(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7468395号
(P7468395)

(45)発行日　令和6年4月16日(2024.4.16)

(24)登録日　令和6年4月8日(2024.4.8)

(51)国際特許分類

		FI		
G01R	*31/392(2019.01)*	G01R	31/392	
G01R	*31/389(2019.01)*	G01R	31/389	
G01R	*31/3828(2019.01)*	G01R	31/3828	
G01R	*31/388(2019.01)*	G01R	31/388	
H01M	*10/42 (2006.01)*	H01M	10/42	P

請求項の数　8　（全23頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-23024(P2021-23024)
(22)出願日　令和3年2月17日(2021.2.17)
(65)公開番号　特開2022-125441(P2022-125441A)
(43)公開日　令和4年8月29日(2022.8.29)
審査請求日　令和5年4月27日(2023.4.27)

(73)特許権者　000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地
(74)代理人　110000648
弁理士法人あいち国際特許事務所
(72)発明者　梅本 久
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地 株式会社デンソー内
(72)発明者　山上 雄史
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地 株式会社デンソー内
(72)発明者　吉田 周平
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地 株式会社デンソー内
(72)発明者　内山 正規

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　二次電池の制御装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

二次電池（１０）の劣化の状態を診断する診断部（２０）を備える制御装置（１）であって、

上記二次電池は、電極（１１、１２）及び電解質（１３）を含む単電池を複数組み合わせた電池モジュールとして構成されており、

上記診断部は、

交流インピーダンス法による上記二次電池のインピーダンス測定結果から、複数の上記単電池のそれぞれについて、直流抵抗（Ｒｓ）と反応抵抗（Ｒｃｔ）とを算出する抵抗算出部（２１）と、

算出された上記直流抵抗及び上記反応抵抗に関係する指標値を算出する指標値算出部（２２）と、

算出された上記指標値と、上記二次電池の通常劣化時のインピーダンス特性に基づく判定閾値とを比較して、上記二次電池の充放電に伴う特異劣化の発生有無を判定する劣化判定部（２３）とを備え、

上記指標値算出部において、上記指標値は、算出された複数組の上記直流抵抗及び上記反応抵抗の関係を表す式の傾き又は切片であり、

上記劣化判定部において、

上記判定閾値は、通常劣化時の複数の上記単電池における上記直流抵抗と上記反応抵抗との関係を表す式に基づいて定められる傾き閾値（ＴＨ２）又は切片閾値（ＴＨ２０）であ

り、
上記傾きが上記傾き閾値以下であるか、又は、上記切片が上記切片閾値以上であるときに、特異劣化の発生有と判定される、二次電池の制御装置。
【請求項２】
二次電池（１０）の劣化の状態を診断する診断部（２０）を備える制御装置（１）であって、
上記二次電池は、電極（１１、１２）及び電解質（１３）を含む単電池を複数組み合わせた電池モジュールとして構成されており、
上記診断部は、
交流インピーダンス法による上記二次電池のインピーダンス測定結果から、複数の上記単電池のそれぞれについて、直流抵抗（Ｒｓ）と反応抵抗（Ｒｃｔ）とを算出する抵抗算出部（２１）と、
算出された上記直流抵抗及び上記反応抵抗に関係する指標値を算出する指標値算出部（２２）と、
算出された上記指標値と、上記二次電池の通常劣化時のインピーダンス特性に基づく判定閾値とを比較して、上記二次電池の充放電に伴う特異劣化の発生有無を判定する劣化判定部（２３）とを備え、
上記指標値算出部において、上記指標値は、算出された複数組の上記直流抵抗及び上記反応抵抗の関係を表す値であり、
上記劣化判定部は、複数の上記単電池に対応する、複数の上記直流抵抗及び複数の上記反応抵抗の少なくとも一方のばらつきが、基準値以上であるときに、劣化判定を許可する、二次電池の制御装置。
【請求項３】
上記劣化判定部は、複数の上記単電池に対応する、複数の上記直流抵抗及び複数の上記反応抵抗の少なくとも一方のばらつきが、基準値以上であるときに、劣化判定を許可する、請求項１に記載の二次電池の制御装置。
【請求項４】
上記指標値算出部において、経時的な上記直流抵抗の変化量（ΔＲｓ）又は変化率（ΔＲｓ／Δｔ）、及び、経時的な上記反応抵抗の変化量（ΔＲｃｔ）であり、
上記劣化判定部において、
上記判定閾値は、通常劣化時に対する特異劣化時の上記直流抵抗の変化に基づいて定められる第１変化閾値（ＴＨ３）、及び、通常劣化時に対する特異劣化時の上記反応抵抗の変化に基づいて定められる第２変化閾値（ＴＨ４）であり、
上記直流抵抗の変化量又は変化率が上記第１変化閾値以下であり、かつ、上記直流抵抗の変化量が上記第２変化閾値以下であるときに、特異劣化の発生有と判定される、請求項２又は３に記載の二次電池の制御装置。
【請求項５】
上記劣化判定部は、上記二次電池が無通電の安定状態にあるか、上記二次電池の温度ばらつき又は温度ばらつきの経時的な変化量が、基準値以下であるときに、劣化判定を許可する、請求項４に記載の二次電池の制御装置。
【請求項６】
上記二次電池の充放電を制御する充放電制御部（３０）をさらに備えており、
上記劣化判定部にて特異劣化の発生有と判定されたときに、充放電電流を制限する制御を行う、請求項１～５のいずれか１項に記載の二次電池の制御装置。
【請求項７】
上記抵抗算出部において、上記インピーダンス測定結果を取得するために印加される電流は、上記二次電池の容量をＣとしたとき、１／１０Ｃ以上のＣレートを有する周波数成分を含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の二次電池の制御装置。
【請求項８】
上記抵抗算出部において、上記インピーダンス測定結果は、上記二次電池に複数の周波数

成分が重畳されてなる重畳電流を印加したときに、複数の周波数成分ごとに取得される、請求項１～７のいずれか１項に記載の二次電池の制御装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、二次電池の制御装置に関する。

【背景技術】

【０００２】

電動車両等に搭載される二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池）の劣化モードとして、経年による通常劣化とは異なる特異劣化（例えば、ハイレート劣化）が知られている。二次電池の安全性を向上させるために、特異劣化の発生を速やかに検出して、その進行を抑制することが望まれている。

【０００３】

ハイレート劣化は、高い入出力値にて充放電動作を行う際に見られる一時的な内部抵抗の上昇であり、電池内部で電解液の偏りが発生することに起因すると考えられている。ハイレート劣化の検出と制御に関して、例えば、特許文献１には、測定装置により測定された二次電池の交流インピーダンスから二次電池の直流抵抗を取得し、二次電池の初期直流抵抗との差を用いて、ハイレート劣化の状態を推定するシステムが開示されている。初期直流抵抗は、予め記憶された温度との対応関係から求められ、ハイレート劣化と判定されると、二次電池の充放電電流を抑制する制御が行われるようになっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【文献】特開２０１８－１９０５０２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

特許文献１に記載されるシステムでは、二次電池の複数のインピーダンス成分のうち、直流抵抗の変化をハイレート劣化の進行を示す指標として用いる。具体的には、交流インピーダンスの測定結果の複素インピーダンスプロットにおいて、円弧の始点として表される直流抵抗を求め、初期直流抵抗との差（すなわち、始点のシフト量）をハイレート劣化トリガとして、その大きさが所定の基準値以上であるときに、ハイレート劣化と判定している。

【０００６】

上記従来のシステムは、通常の経年による劣化時に直流抵抗の変化がないことを前提としている。ところが、通常劣化時においても、例えば、電極活物質の表面におけるＳＥＩ（すなわち、Ｓｏｌｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｉｎｔｅｒｐｈａｓｅ）被膜の形成に起因して、直流抵抗の増加が見られる場合があることが判明した。その場合には、通常劣化とハイレート劣化とを正確に切り分けることが困難となり、通常劣化が進行している状態であってもハイレート劣化と誤診断するおそれがある。

【０００７】

本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであり、劣化診断の精度を向上させて、安全性を向上可能な二次電池の制御装置を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明の一態様は、

二次電池（１０）の劣化の状態を診断する診断部（２０）を備える制御装置（１）であって、

上記二次電池は、電極（１１、１２）及び電解質（１３）を含む単電池を複数組み合わせた電池モジュールとして構成されており、

上記診断部は、
交流インピーダンス法による上記二次電池のインピーダンス測定結果から、複数の上記単電池のそれぞれについて、直流抵抗（Ｒｓ）と反応抵抗（Ｒｃｔ）とを算出する抵抗算出部（２１）と、
算出された上記直流抵抗及び上記反応抵抗に関係する指標値を算出する指標値算出部（２２）と、
算出された上記指標値と、上記二次電池の通常劣化時のインピーダンス特性に基づく判定閾値とを比較して、上記二次電池の充放電に伴う特異劣化の発生有無を判定する劣化判定部（２３）とを備え、
上記指標値算出部において、上記指標値は、算出された複数組の上記直流抵抗及び上記反応抵抗の関係を表す式の傾き又は切片であり、
上記劣化判定部において、
上記判定閾値は、通常劣化時の複数の上記単電池における上記直流抵抗と上記反応抵抗との関係を表す式に基づいて定められる傾き閾値（ＴＨ２）又は切片閾値（ＴＨ２０）であり、
上記傾きが上記傾き閾値以下であるか、又は、上記切片が上記切片閾値以上であるときに、特異劣化の発生有と判定される、二次電池の制御装置にある。
本発明の他の態様は、
二次電池（１０）の劣化の状態を診断する診断部（２０）を備える制御装置（１）であって、
上記二次電池は、電極（１１、１２）及び電解質（１３）を含む単電池を複数組み合わせた電池モジュールとして構成されており、
上記診断部は、
交流インピーダンス法による上記二次電池のインピーダンス測定結果から、複数の上記単電池のそれぞれについて、直流抵抗（Ｒｓ）と反応抵抗（Ｒｃｔ）とを算出する抵抗算出部（２１）と、
算出された上記直流抵抗及び上記反応抵抗に関係する指標値を算出する指標値算出部（２２）と、
算出された上記指標値と、上記二次電池の通常劣化時のインピーダンス特性に基づく判定閾値とを比較して、上記二次電池の充放電に伴う特異劣化の発生有無を判定する劣化判定部（２３）とを備え、
上記指標値算出部において、上記指標値は、算出された複数組の上記直流抵抗及び上記反応抵抗の関係を表す値であり、
上記劣化判定部は、複数の上記単電池に対応する、複数の上記直流抵抗及び複数の上記反応抵抗の少なくとも一方のばらつきが、基準値以上であるときに、劣化判定を許可する、二次電池の制御装置にある。
【発明の効果】
【０００９】
上記構成の二次電池の制御装置において、診断部は、充放電に伴う特異劣化の発生を、抵抗算出部にて算出された直流抵抗及び反応抵抗に関係する指標値を用いて、診断する。特異劣化時の抵抗増加は、インピーダンス成分のうちの直流抵抗に主に起因しており、反応抵抗は変化しにくい。この関係は、特異劣化時に特有のものであり、通常劣化時における直流抵抗と反応抵抗の関係とは異なっている。この関係を利用し、劣化判定部において、通常劣化時と切り分け可能な判定閾値を予め定めて、指標値算出部にて算出された指標値と比較することにより、特異劣化の発生の有無を判定することが可能になる。
【００１０】
上記構成によれば、劣化診断の精度を向上させて、安全性を向上可能な二次電池の制御装置を提供することができる。
なお、特許請求の範囲及び課題を解決する手段に記載した括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであり、本発明の技術的範囲を限定す

るものではない。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】参考形態１における、二次電池の制御装置の構成を示すブロック図。
【図２】参考形態１における、二次電池の概略構成を示す図。
【図３】参考形態１における、二次電池の制御装置の車両への適用例を示す概略構成図。
【図４】参考形態１における、二次電池の特異劣化時におけるインピーダンス特性の一例を示す複素インピーダンスプロット図。
【図５】参考形態１における、二次電池の通常劣化時におけるインピーダンス特性の一例を示す複素インピーダンスプロット図。
【図６】参考形態１における、二次電池の通常劣化時及び特異劣化時における直流抵抗と反応抵抗との関係を示すグラフ図。
【図７】参考形態１における、制御装置の診断部における診断手順を表すフローチャート図。
【図８】参考形態１における、制御装置の診断部において二次電池に印加される多重正弦波の電流を示す概念図。
【図９】実施形態２における、二次電池の制御装置の構成を示すブロック図。
【図１０】実施形態２における、二次電池の通常劣化時及び特異劣化時における直流抵抗と反応抵抗との関係を示すグラフ図。
【図１１】実施形態２における、制御装置の診断部における診断手順を表すフローチャート図。
【図１２】実施形態２における、二次電池の温度分布による特異劣化時の単電池ごとの直流抵抗と反応抵抗との関係を示すグラフ図。
【図１３】実施形態３における、二次電池の制御装置の構成を示すブロック図。
【図１４】実施形態３における、二次電池の通常劣化時及び特異劣化時における直流抵抗と反応抵抗との関係を示すグラフ図。
【図１５】実施形態３における、制御装置の診断部における診断手順を表すフローチャート図。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
（参考形態１）
二次電池の制御装置に係る参考形態について、図１～図８を用いて説明する。
図１に示すように、本形態の制御装置１は、二次電池１０の劣化の状態を診断する診断部２０を備えており、診断部２０は、抵抗算出部２１と、指標値算出部２２と、劣化判定部２３とを備える。図２に示すように、二次電池１０は、電極１１、１２及び電解質１３を含んで構成されている。
【００１３】
診断部２０において、抵抗算出部２１は、交流インピーダンス法による二次電池１０のインピーダンス測定結果から直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとを算出する。指標値算出部２２は、抵抗算出部２１にて算出された直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔに関係する指標値を算出する。指標値は、例えば、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの関係や、直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔの変化を表す値を採用することができる。
【００１４】
劣化判定部２３は、指標値算出部２２にて算出された指標値と、二次電池１０の通常劣化時のインピーダンス特性に基づく判定閾値とを比較して、二次電池１０の充放電に伴う特異劣化の発生有無を判定する。特異劣化は、例えば、ハイレート劣化である。判定閾値は、採用される指標値に応じて設定することができる。
【００１５】
本形態においては、劣化判定のための指標値の一例として、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの比率Ｒｓ／Ｒｃｔが用いられる。また、劣化判定部２３における判定閾値として

、通常劣化時における直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの比率Ｒｓ／Ｒｃｔに基づいて定められる、比率閾値ＴＨ１が用いられる。劣化判定部２３は、算出された比率Ｒｓ／Ｒctが、比率閾値ＴＨ１以上であるときに、特異劣化の発生有と判定することができる。

【００１６】

本形態において、制御装置１は、二次電池１０の充放電を制御する充放電制御部３０を、さらに備える。充放電制御部３０は、劣化判定部２３にて特異劣化の発生有と判定されたときに、充放電電流を制限する制御を行うことができる。また、制御装置１は、電池状態監視部４０及び記憶部５０を備えており、通常制御時や診断部２０による劣化診断時に利用される。電池状態監視部４０は、二次電池１０の状態を監視し、記憶部５０には、制御装置１による制御のプログラムや制御に必要な特性データ等が記憶されている。

【００１７】

以下、本参考形態の二次電池１０の制御装置１について、詳述する。

図３に示す車両への適用例において、制御装置１は、二次電池１０と共に車両に搭載して用いられる。制御装置１は、診断部２０と、充放電制御部３０と、電池状態監視部４０と、記憶部５０とを備える。二次電池１０は、例えば、リチウムイオン二次電池であり、電気自動車やハイブリッド車等の電動車両の電源部を構成する。具体的には、二次電池１０は、車載用のモータジェネレータ（すなわち、Ｍｏｔｏｒ/Ｇｅｎｅｒａｔｏｒ；以下、ＭＧ）と、スイッチ回路部１０２及びパワーコントロールユニット（すなわち、Ｐｏｗｅｒ　ｃｏｎｔｒｏｌ　ｕｎｉｔ；以下、ＰＣＵ）を介して接続されており、ＭＧ駆動用の電力を供給する一方、回生時の発電電力を回収可能となっている。

【００１８】

二次電池１０は、複数の単電池（以下、適宜、セルとも称する）１０１が直列に接続された電池モジュールを構成している。二次電池１０には、電流センサＳ１、電圧センサＳ２、温度センサＳ３が設けられ、各センサの検出信号は、随時、電池状態監視部４０へ出力されている。電池状態監視部４０は、各センサの検出信号を取得する電流値・電圧値取得部４１と温度取得部４２と、それら取得値に基づいて二次電池１０の充電状態又は劣化状態を推定する状態推定部４３を備えている。状態推定部４３は、二次電池１０の電池残量を示す充電率（すなわち、Ｓｔａｔｅ　ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ；以下、ＳＯＣ）、及び、二次電池１０の劣化量を示す健全度（すなわち、Ｓｔａｔｅ　ｏｆ　Ｈｅａｌｔｈ；以下、ＳＯＨ）といった状態量を算出する。ＳＯＨは、例えば、初期状態の満充電容量に対する劣化時の満充電容量の割合で表される。

【００１９】

二次電池１０の電池モジュールの構成や各センサの配置は、概念を示すものであり、用途等に応じて任意に設定される。電池モジュールのセル数は、特に制限されず、複数の電池モジュールが並列又は直列に接続されて二次電池１０を構成していてもよいし、各センサがセル１０１ごとに設けられていてもよい。

【００２０】

状態推定部４３における状態量の推定には、任意の手法を用いることができる。例えば、ＳＯＣの推定には、二次電池１０の開回路電圧（Ｏｐｅｎ　Ｃｉｒｃｕｉｔ　Ｖｏｌｔａｇｅ；以下、ＯＣＶ）との関係や、充放電電流の積算値との関係が用いられる。また、ＳＯＨの推定には、電池状態や使用環境を表す積算電流量や温度との関係が用いられる。具体的には、これらの関係を表す特性データを予め取得して、マップ値や関係式として記憶部５０に記憶しておき、各センサによる取得値に基づいて、ＳＯＣやＳＯＨを推定することができる。

【００２１】

二次電池１０とＰＣＵとの間には、スイッチ回路部１０２が介設されている。スイッチ回路部１０２は、ＭＧの駆動（放電）又は発電（充電）時にオンとなる充電スイッチや、発電（充電）時にオンとなる放電スイッチを含む。ＰＣＵは、二次電池１０の直流電力を交流電力に変換するインバータや昇降圧用のコンバータ等を含む電力変換装置として構成されている。充放電制御部３０は、スイッチ回路部１０２の充放電用スイッチの開閉と、

ＰＣＵの動作を制御し、電池状態監視部４０によって推定されるＳＯＣやＳＯＨに応じて、二次電池１０の充電電力又は放電電力が許容範囲となるように、スイッチ回路部１０２及びＰＣＵへ制御信号を出力する。

【００２２】

図２に模式的に示すように、二次電池１０を構成する複数のセル１０１は、それぞれ、電極である正極１１及び負極１２と、電解質である電解液１３と、電極間に配置されるセパレータ１４とを備える、公知の構成とすることができる。正極１１は、正極活物質として、例えば、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｎ等の遷移金属とリチウムとを含有するリチウム複合酸化物を含み、負極１２は、負極活物質として、例えば、黒鉛等の炭素系材料を含む。電解液１３としては、例えば、エチレンカーボネート等の溶媒にリチウム塩が溶解された非水電解液が用いられる。セパレータ１４は、正極１１と負極１２とを電気的に絶縁可能な多孔膜からなる。

【００２３】

二次電池１０の複数のセル１０１は、それぞれケース１５内に収容され、ケース外部に取り出される正極端子及び負極端子によって、外部回路と電気的に接続される。ケース内において、正極端子は、各セル１０１の正極１１と一体的に設けられる正極集電体１１ａの一端に接続し、負極端子は、負極１２と一体的に設けられる負極集電体１２ａの一端に接続される。正極集電体１１ａ及び負極集電体１２ａは、例えば、金属箔等からなる。

【００２４】

二次電池１０の充電時には、正極１１に含まれるリチウムが電解液１３に溶解し、リチウムイオンが電解液１３中を移動して、負極１２へ挿入され負極活物質内に保持される。一方、放電時には、負極１２からリチウムイオンが脱離し、電解液１３中を移動して、正極１１へ挿入され正極活物質内に保持される。二次電池１０の劣化モードには、経年による充放電の繰り返しによって内部抵抗が増加する通常劣化と、特異劣化とがある。

【００２５】

通常劣化は、電極構造の変化や電解液１３の分解等に起因する、不可逆的な劣化であり、経時的に劣化が進行する。これに対して、特異劣化は、一時的な内部抵抗の増加を示す可逆的な劣化であり、劣化状態からの回復が可能である。特異劣化の一例であるハイレート劣化は、高い入力値での充電動作又は高い出力値での放電動作が、いずれかに偏って行われる際に生じる現象であり、電解液１３中にリチウムイオン濃度分布が生じることに起因して内部抵抗が増加する。充放電動作が停止されると、時間経過と共に電解液１３の偏りが緩和され、ハイレート劣化状態も解消する。ハイレート劣化が進むと、例えば、負極１２におけるリチウム析出等のおそれがあり、ハイレート劣化を速やかに検出して、ハイレート劣化の進行を抑制する制御を行うことが望ましい。

【００２６】

図３において、制御装置１は、このような劣化の状態を診断する診断部２０を備え、劣化の状態に応じて、二次電池１０を安全に使用できるように充放電を適切に制御する。具体的には、診断部２０は、インピーダンス計測により得られる直流抵抗と反応抵抗との関係が、劣化の状態によって異なることを利用して、特異劣化であるハイレート劣化の進行を、通常劣化と区別して診断する。そのために、診断部２０は、抵抗算出部２１と、指標値算出部２２と、劣化判定部２３とを備えており、後述する制御フロー（例えば、図７参照）に基づく診断を行うことができる。

【００２７】

図４は、ハイレート劣化時の交流インピーダンス測定結果を、実数成分Ｚｒｅを横軸とし虚数成分Ｚｉｍを縦軸とする複素インピーダンスプロット（Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅプロット）として、初期状態と比較して表したものである。内部インピーダンスの抵抗成分は、原点から実数軸との交点までの大きさで表される直流抵抗Ｒｓと、交点を始点とする円弧部の大きさで表される反応抵抗Ｒｃｔとを含む。直流抵抗Ｒｓは、充放電中の電解液１３の抵抗の変化を反映し、反応抵抗Ｒｃｔは、電解液１３と電極活物質との界面における反応に伴う抵抗を含む。図示されるように、初期状態からの経年による劣化がないとき、ハ

イレート劣化による抵抗増加は、これら抵抗成分のうち直流抵抗Ｒｓの増加として表れ、反応抵抗Ｒｃｔの増加は見られない。

【００２８】

これに対して、図５に示されるように、通常劣化時の複素インピーダンスプロットにおいては、初期状態と比較して、反応抵抗Ｒｃｔの増加がより大きくなっており、直流抵抗Ｒｓの増加は相対的に小さい。直流抵抗Ｒｓの増加が見られるのは、経年によって、電極活物質表面のＳＥＩ（すなわち、Ｓｏｌｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｉｎｔｅｒｐｈａｓｅ）被膜が成長すると、ＳＥＩ被膜にリチウムイオンが出入りする際の膨張・収縮に伴う体積変化で、電解液１３の偏りが生じやすくなることが要因の一つと推測される。

【００２９】

このとき、図６に示すように、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの関係は、劣化状態によって変化する。すなわち、通常劣化時の直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの関係は、略直線的に変化し（例えば、図中に破線で示す）、時間経過と共に、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとが増加する。これに対して、ハイレート劣化時には、初期状態からハイレート劣化が生じたときには、直流抵抗Ｒｓのみが増加する。つまり、通常劣化時の特性線が、直流抵抗Ｒｓが増加する側へシフトするように変化する（例えば、図中に点線で示す）。

【００３０】

そこで、これらの関係を表す指標値を用いることにより、通常劣化とハイレート劣化とを切り分け可能となる。例えば、ハイレート劣化時には、反応抵抗Ｒｃｔの増加に対する直流抵抗Ｒｓの増加が大きくなるので、指標値として、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの比率Ｒｓ／Ｒｃｔを用いることができる。あるいは、図中に示すように、ハイレート劣化時の直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの関係を、原点を通る直線で表したときの傾きが、通常劣化時の特性線の傾きに対して増加するので、この傾きの値を指標値とすることもできる。

【００３１】

なお、図６に示す初期状態とは、例えば、二次電池１０の工場出荷時の状態であり、劣化状態とは、初期状態の二次電池１０がある程度使用されて抵抗変化が生じた状態とすることができる。また、図６に破線又は点線で示した特性線は、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの関係を簡略に示したもので、劣化による直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔの関係が、必ずしも図示のように直線的に変化することを示すものではない。

【００３２】

診断部２０において、抵抗算出部２１は、複数の計測周波数におけるインピーダンス（例えば、少なくとも２点ないしそれ以上）の算出結果に基づいて、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとを算出する。指標値算出部２２は、これらの関係を表す指標値として、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの比率Ｒｓ／Ｒｃｔを算出する。劣化判定部２３は、図４～図６に示される関係に基づいて、ハイレート劣化時と通常劣化時とを区別可能な比率閾値ＴＨ１を予め設定し、算出された指標値と比較する。

【００３３】

具体的には、抵抗算出部２１は、重畳電流印加部２１１と、インピーダンス測定部２１２と、直流抵抗算出部２１３と、反応抵抗算出部２１４とを有する。重畳電流印加部２１１は、複数の周波数成分が重畳されてなる重畳電流を、二次電池１０に印加する。重畳電流を用いることにより、複数の周波数の電流を印加したときの電池電圧をまとめて取得することができる。

【００３４】

好適には、重畳電流として、図８に示す多重正弦波を採用することができる。重畳電流としては、矩形波、鋸波及び三角波を用いることもできるが、重畳周波数としての基本周波数に対する高調波は、次数が高まるごとに電流値が大幅に低減するのに対し、多重正弦波では低減しないため、高い測定精度を維持できる。多重正弦波において、重畳する周波数は特に限定されず、直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔに対応する周波数領域において、任意に設定することができる。

【００３５】
抵抗算出部２１において、電流供給部の構成は限定されず、複数の計測周波数又はそれらを重畳した重畳電流は、例えば、車載用のＰＣＵを構成する電力変換装置を利用して生成することができる。このようにすると、抵抗算出用の重畳電流の生成部を含むインピーダンス測定装置を、別途設ける必要がなく、大電流の重畳電流を生成することができるので、車載用の二次電池１０のオンボード診断に適した装置構成とすることができる。あるいは、図示しない車載用の充電装置又は外部に設けられる充電装置に、重畳電流の生成部を配置する構成とすることもできる。
【００３６】
インピーダンス測定部２１２は、重畳電流印加部２１１によって二次電池１０に印加される重畳電流の電流値を取得し、二次電池１０に重畳電流が印加されたときの電池電圧を取得して、離散フーリエ変換を用いて、複数の周波数成分ごとのインピーダンスを算出する。重畳電流印加時の電流値と電池電圧は、電流センサＳ１及び電圧センサＳ２の検出値を用いることができ、離散フーリエ変換としては、高速離散フーリエ変換（ＦＦＴ）を採用することができる。
【００３７】
直流抵抗算出部２１３及び反応抵抗算出部２１４は、周波数成分ごとのインピーダンスに基づく複素インピーダンスプロットから、直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔを算出する。具体的には、図４に示したように、実数軸と円弧部との交点の値を、直流抵抗Ｒｓとして取得し、交点を始点とする円弧部の大きさを、反応抵抗Ｒｃｔとして取得する。
【００３８】
指標値算出部２２は、これら取得値の関係を表す指標値として、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの比率Ｒｓ／Ｒｃｔを算出する。劣化判定部２３は、得られた比率Ｒｓ／Ｒｃｔと予め設定した比率閾値ＴＨ１とを比較することにより、ハイレート劣化の発生の有無を判定することができる。
【００３９】
次に、図７を用いて、本形態の制御装置１の診断部２０にて実施される、二次電池１０の劣化診断の制御フローについて説明する。まず、ステップＳ１０１において、抵抗算出部２１の重畳電流印加部２１１により、二次電池１０に、複数の周波数成分が重畳された重畳電流を印加する。重畳電流の波形は、多重正弦波とすることができ、各重畳成分の電流値を維持して、測定精度の低下を防止することができる。
【００４０】
印加電流は、診断対象の二次電池１０の容量をＣとしたとき、１／１０Ｃ以上のＣレートを有する周波数成分を含むことが望ましい。これは、印加電流を０～５／１０Ｃレートの範囲で変更したときの測定バラツキを、従来のインピーダンス測定装置における測定バラツキと比較した試験結果に基づくものであり、１／１０Ｃ以上のＣレートで従来と同等以上の測定精度が得られる。好適には、印加される重畳電流が、２／１０Ｃ以上のＣレートを有する周波数成分を含むことが望ましく、測定精度をより向上することができる。また、複数の周波数成分は、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔの算出に必要な周波数領域を含むように設定され、最高周波数に対する最低周波数の比が５０以上であることが望ましい。
【００４１】
次いで、ステップＳ１０２において、インピーダンス測定部２１２により、複数の周波数の電流を印加したときの電池電圧を取得し、複素インピーダンスプロットから、インピーダンスを算出する。具体的には、電池状態監視部４０によって取得される電流値及び電圧値を周波数成分で分離して、それぞれを複素ベクトルＩ（ω）、Ｖ（ω）として取得し、下記の式１、式２に基づいて、複素インピーダンスプロットを作成する。
（式１）Ｚ＝｜Ｉ（ω）｜／｜Ｖ（ω）｜、及びｃｏｓθ＝Ｉ・Ｖ／｜Ｉ｜｜Ｖ｜
（式２）Ｚｒｅ＝Ｚｃｏｓθ、及びＺｉｍ＝Ｚｓｉｎθ
【００４２】
さらに、ステップＳ１０３において、直流抵抗算出部２１３及び反応抵抗算出部２１４

により、複素インピーダンスプロットから、直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔを算出する。その後、ステップＳ１０４において、これらの比率Ｒｓ／Ｒｃｔを算出する。

【００４３】

そして、ステップＳ１０５において、劣化判定部２３により、算出された比率Ｒｓ／Ｒｃｔが比率閾値ＴＨ１以上であるか否か（すなわち、Ｒｓ／Ｒｃｔ≧ＴＨ１？）に基づいて、ハイレート劣化の有無を判定する。比率閾値ＴＨ１は、ハイレート劣化時の比率Ｒｓ／Ｒｃｔの取り得る値以下であり、通常劣化時の比率Ｒｓ／Ｒｃｔの取り得る値よりも大きい値となるように、適宜設定される。例えば、ハイレート劣化時の比率Ｒｓ／Ｒｃｔの最小値と、通常劣化時の比率Ｒｓ／Ｒｃｔの最大値とから、これらの間の値となるように設定することができる。

【００４４】

ここで、表１に、通常のサイクル試験及び保存試験を行って得られた、通常劣化時の直流抵抗Ｒｓ、反応抵抗Ｒｃｔ及び比率Ｒｓ／Ｒｃｔの算出値の一例を示す。また、表２に、ハイレート劣化試験を行って得られた、ハイレート劣化時の直流抵抗Ｒｓ、反応抵抗Ｒｃｔ及び比率Ｒｓ／Ｒｃｔの算出値の一例を示す。ハイレート劣化試験は、充電電流あるいは放電電流のいずれか一方が大きくなるように設定された充放電試験である。インピーダンス測定は、各劣化試験の初期から寿命末期までの間に定期的に実施され、各算出値の変化を、表１、表２に比較して示した。なお、表１、表２は、２５℃、ＳＯＣ５０％における値である。

【００４５】

【表１】

（表1）

通常劣化	Rs [mΩ]	Rct [mΩ]	Rs/Rct
1 （初期）	0.93	0.48	1.95
2	0.98	0.50	1.98
3	1.04	0.52	2.00
4	1.10	0.54	2.03
5	1.15	0.56	2.05
6	1.21	0.58	2.07
7 （寿命末期）	1.26	0.60	2.09

【００４６】

【表２】

（表2）

ハイレート劣化	Rs [mΩ]	Rct [mΩ]	Rs/Rct
1 （初期）	1.02	0.48	2.15
2	1.08	0.50	2.16
3	1.14	0.52	2.17
4	1.20	0.54	2.19
5	1.27	0.56	2.20
6	1.33	0.58	2.21
7 （寿命末期）	1.39	0.60	2.23

【００４７】
表１、表２から、通常劣化時とハイレート劣化時のいずれも、初期状態から劣化が進行するのに伴い、直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔが増加している。このうち、反応抵抗Ｒｃｔについては、通常劣化時とハイレート劣化時とで差異がないのに対して、直流抵抗Ｒｓについては、ハイレート劣化時の値が、同等の経時的な劣化状態にある通常劣化時の値よりも大きくなっている。そのため、ハイレート劣化時の比率Ｒｓ／Ｒｃｔは、２．１５～２．２３の範囲となり、通常劣化時の比率Ｒｓ／Ｒｃｔの範囲である１．９５～２．０９よりも大きい。
【００４８】
この結果から、比率閾値ＴＨ１を、ハイレート劣化時の比率Ｒｓ／Ｒｃｔの範囲以下で、通常劣化時の比率Ｒｓ／Ｒｃｔの範囲よりも大きい値、好適には、それらの範囲の間の値（例えば、２．１０）に設定することができる。これにより、比率閾値ＴＨ１は、ハイレート劣化時の比率Ｒｓ／Ｒｃｔの最小値よりも小さく、通常劣化時の比率Ｒｓ／Ｒｃｔの最大値よりも大きい値となり、ハイレート劣化を、通常劣化と切り分けて正確に検出できる。
【００４９】
また、比率閾値ＴＨ１は、電池状態監視部４０にて監視される電池状態を考慮して、設定値が変更されるようにしてもよい。指標値である比率Ｒｓ／Ｒｃｔは、例えば、温度等の周辺環境の変化や、ＳＯＣ又はＳＯＨ等の状態量の変化の影響を受けるので、これらの１つ以上をパラメータとして比率閾値ＴＨ１を定めることによって、指標値の算出における誤差を低減することができる。
【００５０】
具体的には、ＳＯＣ及びＳＯＨが同等である場合には、温度が高いほど比率Ｒｓ／Ｒｃｔは大きくなる。そこで、予め試験を行って各温度における比率Ｒｓ／Ｒｃｔの範囲を求めて、温度ごとの比率閾値マップ等を作成しておき、温度取得部４２によって取得される温度に応じて、比率閾値ＴＨ１を設定するようにすればよい。また、温度及びＳＯＨが同等である場合には、低ＳＯＣ（例えば、１０％以下）又は高ＳＯＣ（例えば、９０％以上）において、比率Ｒｓ／Ｒｃｔは小さくなる。その場合も同様にしてマップ等を作成しておき、状態推定部４３にて推定されるＳＯＣに応じて、比率閾値ＴＨ１を設定するように

することができる。

【００５１】

ステップＳ１０５が肯定判定されたときには、ステップＳ１０６において、ハイレート劣化の判定フラグをオンとし、ステップＳ１０８へ進む。ステップＳ１０５が否定判定されたときには、ステップＳ１０７において、ハイレート劣化の判定フラグをオフとして、ステップＳ１０８へ進む。ステップＳ１０８では、ハイレート劣化の判定フラグがオンか否かを判定し（すなわち、ハイレート劣化判定オン？）、肯定判定されたときには、ステップＳ１０９へ進む。ステップＳ１０８が否定判定されたときには、そのまま制御フローを終了する。

【００５２】

ステップＳ１０９に進んだ場合は、ハイレート劣化判定がオン状態であり、ハイレート劣化有と判断されるので、入出力制限を実施する。具体的には、充放電制御部３０によって入出力電流の上限値が制限されるように充放電動作を制御することにより、ハイレート劣化の進行を抑制することができる。その後、この制御フローを終了する。

【００５３】

以上のごとく、本形態の制御装置１によれば、二次電池１０のハイレート劣化の有無を、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの関係を表す指標値と判定閾値を用いて、通常劣化と切り分けて正確に診断することができる。そして、ハイレート劣化が検出されたときに充放電制御を行うことにより、安全性を向上させることができる。また、インピーダンス測定に重畳電流を用いることにより、複数の周波数の電流を順次印加する場合に比べて、診断速度の高速化を図ると共に、劣化診断のための構成を簡易にすることができる。

【００５４】

本形態の指標値である比率Ｒｓ／Ｒｃｔと判定閾値である比率閾値ＴＨ１を用いる手法は、二次電池１０の全体としてのハイレート劣化診断のみならず、電池モジュールを構成する各セルや、複数の電池モジュールを含む場合には電池モジュール単位でのハイレート劣化診断にも利用することができる。いずれの場合も、診断対象となる単位ごとに電池電流及び電池電圧を取得してインピーダンスを求め、指標値を算出することにより、同様にして精度よいハイレート劣化診断を行うことができる。

【００５５】

（実施形態２）

次に、二次電池１０の制御装置１の実施形態２について、図９～図１２を用いて説明する。図９に示す本形態の制御装置１は、参考形態１と同様に、診断部２０と、充放電制御部３０と、電池状態監視部４０と、記憶部５０とを有し、診断部２０は、抵抗算出部２１と、指標値算出部２２と、劣化判定部２３とを備える。二次電池１０と共に制御装置１を車両に搭載したシステムの基本構成は、上記参考形態１と同様であり、図示を省略する。以下、相違点を中心に説明する。

なお、実施形態２以降において用いた符号のうち、既出の実施形態、参考形態において用いた符号と同一のものは、特に示さない限り、既出の実施形態、参考形態におけるものと同様の構成要素等を表す。

【００５６】

本形態において、二次電池１０の構成は上記参考形態１と同様であり、正負電極１１、１２及び電解液１３を含むセル１０１を複数組み合わせた電池モジュールとして構成されている。診断部２０は、二次電池１０を構成する複数のセル１０１について、それぞれインピーダンスを取得して比較することにより、ハイレート劣化の有無を判定する。抵抗算出部２１は、重畳電流印加部２１１と、インピーダンス測定部２１２と、直流抵抗算出部２１３と、反応抵抗算出部２１４とを有し、複数のセル１０１のそれぞれについて、上記参考形態１と同様にして、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとを算出する。

【００５７】

指標値算出部２２は、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの関係を表す指標値として、複数のセル１０１のそれぞれについて算出された、複数組の直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃ

ｔの関係を表す値を用いる。具体的には、複数組の直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔの関係を表す式の傾き又は切片を用いることができる。劣化判定部２３において、指標値に対応する判定閾値は、通常劣化時の複数のセル１０１における直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの関係を表す式に基づいて定められる。指標値が式の傾きであるときには、傾き閾値ＴＨ２が用いられ、切片であるときには、切片閾値ＴＨ２０が用いられる。劣化判定部２３において、式の傾きが傾き閾値ＴＨ２以下であるか、又は、切片が切片閾値ＴＨ２０以上であるときに、特異劣化の発生有と判定される。

【００５８】

図１０に示すように、二次電池１０を構成する複数のセル１０１の劣化状態が異なり、インピーダンス特性のばらつきが生じることがある。これは、セル数が多くなると、電池パック内の配置等によって複数のセル１０１に温度分布が生じることに起因するもので、温度が低くなるほどハイレート劣化が進行しやすくなる。これに対して、通常劣化は、温度が高い方が生じやすくなる。

【００５９】

図１０は、反応抵抗Ｒｃｔを横軸とし直流抵抗Ｒｓを縦軸とする座標平面に、各セル１０１に対応する直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの組み合わせを一組の座標（Ｒｃｔ，Ｒｓ）としてプロットしたもので、セル１０１の劣化状態に応じたばらつきを生じる。すなわち、低温となる頻度が多いセル１０１では、通常劣化の度合いは小さくなる一方、ハイレート劣化の度合いは大きくなる。これに対して、低温となる頻度が少ないセル（すなわち、高温となる頻度が多いセル）１０１では、通常劣化の度合いが大きくなる一方、ハイレート劣化の度合いは小さくなる。このとき、複数組の座標は、図中に示す通常劣化時の特性線からハイレート劣化の特性線へ向けて、負の傾きを有する略直線上に並ぶ。

【００６０】

そこで、これら複数のセル１０１に対応する複数組の座標から、直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの関係を表す式を、例えば、最小二乗法を用いて近似した一次式として求め、その傾きａ又は切片ｂを用いて、複数のセル１０１の一部にハイレート劣化が生じている状態を検出することができる。指標値算出部２２は、例えば、一次式の傾きａを指標値とし、劣化判定部２３において、指標値に対応する傾き閾値ＴＨ２を用いて、ハイレート劣化を判定することができる。

【００６１】

次に、図１１を用いて、本形態の制御装置１の診断部２０にて実施される制御フローについて説明する。ステップＳ２０１～Ｓ２０３は、上記参考形態１におけるステップＳ１０１～Ｓ１０３と同様にして実施される。まず、ステップＳ２０１において、抵抗算出部２１の重畳電流印加部２１１により、二次電池１０に、複数の周波数成分が重畳された重畳電流が印加される。重畳電流の波形は、多重正弦波とすることができる。次いで、ステップＳ２０２において、インピーダンス測定部２１２により、重畳電流が印加されたときの電池電圧をセル１０１ごとに取得し、複素インピーダンスプロットから、セル１０１ごとのインピーダンスを算出する。

【００６２】

さらに、ステップＳ２０３において、直流抵抗算出部２１３及び反応抵抗算出部２１４により、複素インピーダンスプロットから、セル１０１ごとに直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔを算出する。続いて、ステップＳ２０４において、算出された複数の直流抵抗Ｒｓのばらつき又は複数の反応抵抗Ｒｃｔのばらつきが、基準値以上であるか否かを判定する。

【００６３】

図１０に示したように、複数のセル１０１の劣化状態のばらつきが大きいほど、通常劣化時の特性線からハイレート劣化時の特性線へ向けて直線的に座標がプロットされる。ハイレート劣化が生じていない場合には、通常劣化時の特性線に沿うように座標がプロットされる。複数のセル１０１のインピーダンスから、それらの関係を表す式を算出するには、インピーダンスがある程度のばらつきを持つことが望ましい。そこで、指標値の算出に先立って、直流抵抗Ｒｓのばらつき又は反応抵抗Ｒｃｔのばらつきが、関係式の算出に適

した状態にあるか否かを、基準値を用いて判定する。

【００６４】

ステップＳ２０４において、基準値は任意に設定することができる。例えば、電池パック内の温度分布から、反応抵抗Ｒｃｔのばらつきが５％である状態を基準とし、基準値である５％以上であるとき、関係式の算出に適した状態にあるとすることができる。ステップＳ２０４が肯定判定されたときには、ステップＳ２０５へ進み、否定判定されたときには、そのまま制御フローを終了する。

【００６５】

ステップＳ２０５では、セル１０１ごとに得られた直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔの組み合わせから、指標値算出部２２により、指標値となる関係式の傾きを算出する。具体的には、算出直流抵抗Ｒｓを縦軸とし反応抵抗Ｒｃｔを横軸として、セル数に対応する複数組の座標をプロットし、最小二乗法を用いて一次式に近似することにより傾きを算出する。続いて、ステップＳ２０６において、劣化判定部２３により、算出された傾きが、傾き閾値ＴＨ２以下であるか否か（すなわち、傾き≦ＴＨ２？）に基づいて、ハイレート劣化の有無を判定する。

【００６６】

図１２は、温度分布によるハイレート劣化が生じた二次電池１０について、インピーダンス測定により得られた複数のセル１０１の直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔの関係を、一例として示したものである。表３には、各セルの直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔと、それらの比率Ｒｓ／Ｒｃｔを示しており、それらの関係から得られる一次式の傾き、切片を、以下に示す。

傾き＝－０．２６

切片＝１．３２

【００６７】

【表３】

（表3）

温度分布による ハイレート劣化	Rs [mΩ]	Rct [mΩ]	Rs/Rct
1 （低温）	1.18	0.58	2.04
2	1.18	0.56	2.09
3	1.18	0.55	2.13
4	1.18	0.54	2.18
5	1.19	0.53	2.23
6 （高温）	1.19	0.52	2.28

【００６８】

図１２、表３から、高温側のセル１０１ほど、反応抵抗Ｒｃｔが大きくなり、通常劣化時の特性線に近づく。これに対して、低温側のセル１０１ほど、反応抵抗Ｒｃｔが小さくなると共に、直流抵抗Ｒｓが大きくなる側へシフトする。これら複数の直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔの組み合わせから得られる式の傾きは、負の値（すなわち、＜０）となる。したがって、傾き閾値ＴＨ２を０又は０よりも小さい値に設定すれば、二次電池１０の少なくとも一部にハイレート劣化が生じていると判定することができる。

【００６９】
このように、二次電池１０を構成する複数のセル１０１のインピーダンスを比較することにより、一定の傾き閾値ＴＨ２を用いて、ハイレート劣化の有無を精度よく判定することができる。この場合には、通常劣化による直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔの変化分を考慮する必要がないので、ハイレート劣化の検出精度がより向上する。また、表３において、セル１０１ごとに得られた比率Ｒｓ／Ｒｃｔは、低温側すなわちハイレート劣化が進行するほど、大きな値となっており、複数のセル１０１の比率Ｒｓ／Ｒｃｔを比較することにより、通常劣化又はハイレート劣化の度合いを判断することができる。
【００７０】
なお、図１２、表３に基づいて、切片閾値ＴＨ２０を設定し、切片の算出値に基づいて、ハイレート劣化の判定を行うようにしてもよい。その場合には、通常劣化の度合いによって、複数のセル１０１の関係を示す式がシフトし、切片の値が変化するので、例えば、切片閾値ＴＨ２０を、反応抵抗Ｒｃｔの最大値に応じて設定することにより、検出誤差を低減することができる。
【００７１】
ステップＳ２０６が肯定判定されたときには、ステップＳ２０６において、ハイレート劣化の判定フラグをオンとし、ステップＳ２０９へ進む。ステップＳ２０６が否定判定されたときには、ステップＳ２０８において、ハイレート劣化の判定フラグをオフとして、ステップＳ２０９へ進む。ステップＳ２０９では、ハイレート劣化の判定フラグがオンか否かを判定し（すなわち、ハイレート劣化判定オン？）、肯定判定されたときには、ステップＳ２１０へ進む。ステップＳ２０９が否定判定されたときには、診断を終了する。
【００７２】
ステップＳ２１０に進んだ場合は、ハイレート劣化の進行を抑制するために、充放電制御部３０によって入出力電流の制限を実施する。その後、この制御フローを終了する。
【００７３】
以上のごとく、本形態の制御装置１によれば、二次電池１０の複数のセル１０１について、複数組の直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとの関係を表す指標値と判定閾値を用いて、ハイレート劣化の有無を正確に診断することができる。その際には、インピーダンス測定に重畳電流を用いることにより、診断速度の高速化を図り、直流抵抗Ｒｓ又は反応抵抗Ｒｃｔのばらつきに基づいて、ハイレート劣化の診断に適した状態にあることを条件とすることにより、検出精度をより向上させることができる。そして、ハイレート劣化の検出結果を充放電制御に反映させることにより、安全性を向上させることができる。
【００７４】
（実施形態３）
次に、二次電池１０の制御装置１の実施形態３について、図１３～図１５を用いて説明する。図１３に示す本形態の制御装置１は、参考形態１と同様に、診断部２０と、充放電制御部３０と、電池状態監視部４０と、記憶部５０とを有し、診断部２０は、抵抗算出部２１と、指標値算出部２２と、劣化判定部２３とを備える。二次電池１０と共に制御装置１を車両に搭載したシステムの基本構成は、参考形態１と同様であり、図示を省略する。以下、相違点を中心に説明する。
【００７５】
本形態において、二次電池１０の構成は上記参考形態１と同様であり、正負電極１１、１２及び電解液１３を含むセル１０１を複数組み合わせた電池モジュールとして構成されている。診断部２０は、二次電池１０又は二次電池１０を構成する複数のセル１０１について、直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔの変化を表す指標値を用いて、ハイレート劣化の有無を判定する。抵抗算出部２１は、重畳電流印加部２１１と、インピーダンス測定部２１２と、直流抵抗算出部２１３と、反応抵抗算出部２１４とを有し、参考形態１と同様にして、二次電池１０の直流抵抗Ｒｓと反応抵抗Ｒｃｔとを算出する。
【００７６】
指標値算出部２２は、直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔの変化を表す指標値として、経

時的な直流抵抗Ｒｓの変化量ΔＲｓ又は変化率ΔＲｓ／Δｔ、及び、経時的な反応抵抗Ｒｃｔの変化量ΔＲｃｔを用いる。劣化判定部２３において、指標値に対応する判定閾値は、通常劣化時に対する特異劣化時の直流抵抗Ｒｓの変化に基づいて定められる第１変化閾値ＴＨ３と、及び、通常劣化時に対する特異劣化時の反応抵抗Ｒｃｔの変化に基づいて定められる第２変化閾値ＴＨ４とすることができる。

【００７７】

劣化判定部２３は、直流抵抗Ｒｓの変化量ΔＲｓ又は変化率ΔＲｓ／Δｔが、第１変化閾値ＴＨ３以下であり、かつ、反応抵抗Ｒｃｔの変化量ΔＲｃｔが、第２変化閾値ＴＨ４以下であるときに、特異劣化の発生有と判定することができる。

【００７８】

図１４に示すように、初期状態から劣化が進行しているときに、ハイレート劣化が生じると、通常劣化時の特性線に対して、一時的に直流抵抗Ｒｓが上昇する。その後、充放電が休止されると、ハイレート状態が徐々に解消され、直流抵抗Ｒｓが減少する。直流抵抗Ｒｓのうちハイレート劣化による上昇分が減少すると、通常劣化時の特性線上に戻る。これに対して、通常劣化時には、休止による抵抗変化は見られない。つまり、休止時におけるインピーダンスの変化を監視して、反応抵抗Ｒｃｔが変化しないか変化が小さいときに、直流抵抗Ｒｓの減少が見られた場合には、ハイレート劣化が生じていたものと判定することができる。

【００７９】

そこで、経時的な直流抵抗Ｒｓの変化を表す値として、直流抵抗Ｒｓの変化量ΔＲｓ、又は、単位時間当たりの変化量ΔＲｓである変化率ΔＲｓ／Δｔを用い、予め設定された第１変化閾値ＴＨ３と比較する。さらに、経時的な反応抵抗Ｒｃの変化を表す値として、反応抵抗Ｒｃの変化量ΔＲｃｔを用い、予め設定された第２変化閾値ＴＨ４と比較する。第１変化閾値ＴＨ３、第２変化閾値ＴＨ４は、図１４に示される関係に基づいて、ハイレート劣化時と通常劣化時とを区別可能となるように設定されていればよく、これら両方の比較結果から、ハイレート劣化の有無を判定することができる。

【００８０】

具体的には、ハイレート劣化状態が解消されて通常劣化状態へ移行する場合には、直流抵抗Ｒｓが減少して変化量ΔＲｓが負の値となるので、第１変化閾値ＴＨ３も負の値となり（ＴＨ３＜０）、測定ばらつき等を考慮して、直流抵抗Ｒｓの減少を確実に判断可能な値となるように、適宜設定される。また、その場合には、反応抵抗Ｒｃの変化はほとんどないので、第２変化閾値ＴＨ４は、自己放電等を考慮して、反応抵抗Ｒｃの変化量ΔＲｃｔが十分小さいと判断可能な範囲（例えば、５％以内）となるように、適宜設定することができる。

【００８１】

次に、図１５を用いて、本形態の制御装置１の診断部２０にて実施される制御フローについて説明する。この制御フローは、ハイレート劣化によって一時的に増加した直流抵抗Ｒｓが、再び減少する現象を検出可能な状態、例えば、二次電池１０の休止状態において実施されることが望ましい。休止状態は、具体的には、無通電の安定状態が１５分以上、望ましくは３０分以上続く状態である。このとき、充放電の停止に伴う直流抵抗Ｒｓの減少を精度よく検出することができる。また、直流抵抗Ｒｓへの影響を抑制可能な環境であることが望ましく、例えば、電池パック内の温度ばらつき、又は、温度ばらつきの経時による変化量が、所定範囲内にあるときに、劣化診断が許可されるようにしてもよい。例えば、温度ばらつきの許容範囲は、温度センサＳ３の検出精度に相当する±２℃程度とすることができる。

【００８２】

図１５において、ステップＳ３０１～Ｓ３０２は、上記参考形態１におけるステップＳ１０１～Ｓ１０３と同様にして実施される。まず、ステップＳ３０１において、抵抗算出部２１の重畳電流印加部２１１により、二次電池１０に、複数の周波数成分が重畳された重畳電流が印加される。次いで、インピーダンス測定部２１２により、重畳電流が印加さ

れたときの電池電圧を取得し、複素インピーダンスプロットから、インピーダンスを算出する。さらに、ステップＳ３０２において、直流抵抗算出部２１３及び反応抵抗算出部２１４により、複素インピーダンスプロットから、直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔを算出する。

【００８３】

続いて、ステップＳ３０３において、初回判定フラグがオンとなっているか否かを判定する。初回判定フラグは、後述するステップＳ３１１、Ｓ３１２において設定されるものであり、ステップＳ３０３が肯定判定されたときには、ステップＳ３０３へ進む。この場合は、今回以前に算出された直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔが格納されているので、ステップＳ３０３以降において、それら算出値の変化に基づいて指標値を算出する。

【００８４】

ステップＳ３０４では、ステップＳ３０３にて算出された直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔを、今回値［ｔ］として、記憶部５０に格納する。

Ｒｓ［ｔ］＝Ｒｓ，Ｒｃｔ［ｔ］＝Ｒｃｔ

続いて、ステップＳ３０５において、今回値［ｔ］と前回値［ｔ－１］を用いて、直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔの変化量ΔＲｓ、ΔＲｃｔを算出する。

ΔＲｓ＝Ｒｓ［ｔ］－Ｒｓ［ｔ－１］

ΔＲｃｔ＝Ｒｃｔ［ｔ］－Ｒｃｔ［ｔ－１］

さらに、ステップＳ３０６において、前回からの経過時間Δｔを算出し、ステップＳ３０７において、単位時間当たりの直流抵抗Ｒｓの変化量である変化率ΔＲｓ／Δｔを算出する。

【００８５】

ステップＳ３０３が否定判定されたときには、ステップＳ３１１へ進む。この場合は、初回判定フラグがオフとなっており、今回の直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔの算出が、初回と判断されるので、ステップＳ３１１において、算出値を初期値［０］として、記憶部５０に格納する。

Ｒｓ［０］＝Ｒｓ，Ｒｃｔ［０］＝Ｒｃｔ

次いで、ステップＳ３１２へ進んで、初回判定フラグをオンとし、制御フローを終了する。

【００８６】

ステップＳ３０８においては、変化率ΔＲｓ／Δｔが第１変化閾値ＴＨ３以下であり、かつ、変化量ΔＲｃｔ／Δｔが第２変化閾値ＴＨ４以下であるか否か（すなわち、ΔＲｓ／Δｔ≦ＴＨ３かつΔＲｃｔ≦ＴＨ４？）を判定する。ステップＳ３０８が肯定判定されたときには、ステップＳ３０９において、ハイレート劣化の判定フラグをオンとし、ステップＳ３１０へ進む。ステップＳ３０８が否定判定されたときには、ステップＳ３１３において、ハイレート劣化の判定フラグをオフとして、ステップＳ３１０へ進む。

【００８７】

ステップＳ３１０では、ハイレート劣化の判定フラグがオンか否かを判定し（すなわち、ハイレート劣化判定オン？）、肯定判定されたときには、ステップＳ３１４へ進む。ステップＳ３１０が否定判定されたときには、診断を終了する。

【００８８】

ステップＳ３１４に進んだ場合は、ハイレート劣化の進行を抑制するために、充放電制御部３０によって入出力電流の制限を実施する。その後、この制御フローを終了する。

【００８９】

以上のごとく、本形態の制御装置１によれば、二次電池１０の直流抵抗Ｒｓ及び反応抵抗Ｒｃｔの変化を表す指標値と判定閾値を用いて、ハイレート劣化の有無を正確に診断することができる。その際には、インピーダンス測定に重畳電流を用いることにより、診断速度の高速化を図り、ハイレート劣化の診断に適した状態にあることを条件とすることにより、検出精度をより向上させることができる。そして、ハイレート劣化の検出結果を充放電制御に反映させることにより、安全性を向上させることができる。

【００９０】
本発明は上記各実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の実施形態に適用することが可能である。例えば、二次電池１０は、正負電極１１、１２と電解液１３を含む構成としたが、固体電解質を有する全固体電池であってもよい。また、二次電池１０を車両に搭載したシステムの構成は、任意に変更することができ、例えば、二次電池１０は、車載又は外部の充電器によって充電可能に設けられていてもよい。

【符号の説明】

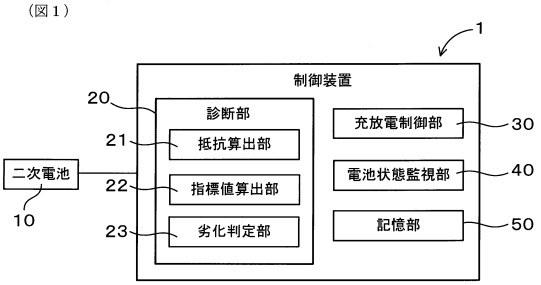
【００９１】

１　制御装置
１０　二次電池
１１　正極（電極）
１２　負極（電極）
１３　電解液（電解質）
２０　診断部
２１　抵抗算出部
２２　指標値算出部
２３　劣化判定部
３０　充放電制御部

【図面】

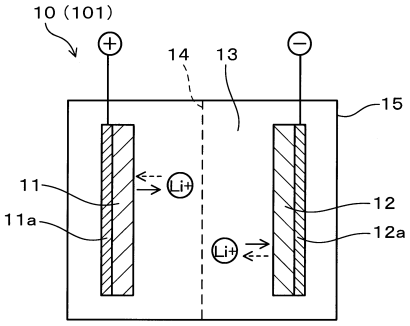
【図１】

（図１）



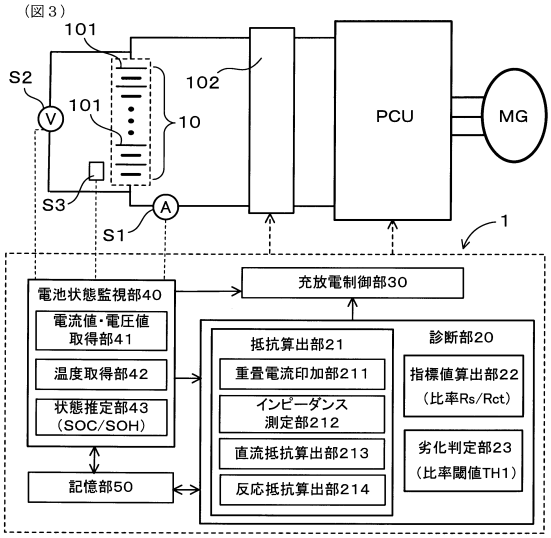
【図２】

（図２）



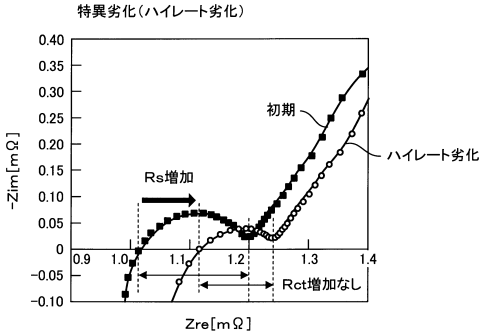
【図３】

（図３）



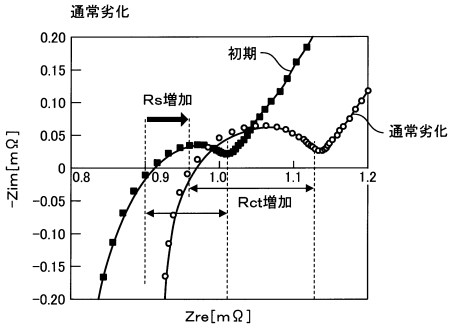
【図４】

（図４）



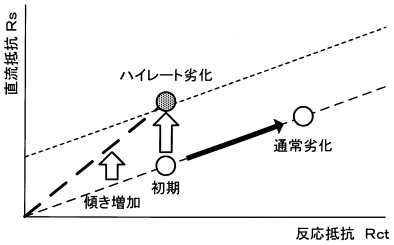
【図５】

（図５）



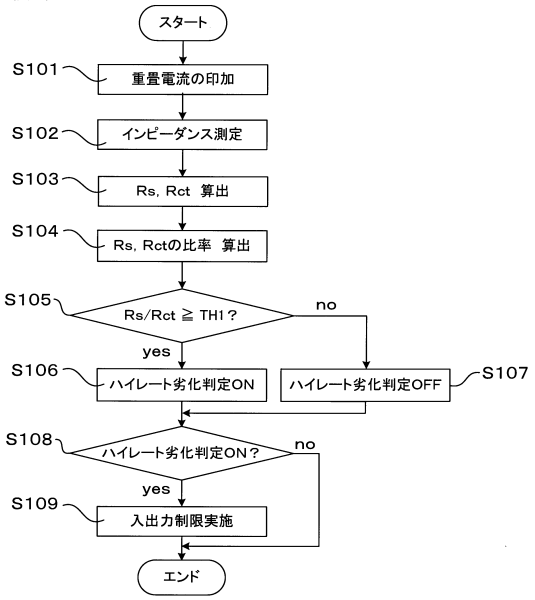
【図６】

（図６）



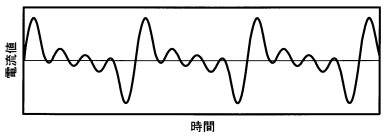
【図７】

（図７）



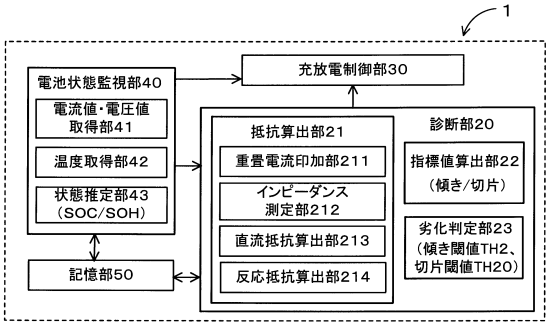
【図８】

（図８）



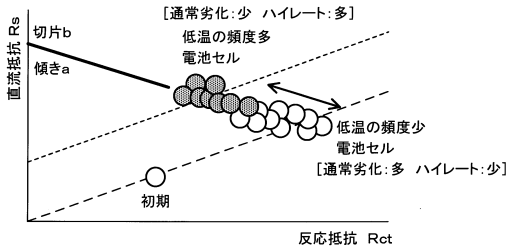
【図９】

（図９）



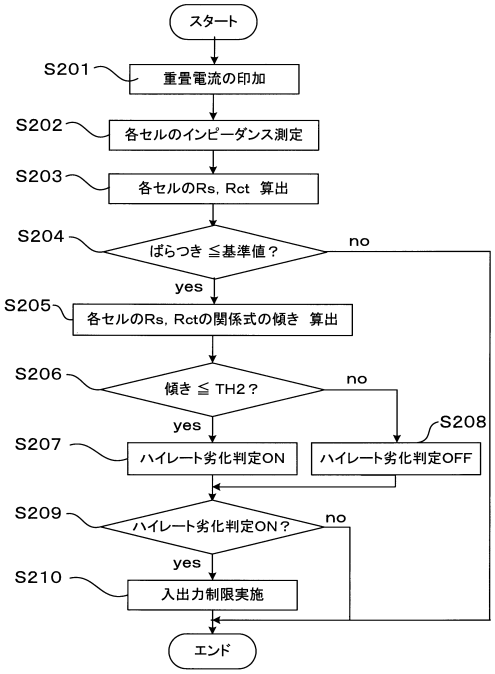
【図１０】

（図１０）



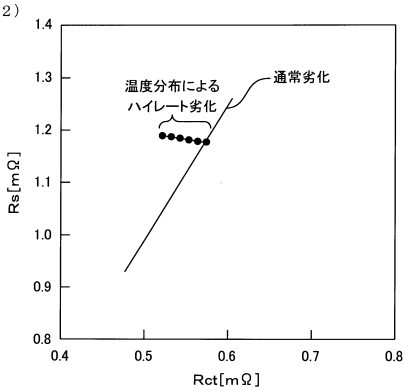
【図１１】

（図１１）



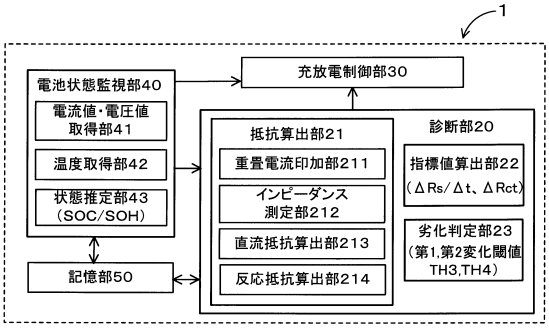
【図１２】

（図１２）



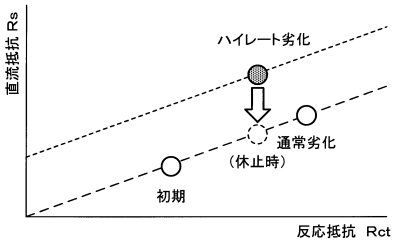
【図１３】

（図１３）



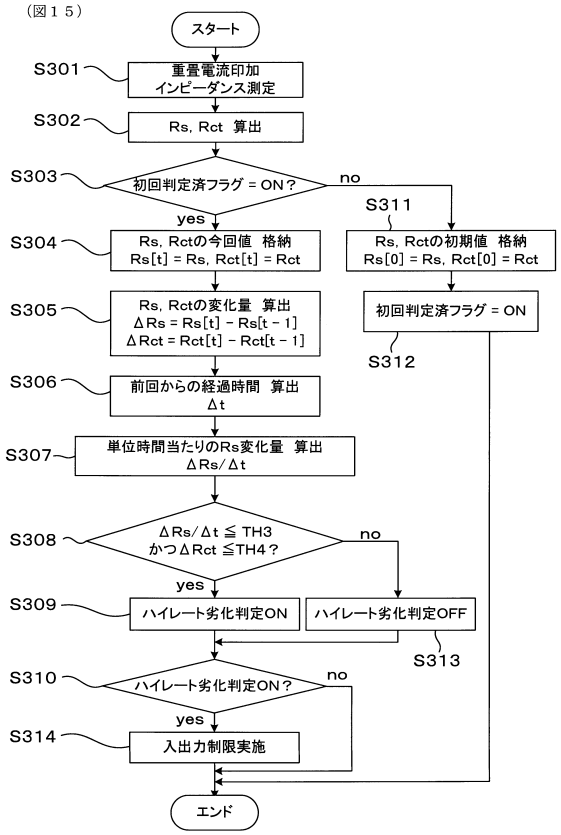
【図１４】

（図１４）



【図１５】

（図１５）



フロントページの続き

(51)国際特許分類			FI		
H01M	*10/48*	*(2006.01)*	H01M	10/48	P
H01M	*10/44*	*(2006.01)*	H01M	10/48	301
H02J	*7/00*	*(2006.01)*	H01M	10/44	P
			H02J	7/00	Q

愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地 株式会社デンソー内

審査官 島田 保

(56)参考文献
- 特開２０００－２９９１３７（ＪＰ，Ａ）
- 特開２０１８－１９０５０２（ＪＰ，Ａ）
- 特開２０１６－４８２１３（ＪＰ，Ａ）
- 特開２０２０－３４４２６（ＪＰ，Ａ）
- 特開２００８－２４１２４６（ＪＰ，Ａ）
- 特開２０１４－１５７６６２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
- Ｇ０１Ｒ ３１／３６－３１／３９６
- Ｈ０１Ｍ １０／４２
- Ｈ０１Ｍ １０／４８
- Ｈ０１Ｍ １０／４４
- Ｈ０２Ｊ ７／００