

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-501374

(P2017-501374A)

(43) 公表日 平成29年1月12日 (2017. 1. 12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 R 31/36 (2006. 01)	GO 1 R 31/36 A	2 G 2 1 6
HO 1 M 10/48 (2006. 01)	HO 1 M 10/48 P	5 G 5 0 3
HO 1 M 10/42 (2006. 01)	HO 1 M 10/42 P	5 H 0 3 0
HO 2 J 7/00 (2006. 01)	HO 2 J 7/00 Q	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 58 頁)

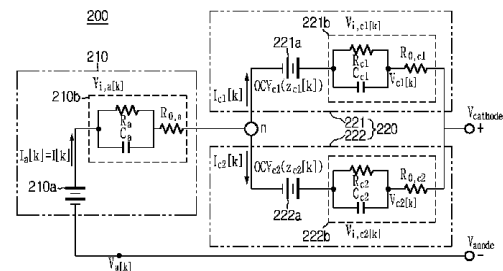
(21) 出願番号	特願2016-522778 (P2016-522778)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(86) (22) 出願日	平成26年10月14日 (2014. 10. 14)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(85) 翻訳文提出日	平成28年4月13日 (2016. 4. 13)	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/009646	(72) 発明者	ウォン-テ・ジョ 大韓民国・テジョン・305-738・ユ ソン-グ・ムンジーロ・188・エルジー ・ケム・リサーチ・パーク
(87) 国際公開番号	W02015/056963	F ターム (参考)	2G216 AB01 AB03 BA03 BA07 BA44 BA55 CB05 CB12 CB14 CB52
(87) 国際公開日	平成27年4月23日 (2015. 4. 23)		
(31) 優先権主張番号	10-2013-0122271		
(32) 優先日	平成25年10月14日 (2013. 10. 14)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0137725		
(32) 優先日	平成26年10月13日 (2014. 10. 13)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 混合正極材を含む二次電池の状態推定装置及びその方法

(57) 【要約】

本発明は、相異なる作動電圧範囲を有する第1及び第2正極材を含む正極、負極材を含む負極；及びこれらの間に介在された分離膜を含む二次電池の状態を拡張カルマンフィルタを用いて推定する装置に関する。前記装置は、時間間隔を置いて前記二次電池の電圧と電流を測定するセンサーユニット；並びに前記第1正極材、前記第2正極材及び前記負極材のうち少なくとも1つの充電状態を状態変数として含む状態方程式と、前記二次電池の電圧を出力変数として含む出力方程式を使用して拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行することで、前記第1正極材、前記第2正極材及び前記負極材のうち少なくとも1つの充電状態を含む二次電池の状態を推定する制御ユニット；を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

相異なる作動電圧範囲を有する第 1 及び第 2 正極材を含む正極、負極材を含む負極、及びこれらの間に介在された分離膜を含む二次電池の状態を推定する装置であって、

時間間隔を置いて前記二次電池の電圧と電流を測定するセンサーユニット；並びに

前記センサーユニットと電氣的に連結され、且つ、前記第 1 正極材及び前記第 2 正極材の少なくとも 1 つの充電状態を状態変数として含む状態方程式と、前記二次電池の電圧を出力変数として含む出力方程式を使用して拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行することで、前記第 1 正極材及び前記第 2 正極材の少なくとも 1 つの充電状態を含む二次電池の状態を推定する制御ユニット；を含み、

10

前記状態方程式と前記出力方程式は、第 1 及び第 2 正極材にそれぞれ対応し、互いに並列で連結された第 1 及び第 2 正極材回路ユニットと、選択的に、負極材に対応し、前記第 1 及び第 2 正極材回路ユニットと直列で連結された負極材回路ユニットを含む回路モデルから誘導されたものであり、

前記第 1 正極材回路ユニット、前記第 2 正極材回路ユニット及び前記負極材回路ユニットは、それぞれ、選択的な要素として、対応する電極物質の充電状態によって電圧が変化する開放電圧要素及び／またはインピーダンス要素を含むことを特徴とする、混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項 2】

前記状態変数は、負極材の充電状態をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

20

【請求項 3】

前記状態変数は、

前記第 1 正極材回路ユニットのインピーダンス要素によって形成される電圧；

前記第 2 正極材回路ユニットのインピーダンス要素によって形成される電圧；及び

前記負極材回路ユニットに含まれたインピーダンス要素によって形成される電圧を含む群から選択された少なくとも 1 つの電圧を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項 4】

前記状態方程式は、入力変数として、前記第 1 正極材回路ユニットに流れる第 1 電流、及び前記第 2 正極材回路ユニットに流れる第 2 電流を含み、

30

前記制御ユニットは、前記回路モデルから誘導された電流分配方程式及び前記センサーユニットによって測定された電流を用いて、前記第 1 電流及び前記第 2 電流を決定することを特徴とする請求項 1 に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項 5】

前記出力方程式は、前記回路モデルの電圧解析によって誘導されたものであって、複数の入力変数を含み、

前記複数の入力変数は、

前記センサーユニットによって測定された成分；

前記第 1 正極材回路ユニットの開放電圧成分；

40

前記第 2 正極材回路ユニットの開放電圧成分；

選択的に、前記負極材の開放電圧成分；

選択的に、前記第 1 正極材回路ユニットのインピーダンス電圧成分；

選択的に、前記第 2 正極材回路ユニットのインピーダンス電圧成分；及び

選択的に、前記負極材回路ユニットのインピーダンス電圧成分；を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項 6】

前記状態方程式は、前記第 1 正極材回路ユニット及び第 2 正極材回路ユニットに流れる電流をそれぞれ時間毎に積算して前記第 1 正極材及び前記第 2 正極材の充電状態を決定するように定義され、

50

前記制御ユニットは、前記状態方程式を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「状態推定時間アップデート段階」を行って前記第1正極材及び前記第2正極材の充電状態を時間アップデートすることを特徴とする請求項1に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項7】

前記状態方程式は、前記第1正極材回路ユニット、前記第2正極材回路ユニット、及び前記負極材回路ユニットに流れる電流をそれぞれ時間毎に積算して前記第1正極材、前記第2正極材及び前記負極材の充電状態を決定するように定義され、

前記制御ユニットは、前記状態方程式を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「状態推定時間アップデート段階」を行って前記第1正極材、前記第2正極材及び前記負極材の充電状態を時間アップデートすることを特徴とする請求項2に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

10

【請求項8】

前記状態方程式は、前記第1正極材回路ユニット、前記第2正極材回路ユニット、及び前記負極材回路ユニットに含まれているインピーダンス要素の回路解析によって誘導されたインピーダンス電圧計算式によって、インピーダンス要素によって形成される電圧が経時的に変化するように定義され、

前記制御ユニットは、前記状態方程式を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「状態推定時間アップデート段階」を行い、各インピーダンス要素によって形成された電圧を時間アップデートすることを特徴とする請求項3に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

20

【請求項9】

前記制御ユニットは、前記状態方程式から誘導されるヤコビ行列を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「誤差共分散時間アップデート段階」を行うことを特徴とする請求項1に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項10】

前記制御ユニットは、前記出力方程式を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「出力推定段階」を行って二次電池の電圧を推定することを特徴とする請求項1に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項11】

前記制御ユニットは、前記出力方程式から誘導されるヤコビ行列と前記時間アップデートされた誤差共分散を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「カルマンゲイン決定段階」を行うことを特徴とする請求項9に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

30

【請求項12】

前記制御ユニットは、前記測定された二次電池電圧と前記推定された二次電池電圧との差に前記決定されたカルマンゲインを反映して、前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「状態推定測定アップデート段階」を行うことを特徴とする請求項11に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項13】

前記制御ユニットは、前記時間アップデートされた誤差共分散と前記決定されたカルマンゲインを用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「誤差共分散測定アップデート段階」を行うことを特徴とする請求項11に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

40

【請求項14】

前記状態方程式はプロセスノイズを含み、

前記出力方程式はセンサーノイズを含むことを特徴とする請求項1に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項15】

前記制御ユニットは、前記第1正極材の充電状態、前記第2正極材の充電状態、前記第

50

1 正極材の容量及び前記第 2 正極材の容量を用いて二次電池の充電状態を推定することを特徴とする請求項 1 に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項 16】

前記インピーダンス要素は、少なくとも 1 つの抵抗、少なくとも 1 つのキャパシタ、少なくとも 1 つのインダクタ、またはこれらの組合せを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項 17】

前記インピーダンス要素は、抵抗とキャパシタとが並列で連結された RC 回路、及び、選択的に、これと直列で連結された抵抗を含むことを特徴とする請求項 16 に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項 18】

前記開放電圧要素と前記インピーダンス要素とは、直列で連結されたことを特徴とする請求項 1 に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項 19】

相異なる作動電圧範囲を有する第 1 及び第 2 正極材を含む正極；負極材を含む負極；及びこれらの間に介在された分離膜を含む二次電池の状態を推定する装置であって、

時間間隔を置いて前記二次電池の電圧と電流を測定するセンサーユニット；並びに

前記センサーユニットと電気的に連結され、且つ、前記第 1 正極材、前記第 2 正極材及び前記負極材のうち少なくとも 1 つの充電状態を状態変数として含む状態方程式と、前記二次電池の電圧を出力変数として含む出力方程式を使用して拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行することで、前記第 1 正極材、前記第 2 正極材及び前記負極材のうち少なくとも 1 つの充電状態を含む二次電池の状態を推定する制御ユニット；を含み、

前記状態方程式と前記出力方程式は、第 1 及び第 2 正極材にそれぞれ対応し、互いに並列で連結された第 1 及び第 2 正極材回路ユニットと、選択的に、負極材に対応し、前記第 1 及び第 2 正極材回路ユニットと直列で連結された負極材回路ユニットを含む回路モデルから誘導されたものであり、

前記第 1 正極材回路ユニット、前記第 2 正極材回路ユニット、及び前記負極材回路ユニットは、それぞれ選択的な要素として、対応する電極物質の充電状態によって電圧が変化する開放電圧要素及び／またはインピーダンス要素を含むことを特徴とする、混合正極材を含む二次電池の状態推定装置。

【請求項 20】

相異なる作動電圧範囲を有する第 1 及び第 2 正極材を含む正極；負極材を含む負極；及びこれらの間に介在された分離膜を含む二次電池の状態を推定する方法であって、

時間間隔を置いて前記二次電池の電圧と電流を測定する段階；並びに

前記第 1 正極材及び前記第 2 正極材の少なくとも 1 つの充電状態を状態変数として含む状態方程式と、前記二次電池の電圧を出力変数として含む出力方程式を使用して拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行することで、前記第 1 正極材及び第 2 正極材の少なくとも 1 つの充電状態を含む二次電池の状態を推定する段階；を含み、

前記状態方程式と前記出力方程式は、回路モデルから誘導されたものであり、前記回路モデルは、前記第 1 正極材に対応する開放電圧要素及び選択的にインピーダンス要素を含む第 1 正極材回路ユニット；前記第 2 正極材に対応する開放電圧要素及び選択的にインピーダンス要素を含み、前記第 1 正極材回路ユニットと並列で連結された第 2 正極材回路ユニット；を含み、選択的に、前記負極材に対応する開放電圧要素及び選択的にインピーダンス要素を含み、前記第 1 及び第 2 正極材回路ユニットと直列で連結された負極材回路ユニット；を含むことを特徴とする、混合正極材を含む二次電池の状態推定方法。

【請求項 21】

相異なる作動電圧範囲を有する第 1 及び第 2 正極材を含む正極；負極材を含む負極；及びこれらの間に介在された分離膜を含む二次電池の状態を推定する方法であって、

時間間隔を置いて前記二次電池の電圧と電流を測定する段階；並びに

前記第 1 正極材、前記第 2 正極材及び前記負極材のうち少なくとも 1 つの充電状態を状

10

20

30

40

50

態変数として含む状態方程式と、前記二次電池の電圧を出力変数として含む出力方程式を使用して拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行することで、前記第1正極材、前記第2正極材及び前記負極材のうち少なくとも1つの充電状態を含む二次電池の状態を推定する段階；を含み、

前記状態方程式と前記出力方程式は、回路モデルから誘導されたものであり、前記回路モデルは、前記第1正極材に対応する開放電圧要素及び選択的にインピーダンス要素を含む第1正極材回路ユニット；前記第2正極材に対応する開放電圧要素及び選択的にインピーダンス要素を含み、前記第1正極材回路ユニットと並列で連結された第2正極材回路ユニット；を含み、選択的に、前記負極材に対応する開放電圧要素及び選択的にインピーダンス要素を含み、前記第1及び第2正極材回路ユニットと直列で連結された負極材回路ユニット；を含むことを特徴とする、混合正極材を含む二次電池の状態推定方法。

10

【請求項22】

請求項1または請求項19に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定装置を含む電気駆動装置。

【請求項23】

請求項20または請求項21に記載の混合正極材を含む二次電池の状態推定方法をプログラム化して書き込んだコンピューター可読の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、拡張カルマンフィルタ(Extended Kalman Filter)を用いて二次電池の状態を推定する方法及び装置に関する。

【0002】

本出願は、2013年10月14日出願の韓国特許出願第10-2013-0122271号及び2014年10月13日出願の韓国特許出願第10-2014-0137725号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【背景技術】

【0003】

電池は、電気化学的な酸化及び還元反応を通じて電気エネルギーを生成するものであって、幅広い範囲で多様な用途で用いられる。例えば、携帯電話、ラップトップパソコン、デジカメ、ビデオカメラ、タブレットパソコン、電動工具などのように持ち運び可能な装置；電気自転車、電気バイク、電気自動車、ハイブリッド自動車、電気船、電気飛行機などのような各種電気駆動動力装置；新材生エネルギーを通じて発電した電力や余剰発電電力を貯蔵するときに使用される電力貯蔵装置；サーバーコンピューターと通信用基地局を含む各種情報通信装置に電力を安定的に供給するための無停電電源供給装置などに至るまで、電池の使用領域はますます広がっている。

30

【0004】

電池は、3つの基本構成要素を含む。つまり、放電する間に電子を放出しながら酸化する物質を含む負極(anode)、放電する間に電子を収容しながら還元される物質を含む正極(cathode)、そして負極と正極との間で作動イオンの移動を可能にする電解質である。

40

【0005】

電池は、放電した後は再使用が不可能な一次電池と、電気化学反応が少なくとも部分的には可逆的であって、繰り返して充電と放電が可能な二次電池とに分類することができる。

【0006】

二次電池としては、鉛-酸電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-鉄電池、銀酸化物電池、ニッケル金属水素化物(hydride)電池、亜鉛-マンガノ酸化物電池、亜鉛-臭化物電池、金属-空気電池、リチウム二次電池などが知ら

50

れている。そのうち、リチウム二次電池は、他の二次電池に比べてエネルギー密度及び電池電圧が高く、保存寿命が長いという点で商業的に多大な関心を集めている。

【0007】

リチウム二次電池においては、正極材及び負極材として使用される物質が二次電池の性能に重要な影響を及ぼす。したがって、高温で安定性を有しながらも高いエネルギー容量を提供でき、製造コストの低い正極材及び負極材を提供しようとして多様に試みられている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、2つ以上の正極材を混合してそれぞれの正極材が有する短所を補完できる混合正極材を提供し、拡張カルマンフィルタを用いて前記混合正極材が含まれた二次電池の状態を信頼性高く推定できる装置及び方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明による二次電池の状態推定装置は、拡張カルマンフィルタを用いて、混合正極材を含む正極、負極材を含む負極、及び前記正極と負極との間に介在された分離膜を備える二次電池の状態を推定する。

【0010】

本発明において、二次電池の状態とは、二次電池またはその内部に含まれた電極物質の電気化学的物性のうち、二次電池が充電・放電する過程で周期的に変化するパラメータを称する。

【0011】

一態様によれば、二次電池の電圧や充電状態 (State Of Charge) は、充電と放電により特定の範囲内で増加して減少する。したがって、前記電圧と充電状態は二次電池の状態を示す状態変数に含まれる。

【0012】

他の側面によれば、二次電池内に含まれた各電極物質の充電状態も二次電池の状態を示す状態変数に含まれる。

【0013】

例えば、二次電池が充電または放電すれば、負極材と正極材の容量が周期的に変化する。したがって、負極材と正極材との総容量対比現在容量の相対的比率を充電状態として定義すれば、負極材の充電状態と正極材の充電状態も二次電池の状態を示す変数に含まれる。

【0014】

前記充電状態は、当業界ではSOC (State Of Charge) というパラメータとして知られている。前記充電状態はSOCとzというパラメータによってその値を定量的に表示できるが、充電状態を0ないし100%の百分率で表示するときはSOCパラメータを使用し、充電状態を0ないし1の数値で表示するときはzパラメータを使用する。前記充電状態は、非制限的な例として、アンペアカウンティング (ampere counting) 方法で測定することができる。

【0015】

一態様によれば、前記混合正極材は、少なくとも動作電圧範囲が異なる第1正極材及び第2正極材を含む。一例として、二次電池が放電モードにあるとき、第1正極材が第2正極材よりも相対的に高い電圧範囲で活性化し、二次電池が充電モードにあるとき、第2正極材が第1正極材よりも相対的に低い電圧範囲で活性化する。ここで、第1正極材または第2正極材が活性化するとは、該当正極材が作動イオンと反応することを意味する。したがって、前記第1正極材と反応する作動イオンの濃度と前記第2正極材と反応する作動イオンの濃度は二次電池の電圧によって相異なる。

【0016】

10

20

30

40

50

前記作動イオンは、混合正極材を含む二次電池が動作する過程、すなわち充電または放電する過程で、前記第1及び第2正極材と電気化学的反応をするイオンを称する。前記作動イオンは、二次電池の種類によって変わり得る。一例として、リチウム二次電池の場合、作動イオンはリチウムイオンであり得る。以下、特に言及しない限り、二次電池の動作は二次電池の充電または放電を意味すると定義する。

【0017】

前記反応は、二次電池の動作過程に伴う前記第1及び第2正極材の酸化及び還元反応を含む電気化学的反応を称し、二次電池の作動メカニズムによって変わり得る。

【0018】

一態様によれば、前記電気化学的反応は、作動イオンが前記第1正極材及び／または前記第2正極材の内部に挿入されるか又はその逆に内部から脱離することを意味し得る。このような場合、前記第1及び第2正極材に挿入される作動イオンの濃度または前記第1及び第2正極材から脱離する作動イオンの濃度は、二次電池の電圧の変化によって変わり得る。一例として、二次電池が放電する条件において、ある電圧帯域では前記第2正極材よりも前記第1正極材に作動イオンが優先的に挿入され、他の電圧帯域ではその逆になり得る。他の例として、二次電池が充電される条件において、ある電圧帯域では前記第1正極材よりも前記第2正極材から作動イオンが優先的に脱離し、他の電圧帯域ではその逆になり得る。

【0019】

一態様によれば、電圧の変化によって前記第1及び第2正極材と反応する作動イオンの濃度が相異なるという条件を満たすため、前記第1及び第2正極材は次のような条件のうち少なくとも1つを満たし得る。

【0020】

一例として、前記第1及び第2正極材は、 dQ/dV 分布を測定したとき、各正極材の dQ/dV 分布で現れるメインピークの位置及び／または前記メインピークの強度に差があり得る。

【0021】

ここで、 dQ/dV 分布は、正極材に対する作動イオンの電圧毎の容量特性を意味する。前記メインピークの位置の差は前記第1及び第2正極材の種類によって変わり得る。

【0022】

他の例として、前記第1及び第2正極材が含まれた二次電池に対して充電状態毎に放電抵抗を測定したとき、放電抵抗プロファイルがコンベックス (convex) パターン (いわゆる、凸形状) を有し得る。

【0023】

また、他の例として、前記第1及び第2正極材が含まれた二次電池に対して充電状態毎に放電抵抗を測定したとき、放電抵抗プロファイルが前記コンベックスパターンの頂点を前後にして少なくとも2つの変曲点を有し得る。

【0024】

さらに他の例として、前記第1及び第2正極材が含まれた二次電池を充電または放電させたとき、充電または放電プロファイルに少なくとも1回の電圧平坦領域 (plateau) が現れ得る。ここで、前記電圧平坦領域は、変曲点が存在しながらも変曲点を前後にして電圧変化が小さい領域を意味する。

【0025】

さらに他の例として、前記第1及び第2正極材の少なくとも1つは、電圧平坦領域を含む電圧プロファイルを有し得る。

【0026】

一態様によれば、前記第1正極材は、一般化学式 $A[A_xM_y]O_{2+z}$ (AはLi、Na及びKのうち少なくとも1つの元素を含む；MはNi、Co、Mn、Ca、Mg、Ti、Si、Fe、Mo、V、Zr、Zn、Cu、Al、Mo、Sc、Zr、Ru及びCrから選択された少なくとも1つの元素を含む； $x \geq 0$ 、 $1 \leq x+y \leq 2$ 、 $-0.1 \leq z \leq$

10

20

30

40

50

2 ; x、y、z 及び M に含まれた成分の化学量論係数は化合物が電気的中性を維持するように選択される) で表されるアルカリ金属化合物であり得る。

【0027】

選択的に、前記第 1 正極材は、US 6, 677, 082、US 6, 680, 143 など
に開示されたアルカリ金属化合物である $x \text{LiM}^1\text{O}_2 - (1-x) \text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ (M^1 は平均酸化状態 3 を有する少なくとも 1 つの元素を含む ; M^2 は平均酸化状態 4 を有する少なくとも 1 つの元素を含む ; $0 \leq x \leq 1$) であり得る。

【0028】

他の態様によれば、前記第 2 正極材は、一般化学式 $\text{Li}_a\text{M}^1_x\text{Fe}_{1-x}\text{M}^2_y\text{P}_{1-y}\text{M}^3_z\text{O}_{4-z}$ (M^1 は Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg 及び Al から選択された少なくとも 1 つの元素を含む ; M^2 は Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V 及び S から選択された少なくとも 1 つの元素を含む ; M^3 は F を選択的に含むハロゲン族元素を含む ; $0 < a \leq 2$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$; a、x、y、z、 M^1 、 M^2 及び M^3 に含まれた成分の化学量論係数は化合物が電気的中性を維持するように選択される)、または、 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ [M は Ti、Si、Mn、Fe、Co、V、Cr、Mo、Ni、Mg 及び Al から選択された少なくとも 1 つの元素を含む] で表されるリチウム金属フォスフェートであり得る。

【0029】

さらに他の態様によれば、前記第 1 正極材は、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_{2+z}]$ ($a \geq 0$; $a+b+c+d=1$; b、c 及び d のうち少なくとも 1 つは 0 でない ; $-0.1 \leq z \leq 2$) であり得る。また、前記第 2 正極材は、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 < x+y \leq 1$) 及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ からなる群より選択された 1 つ以上であり得る。

【0030】

さらに他の態様によれば、前記第 1 正極材及び／または前記第 2 正極材は、コーティング層を含むことができる。前記コーティング層は炭素層を含むか、若しくは、Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V 及び S からなる群より選択された少なくとも 1 つの元素を含む酸化物層またはフッ化物層を含むことができる。

【0031】

本発明において、前記第 1 正極材と第 2 正極材との混合比率は、製造しようとする二次電池の用途を考慮した電気化学的設計条件を考慮して適切に調節することができる。

【0032】

また、前記混合正極材に含まれる正極材の数は 2 種に限定されない。一実施例として、前記混合正極材は 3 種の相異なる正極材を含むことができ、その例としては LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2]$ [$a \geq 0$; $a+x+y+z=1$; x、y 及び z のうち少なくとも 1 つは 0 でない] 及び LiFePO_4 が含まれた混合正極材が挙げられる。また他の実施例として、前記混合正極材は 4 種の相異なる正極材を含むことができ、その例としては LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2]$ [$a \geq 0$; $a+x+y+z=1$; x、y 及び z のうち少なくとも 1 つは 0 でない] 及び LiFePO_4 が含まれた混合正極材が挙げられる。また、混合正極材の物性を改善するために他の添加物、例えば導電材、バインダーなどを混合正極材に添加することは特に制限されない。

【0033】

本発明において、前記混合正極材は、電気エネルギーで動作可能な多様な種類の電気駆動装置に搭載された二次電池の正極材として使用でき、前記電気駆動装置の種類は特に制限されない。

【0034】

一態様によれば、前記電気駆動装置は、携帯電話、ラップトップパソコン、タブレット

パソコンなどのモバイルコンピューター装置、またはデジタルカメラ、ビデオカメラ、オーディオ／ビデオ再生装置などを含む手持ち式のマルチメディア装置であり得る。

【0035】

他の態様によれば、前記電気駆動装置は、電気自動車、ハイブリッド自動車、電気自転車、電気バイク、電気列車、電気船、電気飛行機などのように電気によって移動可能な電気動力装置、または電気ドリル、電気グラインダーなどのようにモーターを備えるパワーツールであり得る。

【0036】

さらに他の態様によれば、前記電気駆動装置は、電力グリッドに設けられて新再生エネルギーや余剰発電電力を貯蔵する大容量電力貯蔵装置、または停電などの非常状況でサーバーコンピューターや移動通信装置などを含む各種の情報通信装置の電源を供給する無停電電源供給装置であり得る。

10

【0037】

本発明によれば、混合正極材を含む二次電池の状態推定装置は、(i) 時間間隔を置いて前記二次電池の電圧と電流を測定するセンサーユニット；並びに(ii) 前記センサーユニットと電氣的に連結され、且つ、前記第1正極材及び前記第2正極材の少なくとも1つの充電状態、選択的には負極材の充電状態を状態変数として含む状態方程式と、前記二次電池の電圧を出力変数として含む出力方程式を使用して拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行することで、前記第1正極材及び第2正極材の少なくとも1つの充電状態、選択的には負極材の充電状態を含む二次電池の状態を推定する制御ユニット；を含むことができる。

20

【0038】

望ましくは、前記状態方程式と前記出力方程式は、回路モデルから誘導されたものであり、前記回路モデルは、(i) 第1及び第2正極材にそれぞれ対応し、互いに並列で連結された第1及び第2正極材回路ユニットと、選択的に(ii) 負極材に対応し、前記第1及び第2正極材回路ユニットと直列で連結された負極材回路ユニットを含むことができる。

【0039】

一態様によれば、前記第1正極材回路ユニット、前記第2正極材回路ユニット及び前記負極材回路ユニットは、それぞれ、対応する電極物質の充電状態によって電圧が変化する開放電圧要素、及び選択的な要素として電流によって電圧が変化するインピーダンス要素を含むことができる。

30

【0040】

本発明において、前記状態変数は、前記第1正極材回路ユニットのインピーダンス要素によって形成される電圧；前記第2正極材回路ユニットのインピーダンス要素によって形成される電圧；及び前記負極材回路ユニットに含まれたインピーダンス要素によって形成される電圧を含む群から選択された少なくとも1つの電圧を含むことができる。

【0041】

一態様によれば、前記状態方程式は、入力変数として、前記第1正極材回路ユニットに流れる第1電流、及び前記第2正極材回路ユニットに流れる第2電流を含むことができる。

40

【0042】

前記制御ユニットは、前記回路モデルから誘導された電流分配方程式及び前記センサーユニットによって測定された電流を用いて、前記第1電流及び前記第2電流を決定することができる。

【0043】

他の態様によれば、前記出力方程式は、前記回路モデルの電圧解析によって誘導されたものであって、複数の入力変数を含むことができる。

【0044】

望ましくは、前記複数の入力変数は、(i) 前記センサーユニットによって測定された

50

電流；(i i) 前記第 1 正極材回路ユニットの開放電圧要素；(i i i) 前記第 2 正極材回路ユニットの開放電圧要素；(i v) 選択的に、前記負極材の開放電圧要素；(v) 選択的に、前記第 1 正極材回路ユニットのインピーダンス電圧成分；(v i) 選択的に、前記第 2 正極材回路ユニットのインピーダンス電圧成分；及び(v i i) 選択的に、前記負極材回路ユニットのインピーダンス電圧成分；を含むことができる。

【0045】

一態様によれば、前記状態方程式は、前記第 1 正極材回路ユニットに流れる第 1 電流、第 2 正極材回路ユニットに流れる第 2 電流、及び選択的には、負極材回路ユニットに流れる二次電池の電流をそれぞれ時間毎に積算して前記第 1 正極材、前記第 2 正極材、及び選択的に負極材の充電状態を決定するように定義され得る。このような場合、前記制御ユニットは、前記状態方程式を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「状態推定時間アップデート段階 (state estimate time update)」を行って前記第 1 正極材、前記第 2 正極材及び選択的に前記負極材の充電状態を時間アップデートすることができる。

10

【0046】

他の態様によれば、前記状態方程式は、前記第 1 正極材回路ユニット、前記第 2 正極材回路ユニット、及び選択的に前記負極材回路ユニットに含まれているインピーダンス要素の回路解析によって誘導されたインピーダンス電圧計算式によって、各インピーダンス要素によって形成される電圧が時間毎に変化するように定義され得る。このような場合、前記制御ユニットは、前記状態方程式を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「状態推定時間アップデート段階」を行い、各インピーダンス要素によって形成された電圧を時間アップデートすることができる。

20

【0047】

望ましくは、前記制御ユニットは、前記状態方程式から誘導されるヤコビ行列 (Jacobian matrix) を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「誤差共分散時間アップデート段階 (error covariance time update)」を行うことができる。

【0048】

また、前記制御ユニットは、前記出力方程式を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「出力推定段階 (output estimation)」を行い、二次電池の電圧を出力変数として推定することができる。

30

【0049】

また、前記制御ユニットは、前記出力方程式から誘導されるヤコビ行列と前記時間アップデートされた誤差共分散を用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「カルマンゲイン決定段階 (Kalman gain determination)」を行うことができる。

【0050】

また、前記制御ユニットは、前記測定された二次電池電圧と前記推定された二次電池電圧との差に前記決定されたカルマンゲインを反映して、前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「状態推定測定アップデート段階 (state estimate measurement update)」を行うことができる。

40

【0051】

また、前記制御ユニットは、前記時間アップデートされた誤差共分散と前記決定されたカルマンゲインを用いて前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの「誤差共分散測定アップデート段階 (error covariance measurement update)」を行うことができる。

【0052】

望ましくは、前記状態方程式と前記出力方程式は、それぞれプロセスノイズとセンサーノイズを含むことができる。

【0053】

50

本発明において、前記制御ユニットは、前記第1正極材の充電状態、前記第2正極材の充電状態、前記第1正極材の容量及び前記第2正極材の容量を用いて二次電池の充電状態を推定することができる。

【0054】

一態様によれば、前記第1正極材回路ユニット、前記第2正極材回路ユニット及び前記負極材回路ユニットに選択的に含まれるインピーダンス要素は、少なくとも1つの抵抗、少なくとも1つのキャパシタ、少なくとも1つのインダクタ、またはこれらの組合せを含むことができる。

【0055】

望ましくは、選択的に含まれる前記インピーダンス要素は、抵抗とキャパシタとが並列で連結されたRC回路、及び、選択的に、これと直列で連結された抵抗を含むことができる。

【0056】

望ましくは、前記第1正極材回路ユニット、前記第2正極材回路ユニット及び前記負極材回路ユニットに含まれる開放電圧要素とインピーダンス要素とは直列で連結することができる。

【0057】

前記制御ユニットは、二次電池と電氣的に結合できる電池管理システム（Battery Management System：BMS）または前記電池管理システムに含まれる制御要素であり得る。

【0058】

前記電池管理システムは、本発明が属する技術分野でBMSと呼ばれるシステムを意味し得るが、機能的観点から、本発明で説明する少なくとも1つの機能を果たすシステムであれば如何なるものでも前記電池管理システムの範疇に含まれ得る。

【0059】

前記電池管理システムは、前記回路モデルをプロセッサによって実行可能なソフトウェアアルゴリズムとして含むことができる。一例として、前記回路モデルはプログラムコードとして作成され、メモリ装置に保存され、前記プロセッサによって実行され得る。

【0060】

本発明は、上述した技術的課題を達成するため、混合正極材を含む二次電池の状態推定方法を提供する。

まず、時間間隔を置いて前記二次電池の電圧及び電流を測定する段階が行われる。

【0061】

次いで、前記第1正極材及び前記第2正極材の少なくとも1つの充電状態、選択的に前記負極材の充電状態を状態変数として含む状態方程式と、前記二次電池の電圧を出力変数として含む出力方程式を使用して拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行することで、前記第1正極材及び前記第2正極材の少なくとも1つの充電状態、選択的に前記負極材の充電状態を含む二次電池の状態を推定する。

【0062】

前記状態方程式と前記出力方程式は、回路モデルから誘導されたものであり、前記回路モデルは、（i）前記第1正極材に対応する開放電圧要素及び選択的にインピーダンス要素を含む第1正極材回路ユニットを含み、（ii）前記第2正極材に対応する開放電圧要素及び選択的にインピーダンス要素を含み、前記第1正極材回路ユニットと並列で連結された第2正極材回路ユニットをさらに含み、（iii）選択的に、前記負極材に対応する開放電圧要素及び選択的にインピーダンス要素を含み、前記第1及び第2正極材回路ユニットと直列で連結された負極材回路ユニットをさらに含むことができる。

【0063】

本発明の技術的課題は、本発明による混合正極材を含む二次電池の状態推定方法をプログラム化して書き込んだコンピューター可読の記録媒体によって達成することもできる。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0064】

本発明の一態様によれば、特異な電圧変化挙動を見せる混合正極材を含む二次電池の状態を信頼性高く推定することができる。したがって、前記特異な電圧変化挙動のため混合できなかった多様な組合せの正極材も混合することができる。また、入手可能な多様な種類の正極材から、二次電池の使用目的に合わせて2以上の正極材を様々な組合せで選択して混合することで、二次電池の使用目的に最適化された混合正極材を提供することができる。

【0065】

前記特異な電圧変化挙動は混合正極材の混合比率を多様に調節し難くする原因になる。しかし、本発明の他の態様によれば、前記特異な電圧変化挙動を信頼性高く予測できるため、混合正極材に含まれる正極材の配合比率を二次電池の使用目的に合わせて多様な条件で調節することができる。

10

【0066】

本発明のさらに他の態様によれば、二次電池の使用用途に合わせて多様な組成及び比率で様々な正極材を混合できるため、電気自動車や電力貯蔵装置が採択する正極材や仕様の変化にダイナミックに対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【0067】

本明細書に添付される次の図面は、本発明の望ましい実施例を例示するものであり、発明の詳細な説明とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割をするため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されてはならない。

20

【図1】 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ （NMC正極材）と LiFePO_4 （LFP正極材）を含むリチウム二次電池の dQ/dV 分布を示したグラフである。

【図2】NMC正極材とLFP正極材を含むリチウム二次電池の放電抵抗プロファイルを示したグラフである。

【図3】NMC正極材とLFP正極材を含むリチウム二次電池の放電電圧プロファイルを示したグラフである。

【図4】NMC正極材及びリチウム金属をそれぞれ正極及び負極にするハーフセルと、LFP正極材及びリチウム金属をそれぞれ正極及び負極にするハーフセルを製造した後、各ハーフセルの充電状態毎に電圧変化プロファイルを測定してその結果を示したグラフである。

30

【図5】本発明の実施例による二次電池の状態推定装置の構成を示したブロック図である。

【図6】拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式の誘導に使用できる本発明の実施例による回路モデルを示した回路図である。

【図7】本発明の実施例によって拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行し、二次電池の状態を推定する方法を順次示したフロー図である。

【図8】NMC正極材とLFP正極材が含まれたリチウム二次電池の開放電圧プロファイルを充電状態の変化に従って示したグラフである。

【図9】NMC正極材が含まれたハーフセルの開放電圧プロファイルを充電状態の変化に従って示したグラフである。

40

【図10】LFP正極材が含まれたハーフセルの開放電圧プロファイルを充電状態の変化に従って示したグラフである。

【図11】炭素材が含まれたハーフセルの開放電圧プロファイルを充電状態の変化に従って示したグラフである。

【図12】本発明の実験例で使用された R_0 、 c_1 の抵抗値変化パターンを二次電池の充電状態の変化に従って示したグラフである。

【図13】本発明の第1実験例において、リチウム二次電池が都心運行条件でパルス放電するとき、電圧と電流の測定結果を示したグラフである。

【図14】第1実験例において、測定された電圧と拡張カルマンフィルタを用いて推定さ

50

れた電圧とを重ねて示したグラフである。

【図 1 5】第 1 実験例において、測定された電圧と拡張カルマンフィルタを用いて推定された電圧との誤差を経時的に示したグラフである。

【図 1 6】第 1 実験例において、拡張カルマンフィルタを用いて推定した二次電池の充電状態と実際の充電状態とを重ねて示したグラフである。

【図 1 7】第 1 実験例において、推定された充電状態と実際の充電状態との誤差を経時的に示したグラフである。

【図 1 8】本発明の第 2 実験例において、リチウム二次電池が高速道路運行条件でパルス放電するとき、電圧と電流の測定結果を示したグラフである。

【図 1 9】第 2 実験例において、測定された電圧と拡張カルマンフィルタを用いて推定された電圧とを重ねて示したグラフである。

【図 2 0】第 2 実験例において、測定された電圧と拡張カルマンフィルタを用いて推定された電圧との誤差を経時的に示したグラフである。

【図 2 1】第 2 実験例において、拡張カルマンフィルタを用いて推定した二次電池の充電状態と実際の充電状態とを重ねて示したグラフである。

【図 2 2】第 2 実験例において、推定された充電状態と実際の充電状態との誤差を経時的に示したグラフである。

【図 2 3】本発明の第 3 実験例において、リチウム二次電池が混雑運行条件でパルス放電するとき、電圧と電流の測定結果を示したグラフである。

【図 2 4】第 3 実験例において、測定された電圧と拡張カルマンフィルタを用いて推定された電圧とを重ねて示したグラフである。

【図 2 5】第 3 実験例において、測定された電圧と拡張カルマンフィルタを用いて推定された電圧との誤差を経時的に示したグラフである。

【図 2 6】第 3 実験例において、拡張カルマンフィルタを用いて推定した二次電池の充電状態と実際の充電状態とを重ねて示したグラフである。

【図 2 7】第 3 実験例において、推定された充電状態と実際の充電状態との誤差を経時的に示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0068】

以下、添付された図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に必ず意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

【0069】

以下の実施例は、本発明の技術的思想がリチウム二次電池に適用された場合に関する。ここで、リチウム二次電池とは、充電と放電が行われる間に、リチウムイオンが作動イオンとして作用して正極と負極で電気化学的反応を引き起こす二次電池のことを総称する。前記作動イオンは、二次電池が動作（充電または放電）する過程で電気化学的な酸化及び還元反応に参加するイオンを意味し、例えばリチウムが該当する。したがって、リチウム二次電池に使用された電解質や分離膜の種類、二次電池の包装に使用された包装材の種類、リチウム二次電池の内部または外部の構造などによって二次電池の名称が変わっても、リチウムイオンが作動イオンとして使用される二次電池であれば、全て前記リチウム二次電池の範疇に含まれると解釈しなければならない。

【0070】

また、本発明は、リチウム二次電池以外の他の二次電池にも適用することができる。したがって、作動イオンがリチウムイオンではなくても、本発明の技術的思想が適用可能な

10

20

30

40

50

二次電池であればその種類に関係なく全て本発明の範疇に含まれると解釈せねばならない。

【0071】

また、二次電池は、それを構成する要素の数によって限定されない。したがって、二次電池は負極、電解質及び正極を基本単位にする単一セルを始めとして、単一セルのアセンブリ、多数のアセンブリが直列及び／または並列で連結されたモジュール、多数のモジュールが直列及び／または並列で連結されたバック、多数のバックが直列及び／または並列で連結された電池システムなども含むと解釈されねばならない。

【0072】

本実施例において、電圧が推定される二次電池の正極は、混合正極材を含む。前記混合正極材は、少なくとも第1正極材及び第2正極材を含み、前記第1正極材と反応する作動イオンの濃度と前記第2正極材と反応する作動イオンの濃度は、二次電池の電圧の変化によって相異なる。すなわち、前記第1正極材及び第2正極材は動作電圧の範囲が相異なる。前記作動イオンは、二次電池が動作する過程で前記第1及び第2正極材と電気化学的反応をするイオンを称する。前記二次電池がリチウム二次電池である場合、リチウムイオンが前記作動イオンに該当する。

10

【0073】

前記反応は、二次電池の動作過程に伴う前記第1及び第2正極材の酸化及び還元反応を含む電気化学的反応を称し、二次電池の作動メカニズムによって変わり得る。

【0074】

一態様として、前記電気化学的反応は、作動イオンが前記第1正極材及び／または前記第2正極材の内部に挿入されるか又はその逆に内部から脱離することを意味し得る。このような場合、前記第1及び第2正極材に挿入される作動イオンの濃度または前記第1及び第2正極材から脱離する作動イオンの濃度は、二次電池の電圧の変化によって変わり得る。

20

【0075】

一例として、二次電池が放電する条件において、ある電圧帯域では前記第2正極材よりも前記第1正極材に作動イオンが優先的に挿入され、他の電圧帯域ではその逆になり得る。

【0076】

他の例として、二次電池が充電される条件において、ある電圧帯域では前記第1正極材よりも前記第2正極材から作動イオンが優先的に脱離し、他の電圧帯域ではその逆になり得る。

30

【0077】

一態様によれば、電圧の変化に従って前記第1及び第2正極材と反応する作動イオンの濃度が相異なるという条件を満たすため、前記第1及び第2正極材は次のような条件のうち少なくとも1つを満たし得る。

【0078】

一例として、前記第1及び第2正極材は、 dQ/dV 分布を測定したとき、各正極材の dQ/dV 分布で現れるメインピークの位置及び／または前記メインピークの強度に差があり得る。

40

【0079】

ここで、 dQ/dV 分布は、正極材に対する作動イオンの電圧毎の容量特性を意味する。前記メインピークの位置の差は前記第1及び第2正極材の種類によって変わり得る。

【0080】

図1は、 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ （以下、NMC正極材）と $LiFePO_4$ （以下、LFP正極材）とが7:3（重量比）で混合された混合正極材を正極に含み、炭素材を負極に含むリチウム二次電池に対し、1C-rateの放電条件を適用して dQ/dV 分布を測定した結果を示したグラフである。

【0081】

50

図1を参照すれば、左側のピークはLFP正極材のメインピークに該当し、右側のピークはNMC正極材のメインピークに該当する。LFP正極材とNMC正極材とのメインピークの位置及び／または前記メインピークの強度が相異なることが分かる。また、LFP正極材のメインピークの周辺に示されたプロファイルはLFP正極材とリチウムイオンとが反応しながら生じたものであり、NMC正極材のメインピークの周辺に示されたプロファイルはNMC正極材とリチウムイオンとが反応しながら生じたものである。したがって、低い電圧帯域ではLFP正極材がリチウムイオンと主に反応し、高い電圧帯域ではNMC正極材がリチウムイオンと主に反応する。このような dQ/dV 測定結果は、NMC正極材及びLFP正極材と反応する作動イオンの濃度が電圧の変化に従って変わるため、NMC正極材とLFP正極材との動作電圧の範囲が相異なるということを明確に裏付けている。すなわち、高い電圧帯域ではNMC正極材と作動イオンとの反応が優勢であり、低い電圧帯域ではLFP正極材と作動イオンとの反応が優勢である。

10

【0082】

他の例として、前記第1及び第2正極材と反応する作動イオンの濃度が二次電池の電圧によって相異なれば、混合正極材が含まれた二次電池に対して充電状態毎に放電抵抗を測定したとき、放電抵抗プロファイルがコンベックスパターン（いわゆる、凸形状）を有するか、又は、前記コンベックスパターンの頂点を前後にして少なくとも2つの変曲点を有し得る。

【0083】

図2は、NMC正極材とLFP正極材とが7：3（重量比）で混合された混合正極材を正極に含み、炭素材を負極に含むリチウム二次電池に対し、充電状態（SOC）の変化に従って放電抵抗を測定した結果を示した放電抵抗プロファイルである。

20

【0084】

図2を参照すれば、混合正極材を含むリチウム二次電池の放電抵抗プロファイルは、SOCが約20～40％範囲であるとき、コンベックスパターンを有することが分かる。また、放電抵抗プロファイルでSOCが20～30％範囲であるときと30～40％範囲であるときの2回にわたって変曲点（点線の円で示された部分）が生じることが分かる。前記NMC正極材及びLFP正極材と反応する作動イオンの濃度が電圧の変化に従って変わることは、図1を参照して既に説明した。したがって、第1及び第2正極材を含む二次電池の放電抵抗プロファイルがコンベックスパターンを有するとき、又は、放電抵抗プロファイルが前記コンベックスパターンの頂点を前後にして2つの変曲点を有するときも、第1及び第2正極材と反応する作動イオンの濃度が電圧の変化に従って変わり、第1及び第2正極材の動作電圧範囲が変わることは自明である。

30

【0085】

さらに他の例として、前記第1及び第2正極材と反応する作動イオンの濃度が二次電池の電圧に従って異なれば、混合正極材が含まれた二次電池を充電または放電させたとき、充電または放電電圧プロファイルに少なくとも1回の電圧平坦領域が現れ得る。ここで、前記電圧平坦領域は、変曲点が存在しながらも変曲点を前後にして電圧プロファイルの屈曲（curvature）が変化する領域を意味する。電圧プロファイルで屈曲が変化する充電状態範囲では、充電状態変化量に対する電圧の変化が相対的に小さい。

40

【0086】

図3は、NMC正極材とLFP正極材とが7：3（重量比）で混合された混合正極材を正極に含み、炭素材を負極に含むリチウム二次電池に対し、放電を行いながら充電状態（SOC）毎に開放電圧を測定した結果を示した放電電圧プロファイルである。

【0087】

図3を参照すれば、前記混合正極材を含むリチウム二次電池の放電電圧プロファイルは、開放電圧が約3.2V付近であるとき、電圧平坦領域を有することが確認できる。また、このような電圧平坦領域は、NMC正極材とLFP正極材とが7：3（重量比）で混合された混合正極材を含むリチウム二次電池に対し、充電を行いながら充電状態（SOC）毎に開放電圧を測定してみても同様に確認できる。前記NMC正極材及びLFP正極材と

50

反応する作動イオンの濃度が電圧の変化に従って変わるということは、図 1 を参照して既に説明した。したがって、第 1 及び第 2 正極材を含むリチウム二次電池の充電または放電電圧プロファイルが少なくとも 1 つの電圧平坦領域を有するときも、第 1 及び第 2 正極材と反応する作動イオンの濃度が電圧の変化に従って変わり、第 1 及び第 2 正極材の動作電圧範囲が変わることは自明である。

【0088】

一方、図 3 に示された電圧のプロファイルで変曲点を含む電圧平坦領域が生じることは、電圧帯域または SOC 帯域によって作動イオンと主に反応する正極材の種類が変わるためである。

【0089】

例えば、混合正極材が NMC 正極材と LFP 正極材を含む場合、低い電圧帯域（約 3.2 V 未満）では LFP 正極材が作動イオンと主に反応し、高い電圧帯域（約 3.2 V 以上）では NMC 正極材が作動イオンと主に反応する。

【0090】

ところが、NMC 正極材と LFP 正極材とは作動イオンとの反応速度（reaction kinetics）が異なるため、作動イオンと主に反応する正極材の種類が変われば、支配的な反応速度も変わる。したがって、混合正極材が含まれた二次電池の充電及び放電時の電圧変化パターンを分析すれば、図 3 に示されたように電圧パターン上に変曲点が観察される。

【0091】

変曲点が存在する領域では、二次電池の電圧が少し変わるだけでも二次電池の充電状態の変化が大きい。したがって、混合正極材の支配的な反応速度が変わる電圧帯域（3.2 V 付近）では、電圧測定によって二次電池の充電状態を正確に推定することは困難である。しかし、本発明によれば、回路モデルから定義された拡張カルマンフィルタを用いて変曲点が含まれた電圧変化パターンを見せる混合正極材を含む二次電池に対しても正確に充電状態を推定することができる。

【0092】

さらに他の例として、前記第 1 及び第 2 正極材の少なくとも 1 つが電圧平坦領域を含む電圧プロファイルを有するとき、前記第 1 及び第 2 正極材と反応する作動イオンの濃度が二次電池の電圧に従って差を有し得る。

【0093】

図 4 は、NMC 正極材及びリチウム金属をそれぞれ正極及び負極にするハーフセルと、LFP 正極材及びリチウム金属をそれぞれ正極及び負極にするハーフセルを製造した後、各ハーフセルの充電状態毎に電圧変化プロファイルを測定してその結果を示したグラフである。

【0094】

図 4 において、グラフ（1）は NMC 正極材が含まれたハーフセルの電圧プロファイルであり、グラフ（2）は LFP 正極材が含まれたハーフセルの電圧プロファイルである。

【0095】

図 4 を参照すれば、LFP 正極材の電圧プロファイルで電圧平坦領域区間が観察される。このような測定結果は、第 1 及び第 2 正極材の少なくとも 1 つが電圧平坦領域を含む電圧プロファイルを有するとき、前記第 1 及び第 2 正極材と反応する作動イオンの濃度が二次電池の電圧に従って差を有することを裏付ける。

【0096】

本発明において、前記第 1 及び第 2 正極材として使用可能な物質は、その種類に特に制限がない。したがって、NMC 正極材及び LFP 正極材の外にも上述した条件のうち少なくとも 1 つを満たす正極材の組合せを第 1 及び第 2 正極材として考慮できることは本発明が属する技術分野で通常の知識を持つ者にとって自明である。

【0097】

一態様によれば、前記第 1 正極材は、一般化学式 $A [A_x M_y] O_{2+z}$ （A は Li、

10

20

30

40

50

Na及びKのうち少なくとも1つの元素を含む；MはNi、Co、Mn、Ca、Mg、Ti、Si、Fe、Mo、V、Zr、Zn、Cu、Al、Mo、Sc、Zr、Ru及びCrから選択された少なくとも1つの元素を含む； $x \geq 0$ 、 $1 \leq x + y \leq 2$ 、 $-0.1 \leq z \leq 2$ ；x、y、z及びMに含まれた成分の化学量論係数は化合物が電気的中性を維持するように選択される）で表されるアルカリ金属化合物であり得る。

【0098】

選択的に、前記第1正極材は、US 6, 677, 082、US 6, 680, 143など
に開示されたアルカリ金属化合物である $x \text{LiM}^1\text{O}_2 - (1-x) \text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ (M^1 は平均酸化状態3を有する少なくとも1つの元素を含む； M^2 は平均酸化状態4を有する少なくとも1つの元素を含む； $0 \leq x \leq 1$) であり得る。

10

【0099】

他の態様によれば、前記第2正極材は、一般化学式 $\text{Li}_a\text{M}^1_x\text{Fe}_{1-x}\text{M}^2_y\text{P}_{1-y}\text{M}^3_z\text{O}_{4-z}$ (M^1 はTi、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg及びAlから選択された少なくとも1つの元素を含む； M^2 はTi、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V及びSから選択された少なくとも1つの元素を含む； M^3 はFを選択的に含むハロゲン族元素を含む； $0 < a \leq 2$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ；a、x、y、z、 M^1 、 M^2 及び M^3 に含まれた成分の化学量論係数は化合物が電気的中性を維持するように選択される）、または、 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ [MはTi、Si、Mn、Fe、Co、V、Cr、Mo、Ni、Mg及びAlから選択された少なくとも1つの元素を含む] で表されるリチウム金属フォスフェートであり得る。

20

【0100】

さらに他の態様によれば、前記第1正極材は $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_{2+z}]$ ($a \geq 0$ ； $a+b+c+d=1$ ；b、c及びdのうち少なくとも1つは0でない； $-0.1 \leq z \leq 2$) であり得る。また、前記第2正極材は、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 < x+y \leq 1$) 及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ からなる群より選択された1つ以上であり得る。

【0101】

さらに他の態様によれば、前記第1正極材及び／または前記第2正極材は、コーティング層を含むことができる。前記コーティング層は炭素層を含むか、若しくは、Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V及びSからなる群より選択された少なくとも1つの元素を含む酸化物層またはフッ化物層を含むことができる。

30

【0102】

本発明において、前記第1正極材と第2正極材との混合比率は、製造しようとする二次電池の用途を考慮した電気化学的設計条件を考慮して適切に調節することができる。

【0103】

一実施例として、放電出力に優れた二次電池を所望する場合、リチウムイオンとの反応速度が速い正極材を前記第1及び第2正極材の1つとして選択し、該当正極材の混合比率をできるだけ大きく設定することができる。その一例として、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ と LiFePO_4 をそれぞれ第1正極材と第2正極材として選択し、第1正極材と第2正極材との混合比率を9：1に設定することができる。

40

【0104】

他の実施例として、高温安全性に優れた二次電池を所望する場合、高温安全性に優れた正極材を前記第1及び第2正極材の1つとして選択し、該当正極材の混合比率をできるだけ大きく設定することができる。その一例として、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ と LiFePO_4 をそれぞれ第1正極材と第2正極材として選択し、第1正極材と第2正極材との混合比率を2：8に設定することができる。

【0105】

さらに他の実施例として、製造コストが安い二次電池を所望する場合、材料の原価が安

50

価な正極材を前記第1及び第2正極材の1つとして選択し、該当正極材の混合比率をできるだけ大きく設定することができる。その一例として、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ と LiFePO_4 をそれぞれ第1正極材と第2正極材として選択し、第1正極材と第2正極材との混合比率を1:9に設定することができる。

【0106】

さらに他の実施例として、放電出力が良く高温安全性に優れた二次電池を所望する場合、作動イオンとの反応速度が速い正極材及び高温安全性に優れた正極材をそれぞれ第1及び第2正極材として選択し、前記放電出力と前記高温安全性とのバランスを考慮して正極材の混合比率を設定することができる。その一例として、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ と LiFePO_4 をそれぞれ第1正極材と第2正極材として選択し、第1正極材と第2正極材との混合比率を4:6に設定することができる。

10

【0107】

さらに他の実施例として、重量当りの容量が大きい二次電池を所望する場合、重量当りの容量が大きい正極材を第1及び第2正極材の1つとして選択し、該当正極材の混合比率を大きく設定することができる。その一例として、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ と LiFePO_4 をそれぞれ第1正極材と第2正極材として選択し、第1正極材と第2正極材との混合比率を9:1に設定することができる。

【0108】

上述した前記第1及び第2正極材の選択と混合比率の調節方式は、一例に過ぎない。したがって、二次電池の設計条件に合わせて前記第1及び第2正極材を適切に選択し、各正極材の混合比率を適切に設定できることは当業者にとって自明である。

20

【0109】

また、前記混合正極材に含み得る正極材の数は2種に限定されない。また、前記混合正極材の物性を改善するために他の添加物、例えば導電材、バインダーなどを混合正極材に添加することを特に制限しない。

【0110】

一実施例として、前記混合正極材は3種の相異なる正極材を含むことができ、その例としては LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2]$ [$a \geq 0$; $a+x+y+z=1$; x 、 y 及び z のうち少なくとも1つは0でない] 及び LiFePO_4 が含まれた混合正極材が挙げられる。

30

【0111】

他の実施例として、前記混合正極材は4種の相異なる正極材を含むことができ、その例としては LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2]$ [$a \geq 0$; $a+x+y+z=1$; x 、 y 及び z のうち少なくとも1つは0でない] 及び LiFePO_4 が含まれた混合正極材が挙げられる。

【0112】

前記混合正極材を含む二次電池は電気エネルギーで動作可能な多様な種類の電気駆動装置に搭載でき、前記電気駆動装置はその種類に特に制限がない。

【0113】

一態様によれば、前記電気駆動装置は、携帯電話、ラップトップパソコン、タブレットパソコンなどのモバイルコンピューター装置、またはデジタルカメラ、ビデオカメラ、オーディオ/ビデオ再生装置などを含む手持ち式のマルチメディア装置であり得る。

40

【0114】

他の態様によれば、前記電気駆動装置は、電気自動車、ハイブリッド自動車、電気自転車、電気バイク、電気列車、電気船、電気飛行機などのように電気によって移動可能な電気動力装置、または電気ドリル、電気グラインダーなどのようにモーターを備えるパワーツールであり得る。

【0115】

さらに他の態様によれば、前記電気駆動装置は、電力グリッドに設けられて新再生エネルギーや余剰発電電力を貯蔵する大容量電力貯蔵装置、または停電などの非常状況でサー

50

パーソナルコンピュータや移動通信装置などを含む各種の情報通信装置の電源を供給する無停電電源供給装置であり得る。

【0116】

図5は、本発明の実施例による混合正極材を含む二次電池の状態推定装置100の構成を概略的に示したブロック図である。

【0117】

図示されたように、前記状態推定装置100は、センサーユニット120及び制御ユニット130を含み、混合正極材が含まれた二次電池110と電氣的に連結されて拡張カルマンフィルタを用いて二次電池110の状態を推定する。

【0118】

前記二次電池110は負荷140と電氣的に連結される。前記負荷140は、上述した各種の電気駆動装置に含まれたものであって、前記二次電池110が放電するときに供給される電気エネルギーによって作動する前記電気駆動装置内に含まれたエネルギー消費装置を意味する。前記負荷の非制限的な例としては、モーターのような回転動力装置、インバーターのような電力変換装置などが挙げられるが、本発明が負荷の種類によって限定されることはない。

【0119】

選択的に、前記状態推定装置100は、記憶ユニット160をさらに含むことができる。前記記憶ユニット160は、情報を記録し消去できる記憶媒体であれば、その種類に特に制限がない。一例として、前記記憶ユニット160はRAM、ROM、レジスタ、ハードディスク、光記録媒体または磁気記録媒体であり得る。また、前記記憶ユニット160は前記制御ユニット130によってアクセスできるように、例えばデータバスなどを通じて前記制御ユニット130と連結することができる。また、前記記憶ユニット160は、前記制御ユニット130が実行する各種制御ロジックを含むプログラム及び／または前記制御ロジックが実行されるときに発生するデータを、保存及び／または更新及び／または消去及び／または伝送する。前記記憶ユニット160は論理的に2つ以上に分割でき、前記制御ユニット130内に含まれることを制限しない。

【0120】

また選択的に、前記状態推定装置100は表示ユニット150をさらに含むことができる。前記表示ユニット150は、前記制御ユニット130が生成した情報をグラフィックインターフェースで表示できるものであれば、その種類に特に制限がない。一例として、前記表示ユニット150は液晶ディスプレイ、LEDディスプレイ、OLEDディスプレイ、E-INKディスプレイ、フレキシブルディスプレイなどであり得る。前記表示ユニット150は前記制御ユニット130と直接または間接的に連結することができる。後者の方式が採択される場合、前記表示ユニット150は前記制御ユニット130が位置する領域と物理的に分離した領域に位置することができる。そして、前記表示ユニット150と前記制御ユニット130との間に第3制御ユニット（図示せず）が介在し、前記第3制御ユニットが前記制御ユニット130から表示ユニット150に表示する情報の提供を受けて表示ユニット150に表示することができる。そのために、前記第3制御ユニットと前記制御ユニット130とは通信インターフェースを通じて連結され得る。

【0121】

前記センサーユニット120は、前記制御ユニット130の統制の下、時間間隔を置いて二次電池110の正極と負極との間に印加される電圧、及び二次電池110に流れ込むか又は二次電池110から流れ出る電流を繰り返し測定し、前記測定された電圧及び電流を制御ユニット130に出力する。前記電圧及び前記電流は同じ時点または異なる時点で測定することができる。

【0122】

前記センサーユニット120は、電圧測定部と電流測定部を含むことができる。前記電圧測定部は、基準電位を基準に二次電池110の電圧を測定する回路で構成することができる。前記電流測定部は、充電電流または放電電流が流れる線路に設けられたセンス抵抗

10

20

30

40

50

で構成することができる。しかし、本発明が電圧測定部と電流測定部の具体的な構成によって限定されることはない。

【0123】

前記電圧測定部と前記電流測定部は、1つのセンサーユニット120内に含まれ得るが、物理的に互いに分離されてもよい。このような場合、前記センサーユニット120は、互いに分離している電圧測定部と電流測定部を含む概念として理解せねばならない。

【0124】

前記制御ユニット130は、拡張カルマンフィルタを用いた二次電池110の状態推定に必要な少なくとも1つの制御ロジックを実行できる構成要素であって、非制限的な例として、ソフトウェアとして予め定義された拡張カルマンフィルタアルゴリズムを用いて二次電池110の状態を推定することができる。

10

【0125】

前記二次電池の状態推定に拡張カルマンフィルタを適用するためには、二次電池を1つのシステムとして見なして状態方程式と出力方程式を定義する必要がある。

【0126】

望ましい実施例として、前記状態方程式と前記出力方程式は回路モデルから誘導することができる。前記回路モデルは、混合正極材を含む二次電池の電圧変化を模写 (simulation) するため、直列及び／または並列で連結された少なくとも1つの回路ユニットを含むことができる。

【0127】

図6は、拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式が誘導できる本発明の一実施例による回路モデル200である。

20

【0128】

図6を参照すれば、前記回路モデル200は、並列で連結された第1正極材回路ユニット221と第2正極材回路ユニット222、選択的に、前記第1及び第2正極材回路ユニット221、222と直列で連結された負極材回路ユニット210を含む。

【0129】

前記負極材回路ユニット210は、負極材の開放電圧要素210a、及び負極材の電気化学的物性に係わるインピーダンス要素210bを含む。

【0130】

二次電池が充電または放電するとき、前記負極材の開放電圧要素210aとインピーダンス要素210bの両端には、それぞれOCV_a(z_a[k])及びV_{i, a}[k]に該当する電圧が形成される。

30

【0131】

前記負極材回路ユニット210は、負極材回路ユニット210に形成される電圧が負極材の充電状態z_a[k]とインピーダンス要素によって変化するようにモデリングされている。

【0132】

前記充電状態z_a[k]は、負極材に作動イオンが挿入または脱離した程度を示す。z_a[k]は負極材の充電状態が減少するほど、すなわち作動イオンが負極材から脱離するほど減少する。

40

【0133】

前記OCV_a(z_a[k])は、z_a[k]が減少すれば増加する傾向があり、z_a[k]が増加すればその逆である。前記OCV_a(z_a[k])は、前記負極材を使用してハーフセルを製作した後、充電状態(すなわち、z_a[k])が1から0になるまで放電実験を行って得た開放電圧プロファイルを用いて決定することができる。前記ハーフセルは、負極材の開放電圧プロファイルを得るために当業界で使用する通常の方法で製作し、基準電極はリチウム金属であることが望ましい。

【0134】

前記OCV_a(z_a[k])は、非制限的な例として、前記開放電圧プロファイルを構

50

成するそれぞれの $z_a[k]$ に対する開放電圧値をテーブル形態にデータ化したルックアップテーブルであっても良く、前記開放電圧プロファイルを数値解析を通じて関数化したルックアップ関数であっても良い。

【0135】

前記 $z_a[k]$ は、負極材から作動イオンが脱離可能な全体容量を Q_a とするとき、作動イオンの脱離が始まれば、前記 Q_a に対する脱離した作動イオンの容量の比率に比例して1から減少し、全体容量 Q_a に該当する作動イオンが全て脱離すれば0になるパラメータである。したがって、前記 $z_a[k]$ は前記負極材から脱離した作動イオンの量に係わるパラメータであって、上述した負極材のハーフセルに対する充電状態に対応する。また、前記負極材から脱離した作動イオンの比率は二次電池の充電状態と同一であるため、前記 $z_a[k]$ は二次電池の充電状態である $z_{ce11}[k]$ に対応し得る。

10

【0136】

前記インピーダンス要素210bは、負極材を通じて電流の流れるときに生じるIR電圧と負極材の分極によって生じる分極電圧などを回路的に模写するためのものであって、少なくとも1つの回路要素を含むことができる。

【0137】

ここで、IR電圧は、二次電池が充電または放電するとき二次電池の内部抵抗によって生じる電圧を意味する。

【0138】

IR電圧のため、二次電池が充電される間は二次電池の電圧が開放電圧より高く、二次電池が放電する間はその逆である。

20

【0139】

前記インピーダンス要素210bは、少なくとも1つの抵抗、少なくとも1つのキャパシタ、少なくとも1つのインダクタ（図示せず）またはこれらの組合せを含むことができる。前記インピーダンス要素210bが複数の回路要素を含む場合、回路要素の間は直列または並列で連結することができる。一方、二次電池に電流が流れるとき、IR電圧と分極電圧などが生じなければ、前記インピーダンス要素210bを回路モデルから除外することができる。

【0140】

望ましい例として、前記インピーダンス要素210bは、並列で連結された抵抗 R_a 及びキャパシタ C_a を含むRC回路、及び選択的に、前記RC回路と直列で連結された抵抗 $R_{0,a}$ を含む。

30

【0141】

前記抵抗 R_a 及び $R_{0,a}$ とキャパシタ C_a は、少なくとも負極材の電気化学的物性と負極に含まれた金属集電体などの電気的物性によってその値が実験で決定される。

【0142】

前記インピーダンス要素210bに含まれる抵抗及び／またはキャパシタは省略することができる。また、前記インピーダンス要素210bはインダクタのような他の回路要素をさらに含むことができ、他の抵抗、他のキャパシタ、他のインダクタまたはこれらの組合せをさらに含むことができる。

40

【0143】

前記インピーダンス要素210bに形成される電圧を示す $V_{i,a}[k]$ は、インピーダンス要素210bを構成する回路要素の連結関係と回路要素の電気的特性値から誘導されたインピーダンス電圧計算式を用いて決定することができる。前記電気的特性値は、抵抗値、キャパシタンス値またはインダクタンス値のうちのいずれか1つであり得る。

【0144】

前記第1正極材回路ユニット221は、第1正極材に対応する開放電圧要素221aと第1正極材のインピーダンス要素221bを含む。

【0145】

前記二次電池が充電または放電するとき、前記第1正極材の開放電圧要素221aとイ

50

インピーダンス要素 2 2 1 b の両端にはそれぞれ $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 及び $V_{i,c1}[k]$ に該当する電圧が形成される。したがって、前記第 1 正極材回路ユニット 2 2 1 は、第 1 正極材回路ユニット 2 2 1 に形成される電圧が第 1 正極材の充電状態 $z_{c1}[k]$ とインピーダンス要素によって変化するようにモデリングされている。

【0146】

前記充電状態 $z_{c1}[k]$ は、第 1 正極材に作動イオンが挿入または脱離した程度を示す。 $z_{c1}[k]$ は作動イオンが前記第 1 正極材と反応するほど 1 から 0 まで減少するため、前記 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ は $z_{c1}[k]$ の減少と共に減少する傾向を有する。前記 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ は、前記第 1 正極材を使用してハーフセルを製作し、充電状態（すなわち、 $z_{c1}[k]$ ）が 1 から 0 になるまで放電しながら、ハーフセルの開放電圧プロファイルを測定することで予め定義することができる。前記ハーフセルは、第 1 正極材の開放電圧プロファイルを得るために当業界で使用する通常の方法で製作し、基準電極はリチウム金属であることが望ましい。

10

【0147】

前記 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ は、非制限的な例として、前記開放電圧プロファイルを構成するそれぞれの $z_{c1}[k]$ に対する開放電圧値をテーブル形態にデータ化したルックアップテーブルであっても良く、前記開放電圧プロファイルを数値解析を通じて関数化したルックアップ関数であっても良い。

【0148】

前記 $z_{c1}[k]$ は、第 1 正極材に作動イオンが挿入可能な全体容量 Q_{c1} を基準に、第 1 正極材に挿入された作動イオンの容量の比率に反比例するパラメータである。したがって、第 1 正極材への作動イオンの挿入が始まれば、1 から減少し、全体容量 Q_{c1} に該当する作動イオンが全て挿入されれば 0 になるパラメータである。すなわち、前記 $z_{c1}[k]$ は前記第 1 正極材と反応した作動イオンの量に係わるパラメータであって、第 1 正極材のハーフセルに対する充電状態を示すパラメータであると見なせる。

20

【0149】

前記インピーダンス要素 2 2 1 b は、二次電池を通じて電流が流れるとき、第 1 正極材によって生じる IR 電圧と第 1 正極材の分極によって形成される分極電圧などを回路的に模写するため、少なくとも 1 つの回路要素を含むことができる。前記インピーダンス要素 2 2 1 b は、少なくとも 1 つの抵抗、少なくとも 1 つのキャパシタ、少なくとも 1 つのインダクタまたはこれらの組合せを含むことができる。前記インピーダンス要素 2 2 1 b が複数の回路要素を含む場合、回路要素の間は直列または並列で連結することができる。一方、二次電池に電流が流れるとき、第 1 正極材による IR 電圧と分極電圧などの生成がなければ、前記インピーダンス要素 2 2 1 b を回路モデルから除外することができる。

30

【0150】

望ましい例として、前記インピーダンス要素 2 2 1 b は、並列で連結された抵抗 R_{c1} 及びキャパシタ C_{c1} を含む RC 回路、及び選択的に、前記 RC 回路と直列で連結された抵抗 $R_{0,c1}$ を含む。

【0151】

前記抵抗 R_{c1} 及び $R_{0,c1}$ とキャパシタ C_{c1} は、少なくとも第 1 正極材の電気化学的物性と正極に含まれた金属集電体などの電気的物性によってその値が実験で決定される。

40

【0152】

前記インピーダンス要素 2 2 1 b に含まれる抵抗及び／またはキャパシタは省略することができる。また、前記インピーダンス要素 2 2 1 b は第 1 正極材の電気化学的物性によってインダクタのような他の回路要素をさらに含むことができ、他の抵抗、他のキャパシタ、他のインダクタまたはこれらの組合せをさらに含むことができる。

【0153】

前記インピーダンス要素 2 2 1 b に形成される電圧を示す $V_{i,c1}[k]$ は、インピーダンス要素 2 2 1 b に含まれた回路要素の連結関係と回路要素の電気的特性値から誘導

50

されたインピーダンス電圧計算式を用いて決定することができる。前記電気的特性値は、抵抗値、キャパシタンス値またはインダクタンス値のうちのいずれか1つであり得る。

【0154】

前記第2正極材回路ユニット222は、第2正極材に対応する開放電圧要素222aとインピーダンス要素222bを含む。

【0155】

前記二次電池が充電または放電するとき、前記第2正極材の開放電圧要素222aとインピーダンス要素222bの両端にはそれぞれ $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 及び $V_{i,c2}[k]$ に該当する電圧が形成される。したがって、前記第2正極材回路ユニット222は、第2正極材回路ユニット222に形成される電圧が第2正極材の充電状態 $z_{c2}[k]$ とインピーダンス要素222bによって変化するようにモデリングされている。

10

【0156】

前記充電状態 $z_{c2}[k]$ は、第2正極材に作動イオンが挿入または脱離した程度を示す。 $z_{c2}[k]$ は作動イオンが前記第2正極材と反応するほど1から0まで減少するため、前記 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ は $z_{c2}[k]$ の減少と共に減少する傾向を有する。前記 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ は、前記第2正極材を使用してハーフセルを製作し、充電状態（すなわち、 $z_{c2}[k]$ ）が1から0になるまで放電しながら、ハーフセルの開放電圧プロファイルを測定することで予め定義することができる。前記ハーフセルは、第2正極材の開放電圧プロファイルを得るために当業界で使用する通常の方法で製作し、基準電極はリチウム金属であることが望ましい。

20

【0157】

前記 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ は、非制限的な例として、前記開放電圧プロファイルを構成するそれぞれの $z_{c2}[k]$ に対する開放電圧値をテーブル形態にデータ化したルックアップテーブルであっても良く、前記開放電圧プロファイルを数値解析を通じて関数化したルックアップ関数であっても良い。

【0158】

前記 $z_{c2}[k]$ は、第2正極材に作動イオンが挿入可能な全体容量 Q_{c2} を基準に、第2正極材に挿入された作動イオンの容量の比率に反比例するパラメータである。したがって、第2正極材への作動イオンの挿入が始まれば、1から減少し、全体容量 Q_{c2} に該当する作動イオンが全て挿入されれば0になるパラメータである。すなわち、前記 $z_{c2}[k]$ は前記第2正極材と反応した作動イオンの量に係わるパラメータであって、第2正極材の充電状態を示すパラメータに該当する。

30

【0159】

前記インピーダンス要素222bは、二次電池を通じて電流が流れるとき、第2正極材に流れる電流によって形成されるIR電圧と第1正極材の分極によって形成される分極電圧などを回路的に模写するため、少なくとも1つの回路要素を含むことができる。前記インピーダンス要素222bは、少なくとも1つの抵抗、少なくとも1つのキャパシタ、少なくとも1つのインダクタまたはこれらの組合せを含むことができる。前記インピーダンス要素222bが複数の回路要素を含む場合、回路要素の間は直列または並列で連結することができる。一方、二次電池に電流が流れるとき、第2正極材によるIR電圧と分極電圧などの生成がなければ、前記インピーダンス要素222bを回路モデルから除外することができる。

40

【0160】

望ましい例として、前記インピーダンス要素222bは、並列で連結された抵抗 R_{c2} 及びキャパシタ C_{c2} を含むRC回路、及び選択的に、前記RC回路と直列で連結された抵抗成分 $R_{0,c2}$ を含む。

【0161】

前記抵抗 R_{c2} 及び $R_{0,c2}$ とキャパシタ C_{c2} は、少なくとも第2正極材の電気化学的物性と正極に含まれた金属集電体などの電気的物性によってその値が実験で決定される。

50

【0162】

前記インピーダンス要素222bに含まれる抵抗及び／またはキャパシタは省略することができる。また前記インピーダンス要素222bは第2正極材の電気化学的物性によってインダクタのような他の成分をさらに含むことができ、他の抵抗、他のキャパシタ、他のインダクタ、またはこれらの組合せをさらに含むことができる。

【0163】

前記インピーダンス要素222bに形成される電圧を示す $V_{i, c2}$ [k]は、インピーダンス要素222bを構成する回路要素の連結関係と回路要素の電気的特性値から誘導されたインピーダンス電圧計算式を用いて決定することができる。前記電気的特性値は、抵抗値、キャパシタンス値またはインダクタンス値のうちのいずれか1つであり得る。

10

【0164】

二次電池が充電または放電するとき、二次電池の内部では作動イオンの移動が誘発されるが、作動イオンの移動は回路モデル200における電流の流れ I_a 、 I_{c1} 、 I_{c2} で表すことができる。前記電流 I_a は二次電池の電流 I と実質的に同じである。

【0165】

二次電池が放電するときは、作動イオンが負極材から脱離して混合正極材側に移動する。このとき、負極から正極に移動した作動イオンのうち一部は第1正極材側に移動し、他の一部は第2正極材側に移動する。このような作動イオンの流れを回路モデル200に反映すれば、負極から正極に流れる電流の一部は第1正極材側に流れる電流 I_{c1} になり、残りは第2正極材側に流れる電流 I_{c2} になると見なせる。このように電流の分流は並列回路で現れる現象である。したがって、前記回路モデル200において、前記第1正極材回路ユニット221と第2正極材回路ユニット222は並列で連結される。

20

【0166】

一方、二次電池が充電されるときは、作動イオンが混合正極材から脱離して負極材側に移動する。このとき、第1正極材と第2正極材から脱離した作動イオンは1つに合流して全て負極材側に移動し、電流 I_{c1} 、 I_{c2} 及び I_a の方向は図示された方向の逆になる。このような電流の合流は上述した電流の分流と同様に並列回路で現れる現象である。したがって、二次電池が充電される間にも前記第1正極材回路ユニット221と第2正極材回路ユニット222とが並列で連結される回路モデル200は有効である。

【0167】

望ましくは、上述した回路モデル200は、混合正極材を含む二次電池の状態推定に使用する拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式の誘導に使用される。

30

【0168】

前記拡張カルマンフィルタは、動的なシステムに対して外部から測定可能な変数とシステムの外乱(d i s t u r b a n c e)を考慮してシステムの状態を統計的に推定できるソフトウェアアルゴリズムである。

【0169】

前記システムの状態は、経時的に変化する特性を有する電気化学的変数を称し、二次電池を1つのシステムとして見なしたとき、第1正極材、第2正極材及び負極材の充電状態、二次電池の充電状態、並びにそれぞれの電極物質から由来したインピーダンス電圧成分を含む群から選択された少なくとも1つの変数を含むことができる。

40

【0170】

前記拡張カルマンフィルタの基本原理は本発明が属した技術分野に周知されており、一例としてGregory L. Plettの論文「Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs Part 1. Background (Journal of Power Source 134, 2004, 252-261)」を参照でき、該論文は本明細書の一部として統合される。

【0171】

本発明は、二次電池の状態推定に拡張カルマンフィルタを用いるため、混合正極材を含む二次電池を1つのシステムとして見なして、上述した回路モデルから状態方程式と出力方程式を誘導する。

50

【0172】

拡張カルマンフィルタに関する技術分野において、前記状態方程式と出力方程式は下記の数式のように一般化して表す。

【0173】

【数1】

$$\cdot \text{state equation} : x_{k+1} = f(x_k, u_k, w_k)$$

$$\cdot \text{out equation} : y_{k+1} = g(x_k, u_k, v_k)$$

10

【0174】

- － x_k は拡張カルマンフィルタを用いて推定しようとするシステムの状態
- － u_k はシステムに対して測定可能な変数であって、拡張カルマンフィルタの入力
- － w_k はシステム状態に影響を及ぼす、測定できなかった入力をモデリングしたプロセスノイズ
- － y_k は外部から測定可能なシステムの出力
- － v_k はシステムの出力測定に影響を及ぼすセンサーの不正確性をモデリングしたセンサーノイズ

【0175】

前記拡張カルマンフィルタは、周知のように、前記状態方程式と前記出力方程式を用いて予め決定された時間 Δt が経過する度に k を 1 から 1 ずつ増加させながら次の (1) ないし (6) 段階を繰り返して行うことで、システムの状態

20

【0176】

【数2】

$$\hat{x}_k^+$$

【0177】

を推定することができる。

【0178】

30

【数 3】

以下、①ないし⑥段階を拡張カルマンフィルタアルゴリズムと称する。

$$\textcircled{1} \text{ 状態推定時間アップデート: } \hat{x}_k^- = f(\hat{x}_{k-1}^+, u_{k-1}, \bar{w}_{k-1})$$

$$\textcircled{2} \text{ 誤差共分散時間アップデート: } \Sigma_{\tilde{x},k}^- = \hat{A}_{k-1} \Sigma_{\tilde{x},k-1}^+ \hat{A}_{k-1}^T + \hat{B}_{k-1} \Sigma_{\tilde{w}} \hat{B}_{k-1}^T$$

$$\textcircled{3} \text{ 出力アップデート: } \hat{y}_k = g(\hat{x}_k^-, u_k, \bar{v}_k)$$

10

$$\textcircled{4} \text{ カルマンゲインの決定: } L_k = \Sigma_{\tilde{x},k}^- \hat{C}_k^T [\hat{C}_k \Sigma_{\tilde{x},k}^- \hat{C}_k^T + \hat{D}_k \Sigma_{\tilde{v}} \hat{D}_k^T]^{-1}$$

$$\textcircled{5} \text{ 状態推定測定アップデート: } \hat{x}_k^+ = \hat{x}_k^- + L_k [y_k - \hat{y}_k]$$

$$\textcircled{6} \text{ 誤差共分散測定アップデート: } \Sigma_{\tilde{x},k}^+ = (I - L_k \hat{C}_k) \Sigma_{\tilde{x},k}^-$$

20

ここで、 $\bar{w}_k$ と $\bar{v}_k$ は、それぞれ、プロセスノイズとセンサーノイズの共分散 $\Sigma_{\tilde{w}}$ 及び $\Sigma_{\tilde{v}}$ のゼロ平均を示す。

【0179】

【数 4】

また、 $\hat{A}_k$ 、 $\hat{B}_k$ 、 $\hat{C}_k$ 及び $\hat{D}_k$ は、それぞれの時間インデックス k において、状態方程式 f と出力方程式 g を 1 次テイラー級数展開 (first-order Taylor series expansion) によって線形化したとき、次の偏微分式を使用して決定でき、状態 x と入力 u が複数の変数を含む行列であるとき、ヤコビ行列で表すことができる。

30

$$\hat{A}_k = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=\hat{x}_k^+}, \hat{B}_k = \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{u=u_k}, \hat{C}_k = \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{x=\hat{x}_k^-}, \hat{D}_k = \left. \frac{\partial g}{\partial u} \right|_{u=u_k}$$

【0180】

以下、図 6 に示した回路モデル 200 から拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式を離散時間方程式 (discrete-time equation) の形態で誘導する過程の一実施例をより具体的に説明する。

40

まず、正極側の回路モデルから誘導できる数式について説明する。

【0181】

第 1 正極材の充電状態 $z_{c1}[k]$ 及び第 2 正極材の充電状態 $z_{c2}[k]$ は、アンペアカウンティング法を適用したとき、次の数式 (1) 及び (2) のような離散時間方程式で表すことができる。

【0182】

【数 5】

$$z_{c1}[k+1] = z_{c1}[k] + \frac{I_{c1}[k]}{Q_{c1}} \Delta t \quad (1)$$

$$z_{c2}[k+1] = z_{c2}[k] + \frac{I_{c2}[k]}{Q_{c2}} \Delta t \quad (2)$$

【0183】

10

数式（１）及び（２）において、 Q_{c1} 及び Q_{c2} は、それぞれ、第１正極材及び第２正極材に作動イオンが挿入可能な全体容量を示す。また、 I_{c1} 及び I_{c2} は、それぞれ、第１正極材回路ユニット２２１及び第２正極材回路ユニット２２２に流れる電流である。二次電池が充電中のとき、 I_{c1} 及び I_{c2} は正の値を有する。逆に、二次電池が放電中のとき、 $I_{c1}[k]$ 及び $I_{c2}[k]$ は負の値を有する。

【0184】

また、第１正極材回路ユニット２２１と第２正極材回路ユニット２２２にそれぞれ含まれているＲＣ回路の両側端子電圧のうち、正極側に位置した端子の電圧をそれぞれ V_{c1} 及び V_{c2} と定義すれば、第１正極材回路ユニット２２１及び第２正極材回路ユニット２２２に流れる電流 I_{c1} 及び I_{c2} と二次電池の電流 I は次のような数式を満足する。

20

【0185】

【数 6】

$$I_{c1}[k] = \frac{V_{cathode}[k] - V_{c1}[k]}{R_{0,c1}} \quad (3)$$

$$I_{c2}[k] = \frac{V_{cathode}[k] - V_{c2}[k]}{R_{0,c2}} \quad (4)$$

30

$$-I[k] = I_{c1}[k] + I_{c2}[k] \quad (5)$$

【0186】

そして、前記 I_{c1} 及び I_{c2} に関する数式（３）及び（４）を数式（５）に代入すれば、 $V_{cathode}$ に関する以下の数式（６）が得られる。

【0187】

【数 7】

$$V_{cathode}[k] = \frac{V_{c1}[k]R_{0,c2} + V_{c2}[k]R_{0,c1} - I[k]R_{0,c1}R_{0,c2}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} \quad (6)$$

40

【0188】

また、ノード n を基準電位と定義し、第１正極材回路ユニット２２１及び第２正極材回路ユニット２２２にそれぞれ含まれたＲＣ回路の両側端子間に形成される電圧をそれぞれ $V_{RC,c1}$ 及び $V_{RC,c2}$ と定義すれば、前記 V_{c1} 及び V_{c2} は次の数式（７）及び（８）のように表すことができる。

【0189】

【数 8】

$$V_{c1}[k] = OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{RC,c1}[k] \quad (7)$$

$$V_{c2}[k] = OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{RC,c2}[k] \quad (8)$$

【0190】

また、数式（7）及び（8）に含まれている電圧成分 $V_{RC,c1}$ 及び $V_{RC,c2}$ は、RC回路によって形成される電圧であるため、当業界で周知されているように、離散時間方程式によって次のような数式で表すことができる。 10

【0191】

【数 9】

$$V_{RC,c1}[k+1] = \exp\left(-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}\right)V_{RC,c1}[k] + R_{c1}\left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}\right)\right)I_{c1}[k] \quad (9)$$

$$V_{RC,c2}[k+1] = \exp\left(-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}\right)V_{RC,c2}[k] + R_{c2}\left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}\right)\right)I_{c2}[k] \quad (10)$$

20

【0192】

一方、上述した数式（3）及び（4）に、数式（6）、（7）及び（8）を代入すれば、次の数式（3）' 及び（4）' のような電流分配方程式が得られ、 I_{c1} 及び I_{c2} は開放電圧要素によって形成される電圧成分 OCV_{c1} 及び OCV_{c2} 、RC回路によって形成される電圧成分 $V_{RC,c1}$ 及び $V_{RC,c2}$ 、二次電池の電流 I によって決定されることが分かる。

【0193】

【数 10】

30

$$I_{c1}[k] = \frac{(OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{RC,c2}[k]) - (OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{RC,c1}[k]) - I[k]R_{0,c2}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} \quad (3)'$$

$$I_{c2}[k] = \frac{(OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{RC,c1}[k]) - (OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{RC,c2}[k]) - I[k]R_{0,c1}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} \quad (4)'$$

【0194】

数式（3）' 及び（4）' において、 $I[k]$ は測定可能であり、開放電圧要素によって形成される電圧成分 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 及び $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ は、数式（1）及び（2）によって計算される $z_{c1}[k]$ 及び $z_{c2}[k]$ と実験を通じて予め定義した開放電圧プロファイルとを用いて得られ、RC回路によって形成される電圧成分 $V_{RC,c1}[k]$ 及び $V_{RC,c2}[k]$ は、初期条件 $V_{RC,c1}[0]$ 及び $V_{RC,c2}[0]$ を設定した後、数式（9）及び（10）を用いて決定することができる。 40

【0195】

一方、上述した数式において、 $R_{0,c1}$ 、 $R_{0,c2}$ 、 R_{c1} 、 R_{c2} 、 C_{c1} 、 C_{c2} 、 Q_{c1} 、 Q_{c2} は、実験を通じて直接測定するか、又は、拡張カルマンフィルタによって推定されるシステムの状態誤差が最小になるように試行錯誤法によってチューニング可能な電気的特性値であって、固定値であるか又は二次電池の充電状態や退化によって 50

変化する値である。

【0196】

次に、負極側の回路モデルから誘導できる数式を説明する。

【0197】

まず、負極材の充電状態 $z_a[k]$ は、アンペアカウンティング法を適用したとき、次の数式(11)のような離散時間方程式で表すことができる。

【0198】

【数11】

$$z_a[k+1] = z_a[k] - \frac{I_a[k]}{Q_a} \Delta t = z_a[k] - \frac{I[k]}{Q_a} \Delta t \quad (11) \quad 10$$

【0199】

数式(11)において、 Q_a は、負極材に作動イオンが挿入または脱離可能な全体容量を示す。 I_a は負極材回路ユニット210に流れる電流であって、二次電池の電流 I と同じである。 I は二次電池が充電中のときは負の値を、二次電池が放電中のときは正の値を有する。

【0200】

また、ノード n を基準電位と定義し、負極材回路ユニット210に含まれた RC 回路によって形成される電圧を $V_{RC,a}$ と定義するとき、負極電圧 V_{anode} は離散時間方程式によって次の数式(12)のように表すことができる。 20

【0201】

【数12】

$$V_{anode}[k] = OCV_a(z_a[k]) + V_{RC,a}[k] - I[k]R_{0,a} \quad (12)$$

【0202】

また、数式(12)において、 $V_{RC,a}$ は RC 回路によって形成される電圧であるため、当業界で周知されているように、離散時間方程式によって次の数式(13)のように表すことができる。 30

【0203】

【数13】

$$V_{RC,a}[k+1] = \exp\left(-\frac{\Delta t}{R_a C_a}\right) V_{RC,a}[k] + R_a \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{R_a C_a}\right)\right) I[k] \quad (13)$$

【0204】

数式(13)において、 $I[k]$ は測定可能であり、開放電圧要素によって形成される電圧成分 $OCV_a(z_a[k])$ は数式(11)によって計算される $z_a[k]$ と実験を通じて予め定義される開放電圧プロファイルから得られ、 RC 回路によって形成される電圧成分 $V_{RC,a}$ は $V_{RC,a}[k]$ に対する初期条件を設定した後、数式(13)を用いて計算することができる。 40

【0205】

一方、上述した数式において、 $R_{0,a}$ 、 R_a 、 C_a 、 Q_a は、実験を通じて直接測定するか、又は、拡張カルマンフィルタによって推定されるシステムの状態誤差が最小になるように試行錯誤法を使用してチューニング可能な電気的特性値であって、固定値であるか又は二次電池の充電状態や二次電池の退化によって変化する値である。 50

【0206】

望ましい実施例において、上述した数式(1)、(2)、(9)、(10)、(11)及び(13)は、拡張カルマンフィルタの状態方程式として次の数式(14)のように表すことができる。

【0207】

【数14】

$$\begin{bmatrix} z_{c1}[k+1] \\ z_{c2}[k+1] \\ z_a[k+1] \\ V_{RC,c1}[k+1] \\ V_{RC,c2}[k+1] \\ V_{RC,a}[k+1] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{c1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{c2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_{c1}[k] \\ z_{c2}[k] \\ z_a[k] \\ V_{RC,c1}[k] \\ V_{RC,c2}[k] \\ V_{RC,a}[k] \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{\Delta t}{Q_{c1}} & 0 \\ 0 & \frac{\Delta t}{Q_{c2}} \\ \frac{\Delta t}{Q_{cell}} & \frac{\Delta t}{Q_{cell}} \\ \frac{R_{c1}^*}{R_{c1}^*} & 0 \\ 0 & R_{c2}^* \\ R_a^* & R_a^* \end{bmatrix} \left(\begin{bmatrix} I_{c1}[k] \\ I_{c2}[k] \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} w_{c1}[k] \\ w_{c2}[k] \end{bmatrix} \right) \quad (14)$$

【0208】

数式(14)において、 $z_{c1}[k]$ 、 $z_{c2}[k]$ 及び $z_a[k]$ は、それぞれ、数式(1)、(2)及び(11)によって計算される値である。 E_{c1} 、 E_{c2} 及び E_a は、それぞれ、

【0209】

【数15】

$$\exp\left(-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}\right), \exp\left(-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}\right) \text{ 及び } \exp\left(-\frac{\Delta t}{R_aC_a}\right)$$

【0210】

を示す。 R_{c1}^* 、 R_{c2}^* 及び R_a^* は、それぞれ、 $R_{c1}(1-E_{c1})$ 、 $R_{c2}(1-E_{c2})$ 及び $R_a(1-E_a)$ を示す。 $I_{c1}[k]$ 及び $I_{c2}[k]$ は電流分配方程式に該当する数式(3)'及び数式(4)'によって決定される。 $V_{RC,c1}[k]$ 、 $V_{RC,c2}[k]$ 及び $V_{RC,a}[k]$ は、それぞれ、数式(9)、(10)及び(13)によって決定される。 Q_{cell} は二次電池の総容量を示し、実験を通じて予め決定される。 $w_{c1}[k]$ 及び $w_{c2}[k]$ はプロセスノイズに該当し、 $I[k]$ の決定に使用されたセンサーユニット120の誤差とシステムの状態に影響を及ぼす他の要因を考慮しないことに起因する誤差に係わる変数である。前記プロセスノイズは拡張カルマンフィルタの正確度と敏感度を考慮してチューニングされる値であって、一定値または変化する値である。

【0211】

数式(14)を参照すれば、前記状態方程式の状態 x_k は、6つの変数を含む。すなわち、前記状態 x_k は状態変数として、第1正極材、第2正極材及び負極材の充電状態を示すパラメータである $z_{c1}[k]$ 、 $z_{c2}[k]$ 及び $z_a[k]$ と、第1正極材回路ユニット221、第2正極材回路ユニット222及び負極材回路ユニット210に含まれているRC回路の電圧成分である $V_{RC,c1}[k]$ 、 $V_{RC,c2}[k]$ 及び $V_{RC,a}[k]$ を含む。また、前記状態方程式において、入力 u_k は入力変数として、少なくとも数式(3)'及び数式(4)'によって計算される $I_{c1}[k]$ 及び $I_{c2}[k]$ を含む。勿論、入力 u_k は他の変数をさらに含むことができる。

【0212】

10

20

30

40

50

一方、前記状態方程式の誘導の際、一部の状態変数は除外しても良い。一例として、負極材の充電状態 $z_a[k]$ と負極材回路ユニット 210 に含まれている RC 回路の電圧成分である $V_{RC,a}[k]$ は状態変数から除外しても良い。また、特定電極物質のインピーダンス要素が無視できる程度であれば、該当電極物質のインピーダンス要素に係わる変数も、状態変数から排除し得る。また、ある変数が他の変数に依存する変数であれば、その変数も状態変数から除外し得る。また、ある変数を他の変数の一部として統合できれば、その変数も状態変数から除外し得る。このように、状態変数の数が減れば、状態方程式の次元が減少するため、拡張カルマンフィルタアルゴリズムの計算が単純になり、フィルタのチューニングがより容易になる。また、前記状態変数が他の変数をさらに含み得ることは自明である。

10

【0213】

次に、拡張カルマンフィルタの出力方程式について説明する。一実施例として、拡張カルマンフィルタの出力 y_k は二次電池の電圧として定義することができる。このような場合、拡張カルマンフィルタの出力方程式は次の数式 (15) のように表すことができる。

【0214】

【数16】

$$V_{cell}[k] = V_{cathode}[k] - V_{anode}[k] + v[k] \quad (15)$$

20

【0215】

前記 $V_{cathode}[k]$ は数式 (6)、(7) 及び (8) によって、前記 $V_{anode}[k]$ は数式 (12) によって決定することができる。したがって、数式 (15) は次の数式 (15)' のように整理することができる。

【0216】

【数17】

$$\begin{aligned} V_{cell}[k] &= V_{cathode}[k] - V_{anode}[k] + v[k] \\ &= \left(\frac{V_{cl}[k]R_{0,c2} + V_{c2}[k]R_{0,cl} - I[k]R_{0,cl}R_{0,c2}}{R_{0,cl} + R_{0,c2}} \right) - (V_a[k] - I[k]R_{0,a}) + v[k] \\ &= \frac{(OCV_{cl}(z_{cl}[k]) + V_{RC,cl}[k])R_{0,c2} + (OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{RC,c2}[k])R_{0,cl} - I[k]R_{0,cl}R_{0,c2}}{R_{0,cl} + R_{0,c2}} \\ &\quad - ((OCV_a(z_a[k]) + V_{RC,a}[k]) - I[k]R_{0,a}) + v[k] \quad (15)' \end{aligned}$$

30

【0217】

数式 (15)' において、 $I[k]$ は二次電池の電流として測定可能な値である。数式 (5) を参照すれば、 $I[k]$ は $I_{c1}[k]$ 及び $I_{c2}[k]$ で表すことができるため、実質的に拡張カルマンフィルタの入力に該当する。 $V[k]$ は二次電池の電流及び／または電圧を測定する過程に伴うセンサーノイズに該当し、拡張カルマンフィルタの正確性と敏感度を考慮して固定値又は変化する値にチューニングできる値である。

40

【0218】

数式 (15)' において、抵抗パラメータは実験によって測定するか又はチューニングすることができる。また、開放電圧要素によって形成される電圧成分は、既知の開放電圧プロファイルから計算可能である。また、RC回路によって形成される電圧成分は、上述した数式 (9)、(10) 及び (13) によって決定することができる。

【0219】

50

望ましくは、数式（１４）及び（１５）'を通じて定義された状態方程式と出力方程式は、前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムの実行に使用されるヤコビ行列

【０２２０】

【数１８】

$$\hat{A}_k, \hat{B}_k, \hat{C}_k \text{ 及び } \hat{D}_k$$

【０２２１】

を決定するときに使用される。

【０２２２】

【数１９】

前記ヤコビ行列 $\hat{A}_k$ 、 $\hat{B}_k$ 、 $\hat{C}_k$ 及び $\hat{D}_k$ は偏微分演算（partial derivative operation）によって下記のように決定でき、各行列に含まれた成分（term）は上述した数式によって計算可能であるか又は回路モデルに含まれている回路要素の電気的特性値によって決定することができる。

$$\hat{A}_k = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\Delta t OCV'_{c1}(z_{c1}[k])}{Q_{c1}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & \frac{\Delta t OCV'_{c2}(z_{c2}[k])}{Q_{c1}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & 0 & -\frac{\Delta t}{Q_{c1}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & \frac{\Delta t}{Q_{c1}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & 0 \\ \frac{\Delta t OCV'_{c1}(z_{c1}[k])}{Q_{c2}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & 1 - \frac{\Delta t OCV'_{c2}(z_{c2}[k])}{Q_{c2}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & 0 & \frac{\Delta t}{Q_{c2}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & -\frac{\Delta t}{Q_{c2}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -R_{c1*} \frac{OCV'_{c1}(z_{c1}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & R_{c1*} \frac{OCV'_{c2}(z_{c2}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & 0 & E_{c1} - \frac{R_{c1*}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & -\frac{R_{c1*}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & 0 \\ R_{c2*} \frac{OCV'_{c1}(z_{c1}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & -R_{c2*} \frac{OCV'_{c2}(z_{c2}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & 0 & \frac{R_{c2*}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & E_{c2} - \frac{R_{c2*}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_a \end{bmatrix} \quad \begin{matrix} 20 \\ 30 \end{matrix}$$

$$\hat{B}_k = \begin{bmatrix} \frac{\Delta t}{Q_{c1}} & 0 \\ 0 & \frac{\Delta t}{Q_{c2}} \\ \frac{\Delta t}{Q_{cell}} & \frac{\Delta t}{Q_{cell}} \\ R_{c1*} & 0 \\ 0 & R_{c2*} \\ R_{a*} & R_{a*} \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_k = \begin{bmatrix} \frac{R_{0,c2} OCV'_{c1}(z_{c1}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & \frac{R_{0,c1} OCV'_{c2}(z_{c2}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & -OCV'_a(z_a[k]) & \frac{R_{0,c2}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & \frac{R_{0,c1}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & -1 \end{bmatrix} \quad 40$$

$$\hat{D}_k = 1$$

【０２２３】

上記の数式において、 $OCV'_{c1}(z_{c1}[k])$ 、 $OCV'_{c2}(z_{c2}[k])$ 及び $OCV'_a(z_a[k])$ は、それぞれ、 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 、 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 及び $OCV_a(z_a[k])$ の１次微分に該当する。

【0224】

上述した拡張カルマンフィルタの状態方程式及び／または出力方程式は、上述したように状態変数の一部を除外して変形可能である。

【0225】

一実施例として、負極材の充電状態は二次電池の充電状態と同一であり、二次電池の充電状態は下記数式によって第1正極材及び第2正極材の充電状態から計算可能であるため、状態方程式から負極材の充電状態 $z_a[k]$ は省略し得る。

【0226】

【数20】

$$z_a[k] = z_{cell}[k] = \alpha z_{c1}[k] + \beta z_{c2}[k]$$

10

【0227】

上記の数式において、 α 及び β は二次電池の総容量で第1正極材及び第2正極材の容量がそれぞれ占める比率を示す。例えば、第1正極材及び第2正極材の容量が全体容量の20%及び80%であれば、 α 及び β はそれぞれ0.2及び0.8である。

【0228】

また、回路的観点から見れば、負極材回路ユニット210に含まれたインピーダンス要素210bは、第1正極材回路ユニット221のインピーダンス要素221bと第2正極材回路ユニット222のインピーダンス要素222bに適切に反映することができる。したがって、拡張カルマンフィルタの状態方程式から負極材回路ユニット210に含まれたRC回路によって形成される電圧成分 $V_{RC, a}[k]$ も省略することができる。

20

【0229】

【数 2 1】

このような場合、拡張カルマンフィルタの状態方程式と、前記ヤコビ行列 $\hat{A}_k$ 、 $\hat{B}_k$ 、 $\hat{C}_k$ 及

び $\hat{D}_k$ は次の数式のように変更され、出力方程式は同様に維持される。

$$\begin{bmatrix} z_{c1}[k+1] \\ z_{c2}[k+1] \\ V_{RC,c1}[k+1] \\ V_{RC,c2}[k+1] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{c1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{c2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_{c1}[k] \\ z_{c2}[k] \\ V_{RC,c1}[k] \\ V_{RC,c2}[k] \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{\Delta t}{Q_{c1}} & 0 \\ 0 & \frac{\Delta t}{Q_{c2}} \\ R_{c1*} & 0 \\ 0 & R_{c2*} \end{bmatrix} \left(\begin{bmatrix} I_{c1}[k] \\ I_{c2}[k] \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} w_{c1}[k] \\ w_{c2}[k] \end{bmatrix} \right) \quad 10$$

$$\hat{A}_k = \begin{bmatrix} 1 - \frac{\Delta t OCV'_{c1}(z_{c1}[k])}{Q_{c1}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & \frac{\Delta t OCV'_{c2}(z_{c2}[k])}{Q_{c1}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & -\frac{\Delta t}{Q_{c1}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & \frac{\Delta t}{Q_{c1}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} \\ \frac{\Delta t OCV'_{c1}(z_{c1}[k])}{Q_{c2}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & 1 - \frac{\Delta t OCV'_{c2}(z_{c2}[k])}{Q_{c2}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & \frac{\Delta t}{Q_{c2}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} & -\frac{\Delta t}{Q_{c2}(R_{0,c1} + R_{0,c2})} \\ -R_{c1*} \frac{OCV'_{c1}(z_{c1}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c1}} & R_{c1*} \frac{OCV'_{c2}(z_{c2}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & E_{c1} - \frac{R_{c1*}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & -\frac{R_{c1*}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} \\ R_{c2*} \frac{OCV'_{c1}(z_{c1}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & -R_{c2*} \frac{OCV'_{c2}(z_{c2}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & \frac{R_{c2*}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & E_{c2} - \frac{R_{c2*}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} \end{bmatrix} \quad 20$$

$$\hat{B}_k = \begin{bmatrix} \frac{\Delta t}{Q_{c1}} & 0 \\ 0 & \frac{\Delta t}{Q_{c2}} \\ R_{c1*} & 0 \\ 0 & R_{c2*} \end{bmatrix} \quad 30$$

$$\hat{C}_k = \begin{bmatrix} \frac{R_{0,c2} OCV'_{c1}(z_{c1}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & \frac{R_{0,c1} OCV'_{c2}(z_{c2}[k])}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & \frac{R_{0,c2}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} & \frac{R_{0,c1}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} \end{bmatrix}$$

$$\hat{D}_k = 1 \quad 40$$

【0 2 3 0】

一方、前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行するためには、状態方程式に含まれた各状態変数の初期条件の設定が必要である。前記状態変数の初期条件は、拡張カルマンフィルタが実際システムの状態を十分追従するように設定することが望ましい。

【0 2 3 1】

前記拡張カルマンフィルタは、初期条件に対してロバスト性 (robustness) を有するため、前記状態変数の初期条件を必ずしも特定の条件に制限する必要はない。したがって、前記状態変数の初期条件は拡張カルマンフィルタによって推定されるシステムの状態が発散しないという条件を満足するように任意に設定することができる。

【 0 2 3 2 】

望ましくは、前記状態変数の初期条件は次のように設定することができる。

【 0 2 3 3 】

【 数 2 2 】

$$V_{RC,cl}[0]=0$$

$$V_{RC,c2}[0]=0$$

$$V_{RC,a}[0]=0$$

$$z_{cell}[0]=OCV_{cell}^{-1}(V_{cell}[0])$$

$$z_a[0]=z_{cell}[0]$$

$$z_{cl}[0]=OCV_{cl}^{-1}(V_{Cell}[0]+OCV_a(z_a[0]))$$

$$z_{c2}[0]=OCV_{c2}^{-1}(V_{Cell}[0]+OCV_a(z_a[0]))$$

10

【 0 2 3 4 】

前記状態変数に対する初期条件において、 $V_{cell}[0]$ は二次電池の充電または放電が始まる時初めて測定した二次電池の電圧であって、近似的には二次電池の充電または放電が開始するときの開放電圧に該当する。演算子 OCV_{cell}^{-1} は二次電池の充電状態を開放電圧に変換する演算子である $OCV_{cell}(z_{cell}[k])$ の逆変換演算子であって、二次電池の充放電実験を通じて予め得た開放電圧プロファイルから決定することができる。演算子 OCV_{cl}^{-1} は第 1 正極材を含むハーフセルにおいて第 1 正極材の充電状態を該当ハーフセルの開放電圧に変換する演算子である $OCV_{cl}(z_{cl}[k])$ の逆変換演算子であって、前記ハーフセルの充放電実験を通じて予め得た開放電圧プロファイルから決定することができる。演算子 OCV_{c2}^{-1} は第 2 正極材を含むハーフセルにおいて第 2 正極材の充電状態を該当ハーフセルの開放電圧に変換する演算子である $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ の逆変換演算子であって、前記ハーフセルの充放電実験を通じて予め得た開放電圧プロファイルから決定することができる。演算子 OCV_a は負極材を含むハーフセルにおいて負極材の充電状態を該当ハーフセルの開放電圧に変換する演算子であって、該当ハーフセルの充放電実験を通じて予め得た開放電圧プロファイルから決定することができる。一実施例として、前記開放電圧プロファイルはルックアップテーブルまたはルックアップ関数の形態に定義され得るが、本発明がこれらに限定されることはない。

20

30

【 0 2 3 5 】

以下、図 7 を参照して、前記制御ユニット 130 が前記状態方程式と前記出力方程式を用いて拡張カルマンフィルタアルゴリズムを繰り返して実行することで、二次電池の充電または放電が開始した直後から Δt の時間が経過する度に二次電池の状態を推定する方法をより具体的に説明する。

40

【 0 2 3 6 】

まず、段階 S10 において、前記制御ユニット 130 は、センサーユニット 120 を用いて二次電池 110 を通じて流れる電流の方向と大きさをモニタリングし、二次電池動作（充電または放電）の開始如何を判断する。

【 0 2 3 7 】

前記制御ユニット 130 は、二次電池 110 の動作が開始したと判断すれば、段階 S20 で時間インデックス k を 0 に初期化する。

【 0 2 3 8 】

その後、前記制御ユニット 130 は、段階 S30 において、前記センサーユニット 120 を用いて二次電池 110 の動作開始電圧に該当する $V_{cell}[0]$ と動作開始電流に

50

該当する $I_{ce11}[0]$ を測定し、記憶ユニット 160 に保存する (S30)。

【0239】

前記制御ユニット 130 は、 $V_{ce11}[0]$ 及び $I_{ce11}[0]$ の測定及び保存の後、システムの状態変数に対する初期条件を次のように設定する (S40)。

【0240】

【数23】

$$\hat{V}_{RC,c1}^+[0] = 0$$

$$\hat{V}_{RC,c2}^+[0] = 0$$

$$\hat{V}_{RC,a}^+[0] = 0$$

$$\hat{z}_a^+[0] = z_{cell}[0] = OCV_{cell}^{-1}(V_{cell}[0])$$

$$\hat{z}_{c1}^+[0] = OCV_{c1}^{-1}(V_{cell}[0] + OCV_a(z_a[0]))$$

$$\hat{z}_{c2}^+[0] = OCV_{c2}^{-1}(V_{cell}[0] + OCV_a(z_a[0]))$$

10

【0241】

次いで、前記制御ユニット 130 は、段階 S50 において数式 (3)' 及び (4)' を用いて $I_{c1}[0]$ 及び $I_{c2}[0]$ を決定する。

20

【0242】

前記制御ユニット 130 は、前記 $I_{c1}[0]$ 及び $I_{c2}[0]$ の決定が完了すれば、段階 S60 で時間インデックス k を 1 ほど増加させた後、拡張カルマンフィルタアルゴリズムを構成する 6 つの段階を順次実行する。

【0243】

一番目に、前記制御ユニット 130 は、段階 S70 において、前記状態変数の初期条件と前記 $I_{c1}[0]$ 及び $I_{c2}[0]$ を用いて次のように状態推定に対する時間アップデートを行う。

【0244】

【数24】

30

$$\begin{bmatrix} \hat{z}_{c1}^-[1] \\ \hat{z}_{c2}^-[1] \\ \hat{z}_a^-[1] \\ \hat{V}_{RC,c1}^-[1] \\ \hat{V}_{RC,c2}^-[1] \\ \hat{V}_{RC,a}^-[1] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{c1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{c2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{z}_{c1}^+[0] \\ \hat{z}_{c2}^+[0] \\ \hat{z}_a^+[0] \\ \hat{V}_{RC,c1}^+[0] \\ \hat{V}_{RC,c2}^+[0] \\ \hat{V}_{RC,a}^+[0] \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{\Delta t}{Q_{c1}} & 0 \\ 0 & \frac{\Delta t}{Q_{c2}} \\ \frac{\Delta t}{Q_{cell}} & \frac{\Delta t}{Q_{cell}} \\ R_{c1}^* & 0 \\ 0 & R_{c2}^* \\ R_a^* & R_a^* \end{bmatrix} \left\{ \begin{bmatrix} I_{c1}[0] \\ I_{c2}[0] \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} w_{c1}[0] \\ w_{c2}[0] \end{bmatrix} \right\}$$

40

【0245】

代案的に、段階 S70 の状態推定に対する時間アップデートは次の数式を用いて実行することもできる。

【0246】

【数 2 5】

$$\begin{bmatrix} \hat{z}_{c1}^-[1] \\ \hat{z}_{c2}^-[1] \\ \hat{V}_{RC,c1}^-[1] \\ \hat{V}_{RC,c2}^-[1] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{c1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{c2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{z}_{c1}^+[0] \\ \hat{z}_{c2}^+[0] \\ \hat{V}_{RC,c1}^+[0] \\ \hat{V}_{RC,c2}^+[0] \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{\Delta t}{Q_{c1}} & 0 \\ 0 & \frac{\Delta t}{Q_{c2}} \\ R_{c1*} & 0 \\ 0 & R_{c2*} \end{bmatrix} \left(\begin{bmatrix} I_{c1}[0] \\ I_{c2}[0] \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} w_{c1}[0] \\ w_{c2}[0] \end{bmatrix} \right)$$

10

【0 2 4 7】

勿論、状態変数が調整される場合、状態推定時間アップデートのために使用される数式も変形され得ることは自明である。

【0 2 4 8】

二番目に、前記制御ユニット 1 3 0 は、段階 S 8 0 において、次の数式を用いて状態の誤差共分散に対する時間アップデートを行う。

【0 2 4 9】

【数 2 6】

$$\sum_{\tilde{x},1}^- = \hat{A}_0 \sum_{\tilde{x},0}^+ \hat{A}_0^T + \hat{B}_0 \sum_{\tilde{w}} \hat{B}_0^T$$

20

【0 2 5 0】

【数 2 7】

上記の数式において、ヤコビ行列 $\hat{A}_0$ 及び $\hat{B}_0$ は状態変数の初期条件、予め決定された電气的特性値、開放電圧プロファイルを用いて決定することができる。状態方程式が変更される場合、ヤコビ行列も変わることは自明である。状態の誤差共分散に対する初期条件

30

$\sum_{\tilde{x},0}^+$ 及びプロセスノイズの誤差共分散 $\sum_{\tilde{w}}$ は、試行錯誤法によってチューニングすることができる。

一実施例として、前記 $\sum_{\tilde{w}}$ は、次の数式で表すことができ、対角線成分は試行錯誤法を通じて適正な値にチューニングすることができる。

$$\sum_{\tilde{w}} = \begin{bmatrix} \sigma_{I_{c1}}^2 & 0 \\ 0 & \sigma_{I_{c2}}^2 \end{bmatrix}$$

40

【0 2 5 1】

三番目に、前記制御ユニット 1 3 0 は、段階 S 9 0 において、センサーユニット 1 2 0 を通じて二次電池の電流 $I[1]$ を測定し、前記電流 $I[1]$ を用いて第 1 電流及び第 2 電流をそれぞれ $I_{c1}[1]$ 及び $I_{c2}[1]$ にアップデートしてシステムの入力を u_1 に更新し、前記出力方程式 (1 5) '、時間アップデートされた状態変数及び前記測定された二次電池の電流 $I[1]$ を用いてシステム出力に該当する二次電池の電圧を推定する。

50

【 0 2 5 2 】

【 数 2 8 】

$$\begin{aligned}\hat{V}_{cell}^+[1] &= V_{cathode}[1] - V_{anode}[1] + v[1] \\ &= \frac{(OCV_{c1}(\hat{z}_{c1}^-[1]) + \hat{V}_{RC,c1}^-[1])R_{0,c2} + (OCV_{c2}(\hat{z}_{c2}^-[1]) + \hat{V}_{RC,c2}^-[1])R_{0,c1} - I[1]R_{0,c1}R_{0,c2}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} \\ &\quad - ((OCV_a(\hat{z}_a^-[1]) + \hat{V}_{RC,a}^-[1]) - I[1]R_{0,a}) + v[1]\end{aligned}$$

10

【 0 2 5 3 】

上記の数式において、 $V[1]$ は試行錯誤法を通じてチューニングされるセンサーノイズであって、固定値又は変化する値として設定することができる。

【 0 2 5 4 】

四番目に、前記制御ユニット 130 は、段階 S100 において、次の数式を用いてカルマンゲインを計算する。

【 0 2 5 5 】

【 数 2 9 】

$$L_1 = \sum_{\tilde{x},1} \hat{C}_1^T [\hat{C}_1 \sum_{\tilde{x},1} \hat{C}_1^T + \hat{D}_1 \sum_{\tilde{v}} \hat{D}_1^T]^{-1}$$

20

【 0 2 5 6 】

【 数 3 0 】

上記の数式において、ヤコビ行列 $\hat{C}_1$ 及び $\hat{D}_1$ は状態変数の初期条件、予め決定された電気的特性値、予め定義された開放電圧プロファイルから決定することができる。出力方程式が異なる場合、ヤコビ行列も変わることは自明である。また、 $\sum_{\tilde{x},1}$ は二番目の段階で決

30

定された、時間アップデートされた誤差共分散である。センサーノイズの誤差共分散 $\sum_{\tilde{v}}$ は、試行錯誤法によってチューニングすることができる。

一実施例として、前記 $\sum_{\tilde{v}}$ は、次の数式で表すことができ、 $\sigma_{\tilde{v}}^2$ は試行錯誤法を通じて適正な値にチューニングすることができる。

$$\sum_{\tilde{v}} = (\sigma_{\tilde{v}}^2)$$

40

【 0 2 5 7 】

【数 3 1】

五番目に、前記制御ユニット 130 は、段階 S 110 において、次の数式を用いて状態推定の測定アップデートを行う。そのため、前記制御ユニット 130 はセンサーユニット

120 を通じて二次電池の電圧 $V_{cell}[1]$ を測定した後、測定した電圧と三番目の段階でシステ

ムの出力として推定した電圧 $\hat{V}_{cell}^+[1]$ との差と、四番目の段階で決定したカルマンゲイン

L_1 とを乗算し、その結果を一番目の段階で決定した状態推定の時間アップデートに加算することで、状態推定の測定アップデートを行う。

10

$$\begin{bmatrix} \hat{z}_{c1}^+[1] \\ \hat{z}_{c2}^+[1] \\ \hat{z}_a^+[1] \\ \hat{V}_{RC,c1}^+[1] \\ \hat{V}_{RC,c2}^+[1] \\ \hat{V}_{RC,a}^+[1] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{z}_{c1}^-[1] \\ \hat{z}_{c2}^-[1] \\ \hat{z}_a^-[1] \\ \hat{V}_{RC,c1}^-[1] \\ \hat{V}_{RC,c2}^-[1] \\ \hat{V}_{RC,a}^-[1] \end{bmatrix} + L_1 (V_{cell}[1] - \hat{V}_{cell}^+[1])$$

20

【0258】

前記状態推定の測定アップデートに使用された数式は、状態変数の変化によって変形され得る。例えば、状態変数から $z_a[k]$ と $V_{RC,a}[k]$ が除外される場合、上記の数式に含まれた行列から関連成分が除外され、行列の次元が調整され得るが、本発明がこれに限定されることはない。

【0259】

最後に、前記制御ユニット 130 は、段階 S 120 において、次の数式を用いて誤差分散に対する測定アップデートを行う。次の数式の右辺にある項目は、全て上述した段階で決定したものであり、 I は単位行列 (unit matrix) に該当する。

30

【0260】

【数 3 2】

$$\sum_{\tilde{x},1}^+ = (I - L_1 \hat{C}_1) \sum_{\tilde{x},1}^-$$

【0261】

上記のような一連の段階が実行されれば、二次電池の状態に対する一回目の推定が完了する。

40

【0262】

前記制御ユニット 130 は、システムの状態推定が完了すれば、段階 S 130 で時間を計数して予め決定された時間 Δt が経過したか否かを判断する。

【0263】

前記制御ユニット 130 は、予め決定された時間が経過したと判断すれば、段階 S 140 でセンサーユニット 120 を用いて二次電池に流れる電流の方向と大きさをモニタリングし、二次電池の充電または放電の継続如何を判断する。

【0264】

前記制御ユニット 130 は、二次電池の充電または放電が続いていると判断すれば、プ

50

ロセスを段階 S 6 0 に移行することで、時間インデックス k を 1 ほど増加させて拡張カルマンフィルタアルゴリズムを再度実行する。

【0265】

このような再帰的アルゴリズムは二次電池の充電または放電が維持される条件下で一定時間 Δt が経過する度に繰り返される。また、拡張カルマンフィルタによって推定されるシステムの状態は、前記再帰的アルゴリズムが繰り返されるにつれて二次電池の実際状態を近接して追従するようになる。

【0266】

一方、前記制御ユニット 130 は、段階 S 140 において、充電または放電が終了したと判断すれば、拡張カルマンフィルタを用いた二次電池の状態推定を終了する。

10

【0267】

前記制御ユニット 130 は、拡張カルマンフィルタアルゴリズムを構成する各段階で決定した結果を記憶ユニット 160 に保存するか、外部の他の制御ユニットに伝送するか、又は、表示ユニット 150 を通じてグラフィックインターフェースで表示することができる。ここで、グラフィックインターフェースは、文字、絵、グラフィックまたはこれらの組合せを含む。

【0268】

また、前記制御ユニット 130 は、拡張カルマンフィルタアルゴリズムの三番目の段階で推定した二次電池の電圧を二次電池の充電または放電制御に用いることができる。また、前記制御ユニット 130 は、推定された電圧を二次電池の充電状態や容量退化などの決定の際に参照することができる。このような場合、前記制御ユニット 130 は二次電池の動作を全般的に制御する電池管理システムの一部として含まれ得る。

20

【0269】

代案的に、前記制御ユニット 130 は拡張カルマンフィルタアルゴリズムの三番目の段階で推定した二次電池の電圧を二次電池の充電または放電の制御を担当する制御ユニットに伝送することができる。例えば、二次電池が電気自動車やハイブリッド自動車に搭載された場合、前記制御ユニット 130 は二次電池の推定電圧を自動車の中央制御装置に伝送することができる。

【0270】

また、前記制御ユニット 130 は、拡張カルマンフィルタを用いてシステムの状態を推定する度に、次の数式のいずれか 1 つによって二次電池の充電状態

30

【0271】

【数33】

$$\hat{z}_{cell}[k] \quad (k=1, 2, 3, \dots)$$

【0272】

を推定することができる。

【0273】

【数34】

40

$$\hat{z}_{cell}[k] = \hat{z}_a^+[k]$$

$$\hat{z}_{cell}[k] = \alpha \hat{z}_{c1}^+[k] + \beta \hat{z}_{c2}^+[k]$$

【0274】

上記の数式において、 α 及び β は二次電池の総容量で第 1 正極材及び第 2 正極材の容量がそれぞれ占める比率を示す。例えば、第 1 正極材及び第 2 正極材の容量が全体容量の 20 % 及び 80 % であれば、前記 α 及び β はそれぞれ 0.2 及び 0.8 である。

50

【0275】

また、前記制御ユニット130は、充電状態

【0276】

【数35】

$$\hat{z}_{cell}[k]$$

【0277】

を記憶ユニット160に保存するか、表示ユニット150を通じてグラフィックインターフェースとして出力するか、又は、通信インターフェースまたはデータ伝送インターフェースを通じて外部の制御ユニットに伝送することができる。

10

【0278】

前記制御ユニット130は、上述した多様な制御ロジックを実行するために当業界に周知されたプロセッサ、ASIC (Application-Specific Integrated Circuit)、他のチップセット、論理回路、レジスタ、通信モデム、データ処理装置などを選択的に含むことができる。また、前記制御ロジックがソフトウェアとして具現されるとき、前記制御ユニット130はプログラムモジュールの集合として具現され得る。このとき、プログラムモジュールはメモリに保存され、プロセッサによって実行され得る。前記メモリは、プロセッサの内部または外部にあり得、周知された多様なコンピューターの部品でプロセッサと連結され得る。また、前記メモリは、本発明の記憶ユニット160に含まれ得る。また、前記メモリは、デバイスの種類に関係なく情報が保存される装置を総称し、特定メモリ装置を称しない。

20

【0279】

また、前記制御ユニット130の制御ロジックが本発明の実施例による二次電池の状態推定方法のプロセスを構成できることは自明である。

【0280】

また、前記制御ユニット130の多様な制御ロジックは少なくとも1つが組み合わせられ、組み合わせられた制御ロジックはコンピューター可読のコード体系に作成されてコンピューター可読の記録媒体に書き込まれ得る。前記記録媒体はコンピューターに含まれたプロセッサによってアクセスが可能なものであれば、その種類に特に制限がない。一例として、前記記録媒体は、ROM、RAM、レジスタ、CD-ROM、磁気テープ、ハードディスク、フロッピーディスク及び光データ記録装置を含む群から選択された少なくとも1つを含む。また、前記コード体系はキャリア信号に変調されて特定時点に通信キャリアに含まれ得、ネットワークで連結されたコンピューターに分散して保存されて実行され得る。また、前記組み合わせられた制御ロジックを具現するための機能的なプログラム、コード及びコードセグメントは本発明が属する技術分野のプログラマーによって容易に推論できる。

30

【0281】

本発明において、前記二次電池は、混合正極材が含まれた正極、負極材が含まれた負極、及び分離膜を含むことができる。

40

【0282】

一実施例として、前記正極は、伝導性物質からなる薄板状の金属集電体と、前記混合正極材を含み、前記金属集電体の少なくとも一面にコーティングされた正極材コーティング層とを含むことができる。

【0283】

前記金属集電体は、化学的な安定性を有し、伝導性の高い材質からなる。一例として、前記金属集電体は、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、チタン、焼成炭素などからなり得る。他の例として、前記金属集電体は、表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などがコーティングされたアルミニウムまたはステンレススチールからなり得る。

【0284】

50

前記正極材コーティング層は、前記混合正極材の外に導電材とバインダーなどの添加物をさらに含むことができる。

【0285】

前記導電材は、混合正極材の電気伝導度を向上できる物質であれば、その種類が特に制限されないが、非制限的な例として、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、スーパー P、炭素ナノチューブなど多様な導電性炭素材が挙げられる。

【0286】

前記バインダーは、混合正極材を構成する粒子相互間の緊密な物理的接合、及び混合正極材と金属集電体との緊密な界面接合を可能にする物質であれば、その種類が特に制限されない。非制限的な例として、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (PVdF-HFP)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) などの多様な種類の高分子が挙げられる。

10

【0287】

一実施例において、前記負極は、伝導性物質からなる薄板状の金属集電体と、負極材を含み、前記金属集電体の少なくとも一面にコーティングされた負極材コーティング層とを含むことができる。

【0288】

前記金属集電体は、化学的な安定性を有し、伝導性の高い材質からなる。一例として、前記金属集電体は、銅、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、チタン、焼成炭素などからなり得る。他の例として、前記金属集電体は、表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などがコーティングされた銅またはステンレススチール、若しくはアルミニウム-カドミウム合金からなり得る。

20

【0289】

前記負極材は、前記混合正極材と酸化還元電位 (Redox potential) が異なり、充電過程では作動イオンが挿入され、放電過程では作動イオンを脱離させる作用が行えるものであれば、その種類に特に制限がない。

【0290】

前記負極材の非制限的な例としては、炭素材、リチウム金属、ケイ素またはスズなどを使用でき、電位が 2 V 未満の TiO_2 、 SnO_2 のような金属酸化物も使用することができる。望ましくは炭素材を使用でき、炭素材としては低結晶性炭素及び高結晶性炭素などを全て使用することができる。低結晶性炭素としては、軟質炭素 (soft carbon) 及び硬質炭素 (hard carbon) が代表的であり、高結晶性炭素としては天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛 (Kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、液晶ピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ (meso-carbon microbeads)、液晶ピッチ (Mesophase pitches)、石油系コークス (petroleum derived cokes)、及び石炭系コークス (tar pitch derived cokes) などの高温焼成炭素が代表的である。

30

40

【0291】

前記負極材コーティング層は、負極材の外に導電材とバインダーなどの添加物をさらに含むことができる。前記導電材及びバインダーとしては、正極材コーティング層に含まれる導電材及びバインダーとして使用可能な物質を使用することができる。

【0292】

前記分離膜は、前記正極と負極とを電氣的に分離し、作動イオンの移動を媒介するための気孔構造を有したものであれば、その種類に特に制限がない。

【0293】

一例として、前記分離膜は多孔性高分子フィルム、例えばエチレン単独重合体、プロピ

50

レン単独重合体、エチレン／ブテン共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体、エチレン／メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子から製造した多孔性高分子フィルムを単独でまたはこれらを積層して使用することができる。他の例として、前記分離膜は、通常の多孔性不織布、例えば高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を使用することができる。

【0294】

一方、前記分離膜の少なくとも一面には無機物粒子のコーティング層を含むことができる。また、前記分離膜自体が無機物粒子のコーティング層からなることもできる。前記コーティング層を構成する粒子は、隣接する粒子同士の間インターstitial・ボリューム(interstitial volume)が存在するようにバインダーと結合した構造を有し得る。このような構造は、PCT国際公開公報WO2006/025662号に開示されており、該公開公報は本明細書の一部として統合され得る。前記無機物粒子は、誘電率が5以上の無機物からなり得る。非制限的な例として、前記無機物粒子は、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT)、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT)、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT)、 $BaTiO_3$ 、ハフニア(HfO_2)、 $SrTiO_3$ 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 及び Y_2O_3 からなる群より選択された少なくとも1つの物質を含むことができる。

【0295】

また、前記二次電池は作動イオンが含まれた電解質をさらに含むことができる。前記電解質は、作動イオンを含み、作動イオンを介して正極と負極で電気化学的な酸化または還元反応を行えるものであれば、その種類に特に制限がない。

【0296】

非制限的な例として、前記電解質は A^+B^- のような構造を有する塩であり得る。ここで、前記 A^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のようなアルカリ金属陽イオンやこれらの組合せからなるイオンを含む。また、 B^- は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AlO_4^- 、 $AlCl_4^-$ 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $BF_2C_2O_4^-$ 、 $BC_4O_8^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 及び $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ からなる群より選択されたいずれか1つ以上の陰イオンを含む。

【0297】

また、前記電解質は有機溶媒に溶解させて使用することができる。前記有機溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、エチルメチルカーボネート(EMC)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)またはこれらの混合物を使用することができる。

【0298】

一実施例において、前記二次電池は、前記正極、負極及び分離膜を密封する包装材をさらに含むことができる。前記正極、負極及び分離膜が包装材によって密封される場合、前記正極及び負極はそれぞれ正極端子及び負極端子と接合し、前記正極端子及び負極端子は包装材の外部に引き出され得る。場合によって、包装材が電極端子として働く場合、前記正極端子及び負極端子のうちの1つを包装材に代替することができる。一例として、前記負極を包装材の内面と電気的に連結すれば、包装材の外面が負極として機能することができる。前記包装材は化学的に安全性を有するものであれば、その材質に特に制限がなく、

10

20

30

40

50

非制限的な例として、金属、ポリマー、軟性パウチフィルムなどからなり得る。前記軟性パウチフィルムは、代表的に熱融着層、アルミニウム層及び外部保護層が積層された構造を有したアルミニウムパウチフィルムであり得る。

【0299】

前記二次電池の外形は、包装材の構造によって決定される。包装材の構造は当業界で使用されるものが採択でき、電池の用途による外形に制限はない。非制限的な例として、前記包装材の外形は、缶を使用した円筒型、角形、パウチ型、コイン型などの構造を有し得る。

【0300】

前記二次電池は、少なくとも正極／分離膜／負極の積層構造を有する単位セルが組み立てられた電極組立体を含む。前記単位セルは当業界に公知された多様な構造を有し得るが、一例として、最外郭電極の極性が同じバイセル又は最外郭電極の極性が互いに逆であるフルセル構造を有し得る。前記バイセルは、一例として、正極／分離膜／負極／分離膜／正極の構造を有し得る。前記フルセルは、一例として、正極／分離膜／負極／分離膜／正極／分離膜／負極の構造を有し得る。

【0301】

前記電極組立体は当業界に公知された多様な構造を有し得るが、一例として、前記単位セルと分離フィルムを下部から上部に向かって繰り返して積層した単純スタック構造を有し得る。また、前記電極組立体は、他の例として、単位セルを分離フィルム上に一定間隔で配置した後、分離フィルムを単位セルと共に一定方向に巻き取って形成したスタック／折り畳み構造を有し得る。また、前記電極組立体は、さらに他の例として、一方向に延びたシート状に製造された単位セルを分離フィルム上に載置した後、単位セルと分離フィルムをロール状に巻き取って形成したゼリーロール構造を有し得る。

【0302】

<実験例>

【0303】

以下、本発明による状態方程式と出力方程式が設計された拡張カルマンフィルタの性能を実験を通じて説明する。ただし、本実験例は本発明の理解を助けるためのものであるため、実験例によって本発明の範囲が制限されることはない。

【0304】

本明細書には2つの状態方程式が記載されているが、本実験例では実験の容易性を考慮して数式(14)'による状態方程式を用いて実験を行った。

【0305】

本実験例では、パウチ型で製造されたリチウム二次電池が使用された。前記リチウム二次電池において、正極には、NMC正極材とLFP正極材とが8:2(重量比)で混合された混合正極材が含まれ、負極には通常使用される炭素材が含まれている。

【0306】

拡張カルマンフィルタを用いて二次電池の状態を推定するため、リチウム二次電池、NMC正極材のハーフセル、LFP正極材のハーフセル及び炭素材のハーフセルそれぞれに対し、充電状態の変化に従って充電及び放電実験を行うことで、リチウム二次電池の開放電圧プロファイルと、NMC正極材、LFP正極材及び炭素材の開放電圧プロファイルを得た。

【0307】

図8はリチウム二次電池の充電状態変化に従う開放電圧プロファイル及びそれから得られたルックアップテーブルを、図9はNMC正極材ハーフセルの充電状態変化に従う開放電圧プロファイル及びそれから得られたルックアップテーブルを、図10はLFP正極材ハーフセルの充電状態変化に従う開放電圧プロファイル及びそれから得られたルックアップテーブルを、図11は負極材ハーフセルの充電状態変化に従う開放電圧プロファイル及びそれから得られたルックアップテーブルをそれぞれ示している。各ハーフセルの基準電極としてはリチウム電極を使用した。

【 0 3 0 8 】

図 8 ないし図 1 1 に示した開放電圧プロファイルとルックアップテーブルは、次のようなパラメータを計算するときに参照することができる。

【 0 3 0 9 】

【 数 3 6 】

$$OCV_{c1}(z_{c1}[k])$$

$$OCV_{c2}(z_{c2}[k])$$

$$OCV_a(z_a[k])$$

$$OCV_{cell}^{-1}(V_{cell}[0])$$

$$OCV_{c1}^{-1}(V_{Cell}[0] + OCV_a(z_a[0]))$$

$$OCV_{c2}^{-1}(V_{Cell}[0] + OCV_a(z_a[0]))$$

10

【 0 3 1 0 】

本実験では、回路モデルに含まれた回路要素の電気的特性値を 2 5 °C の条件下で次のようにチューニングした。

$$- R_{c1} = 0.0013786 \text{ ohm}$$

$$- C_{c1} = 14507 \text{ farad}$$

20

$$- R_{c2} = 0.0046283 \text{ ohm}$$

$$- C_{c2} = 4321 \text{ farad}$$

$$- R_{0,c2} = 0.001768 \text{ ohm}$$

$$- R_a = 0.0001 \text{ ohm}$$

$$- C_a = 10000 \text{ farad}$$

$$- R_{0,a} = 0 \text{ ohm}$$

$$- Q_{c1} = 44650 \text{ mAh}$$

$$- Q_{c2} = 23500 \text{ mAh}$$

$$- Q_a = 47000 \text{ mAh}$$

$$- Q_{cell} = 47000 \text{ mAh}$$

30

【 0 3 1 1 】

前記電気的特性値を決定するため、本実験のために製作されたハーフセルとリチウム二次電池に対し、交流インピーダンス測定実験とアンペアカウンティング実験を行った。その後、前記実験を通じて得られた結果に基づいて各電気的特性値の近似値を決定し、拡張カルマンフィルタによって推定される状態の誤差を最小化できる最適チューニング値を電気的特性値として決定した。

【 0 3 1 2 】

40

一方、 $R_{0,c1}$ は 2 5 °C の条件下で、図 1 2 に示された抵抗プロファイルのようにリチウム二次電池の充電状態に従って変化させた。NMC 正極材と LFP 正極材を含むリチウム二次電池の抵抗は、充電状態が 2 0 % ないし 4 0 % のとき、増加する傾向（図 2 参照）があるが、それを実験条件に反映させるためである。

【 0 3 1 3 】

参考までに、前記 2 0 % ないし 4 0 % の充電状態区間は、リチウムイオンと反応する正極材の種類が NMC 正極材から LFP 正極材に変わる充電状態区間に該当する。このようにリチウムイオンと反応する正極材が変わることは、NMC 正極材の容量が消尽して NMC 正極材の抵抗が増加するためであるが、このような現象を考慮して $R_{0,c1}$ の値を変化させた。

50

【0314】

図12の抵抗プロファイルとそれから得た左側のルックアップテーブルを参照すれば、リチウム二次電池の充電状態が25%より低い区間から R_0 , c_1 が増加することを確認できる。

【0315】

抵抗成分 R_0 , c_1 の大きさを増加させ始める充電状態は、混合正極材の種類によって試行錯誤法を用いて適切に選択することができる。一例として、実験を通じて混合正極材が含まれたリチウム二次電池に対する放電電圧プロファイルを得た後、放電電圧プロファイル上に現れた変曲点を中心にプロファイルの屈曲が変化し始める電圧に対応する充電状態またはそれに近接した値を選択することができる。

10

【0316】

都心運行条件での実験

【0317】

第1実験例では、満充電されたリチウム二次電池を充放電テストの恒温チャンバにローディングした後、リチウム二次電池が都心を運行する(urban driving)ハイブリッド自動車のエネルギー源として使用される状況を仮定して充放電実験を実施した。

【0318】

前記充放電実験の進行中に、前記恒温チャンバを制御してリチウム二次電池の温度を25℃に維持し、前記都心運行を模写できるパルス放電を繰り返すことで、リチウム二次電池の充電状態を100%から0%まで徐々に減少させた。一方、ハイブリッド自動車は、制動または減速時に回生充電(regeneration charging)を行う機能を有する。このような回生充電を模写するため、パルス放電が中断される休止期には弱いパルス充電を行った。

20

【0319】

前記充放電実験の進行中に、1秒間隔で二次電池の電圧と電流を周期的に測定し、同じ時間間隔毎に数式(14)'と(15)'を拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式として使用して二次電池の電圧と状態を推定した。

【0320】

前記拡張カルマンフィルタの再帰的アルゴリズムを実行するとき、プロセスノイズ、センサーノイズ及び状態推定誤差共分散の初期条件は、前記拡張カルマンフィルタによって推定される状態の誤差が最小化するようにチューニングした。

30

【0321】

図13はリチウム二次電池が上記の実験条件でパルス放電するとき、センサーを通じて測定した電圧及び電流の変化パターンを示したグラフであり、図14はセンサーを通じて測定した電圧(黒色グラフ)と拡張カルマンフィルタを用いて推定された電圧(灰色グラフ)を一緒に示したグラフであり、図15は測定された電圧と推定された電圧との誤差を示したグラフであり、図16はリチウム二次電池の実際の充電状態(灰色グラフ)と拡張カルマンフィルタを用いて推定された充電状態(黒色グラフ)を一緒に示したグラフであり、図17は実際の充電状態と推定された充電状態との誤差を示したグラフである。二次電池の充電状態は、拡張カルマンフィルタによって推定される状態変数のうち

40

【0322】

【数37】

$$\hat{z}_{c1}^+[k] \text{ 及び } \hat{z}_{c2}^+[k]$$

【0323】

を使用して決定した。

【0324】

50

図 1 3 ないし図 1 7 を参照すれば、拡張カルマンフィルタを用いて推定した電圧と充電状態が測定電圧と実際の充電状態を近似的に追従しながら変化することが確認できる。また、推定された電圧の誤差は放電後半部まで 0.1 V 以内に維持され、推定された充電状態の誤差も 1.5 % 未満と小さいことが確認できる。このような実験結果は、拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式の誘導に使用した回路モデルが混合正極材を含むリチウム二次電池の電気化学的特徴を十分模写でき、前記回路モデルから誘導された拡張カルマンフィルタが都心運行で求められる充放電条件で優れた性能を発揮することが確認できる。

【0325】

高速道路走行条件での実験

10

【0326】

第 2 実験例では、満充電されたリチウム二次電池が高速道路を運行する (auto route driving) ハイブリッド自動車のエネルギー源として使用される状況を仮定して充放電実験を実施した。

【0327】

実験の進行中に、リチウム二次電池の温度は 25 °C に維持され、高速道路運行を模写するためのパルス放電を繰り返しながらリチウム二次電池の充電状態を 100 % から 0 % まで徐々に減少させた。また、パルス放電が中断される休止期には回生充電を模写するために弱いパルス充電を行った。

【0328】

20

第 2 実験例でも、第 1 実験例と同じ条件を適用して二次電池の電圧と電流を測定し、数式 (14) ' と数式 (15) ' を拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式として使用して二次電池の電圧と充電状態を推定した。

【0329】

また、前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行するとき、プロセスノイズ、センサーノイズ及び状態推定誤差共分散の初期条件は、前記拡張カルマンフィルタによって推定される状態の誤差が最小化するようにチューニングした。

【0330】

図 1 8 はリチウム二次電池が高速道路運行条件でパルス放電するとき、センサーを通じて測定した電圧及び電流の変化パターンを示したグラフであり、図 1 9 はセンサーを通じて測定した電圧 (黒色グラフ) と拡張カルマンフィルタを用いて推定された電圧 (灰色グラフ) を一緒に示したグラフであり、図 2 0 は測定された電圧と推定された電圧との誤差を示したグラフであり、図 2 1 はリチウム二次電池の実際の充電状態 (点線) と拡張カルマンフィルタを用いて推定された充電状態 (実線) を一緒に示したグラフであり、図 2 2 は実際の充電状態と推定された充電状態との誤差を示したグラフである。

30

【0331】

図 1 8 ないし図 2 2 を参照すれば、拡張カルマンフィルタを用いて推定した電圧と充電状態が測定された電圧と実際の充電状態を近似的に追従しながら変化することが確認できる。また、推定された電圧の誤差が放電後半部まで 0.1 V 以内に小さく維持され、推定された充電状態の誤差も 0.8 % 未満とかなり小さいことが確認できる。このような実験結果は、拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式の誘導に使用した回路モデルが混合正極材を含むリチウム二次電池の電気化学的特徴を十分模写でき、前記回路モデルから誘導された拡張カルマンフィルタが高速道路運行で求められる充放電条件でも優れた性能を発揮することが分かる。

40

【0332】

混雑走行条件での実験

【0333】

第 3 実験例では、満充電されたリチウム二次電池が都心で混雑走行する (congestion driving) ハイブリッド自動車のエネルギー源として使用される状況を仮定して充放電実験を実施した。

50

【0334】

実験の進行中に、リチウム二次電池の温度は25℃に維持され、混雑走行を模写するためのパルス放電を繰り返しながらリチウム二次電池の充電状態を100%から0%まで徐々に減少させた。また、パルス放電が中断される休止期には回生充電を模写するために弱いパルス充電を行った。

【0335】

第3実験例でも、第1実験例と同じ条件を適用して二次電池の電圧と電流を測定し、数式(14)'と数式(15)'を拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式として使用して二次電池の電圧と充電状態を推定した。

【0336】

また、前記拡張カルマンフィルタアルゴリズムを実行するとき、プロセスノイズ、センサーノイズ及び状態推定誤差共分散の初期条件は、前記拡張カルマンフィルタによって推定される状態の誤差が最小化するようにチューニングした。

【0337】

図23はリチウム二次電池が混雑運行条件でパルス放電するとき、センサーを通じて測定した電圧及び電流の変化パターンを示したグラフであり、図24はセンサーを通じて測定した電圧(黒色グラフ)と拡張カルマンフィルタを用いて推定された電圧(灰色グラフ)を一緒に示したグラフであり、図25は測定された電圧と推定された電圧との誤差を示したグラフであり、図26はリチウム二次電池の実際の充電状態(灰色グラフ)と拡張カルマンフィルタを用いて推定された充電状態(黒色グラフ)を一緒に示したグラフであり、図27は実際の充電状態と推定された充電状態との誤差を示したグラフである。

【0338】

図23ないし図27を参照すれば、拡張カルマンフィルタを用いて推定した電圧と充電状態が測定された電圧と実際の充電状態を近似的に追従しながら変化することが確認できる。また、推定された電圧の誤差が放電後半部まで0.05V以内に小さく維持され、推定された充電状態の誤差も1.7%未満とかなり小さいことが確認できる。このような実験結果は、拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式の誘導に使用した回路モデルが混合正極材を含むリチウム二次電池の電気化学的特徴を十分模写でき、前記回路モデルから誘導された拡張カルマンフィルタが混雑走行で求められる充放電条件でも優れた性能を発揮することが分かる。

【0339】

上述した本発明の技術的思想は、二次電池の正極に単一正極材が含まれ、負極に2つ以上の負極材が含まれる場合にも同様に適用され得る。

【0340】

一例として、二次電池の負極が動作電圧範囲の異なる第1及び第2負極材を含み、前記第1負極材が第2負極材よりも低い電圧範囲(または、低い充電状態)で活性化され得る。すなわち、二次電池の電圧が低ければ、主に第1負極材に作動イオンが挿入され、二次電池の電圧が高ければ、主に第2負極材に作動イオンが挿入され得る。この場合、充電モードにある二次電池の充電状態が0%から増加し始めれば、作動イオンは第1負極材に主に挿入される。そして、第1負極材に作動イオンが挿入可能な容量が殆ど消尽すれば、作動イオンは第2負極材に挿入され始める。

【0341】

当業者は、二次電池の負極に混合負極材が含まれて二次電池の正極に単一正極材が含まれることを考慮し、上述した回路モデルを容易に変更することができる。すなわち、前記電圧推定モデルの誘導に用いられる回路モデルは、第1負極材回路ユニットと第2負極材回路ユニットを含む負極材回路ユニット、及び正極材回路ユニットを含む回路モデルに変更でき、二次電池の充電観点から各回路ユニットに流れる電流と各回路ユニットに含まれた回路要素に形成される電圧が再解析できることは当業者にとって自明である。

【0342】

また、本発明の技術的思想は、二次電池の正極及び負極にそれぞれ混合正極材及び混合

負極材が含まれた場合にも同様に適用され得る。このような場合、前記回路モデルは、第1負極材回路ユニットと第2負極材回路ユニットを含む負極材回路ユニット、及び第2正極材回路ユニットと第2正極材回路ユニットを含む正極材回路ユニットを含む回路モデルに変更でき、二次電池の充電観点または二次電池の放電観点から各回路ユニットに流れる電流と各回路ユニットに含まれた回路要素に形成される電圧が再解析できることは当業者にとって自明である。

【0343】

このように、回路モデルが変更される場合、回路モデルから誘導される拡張カルマンフィルタの状態方程式と出力方程式も変更されることは自明であり、変更された回路モデルに対応する状態方程式と出力方程式の誘導は本発明の技術的思想から自明である。

10

【0344】

本発明の多様な実施様態の説明において、「ユニット」と称した構成要素は物理的に区分される要素ではなく、機能的に区分される要素であると理解せねばならない。したがって、それぞれの構成要素は他の構成要素と選択的に統合されるか、又は、それぞれの構成要素が制御ロジックの効率的な実行のためにサブ構成要素に分割され得る。しかし、構成要素が統合または分割されても機能の同一性が認められれば、統合または分割された構成要素も本発明の範囲内に属すると解釈されねばならないことは当業者にとって自明である。

【0345】

以上のように、本発明を限定された実施例と図面によって説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、本発明の属する技術分野で通常の知識を持つ者によって本発明の技術思想と特許請求の範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能であることは言うまでもない。

20

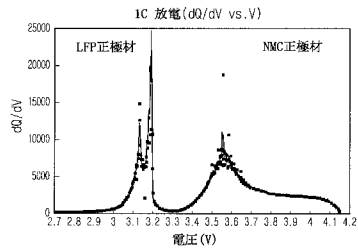
【符号の説明】

【0346】

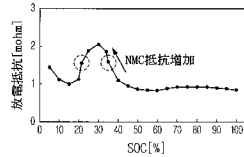
- 100：二次電池の状態推定装置
- 110：二次電池
- 120：センサーユニット
- 130：制御ユニット
- 140：負荷
- 150：表示ユニット
- 160：記憶ユニット

30

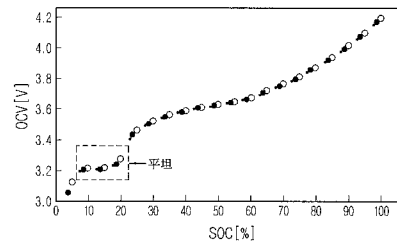
【図 1】



【図 2】

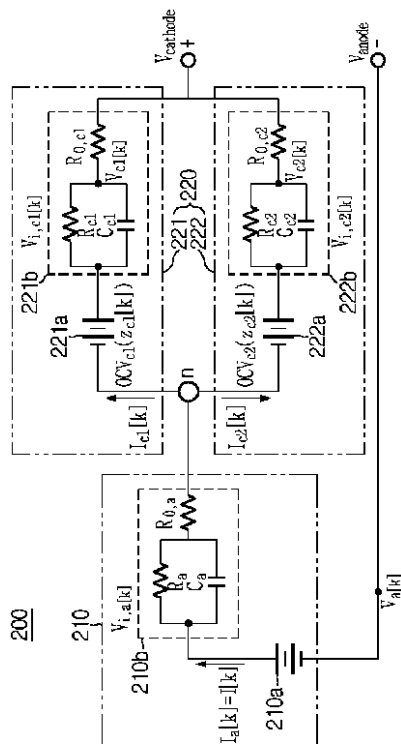


【図 3】

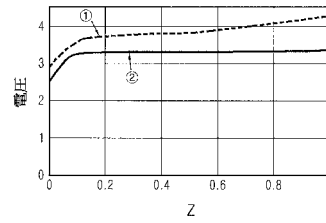


【図 6】

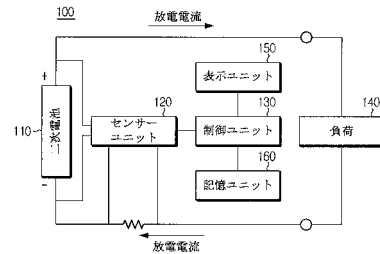
[Fig. 6]



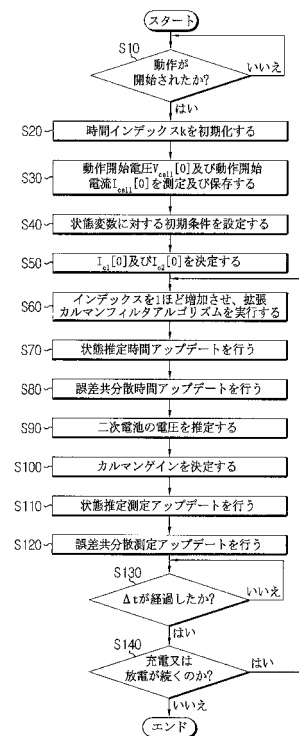
【図 4】



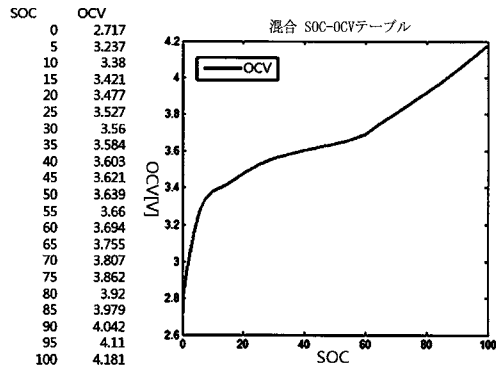
【図 5】



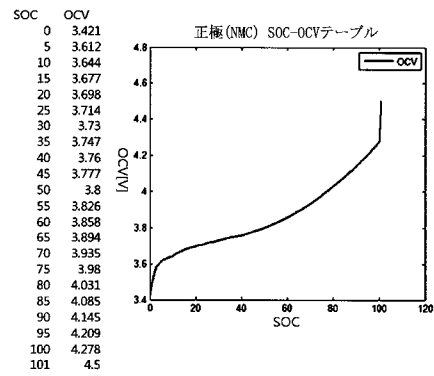
【図 7】



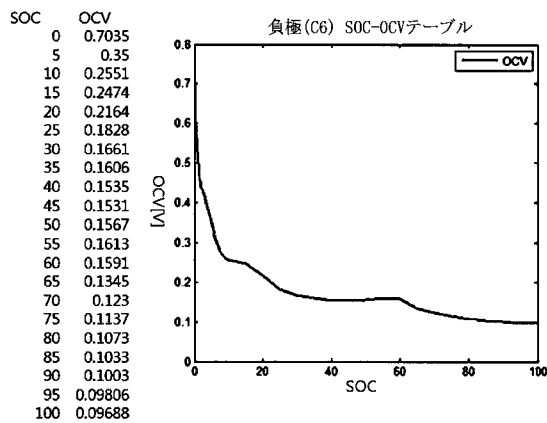
【図 8】



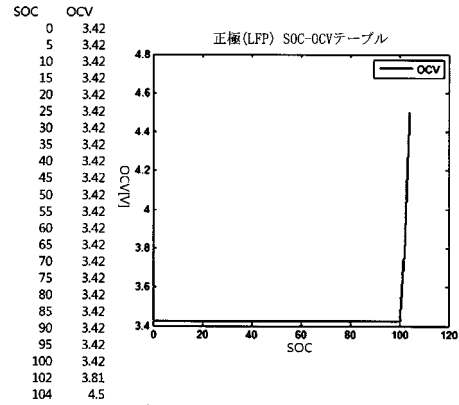
【図 9】



【図 11】

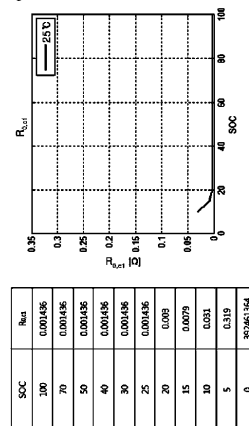


【図 10】

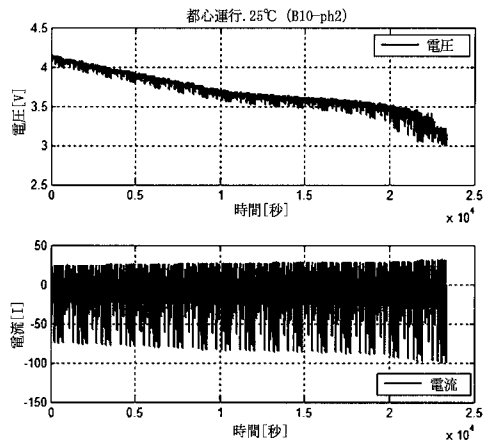


【図 12】

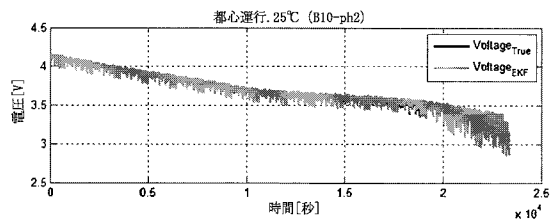
[Fig. 12]



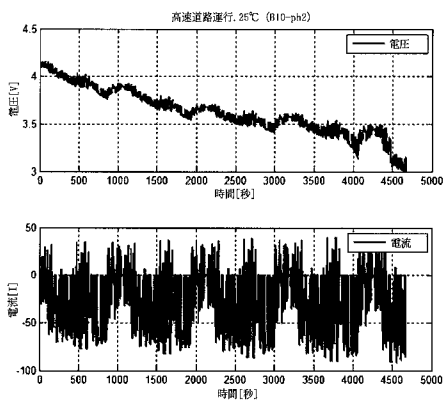
【図 13】



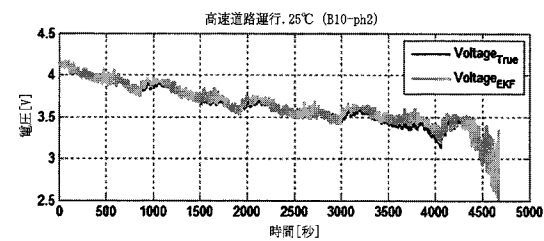
【図 14】



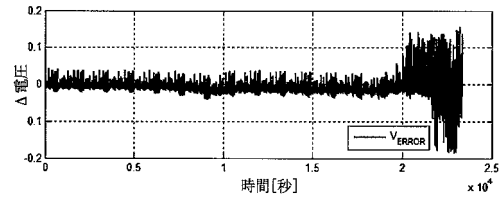
【図 18】



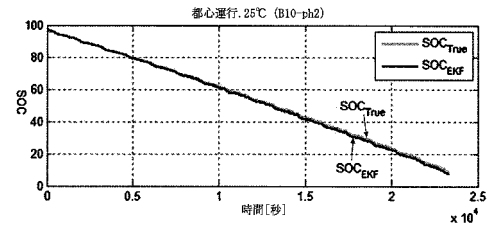
【図 19】



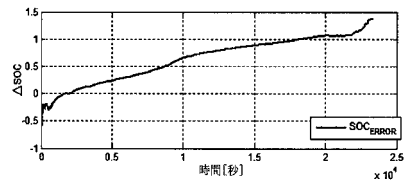
【図 15】



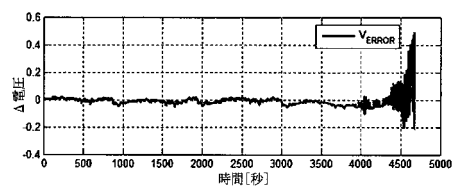
【図 16】



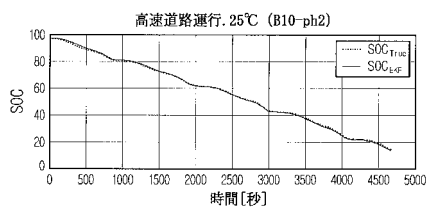
【図 17】



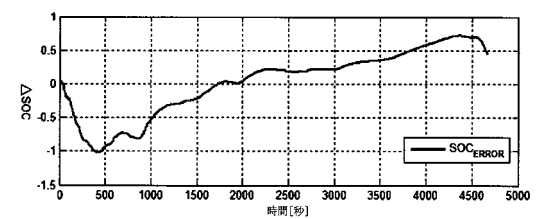
【図 20】



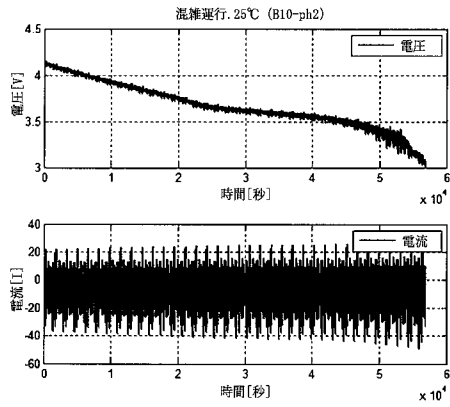
【図 21】



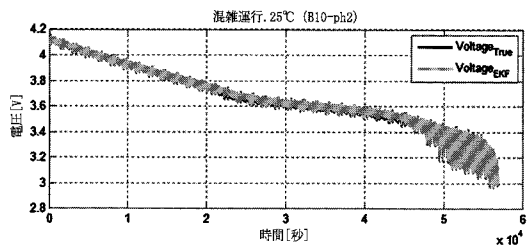
【図 22】



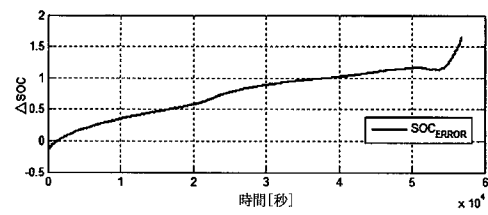
【図 2 3】



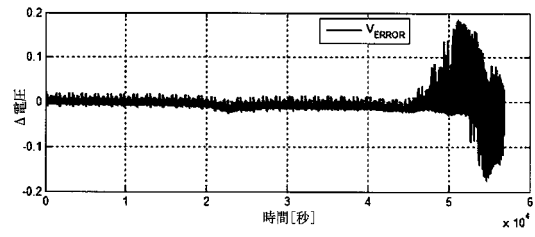
【図 2 4】



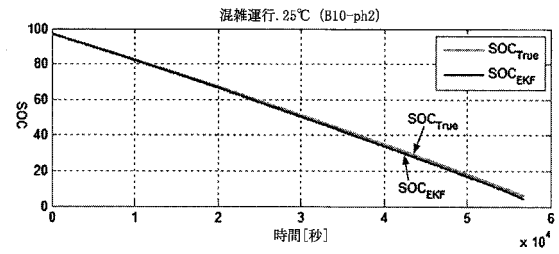
【図 2 7】



【図 2 5】



【図 2 6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/009646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01R 31/36(2006.01)i, H01M 10/48(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) G01R 31/36; H01M 10/48; G06F 17/00; H01M 10/44 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: battery, anode, cathode, Kalman filter, sensor		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0996693 B1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 25 November 2010 See abstract, paragraphs [0062]-[0063], [0080]-[0099] and figures 1, 8-9.	1-23
A	KR 10-2008-0041702 A (LG CHEM, LTD.) 13 May 2008 See abstract, paragraphs [0018]-[0042] and figures 1-3.	1-23
A	KR 10-2009-0020470 A (LG CHEM, LTD.) 26 February 2009 See paragraphs [0026]-[0078], claims 1-4 and figures 1-3.	1-23
A	JP 2012-057998 A (CALSONIC KANSEI CORP.) 22 March 2012 See abstract, paragraphs [0007]-[0012] and figures 1-4.	1-23
A	US 2013-0110429 A1 (MITSUYAMA et al.) 02 May 2013 See abstract, claims 1-5 and figures 1-6.	1-23
☐ 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 "I" 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 09 JANUARY 2015 (09.01.2015)		Date of mailing of the international search report 12 JANUARY 2015 (12.01.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/009646

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0996693 B1	25/11/2010	CN 101346636 A	14/01/2009
		CN 101346636 B	13/03/2013
		CN 103163474 A	19/06/2013
		CN 103163474 B	16/07/2014
		EP 1972955 A1	24/09/2008
		JP 2007-178215 A	12/07/2007
		JP 4984527 B2	25/07/2012
		KR 10-2008-0088617 A	02/10/2008
		US 2009-0001992 A1	01/01/2009
		US 2011-0257914 A1	20/10/2011
		US 8274291 B2	25/09/2012
		US 8664960 B2	04/03/2014
		WO 2007-074614 A1	05/07/2007
KR 10-2008-0041702 A	13/05/2008	CN 101248365 A	20/08/2008
		CN 101248365 B	10/11/2010
		EP 1917536 A1	07/05/2008
		JP 2009-506317 A	12/02/2009
		JP 4772871 B2	14/09/2011
		KR 10-0952049 B1	07/04/2010
		TW I320610 B	11/02/2010
		US 2007-0046292 A1	01/03/2007
		US 2009-0261837 A1	22/10/2009
		US 7589532 B2	15/09/2009
		US 7800375 B2	21/09/2010
		WO 2007-024093 A1	01/03/2007
KR 10-2009-0020470 A	26/02/2009	CA 2697011 A1	26/02/2009
		CA 2697011 C	19/08/2014
		CN 101688899 A	31/03/2010
		CN 101688899 B	19/06/2013
		EP 2181339 A1	05/05/2010
		JP 2010-523971 A	15/07/2010
		JP 4860768 B2	25/01/2012
		KR 10-0985667 B1	05/10/2010
		US 2010-0174499 A1	08/07/2010
		US 2012-0191390 A1	26/07/2012
		US 8175826 B2	08/05/2012
		US 8639460 B2	28/01/2014
		WO 2009-025528 A1	26/02/2009
JP 2012-057998 A	22/03/2012	NONE	
US 2013-0110429 A1	02/05/2013	EP 2551687 A1	30/01/2013
		JP 2011-196906 A	06/10/2011
		JP 2011-214843 A	27/10/2011
		JP 4689755 B1	25/05/2011
		JP 4689756 B1	25/05/2011
		WO 2011-118080 A1	29/09/2011

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2014/009646
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G01R 31/36(2006.01)i, H01M 10/48(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G01R 31/36; H01M 10/48; G06F 17/00; H01M 10/44 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전지, 양극, 음극, 칼만 필터, 센서		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-0996693 B1 (도요타 지도샤 株式会社) 2010.11.25 요약, 단락 [0062]-[0063], [0080]-[0099] 및 도면 1, 8-9 참조.	1-23
A	KR 10-2008-0041702 A (주식회사 엘지화학) 2008.05.13 요약, 단락 [0018]-[0042] 및 도면 1-3 참조.	1-23
A	KR 10-2009-0020470 A (주식회사 엘지화학) 2009.02.26 단락 [0026]-[0078], 청구항 1-4 및 도면 1-3 참조.	1-23
A	JP 2012-057998 A (CALSONIC KANSEI CORP.) 2012.03.22 요약, 단락 [0007]-[0012] 및 도면 1-4 참조.	1-23
A	US 2013-0110429 A1 (MITSUYAMA et al.) 2013.05.02 요약, 청구항 1-5 및 도면 1-6 참조.	1-23
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 01월 09일 (09.01.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 01월 12일 (12.01.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473		심사관 강성철 전화번호 ++82-42-481-8405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/009646

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0996693 B1	2010/11/25	CN 101346636 A CN 101346636 B CN 103163474 A CN 103163474 B EP 1972955 A1 JP 2007-178215 A JP 4984527 B2 KR 10-2008-0088617 A US 2009-0001992 A1 US 2011-0257914 A1 US 8274291 B2 US 8664960 B2 WO 2007-074614 A1	2009/01/14 2013/03/13 2013/06/19 2014/07/16 2008/09/24 2007/07/12 2012/07/25 2008/10/02 2009/01/01 2011/10/20 2012/09/25 2014/03/04 2007/07/05
KR 10-2008-0041702 A	2008/05/13	CN 101248365 A CN 101248365 B EP 1917536 A1 JP 2009-506317 A JP 4772871 B2 KR 10-0952049 B1 TW I320610 B US 2007-0046292 A1 US 2009-0261837 A1 US 7589532 B2 US 7800375 B2 WO 2007-024093 A1	2008/08/20 2010/11/10 2008/05/07 2009/02/12 2011/09/14 2010/04/07 2010/02/11 2007/03/01 2009/10/22 2009/09/15 2010/09/21 2007/03/01
KR 10-2009-0020470 A	2009/02/26	CA 2697011 A1 CA 2697011 C CN 101688899 A CN 101688899 B EP 2181339 A1 JP 2010-523971 A JP 4860768 B2 KR 10-0985667 B1 US 2010-0174499 A1 US 2012-0191390 A1 US 8175826 B2 US 8639460 B2 WO 2009-025528 A1	2009/02/26 2014/08/19 2010/03/31 2013/06/19 2010/05/05 2010/07/15 2012/01/25 2010/10/05 2010/07/08 2012/07/26 2012/05/08 2014/01/28 2009/02/26
JP 2012-057998 A	2012/03/22	없음	
US 2013-0110429 A1	2013/05/02	EP 2551687 A1 JP 2011-196906 A JP 2011-214843 A JP 4689755 B1 JP 4689756 B1 WO 2011-118080 A1	2013/01/30 2011/10/06 2011/10/27 2011/05/25 2011/05/25 2011/09/29

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

Fターム(参考) 5G503 BA01 BB01 BB02 EA05 EA09 FA06 GD03 GD06
5H030 AA01 AA10 AS03 AS06 AS08 AS11 FF42 FF43 FF44 FF52