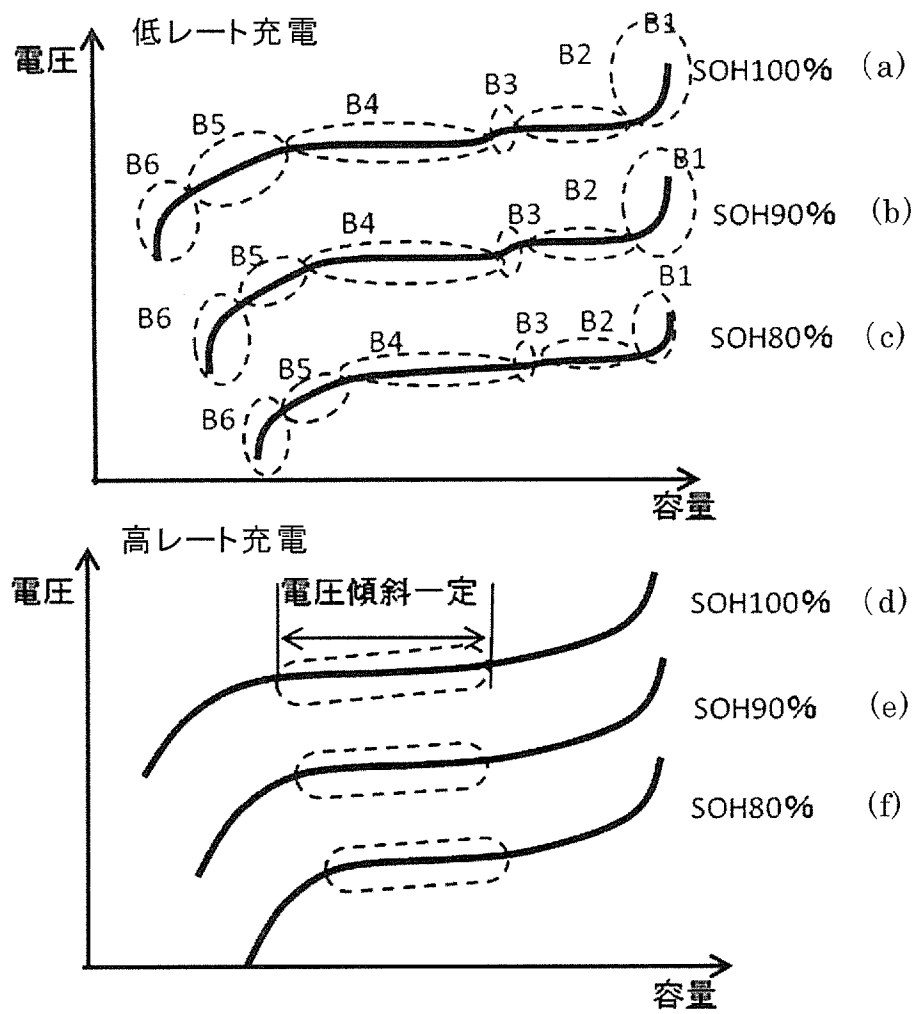
[図1]



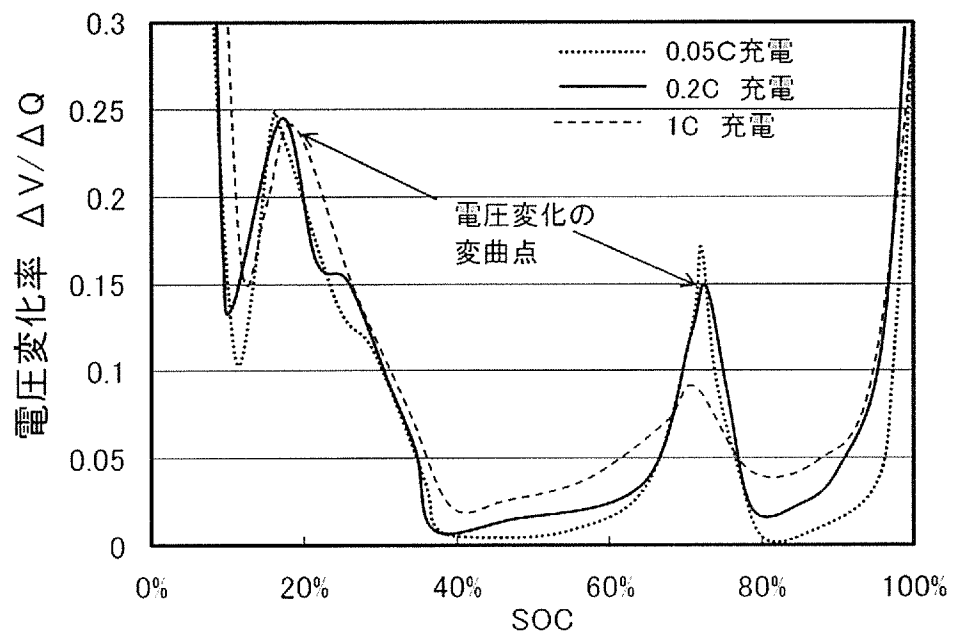
[図2]



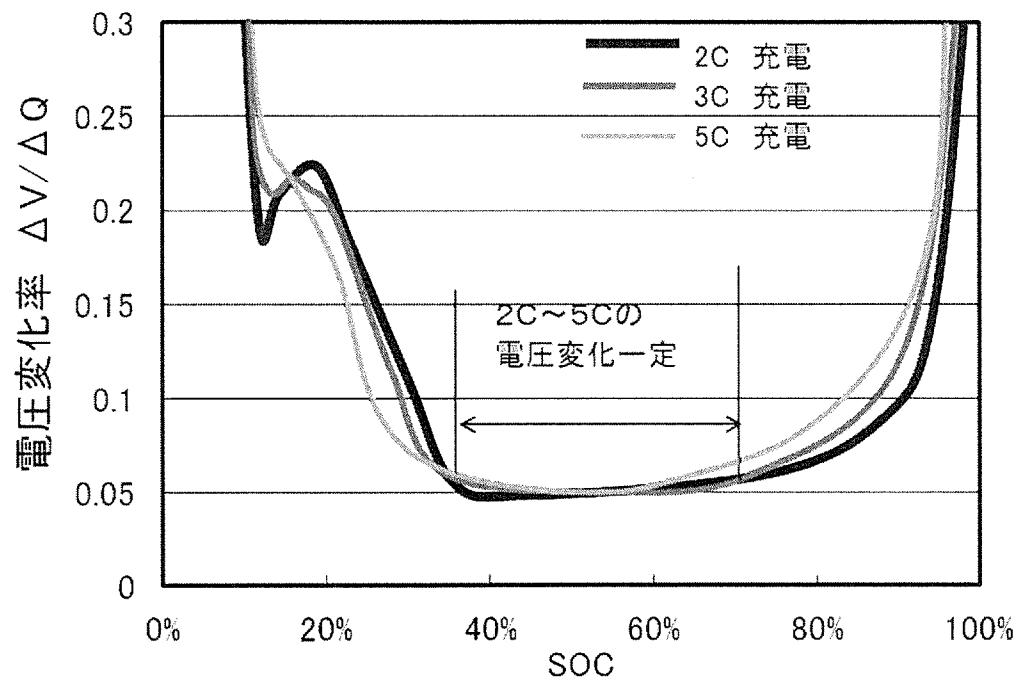
[図3]



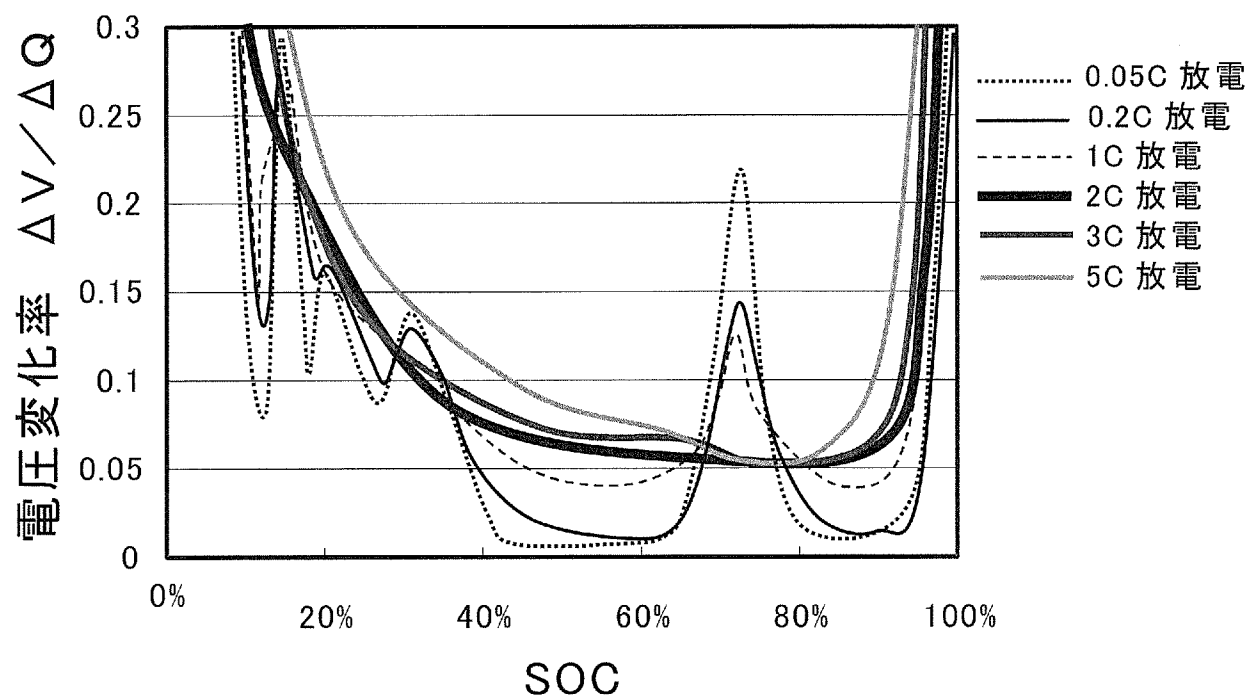
[図4]



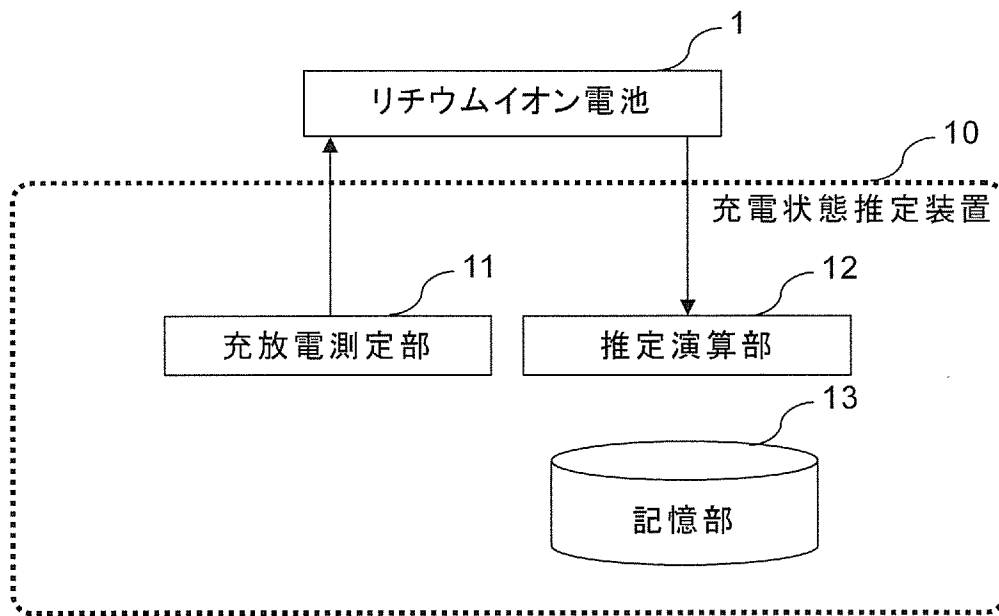
[図5]



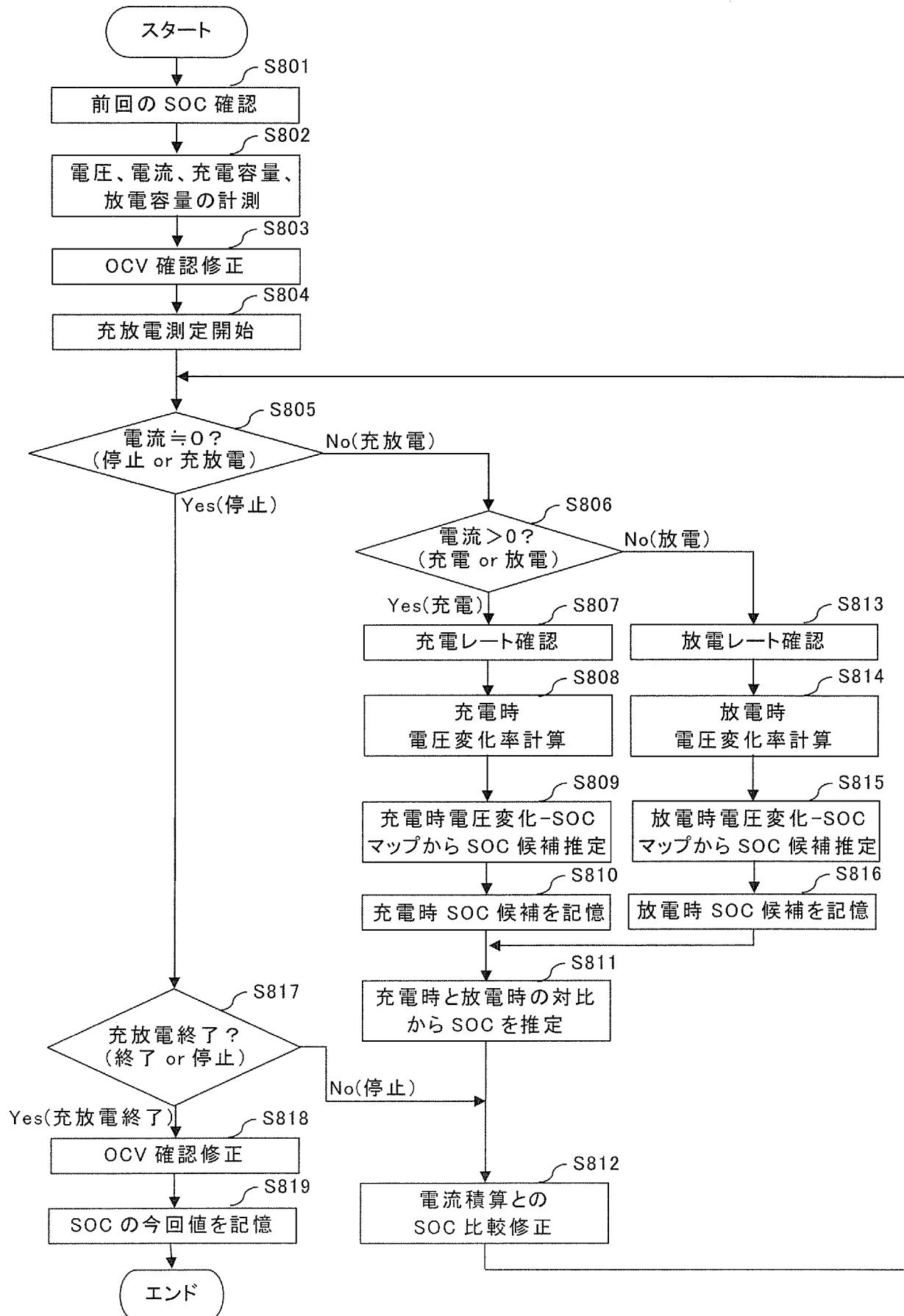
[図6]



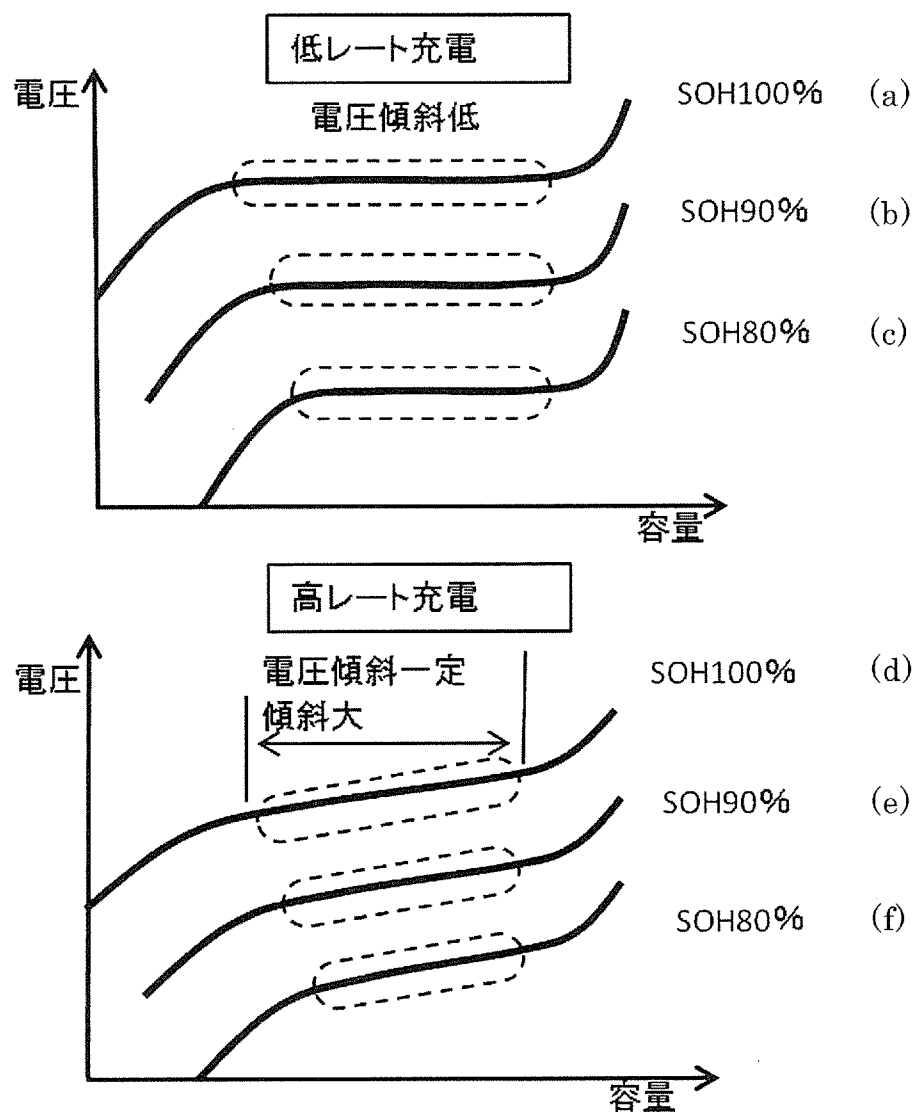
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01R31/36(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/42(2006.01)i, H01M10/44(2006.01)i, H01M10/48(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)

G01R31/36, H01M4/58, H01M10/052, H01M10/42, H01M10/44, H01M10/48, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2012-256550 A (Hitachi, Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), paragraphs [0011], [0019], [0026] to [0027], [0037] & US 2012/0315512 A1 paragraphs [0011], [0035], [0042] to [0043], [0053] & CN 102820469 A	1-12
A	JP 2009-252381 A (Toyota Motor Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraphs [0007], [0046] to [0052] & US 2011/0012604 A1 paragraphs [0016] to [0017], [0099] to [0107] & JP 2010-257984 A & WO 2009/122991 A1 & EP 2259376 A1 & CA 2720136 A & CN 101981750 A & KR 10-2011-0000558 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
23 September 2016 (23.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

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

International application No.

PCT/JP2016/070525

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/0266060 A1 (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS LLC), 18 September 2014 (18.09.2014), paragraph [0029] & CN 104051799 A	1-12
A	JP 2012-181976 A (Hitachi, Ltd.), 20 September 2012 (20.09.2012), paragraphs [0006], [0028], [0034] & US 2012/0226455 A1 paragraphs [0009], [0061], [0067] & CN 102655245 A & KR 10-2012-0099583 A	1-12
A	JP 2013-247003 A (Sony Corp.), 09 December 2013 (09.12.2013), paragraph [0055] & US 2013/0314050 A1 paragraph [0073] & CN 103457003 A	1-12
P, A	JP 2016-014588 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 28 January 2016 (28.01.2016), paragraphs [0060], [0063] to [0067] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01R31/36(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/42(2006.01)i, H01M10/44(2006.01)i, H01M10/48(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 (IPC))

Int.Cl. G01R31/36, H01M4/58, H01M10/052, H01M10/42, H01M10/44, 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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2012-256550 A (株式会社日立製作所) 2012.12.27, 段落 0011, 0019, 0026-0027, 0037 & US 2012/0315512 A1, 段落 0011, 0035, 0042-0043, 0053 & CN 102820469 A	1-12
A	JP 2009-252381 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.10.29, 段落 0007, 0046-0052 & US 2011/0012604 A1, 段落 0016-0017, 0099-0107 & JP 2010-257984 A & WO 2009/122991 A1 & EP 2259376 A1 & CA 2720136 A & CN 101981750 A & KR 10-2011-0000558 A	1-12

☒ 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

23.09.2016

国際調査報告の発送日

04.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

荒井 誠

2S

3203

電話番号 03-3581-1101 内線 3216

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	US 2014/0266060 A1 (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS LLC) 2014.09.18, 段落 0029 & CN 104051799 A	1-12
A	JP 2012-181976 A (株式会社日立製作所) 2012.09.20, 段落 0006, 0028, 0034 & US 2012/0226455 A1, 段落 0009, 0061, 0067 & CN 102655245 A & KR 10-2012-0099583 A	1-12
A	JP 2013-247003 A (ソニー株式会社) 2013.12.09, 段落 0055 & US 2013/0314050 A1, 段落 0073 & CN 103457003 A	1-12
P, A	JP 2016-014588 A (日産自動車株式会社) 2016.01.28, 段落 0060, 0063-0067 (ファミリーなし)	1-12