

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年4月10日(10.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/054796 A1

- (51) 国際特許分類:
G01R 31/36 (2006.01) H01M 10/60 (2014.01)
H01M 10/48 (2006.01) H02J 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077136
- (22) 国際出願日: 2013年10月4日(04.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-223124 2012年10月5日(05.10.2012) JP
- (71) 出願人: 学校法人早稲田大学(WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 逢坂 哲彌(OSAKA Tetsuya); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 門間 聰之(MOMMA Toshiyuki); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 横島 時彦(YOKOSHIMA Tokihiko); 〒1698050 東

京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 向山 大吉(MUKOYAMA Daikichi); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 奈良 洋希(NARA Hiroki); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP).

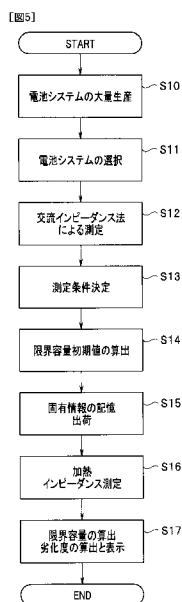
(74) 代理人: 伊藤 進(ITO H Susumu); 〒1600023 東京都新宿区西新宿七丁目4番4号 武蔵ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: BATTERY SYSTEM AND EVALUATION METHOD FOR BATTERY SYSTEM

(54) 発明の名称: 電池システム及び電池システムの評価方法



AA Start
S10 High-volume production of battery systems
S11 Selection of battery system
S12 Measurement using alternating current impedance technique
S13 Determination of measurement conditions
S14 Calculation of initial capacity limit value
S15 Storage and output of characteristic information
S16 Heating, Measurement of Impedance
S17 Calculation of capacity limit, calculation and display of degree of deterioration

(57) Abstract: A battery system (1) is provided with: a secondary battery (10), the deterioration of which is to be measured; a storage unit (33) for storing characteristic information including the measurement frequency, the measurement temperature and the initial capacity limit for a secondary battery having the same specifications as the secondary battery (10); a temperature measurement unit (50) for measuring the temperature of the secondary battery (10); a power source unit (20) for applying an alternating current signal having a measurement frequency in the range from 0.5 mHz to less than 10.0 mHz to the secondary battery (10) at a measurement temperature in the range of 40-70°C, inclusive, on the basis of the information in the storage unit (33); a measurement unit (32) for measuring the impedance of the secondary battery (10) using the alternating current signal applied by the power source unit (20); and a calculation unit (34) for calculating the degree of deterioration using the initial capacity limit and the capacity limit of the secondary battery (10) as calculated using the measured value from the measurement unit (32).

(57) 要約: 電池システム1は、劣化度が測定される二次電池10と、測定周波数及び測定温度と、二次電池10と同じ仕様の一の二次電池の初期限界容量と、を含む固有情報を記憶する記憶部33と、二次電池10の温度を測定する温度測定部50と、記憶部33の情報をもとに、40°C以上70°C以下の測定温度の二次電池10に、0.5mHz以上10mHz未満の測定周波数の交流信号を印加する電源部20と、電源部20が印加した交流信号により、二次電池10のインピーダンスを測定する測定部32と、測定部32の測定値を用いて算出される二次電池10の限界容量と、初期限界容量と、を用いて劣化度を算出する算出部34と、を具備する。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電池システム及び電池システムの評価方法

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、二次電池を有する電池システム及び前記電池システムの評価方法に関する。

背景技術

[0002] 携帯機器、電動工具及び電気自動車等に二次電池が用いられている。二次電池の中でリチウムイオン電池は、リチウムのイオン化傾向が大きいことから、動作電圧が高く高出力を得やすく、加えて、高エネルギー密度の特徴を有する。更に、定置用電源又は非常用電源などの大型電源への応用も期待されている。

[0003] ここで、リチウムイオン電池等の二次電池の特性を測定する方法として、交流インピーダンス法が知られている。例えば日本国特開2009-97878号公報には、交流インピーダンス法により取得したナイキストプロットを等価回路モデルを用いて解析する測定方法が開示されている。

[0004] また、日本国特開平8-43507号公報には、インピーダンスと電池容量との相関性が高い周波数を特定することで、簡易的に、測定した電池の劣化状態又は容量を推定する方法が開示されている。

[0005] 図1に示すように、交流インピーダンス法において、測定周波数を高周波側から低周波側に走査していくと、ナイキストプロットとして、時計回りに半円を描くインピーダンスの軌跡Aが得られる。軌跡Aは電池の溶液抵抗、電荷移動抵抗、及び電気二重層容量の影響により生じる。電池には2つの電極（正電極、負電極）があるので、軌跡Aは少なくとも2つの半円が重なった軌跡となる。軌跡Aを等価回路モデルを用いて解析することで、電池を構成する電極及び電解質等の構成要素毎の特性を把握できる。

[0006] 更に周波数を下げると、傾きが約45度の直線の軌跡Bが得られる。軌跡Bはイオン拡散の影響により生じるワールブルグインピーダンスである。

[0007] ここで、軌跡Bよりも更に測定周波数を下げると、 Z' （実数インピーダンス）軸に垂直な軌跡Cが得られる。垂直な軌跡Cは、内部抵抗に依存しない容量成分を示す状態である。すなわち、軌跡Cから、簡単に、電池の容量と相関関係のある限界容量 C_L （限界インピーダンス Z_L ）が取得できる。そして、測定した限界容量 C_L と初期の限界容量との相対値（例えば両者の比）から電池の活物質の変化、すなわち、使用回数（充放電サイクル回数）による劣化をダイレクトに診断できる。

[0008] しかし、軌跡Aを等価回路モデルを用いて解析するには高価な装置が必要であった。一方、軌跡Cが出現する周波数は、例えば0.1 mHz以下と極めて低いため、限界容量 C_L を取得するには長時間を要する。例えば、周波数0.1 mHzの測定を行うには約170分を要する。更に、より精度の高い結果を得るためには、所定周波数を中心に周波数を変化しながら測定が行われる。このため、ユーザーが電池の使用中に、その電池の劣化度を簡単に測定することは容易ではなかった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の実施形態は、二次電池の使用や経時変化にともなう状態変化を簡単に測定できる電池システム及び前記状態変化を簡単に測定できる電池システムの評価方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の実施形態の電池システムは、劣化度が測定される二次電池と、測定周波数及び測定温度と、前記二次電池と同じ仕様の一の二次電池の初期限界容量と、を含む固有情報を記憶する記憶部と、前記二次電池の温度を測定する温度測定部と、前記記憶部の情報をもとに、40℃以上70℃以下の前記測定温度の前記二次電池に、0.5 mHz以上10 mHz未満の前記測定周波数の交流信号を印加する電源部と、前記電源部が印加した前記交流信号により、前記二次電池のインピーダンスを測定する測定部と、前記測定部の測定値を用いて算出する前記二次電池の限界容量と、前記初期限界容量と、

を用いて前記劣化度を算出する算出部と、を具備する。

- [0011] 別の実施形態の二次電池の評価方法は、それぞれが二次電池を具備する複数の電池システムを製造する工程と、一の前記二次電池の初期限界容量を、 40°C 以上 70°C 以下の測定温度で測定する工程と、電池システムの記憶部に、測定周波数、前記測定温度及び前記初期限界容量を含む固有情報を記憶する工程と、前記電池システムの前記二次電池を前記測定温度に加熱する工程と、前記測定温度の前記二次電池に、 0.5 mHz 以上 10 mHz 未満の前記測定周波数の交流信号を印加して、前記二次電池のインピーダンスを測定する工程と、前記インピーダンスを用いて算出する前記二次電池の限界容量と、前記初期限界容量と、を用いて劣化度を算出する工程と、を具備する。

発明の効果

- [0012] 本発明の実施形態によれば、二次電池の劣化度を簡単に測定できる電池システム及び劣化度を簡単に測定できる二次電池の評価方法を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]ナイキストプロットを示す図である。
[図2]第1実施形態の電池システムの構成図である。
[図3]ナイキストプロットの測定例である。
[図4]充放電回数と限界容量（劣化指数）の関係を示す図である。
[図5]第1実施形態の電池システムの製造方法及び動作を説明するためのフローチャートである。
[図6]限界容量を算出するための直線近似を説明するための図である。
[図7]充電率と電圧との関係を示す図である。
[図8]充電率と限界容量との関係を示す図である。
[図9]第4実施形態の電池システムの構成図である。
[図10]電池の劣化指数の経時変化を説明するための図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] <第1実施形態>

＜電池システムの構成＞

図１に示すように、第１実施形態の電池システム１は、リチウムイオン二次電池（以下、「電池」という）１０と、電源部２０と、制御部３０と、電池１０を加熱する加熱部４０と、電池１０の温度を測定する温度測定部５０と、を具備する。

[0015] 電池１０は、リチウムイオンを吸蔵／放出する正極１１と、電解質１２、１４と、セパレータ１３と、リチウムイオンを吸蔵／放出する負極１５と、からなる単位セル１９を有する。なお、電池１０は複数の単位セル１９を有していてもよいし、複数の単位セルからなるユニットを複数個有していてもよい。また、正極１１が、リチウムをリチウム化／脱リチウム化し、負極１５が、リチウムをリチウム化／脱リチウム化してもよい。

[0016] 電池１０の正極１１は例えばリチウムコバルト酸化物等を含有しており、負極１５は例えば炭素材料等を含有しており、セパレータ１３は例えばポリオレフィン等からなる。そして電解質１２、１４は例えばＬｉＰＦ６を環状及び鎖状カーボネートに溶解した電解質である。なお、多孔質等からなるセパレータの内部に電解質が充填された構造であってもよい。電解質は、固体電解質又はゲル電解質であってもよい。また電解質に、固体電解質等を用いた場合は、セパレータはなくてもよい。

[0017] なお、図１に示した電池１０は模式図であり、その単位セル１９の構造は公知の各種の構造、例えば、巻回型セル、コイン型セル又はラミネートセル等でもよい。更に、正極１１、負極１５、電解質１２、１４及びセパレータ１３等の材料も上記記載の材料に限定されるものではなく、公知の各種材料を用いることができる。

[0018] 制御部３０は、測定部３２と、記憶部３３と、算出部３４と、表示部３５と、を有する。記憶部３３は初期限界容量ＣＬ０、測定温度及び測定周波数を含む電池１０と同じ仕様の電池の固有情報を記憶する。すなわち、同じ仕様の複数の電池システム１の記憶部３３は出荷時に同じ固有情報を記憶している。

[0019] 初期限界容量C L Oは劣化度算出の基準となる初期（使用開始時）の限界容量（Limiting Capacitance）である。電源部20は、記憶部33に記憶されている測定周波数の交流信号を電池10に印加する。加熱部40はインピーダンス測定時に温度測定部50により測定される電池10の温度を所定の測定温度まで加熱する、測定部32は、測定温度の電池10に電源部20が印加した交流信号から電池10のインピーダンスを測定する。算出部34は、測定部32が測定した電池10のインピーダンス及び固有情報から電池10の劣化度を算出する。

[0020] 表示部35は、算出部34の算出結果を使用者が認識できる形態で表示する。なお、電池システム1が他のシステムの一部として使用されている場合等において、他のシステムの表示機能等を用いて使用者が算出結果を認識できれば、表示部35は不要である。また、加熱を行わなくとも電池の測定時の温度が測定温度となる場合には、加熱部40は不要である。更に、電池システム1が他のシステムの一部として使用されている場合等において、他のシステムが電池10の近傍の温度を測定する温度測定機能を有していれば、温度測定部50は不要の場合もある。また制御部30の測定部32、記憶部33、算出部34の2以上が、同一のCPU等で構成されていてもよい。

[0021] <交流インピーダンス法>

ここで、交流インピーダンス法について詳細に説明する。交流インピーダンス法では、直流電圧に微小な交流電圧を重畳させた電圧を測定対象の電池に印加し、応答特性からインピーダンスを測定する。

[0022] 印加する信号の直流電圧成分は適宜設定できるが、測定する電池の電圧程度に設定することが好ましい。例えば、リチウム二次電池の場合には、3.7V程度である。電池の電圧は充電率により異なるために、交流インピーダンス測定前に測定することが望ましい。なお、定電流インピーダンス測定も可能である。また、重畳する交流電圧成分は、電池の特性に影響を与えない程度の電圧に設定される。なお重畳する交流電圧成分は、電池の特性に影響を与えない程度の電圧に設定される交流電流を用いてもよい。

[0023] 交流インピーダンス法では、交流電圧の周波数を高い周波数から低い周波数へ掃引し、所定の周波数間隔で、各周波数における電池のインピーダンスを測定する。なお、測定周波数は対数的に等間隔とすることが好ましい。交流電圧の周波数は低い周波数から高い周波数へ掃引してもよい。

[0024] 例えば、電池 10 と同じ仕様の一の電池の交流インピーダンス測定は以下の条件にて行われる。

[0025] 周波数測定範囲：100 kHz ~ 1 mHz

電圧振幅：5 mV

直流電圧：3.7 V

温度：25℃（加熱なし）：40℃、50℃、60℃

SOC（充電率：State of charge）：50%

測定されたインピーダンスの周波数特性は、 Z' （実数インピーダンス）軸を抵抗成分、 Z'' （虚数インピーダンス）軸をリアクタンス成分（通常は容量性）とする複素平面図に表すことができる。複素平面図の Z' 軸と Z'' 軸の尺度は同じである。複素平面図に表されたインピーダンスの軌跡がナイキストプロットである。

[0026] 図3に示すように、測定周波数を高周波から低周波に変化させていくと、時計回りに半円含むインピーダンスの軌跡と傾き45度の軌跡とが得られる。しかし、測定温度が25℃では、10 mHz未満でも軌跡は、 Z' 軸に垂直とはならない。これに対して測定温度が40℃以上の場合には、周波数が10 mHz未満、特に3 mHz未満であっても、インピーダンスの軌跡が、 Z' 軸に略垂直となる。この軌跡から電池の限界インピーダンス Z_L （限界容量 C_L ）が取得できる。

[0027] すなわち、40℃以上の温度に電池10を加熱することで、0.5 mHz以上10 mHz未満の比較的高い周波数の交流信号であっても、電池10の容量成分だけに依存する限界容量 C_L が取得可能である。そして、測定時間は、測定周波数が0.1 mHzでは約170分であったが、測定周波数が0.5 mHzでは30分であり、測定周波数が1 mHzでは20分であり、測定

周波数が0.1 mHzでは2分、と短縮できる。

[0028] 図4に示すように、電池10の容量と相関関係のある限界容量CLは、充放電回数が増加すると減少する。このため、例えば、初期限界容量CL0と測定した限界容量CLとの比である劣化指数 (Degradation index) として、電池の劣化度を示すことができる。図4に示した例では、300サイクルの充放電を行った後の電池の劣化指数 (DI) は68%である。

[0029] 上記説明のように、実施形態の電池システム1による劣化度算出は、ナイキストプロットの半円部 (図1参照) の解析等の複雑な処理が不要である。このため、電池システム1は、ユーザーが電池の使用中に、その電池の劣化度を簡単に測定できる。

[0030] <電池システム1の製造方法及び評価方法>

ここで、図5に示すフローチャートを用いて、電池システム1の評価方法について更に説明する。

[0031] <ステップS10>

所定の仕様の電池10を有する電池システム1が大量に製造される。なお、この段階では、記憶部33には固有情報は記憶されていない。

[0032] <ステップS11>

大量生産された複数の電池10の中から少なくとも1個の電池が選択される。選択される電池の数は生産数にもよるが複数個であることが好ましく、生産中の変動を考慮すると初期ロットと最終ロットとからも、それぞれ選択されることが特に好ましい。

[0033] <ステップS12>

ステップS11で選択された電池は、40℃以上の所定温度に加熱された状態で、交流インピーダンス法により測定される。すると、図3に示したナイキストプロットが取得される。なお、測定温度は40℃～70℃である。すでに説明したように、前記温度範囲以上では0.5 mHz以上10 mHz未満の周波数において限界容量が取得できる。前記温度範囲以下であれば加熱により電池が故障するおそれが少ない。更に、長期信頼性担保の観点から

40℃～60℃未満がより好ましい。すなわち、測定温度は、電解液、セパレータ及びパッケージの耐熱性を考慮して決定される。

[0034] なお、充放電回数1サイクルの電池で取得されるナイキストプロットは、不安定であるため、数サイクル、例えば、3サイクル後の電池の特性を初期特性とすることが好ましい。

[0035] <ステップS13>

取得されたナイキストプロットから、インピーダンスの軌跡が、Z' 軸に略垂直となる周波数が判明する。例えば、測定周波数のうち最も低い周波数1mHzのインピーダンスZ' に対して、95%以上のインピーダンスZ' を示す周波数が測定周波数として決定される。

[0036] 測定周波数は、限界容量を取得するためには、10mHz未満、好ましくは3mHz未満である。一方、測定周波数が0.5mHz以上、好ましくは1mHz以上であれば、測定時間が実用上、許容範囲内である。複数の温度で測定を行い、インピーダンスの軌跡が、Z' 軸に略垂直となる最も低い温度を測定温度としてもよい。

[0037] <ステップS14>

測定温度における測定周波数fのインピーダンス測定値Z'' から、以下の(式1)により、初期限界容量CLOが算出される。

[0038]
$$CLO = -1 / (2\pi f Z'') \quad (\text{式1})$$

例えば、Z'' = -0.0857Ω、f = 1mHzでは、CLO = 1860Fとなる。

[0039] <ステップS15>

それぞれの電池システム1の記憶部33に、初期限界容量と、測定周波数と、測定温度と、を含む固有情報が記憶される。そして出荷される。すなわち、ここまでの工程は製造時の工程である。

[0040] <ステップS16>

出荷後に、すなわち、ユーザーが使用開始後に、電池10の劣化度を測定するときには、電池システム1の記憶部33に記憶されている測定温度に電

池 10 が加熱される。電源部 20 は、温度測定部 50 により測定される電池 10 の温度が測定温度になるまで待機する。測定温度になったら、電源部 20 は、測定周波数の交流信号を電池 10 に印加する。そして、測定部 32 によりインピーダンスが測定される。

[0041] <ステップ S 17>

算出部 34 は、測定周波数及び測定したインピーダンスから、電池 10 の限界容量 C_L を算出する。更に算出部は、初期限界容量 C_{L0} を基準に劣化度を算出する。算出された劣化度は、表示部 35 に表示される。

[0042] そして、必要に応じて、ステップ S 16、S 17 が繰り返し行われる。なお、劣化度が所定値以下となった場合に、表示部 35 に警告を表示してもよい。

[0043] 以上の説明のように、電池システム 1 によれば電池の劣化度評価を簡単に行うことができる。

[0044] なお、記憶部 33 に記憶する初期限界容量 C_{L0} 及び算出部 34 が算出する限界容量 C_L は、(式 1) により算出される、単位が「F」の容量に限られるものではない。すなわち、初期限界容量 C_{L0} と測定した限界容量 C_L との比である劣化指数は、例えば、同じ周波数で測定された、初期インピーダンスと測定インピーダンスとの比からも算出することもできる。すなわち、電池システム 1 においては、限界容量と比例関係にある何らかの指数を限界容量と見なして、記憶し取得してもよい。言い換えれば、電池システム 1 において、「限界容量」は「限界容量と比例関係にある指数」を意味する。

[0045] また、限界容量は測定方法、測定条件、又は算出方法が異なると、値が異なることがある。例えば、実施形態の電池システム 1 が取得する「限界容量」は、0.1 mHz 以下の超低周波で取得される限界容量と同じ値とは限らない。しかし、初期限界容量 C_{L0} と限界容量 C_L とを同じ測定方法、同じ測定条件及び同じ算出方法で測定するため、(限界容量 C_L / 初期限界容量 C_{L0}) という比として算出される劣化度 (劣化指数) の信頼性は担保されている。

[0046] <第2実施形態>

次に、第2実施形態の電池システム1Aについて説明する。電池システム1Aは、電池システム1と類似しているため、同じ構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

[0047] 電池システム1Aでは、記憶部33が複数の測定周波数を記憶し、電源部20が複数の測定周波数を電池10に印加し、複数の測定周波数のうち最も低周波の測定周波数を印加したときの測定部32が測定したインピーダンスの測定値に対して、95%以上の値の複数のインピーダンス測定値を用いて、算出部34が限界容量を算出する。

[0048] 例えば、電池システム1Aは、2.00mHz、1.59mHz、1.26mHz、1.00mHzの4つの測定周波数を用いる。すなわち、例えば以下に示すように4つの周波数のインピーダンスを取得する。

$$[0049] \quad Z''(f = 2.00 \text{ mHz}) = -0.0474 \Omega$$

$$Z''(f = 1.59 \text{ mHz}) = -0.0569 \Omega$$

$$Z''(f = 1.26 \text{ mHz}) = -0.0697 \Omega$$

$$Z''(f = 1.00 \text{ mHz}) = -0.0857 \Omega$$

最も低周波の $f = 1.00 \text{ mHz}$ におけるインピーダンスに対する、各周波数におけるインピーダンスの比は以下の通りである。

$$[0050] \quad Z''(f = 2.00 \text{ mHz}) / Z''(f = 1.00 \text{ mHz}) \times 100 = 92\%$$

$$Z''(f = 1.59 \text{ mHz}) / Z''(f = 1.00 \text{ mHz}) \times 100 = 98\%$$

$$Z''(f = 1.26 \text{ mHz}) / Z''(f = 1.00 \text{ mHz}) \times 100 = 98\%$$

$$Z''(f = 1.00 \text{ mHz}) / Z''(f = 1.00 \text{ mHz}) \times 100 = 100\%$$

そして、算出部34は、比が95%以上の、 $Z''(f = 1.59 \text{ mHz})$ 、 $Z''(f = 1.26 \text{ mHz})$ 及び $Z''(f = 1.00 \text{ mHz})$ の3つの測

定値を用いて、限界容量を算出する。言い換えれば、比が95%未満の Z'' ($f = 2.00 \text{ mHz}$) は、インピーダンスの軌跡が、 Z' 軸に略垂直ではない範囲と見なして、算出には用いない。

[0051] 例えば、図6に示すように、横軸をインピーダンス $-Z''$ 、縦軸を $1/\omega$ (なお、 $\omega = 2\pi f$) とし、上記3つの測定値を直線近似した場合の直線の傾きから限界容量 CL が算出される。図6では、 $CL = 2040 \text{ F}$ となる。なお、直線近似は原点からの直線に近似してもよい。

[0052] また、限界容量の算出方法は、それぞれの周波数におけるインピーダンスから算出した限界容量の平均値等でもよい。更に、限界容量は、(式2)に示すキャパシタのインピーダンスに対する等価回路式を用いたフィッティングにより算出してもよい。

[0053] $Z = 1 / (j\omega C)$ (式2)

本実施形態の電池システム1Aは、電池システム1が有する効果を有し、電池システム1よりも測定時間が長くなるが、より精度の高い劣化度の算出が可能である。

[0054] なお、測定周波数の数は電池システムの仕様により決定されるが、2以上であれば効果があり、10以下であれば測定時間が許容範囲内である。

[0055] <第3実施形態>

次に、第3実施形態の電池システム1Bについて説明する。電池システム1Bは、電池システム1、1Aと類似しているため、同じ構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

[0056] 電池10によっては、充電率SOCが異なると、交流インピーダンス法により取得される限界容量の値が変化することがある。電池システム1では、例えばSOC≒100%の場合の初期限界容量 CL_0 を測定し記憶しておいて、SOC≒100%の状態(直流成分=4.2V)で測定することで、劣化度を算出する。

[0057] これに対して、電池システム1Aでは、記憶部33に、図7、図8に示す初期の電池の充電率SOCと電圧との関係及び充電率SOCと初期限界容量

C L Oとの関係を記憶している。

[0058] そして、電源部20は、劣化度を取得するための測定直前の電池の電圧を基準としてインピーダンスを測定する。算出部34は電池の電圧から充電率S O Cを判断し、充電率S O Cに応じた初期限界容量C L Oを用いて劣化度を算出する。

[0059] 本実施形態の電池システム1Bは、電池システム1、1Aが有する効果を有し、より精度の高い劣化度の算出が可能である。

[0060] <第4実施形態>

次に、第2実施形態の電池システム1Cについて説明する。電池システム1Cは、電池システム1～1Bと類似しているため、同じ構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

[0061] 図9に示すように、電池システム1Cは時間を計測する時計60を、更に具備している。なお、電池システム1Cが他のシステムの一部として使用されている場合等において、他のシステムの時計のデータを利用可能な場合は、専用の構成部材としての時計60は不要である。

[0062] そして、記憶部33は、算出部34が算出した劣化度と、時計60のデータをもとにした電池10の使用時間と、を記憶している。ここで使用時間とは、電池10の充放電が定期的に行われ劣化が進行するようになってからの時間であり、具体的には使用者が電池10の使用を開始してからの時間である。

[0063] 図10に示すように、電池10の劣化度は使用時間（充放電回数）に応じて減少していく。そして、劣化指数（限界容量C L /初期限界容量C L O）が、例えば、60%になると新しい電池と交換することが好ましい。

[0064] 電池システム1Cでは、算出部34が、記憶部33に記憶されている使用時間及び劣化度をもとに、電池の余命（remaining lifetime）を算出する。例えば、図10に示すように算出部34は、劣化度の経時変化を外挿することで、余命を算出する。算出された余命は、劣化度とともに表示部35に表示される。

- [0065] 電池システム 1 C は、電池システム 1 等の効果を有し、更に、使用者にとって有益な情報である電池の余命を算出できる。なお、電池 10 の寿命 (lifetime) は使用頻度 (充放電頻度) により大きく異なる。しかし、電池システム 1 C は、その電池 10 の使用状態に基づいて余命を算出する。このため、正確な情報を取得することができる。
- [0066] なお、電池システム 1 B、1 C においても電池システム 1 A と同様に複数の測定周波数を用いて劣化度を算出してもよい。
- [0067] また、以上の説明では、リチウムイオン二次電池を例に説明したが、電池 10 としては各種の二次電池であってもよい。
- [0068] すなわち、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変えない範囲において、種々の変更、改変、例えば、実施形態の構成要素の組み合わせ等が可能である。
- [0069] 本出願は、2012 年 10 月 5 日に日本国に出願された特願 2012-223124 号を優先権主張の基礎として出願するものであり、上記の開示内容は、本願明細書、請求の範囲、図面に引用されたものとする。

請求の範囲

- [請求項1] 劣化度が測定される二次電池と、
測定周波数及び測定温度と、前記二次電池と同じ仕様の一の二次電池の初期限界容量と、を含む固有情報を記憶する記憶部と、
前記二次電池の温度を測定する温度測定部と、
前記記憶部の情報をもとに、 40°C 以上 70°C 以下の前記測定温度の前記二次電池に、 0.5 mHz 以上 10 mHz 未満の前記測定周波数の交流信号を印加する電源部と、
前記電源部が印加した前記交流信号により、前記二次電池のインピーダンスを測定する測定部と、
前記測定部の測定値を用いて算出する前記二次電池の限界容量と、前記初期限界容量と、を用いて前記劣化度を算出する算出部と、を具備することを特徴とする電池システム。
- [請求項2] 前記二次電池を前記測定温度に加熱する加熱部を、更に具備することを特徴とする請求項1に記載の電池システム。
- [請求項3] 前記測定周波数が、 1 mHz 以上 3 mHz 未満であることを特徴とする請求項2に記載の電池システム。
- [請求項4] 前記記憶部が、複数の前記測定周波数を記憶し、
前記電源部が、前記複数の測定周波数を前記二次電池に印加し、
前記算出部が、前記複数の測定周波数による複数の測定値を用いて前記限界容量を算出することを特徴とする請求項3に記載の電池システム。
- [請求項5] 前記算出部が、前記複数の測定周波数のうちの最も低い周波数による測定値に対して、 95% 以上の値の測定値を用いて、前記限界容量を算出することを特徴とする請求項4に記載の電池システム。
- [請求項6] 前記固有情報が、電圧の充電率依存性情報及び前記初期限界容量の充電率依存性情報を含み、
前記算出部が、充電率に応じた前記初期限界容量を用いることを特

徴とする請求項 5 に記載の電池システム。

[請求項7]

時計を、更に具備し、

前記記憶部が、前記算出部が算出する劣化度及び前記電池の使用時間を記憶し、

前記算出部が、前記劣化度及び前記使用時間をもとに、前記電池の余命 (remaining lifetime) を算出することを特徴とする請求項 3 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電池システム。

[請求項8]

前記二次電池が、リチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の電池システム。

[請求項9]

それぞれが二次電池を具備する複数の電池システムを製造する工程と、

一の前記二次電池の初期限界容量を、 40°C 以上 70°C 以下の測定温度で測定する工程と、

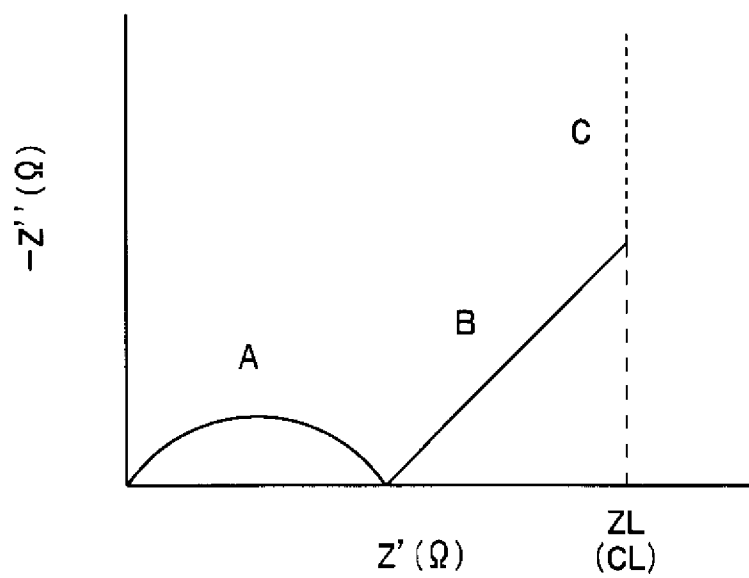
電池システムの記憶部に、測定周波数、前記測定温度及び前記初期限界容量を含む固有情報を記憶する工程と、

前記電池システムの前記二次電池を前記測定温度に加熱する工程と。

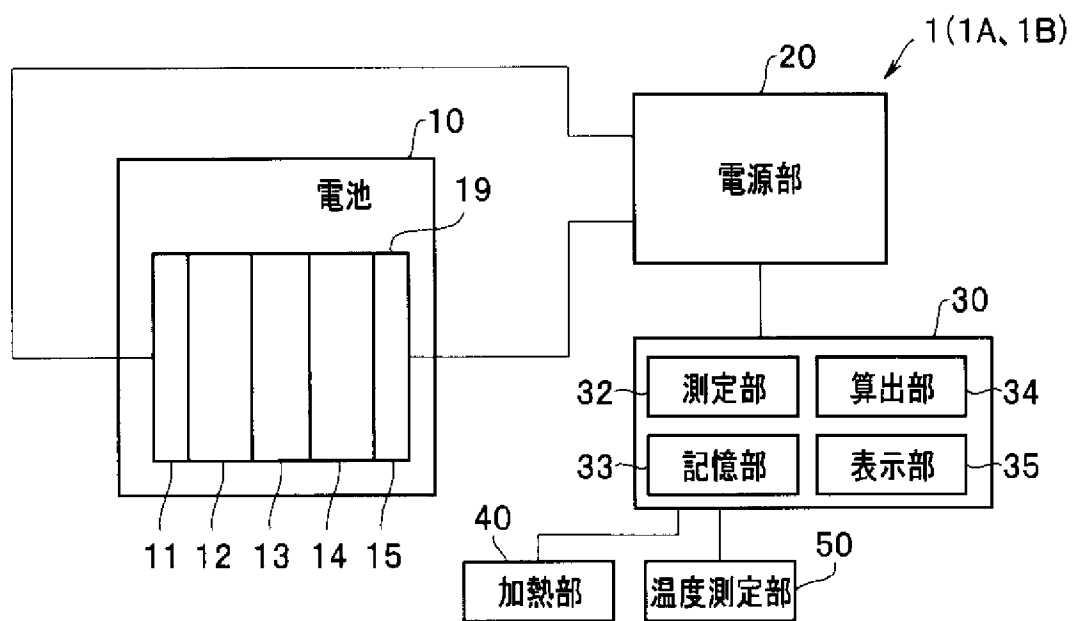
前記測定温度の前記二次電池に、 0.5 mHz 以上 10 mHz 未満の前記測定周波数の交流信号を印加して、前記二次電池のインピーダンスを測定する工程と、

前記インピーダンスを用いて算出する前記二次電池の限界容量と、前記初期限界容量と、を用いて劣化度を算出する工程と、を具備することを特徴とする電池システムの評価方法。

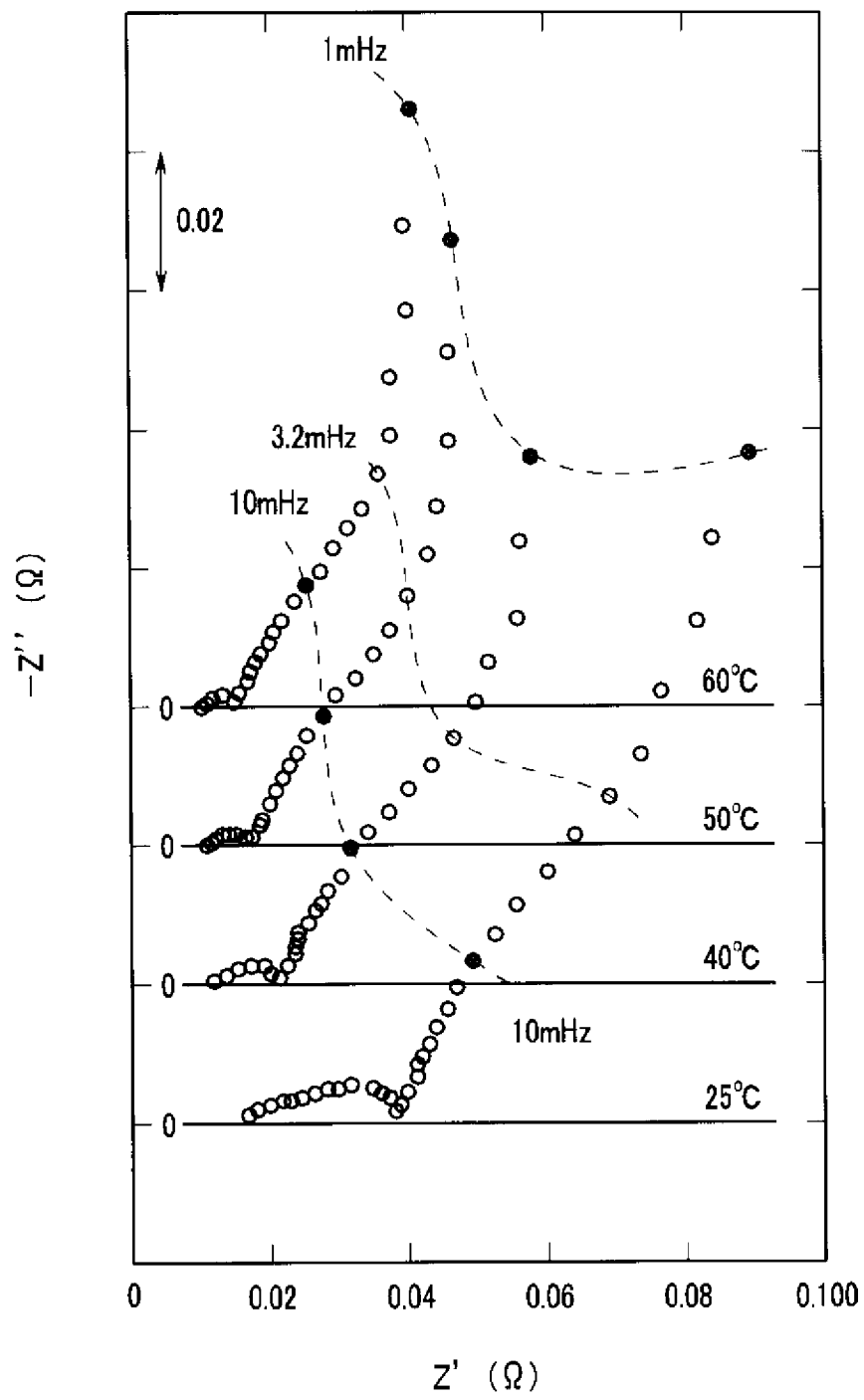
[図1]



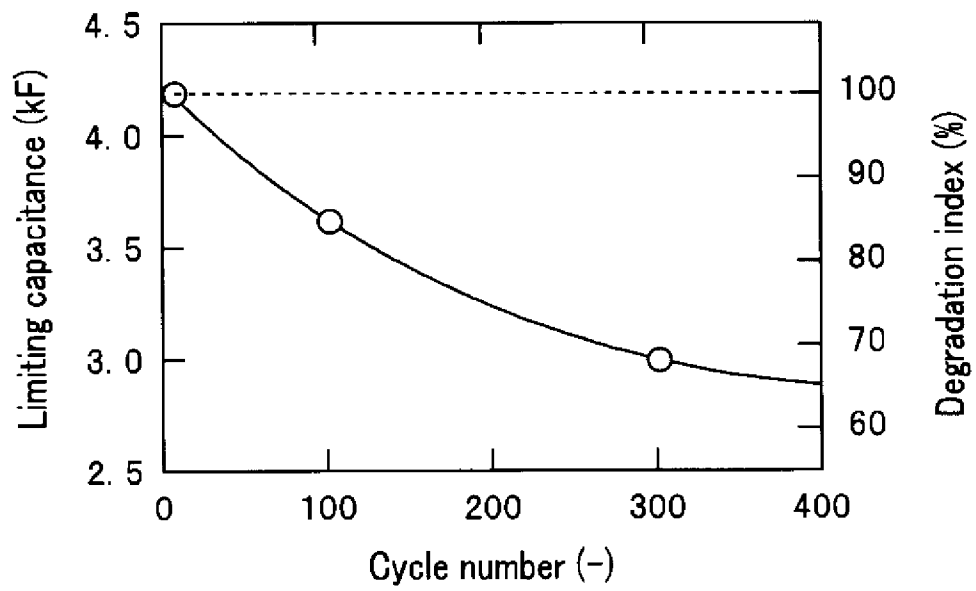
[図2]



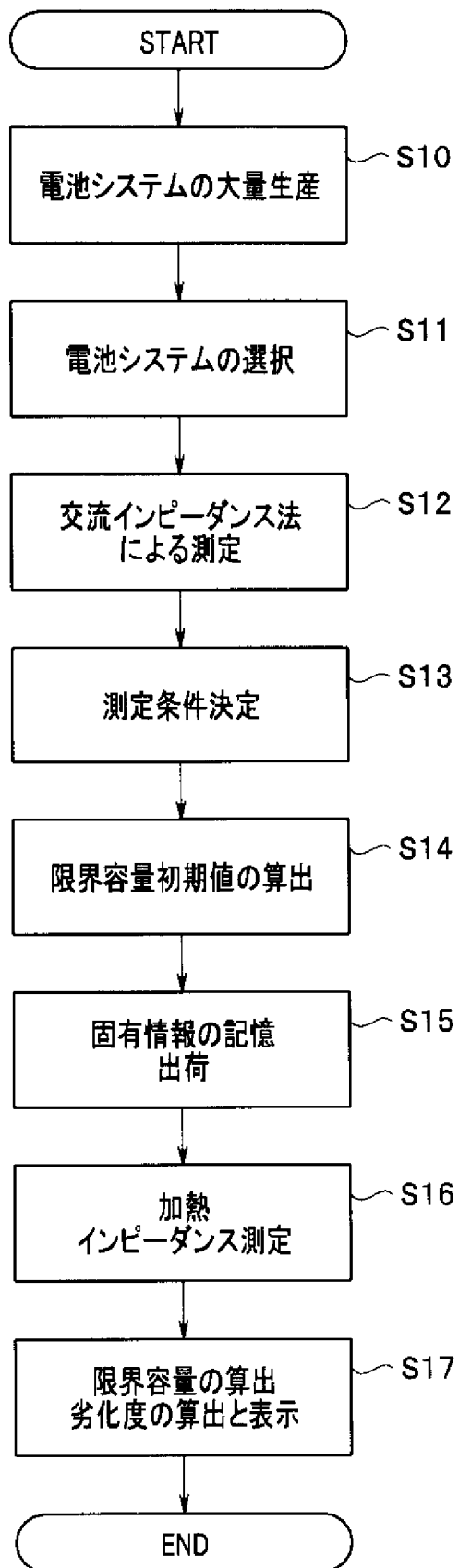
[図3]



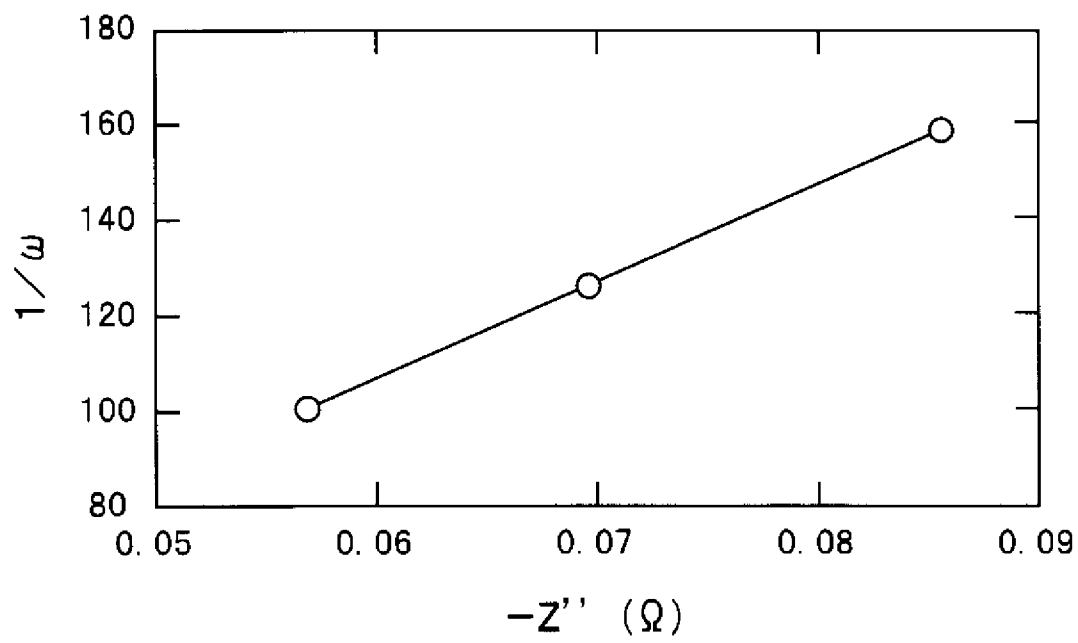
[図4]



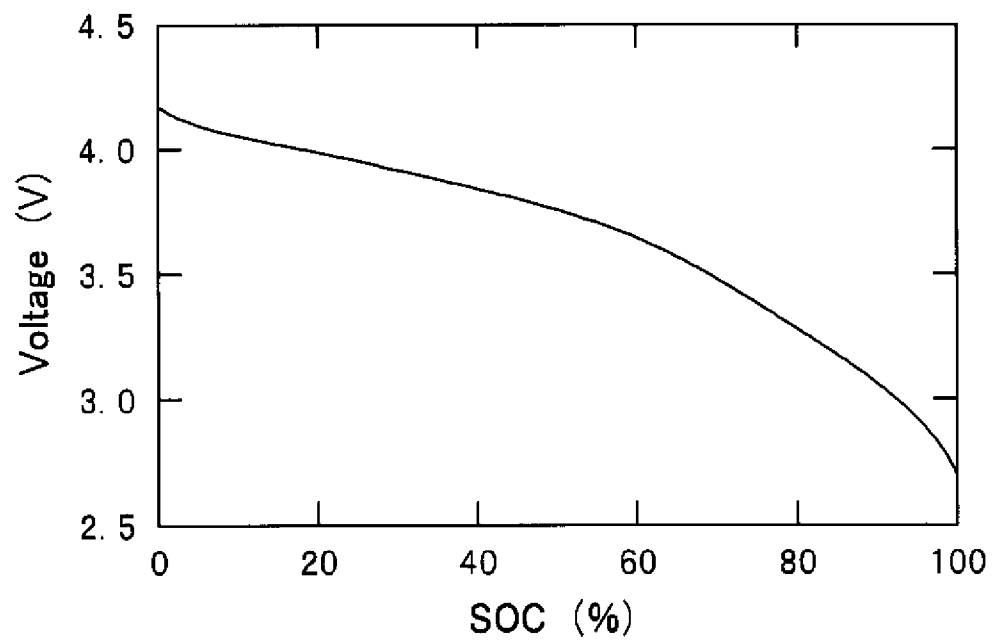
[図5]



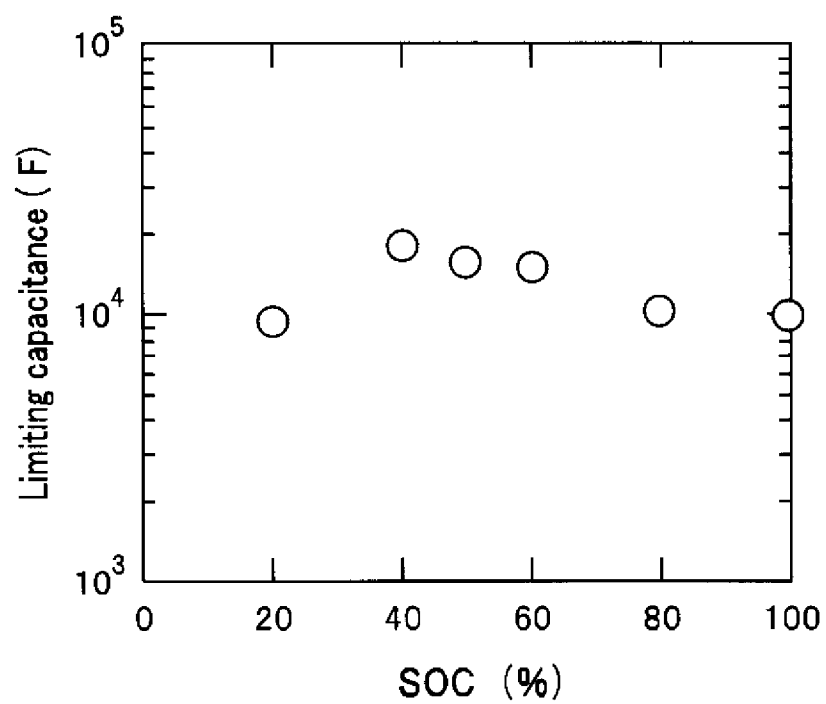
[図6]



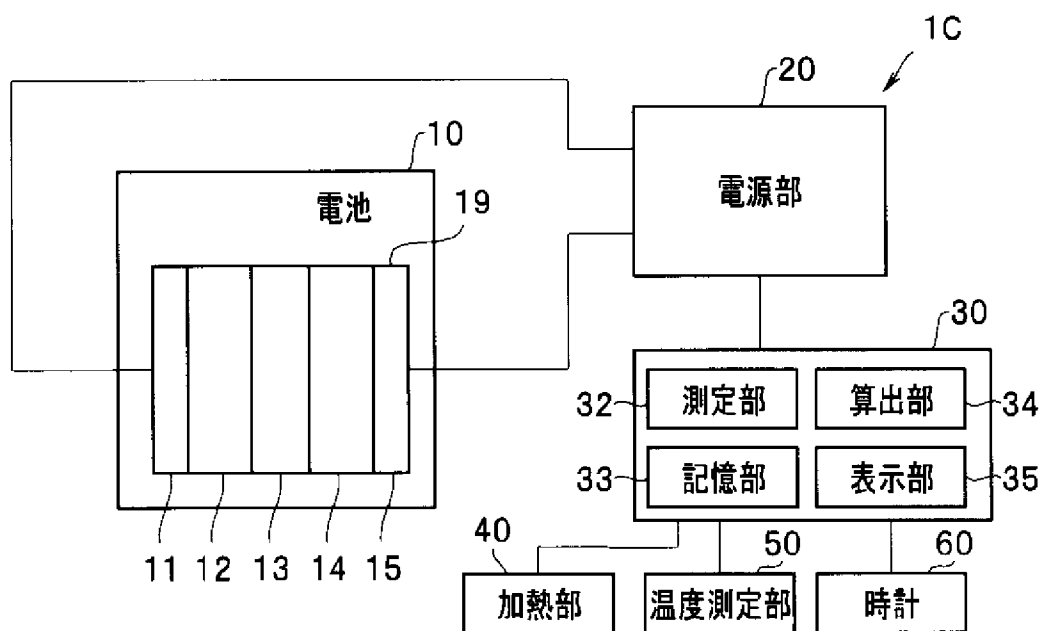
[図7]



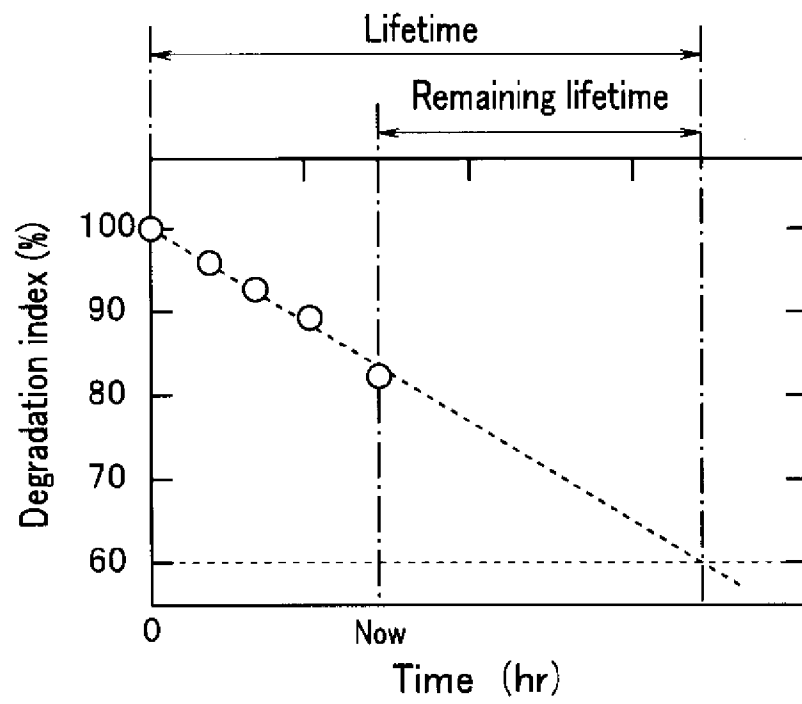
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01R31/36(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i, H01M10/60(2014.01)i, H02J7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01R31/36, H01M10/48, H01M10/50, H02J7/00

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

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-38857 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), paragraphs [0114] to [0182] & US 2011/0031048 A1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 December, 2013 (26.12.13)

Date of mailing of the international search report

14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01R31/36(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i, H01M10/60(2014.01)i, H02J7/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01R31/36, H01M10/48, H01M10/50, H02J7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-38857 A（三洋電機株式会社）2011.02.24, 【0114】－【0182】 & US 2011/0031048 A1	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

菅藤 政明

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

2 S

9 3 0 5