

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6280196号
(P6280196)

(45) 発行日 平成30年2月14日 (2018. 2. 14)

(24) 登録日 平成30年1月26日 (2018. 1. 26)

(51) Int. Cl.	F I		
GO 1 R 31/36 (2006. 01)	GO 1 R 31/36	A	
HO 1 M 10/48 (2006. 01)	HO 1 M 10/48	P	
HO 1 M 10/44 (2006. 01)	HO 1 M 10/44	P	
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36	E	
HO 2 J 7/00 (2006. 01)	HO 2 J 7/00	Q	
請求項の数 15 外国語出願 (全 33 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2016-249721 (P2016-249721)	(73) 特許権者	500239823
(22) 出願日	平成28年12月22日 (2016. 12. 22)		エルジー・ケム・リミテッド
(62) 分割の表示	特願2015-517165 (P2015-517165) の分割		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
原出願日	平成25年3月15日 (2013. 3. 15)	(74) 代理人	100110364
(65) 公開番号	特開2017-67790 (P2017-67790A)		弁理士 実広 信哉
(43) 公開日	平成29年4月6日 (2017. 4. 6)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成29年1月18日 (2017. 1. 18)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2012-0063329	(72) 発明者	ウォン-テ・ジョ
(32) 優先日	平成24年6月13日 (2012. 6. 13)		大韓民国・テジョン・305-748・ユ ソ-グ・エクスポ-ロ・123ボン-ギ ル・65-38・203-903
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	スン-ヨン・チャ
(31) 優先権主張番号	10-2013-0028297		大韓民国・ソウル・152-814・グロ -グ・ゲボン-ロ・17ナ-ギル・39
(32) 優先日	平成25年3月15日 (2013. 3. 15)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

(54) 【発明の名称】 混合正極材を含む二次電池の充電状態推定装置及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

作動イオンと反応する電圧範囲が相異なる第1正極材及び第2正極材を含む混合正極材が含まれている正極、負極材を含む負極、及び前記正極と負極とを分離させる分離膜を含む二次電池の充電状態を推定する装置であって、

前記二次電池の充電中に、時間に対する前記二次電池の動的電圧を繰り返して測定するセンサーと、

前記センサーにより、前記二次電池の充電中に繰り返して測定された、前記時間に対する動的電圧から変曲点識別子を計算して、前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、前記作動イオンと反応する正極材の種類が変わる充電状態区間である転移区間で生じる転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定し、前記転移区間内に含まれる複数の充電状態と各充電状態に対応するパラメータとの間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する制御ユニットと、

を含む、二次電池の充電状態推定装置。

【請求項2】

前記制御ユニットは、

(i) 前記変曲点識別子として、時間に対する前記動的電圧の一次微分値を用いて、前記動的電圧の一次微分値が最大値になる条件であるとき、前記変曲点発生条件が満たされたと判断するか、

(ii) 前記変曲点識別子として、時間に対する前記動的電圧の二次微分値を用いて、前

記二次微分値が0になる条件であるとき、前記変曲点発生条件が満たされたと判断するか、または、

(iii) 前記変曲点識別子として、前記二次電池の充電状態に対する前記動的電圧の一次微分値を用いて、前記二次電池の充電状態に対する一次微分値が最大値になる条件であるとき、前記変曲点発生条件が満たされたと判断する、請求項1に記載の二次電池の充電状態推定装置。

【請求項3】

前記決定されたパラメータは、前記識別された転移区間電圧パターンにおいて電圧の増加が始まる充電開始電圧 $V_{initial}$ 、前記識別された転移区間電圧パターンにおいて電圧の増加が終了する充電終了電圧 V_{final} 、充電開始時点から変曲点発生条件が満たされるまでにかかった時間 T 、前記変曲点発生条件が満たされるとき dV/dt (V = 動的電圧)、前記変曲点発生条件が満たされるとき $dV/dSOC$ (V = 動的電圧、 SOC = 充電状態)、前記二次電池の動的電圧が前記充電開始電圧から前記充電終了電圧まで変化するのににかかった時間 T 、前記充電開始電圧から前記充電終了電圧までの広域積分値、及び前記変曲点発生条件が満たされる時点前後の一定時間範囲で前記測定された動的電圧の局所積分値からなる群より選択された少なくとも1つを含む、請求項2に記載の二次電池の充電状態推定装置。

10

【請求項4】

前記制御ユニットは、前記動的電圧が測定される度に前記変曲点識別子を更新する、請求項2に記載の二次電池の充電状態推定装置。

20

【請求項5】

前記充電が、時間間隔を置いて繰り返されるパルス充電であり、前記制御ユニットは、各パルス充電が行われる間、前記変曲点発生条件が満たされるとき、前記二次電池の充電状態を推定する、請求項1に記載の二次電池の充電状態推定装置。

【請求項6】

作動イオンと反応する電圧範囲が相異なる第1正極材及び第2正極材を含む混合正極材が含まれている正極、負極材を含む負極、及び前記正極と負極とを分離させる分離膜を含み、ハイブリッド(HEV)モードが支援される電気駆動自動車に搭載された二次電池の充電状態を推定する装置であって、

前記ハイブリッドモードで、前記二次電池の充電中に、時間に対する前記二次電池の動的電圧を繰り返して測定するセンサーと、

30

前記センサーにより、前記二次電池の充電中に繰り返して測定された、前記時間に対する動的電圧から変曲点識別子を計算して、前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、前記作動イオンと反応する正極材の種類が変わる充電状態区間である転移区間で生じる転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定し、前記転移区間内に含まれる複数の充電状態と各充電状態に対応するパラメータとの間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する制御ユニットと、

を含む、二次電池の充電状態推定装置。

【請求項7】

前記制御ユニットは、前記ハイブリッドモードで、前記二次電池の充電と放電サイクルが繰り返されるとき、各充電サイクルにおいて前記変曲点発生条件が満たされると前記充電状態を推定する、請求項6に記載の二次電池の充電状態推定装置。

40

【請求項8】

前記充電は、時間間隔を置いてパルス充電が繰り返される充電であり、前記制御ユニットは、各パルス充電が行われる間、前記変曲点発生条件が満たされるとき、前記二次電池の充電状態を推定する、請求項7に記載の二次電池の充電状態推定装置。

【請求項9】

請求項1ないし請求項8のうちいずれか1項に記載の二次電池の充電状態推定装置を含む電気駆動装置。

【請求項10】

50

作動イオンと反応する電圧範囲が相異なる第1正極材及び第2正極材を含む混合正極材が含まれている正極、負極材を含む負極、及び前記正極と負極とを分離させる分離膜を含む二次電池の充電状態を推定する方法であって、

(a) 前記二次電池の充電中に、時間に対する前記二次電池の動的電圧を繰り返して測定する段階と、

(b) 前記二次電池の充電中に繰り返して測定された、前記時間に対する二次電池の動的電圧から変曲点識別子を計算する段階と、

(c) 前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、前記作動イオンと反応する正極材の種類が変わる充電状態区間である転移区間で生じる転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定する段階と、

(d) 前記転移区間内に含まれる複数の充電状態と各充電状態に対応するパラメータとの間の予め定義された相関関係を用いて前記決定されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する段階と、を含む、二次電池の充電状態推定方法。

【請求項11】

前記(a)段階において、前記充電が、時間間隔を置いて繰り返されるパルス充電であり、前記(b)段階ないし前記(d)段階は、各パルス充電が行われる間、繰り返される、請求項10に記載の二次電池の充電状態推定方法。

【請求項12】

作動イオンと反応する電圧範囲が相異なる第1正極材及び第2正極材を含む混合正極材が含まれている正極、負極材を含む負極、及び前記正極と負極とを分離させる分離膜を含み、ハイブリッド(HEV)モードが支援される電気駆動自動車に搭載された二次電池の充電状態を推定する方法であって、

(a) 前記ハイブリッドモードで前記二次電池の充電が開始する段階と、

(b) 前記充電が行われる間に時間に対する前記二次電池の動的電圧を繰り返して測定する段階と、

(c) 前記二次電池の充電中に繰り返して測定された、前記時間に対する二次電池の動的電圧から変曲点識別子を計算する段階と、

(d) 前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、前記作動イオンと反応する正極材の種類が変わる充電状態区間である転移区間で生じる転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定する段階と、

(e) 前記転移区間内に含まれる複数の充電状態と各充電状態に対応するパラメータとの間の予め定義された相関関係を用いて前記決定されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する段階と、を含む、二次電池の充電状態推定方法。

【請求項13】

前記ハイブリッドモードで前記二次電池の充電と放電サイクルが繰り返される段階をさらに含み、前記各充電サイクルにおいて、前記(b)段階ないし前記(e)段階を繰り返す、請求項12に記載の二次電池の充電状態推定方法。

【請求項14】

前記充電は、時間間隔を置いてパルス充電が繰り返される充電であり、前記パルス充電が繰り返される度に前記(b)段階ないし前記(e)段階を繰り返す、請求項13に記載の二次電池の充電状態推定方法。

【請求項15】

請求項10ないし請求項14のうちいずれか1項に記載の二次電池の充電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】

本発明は、二次電池の充電状態を推定する方法及び装置に関する。

【0002】

本発明は、2012年6月13日出願の韓国特許出願第10-2012-006332

10

20

30

40

50

9号及び2013年3月15日出願の韓国特許出願第10-2013-0028297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；再生エネルギーを用い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。

10

【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イオンの移動を可能にする電解質である。

【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。

20

【0006】

二次電池としては、鉛蓄電池、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-マンガン酸化物電池、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、高温で安定性を維持しながらも高いエネルギー容量を提供でき、長寿命であって、製造コストの低い正極材を提供しようとして多様に試みられている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許第6677082号明細書

【特許文献2】米国特許第6680143号明細書

【特許文献3】国際公開第2006/025662号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

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、前記混合正極材が含まれた二次電池の充電状態を推定できる装置及び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】

本発明による二次電池の充電状態推定装置は、相異なる動作電圧範囲を有する第1正極材及び第2正極材を含む混合正極材が含まれている正極、負極材を含む負極、及び前記正極と負極とを分離させる分離膜を含む二次電池の充電状態を推定する装置であって、前記

50

二次電池の充電中に、前記二次電池の動的電圧を測定するセンサー；及び前記二次電池の動的電圧プロファイルを転移区間電圧パターンとして識別して、前記転移区間電圧パターンのパラメータを計算し、前記パラメータと充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する制御ユニットを含むことができる。

【0011】

ここで、充電状態とは、二次電池に貯蔵されている電気エネルギーの量を意味し、当業界ではSOC (State Of Charge) というパラメータで知られている。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、充電状態を百分率として表示するときはSOCパラメータを使用し、充電状態を1以下の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方法 (ampere-counting method) などで測定することができる。

10

【0012】

また、転移区間電圧パターンとは、変曲点を含み、変曲点を中心に屈曲 (curvature) が変化する模様を有する電圧のプロファイルを意味する。前記屈曲は、一例として凹形状から凸形状に変化する。前記転移区間電圧パターンは、二次電池の充電中に、作動イオンの反応速度 (reaction kinetics) が変化する充電状態区間で生じる。または、前記転移区間電圧パターンは、作動イオンと主に反応する正極材の種類が変化する充電状態区間で生じる。以下では、説明の便宜上、前記転移区間電圧パターンが生じる充電状態区間を転移区間と定義する。

20

【0013】

また、動的電圧とは、二次電池が充電または放電する間に測定した電圧を意味する。従って、前記二次電池の充電状態が同一であっても、前記動的電圧と二次電池が無負荷 (no-load) 状態にあるときに測定した開放電圧とは差がある。このような差は、二次電池が充電または放電するときに生じるIR効果や分極効果などによって生じる。しかし、前記動的電圧は充電状態の変化によって開放電圧に類似した変化パターンを見せる。例えば、特定の充電状態区間で開放電圧プロファイルの屈曲が変化すれば、動的電圧のプロファイルも同じ充電状態区間で屈曲が変化し得る。

【0014】

また、作動イオンとは、二次電池が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。

30

【0015】

前記反応は、二次電池の充電または放電過程に伴う前記第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。一例として、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正極材に挿入されるか又はその逆に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/または第2正極材に挿入されるか又はその逆に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、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。また、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。換言すれば、二次電池が充電または放電モードにあるとき、前記第1正極材及び前記第2正極材はそれが活性化する動作電圧の範囲が互いに異なり得る。ここで、前記第1正極材及び前記第2正極材が活性化することは、該当正極材が作動イオンと電気化学的反応をするということの意味する。

40

【0016】

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

50

ち少なくとも1つを満たし得る。

【0017】

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、それぞれの正極材の 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。

【0018】

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及び/または強度の差は前記第1及び第2正極材の種類によって変わり得る。

【0019】

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てみたとき、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。

【0020】

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に対して充電状態毎に放電抵抗を測定してみたとき、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。

【0021】

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の開放電圧プロファイルにおいて、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プロファイルの屈曲が変化する領域を意味する。

【0022】

さらに他の例として、前記第1及び第2正極材のうち少なくとも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。

【0023】

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、Al、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。

【0024】

選択的に、前記第1正極材は、特許文献1、特許文献2などに開示されたアルカリ金属化合物 $xLiM^1O_2 - (1-x)Li_2M^2O_3$ (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。

【0025】

他の態様によれば、前記第2正極材は、一般化学式 $Li_aM^1_xFe_{1-x}M^2_yP_{1-y}M^3_zO_{4-z}$ (M^1 はTi、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Al、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、Al、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、 $Li_3M_2(PO_4)_3$ [MはTi、Si、Mn、Fe、Co、V、Cr、Mo、Ni、Al、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。

【0026】

さらに他の態様によれば、前記第1正極材は、 $Li[Li_aNi_bCo_cMn_dO_{2+}$

10

20

30

40

50

$z]$ ($a = 0$; $a + b + c + d = 1$; b 、 c 及び d のうち少なくとも 1 つは 0 でない; $-0.1 < z < 2$) であり得る。また、前記第 2 正極材は、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 < x + y < 1$) 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。

【0027】

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 、 Al 、 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。

10

【0028】

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。

【0029】

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 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ [$a = 0$; $a + x + y + z = 1$; 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 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ [$a = 0$; $a + x + y + z = 1$; 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。

20

【0030】

一態様によれば、前記制御ユニットは、前記動的電圧プロファイルに変曲点が存在するか、前記動的電圧プロファイルが相異なる屈曲を含むか、または、前記動的電圧プロファイルの一次微分値が極大値を有すれば、前記動的電圧プロファイルを転移区間電圧パターンとして識別することができる。

【0031】

一態様によれば、前記計算されたパラメータは、前記識別された転移区間電圧パターンにおいて電圧の増加が始まる充電開始電圧 V_{initial} 、前記識別された転移区間電圧パターンにおいて電圧の増加が終了する充電終了電圧 V_{final} 、前記識別された転移区間電圧パターンにおいて電圧の増加が開始された時点を基準に前記変曲点が出現するまでにかかった時間 T 、前記変曲点における dV/dt 、前記変曲点における $dV/dSOC$ ($dSOC$ は、アンペアカウンティング法を用いて単位時間当りの容量変化量を計算して得た)、二次電池の動的電圧が前記充電開始電圧から前記充電終了電圧まで増加するのににかかった時間 T 、前記識別された転移区間電圧パターン全体の広域積分値、及び前記変曲点前後の一定時間範囲で前記転移区間電圧パターンを積分した局所積分値からなる群より選択された少なくとも 1 つを含むことができる。

30

40

【0032】

一態様によれば、前記予め定義された相関関係は、前記パラメータと前記充電状態との間の対応関係を定義したルックアップテーブルであり得る。

【0033】

他の態様によれば、前記予め定義された相関関係は、前記パラメータを入力変数とし、前記充電状態を出力変数とするルックアップ関数であり得る。

【0034】

ここで、前記相関関係は、前記動的電圧が測定された充電条件と同じ充電条件で予め定義されたものであり得る。

【0035】

50

本発明による充電状態推定装置は、前記ルックアップテーブル及び/または前記ルックアップ関数が保存された記憶ユニットをさらに含むことができる。

【0036】

一態様によれば、前記推定された充電状態は、前記充電が開始する前の充電状態または前記充電が完了した後の充電状態であり得る。

【0037】

他の態様によれば、前記センサーは、前記充電が行われる間、前記二次電池の電流を測定し、前記制御ユニットは、前記充電が開始する前の充電状態を推定した後、前記測定された電流を積算して充電状態の変化量を計算し、前記推定された充電状態に前記充電状態の変化量を反映して前記充電が完了した後の充電状態を推定することができる。

10

【0038】

本発明において、前記充電は、時間間隔を置いて繰り返されるパルス充電であり得る。このような場合、前記制御ユニットは前記パルス充電が繰り返される度に二次電池の充電状態を推定することができる。選択的に、前記制御ユニットは、各パルス充電が行われる間、動的電圧プロファイルが転移区間電圧パターンとして識別される度に二次電池の充電状態を推定することができる。

【0039】

本発明による充電状態推定装置は、前記推定された充電状態をグラフィックインターフェースで表示する表示ユニットをさらに含むことができ、前記制御ユニットは、推定された充電状態を前記表示ユニットに出力することができる。

20

【0040】

本発明による充電状態推定装置は、前記推定された充電状態が保存される記憶ユニットをさらに含み、前記制御ユニットは前記推定された充電状態を前記記憶ユニットに保存することができる。

【0041】

本発明において、前記制御ユニットは、前記推定された充電状態を外部に出力することができる。

【0042】

本発明の他の態様によれば、前記制御ユニットは、前記センサーによって測定された動的電圧から変曲点識別子を計算し、前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定し、前記パラメータと前記二次電池の充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定することができる。

30

【0043】

前記変曲点識別子は、前記センサーによって動的電圧が測定される度に更新され得る。

【0044】

本発明によれば、前記変曲点識別子は、前記センサーによって測定された動的電圧が時間の経過につれて変曲点を形成するか否かを決定するために使用される。

【0045】

一例として、前記変曲点識別子は、前記動的電圧の測定時間に対する前記動的電圧の一次微分値 dV/dt であり得る。この場合、前記変曲点発生条件は、前記一次微分値が最大値を有することである。

40

【0046】

他の例として、前記変曲点識別子は、前記動的電圧の測定時間に対する前記動的電圧の二次微分値 d^2V/dt^2 であり得る。この場合、前記変曲点発生条件は、前記二次微分値が0になることである。

【0047】

さらに他の例として、前記変曲点識別子は、前記二次電池の充電状態に対する前記動的電圧の一次微分値 $dV/dSOC$ であり得る。この場合、前記変曲点発生条件は、前記一次微分値が最大値を有することである。

50

【0048】

上記のように、前記変曲点識別子が活用される実施様態において、前記制御ユニットは、充電開始電圧 $V_{initial}$ 、充電終了電圧 V_{final} 、充電開始時点から変曲点発生条件が満たされるまでにかかった時間、前記変曲点発生条件が満たされるとき dV/dt (V = 動的電圧)、前記変曲点発生条件が満たされるとき $dV/dSOC$ (V = 動的電圧、 SOC = 充電状態)、前記二次電池の動的電圧が前記充電開始電圧から前記充電終了電圧まで変化するのにかかった時間 T 、前記充電開始電圧から前記充電終了電圧までの電圧積分値、及び前記変曲点発生条件が満たされる時点前後の一定時間範囲で前記測定された動的電圧を積分した積分値からなる群より選択された少なくとも1つを、前記転移区間電圧パターンに対応するパラメータとして決定することができる。

10

【0049】

また、前記変曲点識別子が活用される実施様態において、前記制御ユニットは、前記パラメータと前記充電状態との間の対応関係を定義したルックアップテーブルを用いて前記決定されたパラメータから二次電池の充電状態を推定することができる。

【0050】

また、前記変曲点識別子が活用される実施様態において、前記制御ユニットは、前記パラメータ及び前記充電状態をそれぞれ入力変数及び出力変数とするルックアップ関数を用いて、前記決定されたパラメータから二次電池の充電状態を推定することができる。

【0051】

本発明の他の態様による二次電池の充電状態推定装置は、相異なる動作電圧範囲を有する第1正極材及び第2正極材を含む混合正極材が含まれている正極、負極材を含む負極、及び前記正極と負極とを分離させる分離膜を含み、ハイブリッド(HEV)モードが支援される電気駆動自動車に搭載された二次電池の充電状態を推定する装置であって、前記ハイブリッドモードで、前記二次電池の充電中に、前記二次電池の動的電圧を測定するセンサー；及び前記二次電池の動的電圧プロファイルを転移区間電圧パターンとして識別して、前記転移区間電圧パターンのパラメータを計算し、前記パラメータと充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する制御ユニットを含むことができる。

20

【0052】

このような変形実施様態において、前記制御ユニットは、代案として、前記測定された動的電圧から変曲点識別子を計算して、前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定し、前記パラメータと前記二次電池の充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定することができる。

30

【0053】

一態様によれば、前記制御ユニットは、前記ハイブリッドモードで、前記二次電池の充電と放電サイクルが繰り返されるとき、各充電サイクルにおいて前記充電状態を推定し得る。

【0054】

他の態様によれば、前記充電は、時間間隔を置いてパルス充電が繰り返される充電であり得る。このような場合、前記制御ユニットは、前記パルス充電が繰り返される度に二次電池の充電状態を推定することができる。選択的に、前記制御ユニットは、各パルス充電が行われる間、動的電圧プロファイルが転移区間電圧パターンとして識別される度に二次電池の充電状態を推定することができる。

40

【0055】

本発明のさらに他の態様による二次電池の充電状態推定装置は、相異なる動作電圧範囲を有する第1正極材及び第2正極材を含む混合正極材が含まれている正極、負極材を含む負極、及び前記正極と負極とを分離させる分離膜を含み、電気駆動(EV)モードが支援される電気駆動自動車に搭載された二次電池の充電状態を推定する装置であって、前記電気駆動モードで、前記二次電池の充電中に、前記二次電池の動的電圧を測定するセンサー

50

；及び前記二次電池の動的電圧プロファイルを転移区間電圧パターンとして識別して、前記転移区間電圧パターンのパラメータを計算し、前記パラメータと充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する制御ユニットを含むことができる。

【0056】

このような変形実施様態において、前記制御ユニットは、代案として、前記測定された動的電圧から変曲点識別子を計算して、前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定し、前記パラメータと前記二次電池の充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定することができる。

10

【0057】

本発明のさらに他の態様による二次電池の充電状態推定方法は、相異なる動作電圧範囲を有する第1正極材及び第2正極材を含む混合正極材が含まれている正極、負極材を含む負極、及び前記正極と負極とを分離させる分離膜を含む二次電池の充電状態を推定する方法であって、(a)前記二次電池の充電中に、前記二次電池の動的電圧を測定する段階；(b)前記二次電池の動的電圧プロファイルを転移区間電圧パターンとして識別する段階；(c)前記識別された転移区間電圧パターンのパラメータを計算する段階；及び(d)前記パラメータと充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する段階；を含むことができる。

【0058】

20

変形実施様態において、前記(b)ないし(d)段階は、前記測定された動的電圧から変曲点識別子を計算する段階；前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定する段階；及び前記パラメータと充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記決定されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する段階に代替することができる。

【0059】

本発明のさらに他の態様による二次電池の充電状態推定方法は、相異なる動作電圧範囲を有する第1正極材及び第2正極材を含む混合正極材が含まれている正極、負極材を含む負極、及び前記正極と負極とを分離させる分離膜を含み、ハイブリッド(HEV)モードが支援される電気駆動自動車に搭載された二次電池の充電状態を推定する方法であって、(a)前記ハイブリッドモードで前記二次電池の充電が開始する段階；(b)充電中に前記二次電池の動的電圧を測定する段階；(c)前記二次電池の動的電圧プロファイルを転移区間電圧パターンとして識別する段階；(d)前記識別された転移区間電圧パターンのパラメータを計算する段階；及び(e)前記パラメータと充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する段階；を含むことができる。

30

【0060】

変形実施様態において、前記(c)ないし(e)段階は、前記測定された動的電圧から変曲点識別子を計算する段階；前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定する段階；及び前記パラメータと充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記決定されたパラメータから二次電池の充電状態を推定する段階に代替することができる。

40

【0061】

本発明による充電状態推定方法は、前記ハイブリッドモードで前記二次電池の充電と放電サイクルが繰り返される段階をさらに含み、前記各充電サイクルで、前記(b)段階ないし(e)段階を繰り返すことができる。

【0062】

本発明による充電状態推定方法において、前記充電は、時間間隔を置いてパルス充電が繰り返される充電であり得る。このような場合、前記(b)段階ないし(e)段階は前記パルス充電が繰り返される度に繰り返される。選択的に、前記(b)段階ないし(e)段

50

階は、各パルス充電が行われる間、動的電圧プロファイルが転移区間電圧パターンとして識別されるときに繰り返され得る。

【0063】

本発明による充電状態推定方法は、前記推定された充電状態をグラフィックインターフェースで表示する段階、及び/または前記推定された充電状態を保存する段階、及び/または前記推定された充電状態を外部に出力する段階を含むことができる。

【0064】

本発明による二次電池の充電状態推定装置及び方法は、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充電状態を推定するときに適用することができる。

10

【0065】

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。

【0066】

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。

【0067】

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。

20

【発明の効果】

【0068】

本発明の一態様によれば、混合正極材を含む二次電池において、特異な電圧変化挙動が現れる充電状態区間でも、二次電池の充電状態を信頼性高く推定することができる。従って、前記二次電池を搭載した電気駆動自動車がハイブリッドモードで運行されて、前記二次電池が充電と放電を繰り返しても、充電状態の推定誤差が増加し続けるという問題を解決することができる。

30

【0069】

本発明の他の態様によれば、前記特異な電圧変化挙動が現れる充電状態区間でも、充電状態を信頼性高く推定できるため、前記特異な電圧変化挙動のため混合が不可能であった多様な組合せの正極材も混合することができる。従って、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。

【0070】

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。

40

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ (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開放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、L

50

F P 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、それぞれの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。

【図 5】H E V モードが支援される電気駆動自動車で H E V モードが適用される方式を示した概念図である。

【図 6】図 5 の E V モードで二次電池の充電状態の変化を示したグラフである。

【図 7】図 5 の H E V モードで二次電池の充電状態の変化を示したグラフである。

【図 8】N M C 正極材と L F P 正極材とが 7 : 3 (重量比) で混合された混合正極材が含まれ、充放電回数が異なる (すなわち、エイジングの程度が異なる) 4 つのリチウム二次電池に対する開放電圧プロファイルを充電状態に従って示し、横軸に E V モードと H E V モードが適用される充電状態区間を示したグラフである。

【図 9】N M C 正極材と L F P 正極材とが 7 : 3 (重量比) で混合された混合正極材が含まれたリチウム二次電池を転移区間でパルス充電したとき、電池の動的電圧と充電状態がどのように変化するかを示したグラフである。

【図 10】本発明の実施例による混合正極材を含む二次電池の充電状態推定装置の構成を概略的に示したブロック図である。

【図 11】本発明の実施例による混合正極材を含む二次電池の充電状態推定方法に関するフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0072】

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、発明者は自ら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しも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。

【0073】

後述される実施例は、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。

【0074】

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。

【0075】

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パック、多数のパックが直列及び/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。

【0076】

本実施例において、充電状態を推定す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及び第2正極材は相異なる動作電圧範囲を有する。換言すれば、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とは、二次電池が充電または放電する間、二次電池の動的電圧の変化に従って差を有する。ここで、前記動的電圧は、二次電池が充電または放電する間に測定された電圧を意味する。前記作動イオンは、二次電池が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。

【0077】

前記反応は、二次電池の充電または放電過程に伴う前記第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。

【0078】

一例として、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、二次電池の動的電圧が変わることによって変わり得る。

【0079】

一例として、二次電池が放電する条件で、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。

【0080】

他の例として、二次電池が充電される条件で、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。

【0081】

一態様によれば、二次電池の動的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つを満たすことができる。

【0082】

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、それぞれの正極材の 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。

【0083】

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及び/または強度の差は前記第1及び第2正極材の種類によって変わり得る。

【0084】

図1は、 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ （以下、NMC正極材とする）と $LiFePO_4$ （以下、LFP正極材とする）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て、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。

【0085】

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し、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互いに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二次電池の動的電圧の変化に従っ

10

20

30

40

50

て変わるため、N M C 正極材と L F P 正極材の動作電圧範囲が異なるということを明確に裏付ける。

【 0 0 8 6 】

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動的電圧に従って差を有すれば、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てみたとき、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、または、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少なくとも 2 つの変曲点を有し得る。

【 0 0 8 7 】

図 2 は、N M C 正極材と L F P 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て、充電状態（S O C）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。

【 0 0 8 8 】

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、S O C が約 2 0 ~ 4 0 % 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 S O C が 2 0 ~ 3 0 % 範囲であるときと 3 0 ~ 4 0 % 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 N M C 正極材及び L F P 正極材と反応する作動イオンの濃度が二次電池の動的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にも、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動的電圧の変化に従って変わることは自明である。

【 0 0 8 9 】

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動的電圧に従って異なれば、混合正極材が含まれた二次電池の開放電圧プロファイルで少なくとも 1 回の電圧平坦領域（p l a t e a u）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が変化する領域を意味する。

【 0 0 9 0 】

図 3 は、N M C 正極材と L F P 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 S O C 毎に開放電圧を測定した結果を示した開放電圧プロファイルである。

【 0 0 9 1 】

ここで、開放電圧とは、二次電池の無負荷状態が一定時間以上続き、二次電池の電圧が安定化した状態で測定した電圧を意味し、二次電池が充電または放電するときに測定した動的電圧とは違う概念の電圧である。

【 0 0 9 2 】

図 3 を参照すれば、開放電圧が約 3 . 2 V 付近であるとき、開放電圧プロファイルに電圧平坦領域が生じることが確認できる。前記 N M C 正極材及び L F P 正極材と反応する作動イオンの濃度が二次電池の動的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開放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にも、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動的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。

【 0 0 9 3 】

一方、図 3 に示された開放電圧プロファイルで電圧平坦領域が生じるとは、前記電圧平坦帯域に対応する充電状態区間で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。例えば、混合正極材が N M C 正極材と L F P 正極材を含む場合、低い電圧帯域（約 3 . 2 V 未満）では L F P 正極材が作動イオンと主に反応し、高い電圧帯域（約 3 . 2

10

20

30

40

50

V以上)ではNMC正極材が作動イオンと主に反応する。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更される。したがって、混合正極材が含まれた二次電池の開放電圧プロファイル进行分析すれば、図3に示されたように、変曲点が含まれた電圧平坦領域が観察される。一方、開放電圧プロファイルに電圧平坦領域が生じれば、動的電圧プロファイルにも電圧平坦領域が生じる。動的電圧はIR効果や分極効果による電圧成分のため開放電圧と差を見せるが、動的電圧の変化パターンは開放電圧の変化パターンと類似する。しかし、前記動的電圧プロファイルの電圧平坦領域では屈曲が転ずるため、二次電池の動的電圧が少し変化しただけでも充電状態の変化が大きいの。したがって、混合正極材の支配的な反応速度が変更される電圧帯域(3.2V付近)では、二次電池の動的電圧を用いて二次電池の充電状態を正確に測定することは困難である。

10

【0094】

さらに他の例として、前記第1及び第2正極材のうち少なくとも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動的電圧に従って差を有し得る。

【0095】

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、それぞれの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。

20

【0096】

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。

【0097】

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(plateau)区間が観察される。このような測定結果は、第1及び第2正極材のうち少なくとも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動的電圧に従って差を有するという事を裏付ける。

【0098】

30

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。

【0099】

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、Al、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; $x=0, 1$ $x+y=2, -0.1$ $z=2$; 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。

40

【0100】

選択的に、前記第1正極材は、特許文献1、特許文献2などに開示されたアルカリ金属化合物 $xLiM^1O_2 - (1-x)Li_2M^2O_3$ (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; $0 < x < 1$)であり得る。

【0101】

他の態様によれば、前記第2正極材は、一般化学式 $Li_aM^1_xFe_{1-x}M^2_yP_{1-y}M^3_zO_{4-z}$ (M^1 はTi、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Al、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

50

、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Al、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； $0 < a < 2$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ ；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、 $Li_3M_2(PO_4)_3$ [MはTi、Si、Mn、Fe、Co、V、Cr、Mo、Ni、Al、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。

【0102】

さらに他の態様によれば、前記第1正極材は $Li [Li_a Ni_b Co_c Mn_d O_{2+z}]$ ($a > 0$ ； $a + b + c + d = 1$ ；b、c及びdのうち少なくとも1つは0でない； $-0.1 < z < 2$)であり得る。また、前記第2正極材は、 $LiFePO_4$ 、 $LiMn_x Fe_y PO_4$ ($0 < x + y < 1$)及び $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ からなる群より選択された1つ以上であり得る。

10

【0103】

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、Al、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。

【0104】

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。

20

【0105】

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、 $Li [Ni_{1/3} Mn_{1/3} Co_{1/3}] O_2$ 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。

【0106】

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、 $Li [Ni_{1/3} Mn_{1/3} Co_{1/3}] O_2$ 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。

30

【0107】

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、 $Li [Ni_{1/3} Mn_{1/3} Co_{1/3}] O_2$ 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。

40

【0108】

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、 $Li [Ni_{1/3} Mn_{1/3} Co_{1/3}] O_2$ 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。

【0109】

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

50

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。

【0110】

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、それぞれの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。

【0111】

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。

10

【0112】

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。

【0113】

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。

20

【0114】

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。

【0115】

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。

【0116】

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。

30

【0117】

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。

【0118】

一方、図3に示されたように、混合正極材を含む二次電池の開放電圧プロファイルは変曲点を含み、変曲点を中心に屈曲が変化する。屈曲が変化する理由は、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。したがって、変曲点の付近では開放電圧に対する充電状態の変化率(SOC/OCV)が大きくなる。以下では、変曲点を中心に開放電圧プロファイルの屈曲が転ずる充電状態区間を転移区間と称することにする。前記転移区間は、混合正極材に含まれた正極材の種類と混合比率によって変化でき、図3に示された開放電圧プロファイルでは電圧平坦領域(点線の四角形部分)に対応する充電状態区間が前記転移区間に対応し得る。

40

【0119】

周知のように、二次電池の充電状態は、開放電圧によって固有な値として推定することができる。開放電圧は、二次電池が一定時間無負荷状態にあったときに正確に測定するこ

50

とができる。ところが、二次電池の充電または放電中には開放電圧を測定できないため、二次電池の動的電圧を用いて開放電圧を推定する。しかし、動的電圧はIR効果や分極効果によって開放電圧とは差を有し、変曲点付近の転移区間では充電状態の変化によって動的電圧の変動が大きくなるため、上記のような誤差がさらに大きくなる。参考までに、動的電圧は開放電圧とは差を有するが、開放電圧とは類似した変化パターンを見せるため、動的電圧も前記転移区間で充電状態に対する動的電圧の変化量が増加する。したがって、前記転移区間で動的電圧から開放電圧を推定して充電状態を計算すれば、信頼性が低下するしかない。一方、アンペアカウンティング方法で充電状態を推定できるが、アンペアカウンティング方法は二次電池の電流を積算する時間が経過するほど電流の測定誤差が累積して正確性が落ちるため、アンペアカウンティング方法は適切な代案になり得ない。

10

【0120】

一方、近年、化石燃料の使用による環境汚染の問題が深刻化するにつれ、二次電池で駆動する電気自動車、ハイブリッド自動車（以下、電気駆動自動車と総称する）などに対する研究が活発に行われている。

【0121】

電気駆動自動車は価格が高いため、メーカーの立場では、安価であって、容量と出力が高く、長寿命でありながらも、安全性に優れた二次電池を必要とする。このような条件を満たす二次電池を製造するためには、正極材の選択が非常に重要となる。しかし、殆どの商用化された正極材は市場の要求条件を全て満たすことができないため、2つ以上の正極材を混合した混合正極材が適切な代案になれる。

20

【0122】

ところが、混合正極材を含む二次電池は、上述したように、転移区間（特に、変曲点の付近）で充電状態に対する動的電圧の変化率が大きいいため、前記転移区間では充電状態を正確に推定し難い。

【0123】

電気駆動自動車において充電状態はこの後走行可能な距離を見積ることができるファクターである。したがって、充電状態を正確に推定できなければ、運転者に走行可能な距離を正確に提供できず、自動車に対する信頼を与えることができない。

【0124】

このような問題はハイブリッドモードを支援する電気駆動自動車においてさらに問題になる。ハイブリッドモードは、エンジンを使用した駆動と二次電池を使用した駆動とが並行するモードであって、二次電池の充電状態が低いとき、経済速度で継続的に走行できるとき、または運転者の選択によって適用することができる。

30

【0125】

図5は低い充電状態区間でハイブリッドモードが適用される方式を示した概念図であり、図6は図5のEVモードで二次電池の充電状態の変化を示したグラフであり、図7は図5のHEVモードで二次電池の充電状態の変化を示したグラフである。

【0126】

図5ないし図7を参照すれば、ハイブリッドモードを支援する電気駆動自動車は、二次電池の充電状態が高い区間（ $SO C_{min_EV} \sim SO C_{max_EV}$ ）ではEVモードで走行する。EVモードでは、二次電池の電気エネルギーを用いて車両が駆動されるため、二次電池の充電状態は、図6に示されたように、 $SO C_{max_EV}$ から $SO C_{min_EV}$ まで徐々に減少する。充電状態が $SO C_{min_EV}$ に達すれば、二次電池のみでは所望の出力が得られないため、この時点からHEVモードが適用される。

40

【0127】

HEVモードが開始すれば、エンジンで電気駆動自動車が運行される。このとき、エンジンと結合された発電機によって二次電池が充電される。したがって、二次電池の充電状態は増加し始める。そして、二次電池の充電が続き、充電状態が $SO C_{max_HEV}$ になれば、二次電池が再び使用可能になるため、エンジンの使用を止め、再び二次電池の放電が始まる。すると、二次電池の充電状態が再び減少し始め、充電状態が $SO C_{min_}$

50

HEVまで減少すれば、再び二次電池の使用を止めてエンジンの使用を開始する。このような過程はHEVモードが維持される間繰り返されるため、二次電池の充電状態は、図7に示されたように、 $SO C_{min_HEV} \sim SO C_{max_HEV}$ の範囲で周期的に変化する。参考までに、図5で斜線で示した充電状態区間は、二次電池の過充電と過放電を防止するために使用しない充電状態区間である。

【0128】

上述したように、HEVモードでは、二次電池の充電と放電が交互に繰り返される特性がある。ところが、電気駆動自動車に使用された二次電池が混合正極材を含む場合、HEVモードが適用される充電状態区間があいにく混合正極材の転移区間に属することがあり得る。転移区間は、上述したように、二次電池の充電状態を正確に推定し難い区間である。したがって、転移区間でHEVモードが適用されて二次電池の充電と放電が繰り返される間に、動的電圧を用いて充電状態を推定すれば、充電状態の誤差が時間がたつほど累積して、推定された充電状態の精度がますます低下する。その結果、HEVモードの最も重要な制御要素に該当するエンジン及び二次電池の使用切換時点を適切にコントロールできない問題が生じる。

10

【0129】

図8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が正極に含まれ、炭素材が負極に含まれ、充放電回数が異なる(すなわち、エイジングの程度が異なる)4つのリチウム二次電池に対する開放電圧プロファイルを充電状態に従って示し、横軸にEVモードとHEVモードが適用される充電状態区間を示したグラフである。

20

【0130】

図8には、4つの開放電圧プロファイル((1)~(4))が示されているが、左側にあるほど充放電回数が多いリチウム二次電池の開放電圧プロファイルであり、最も右側のプロファイル((1))がBOL(Beginning Of Life)状態にあるリチウム二次電池の開放電圧プロファイルである。

【0131】

図8に示されたように、リチウム二次電池の充放電回数が増加してエイジング程度が増加すれば、開放電圧プロファイルが左側に移動する。したがって、電池がエイジングされれば、電池が使用される開放電圧の範囲が同じであっても電池の容量は減少する。

30

【0132】

また、リチウム二次電池が混合正極材を含むため、それぞれの開放電圧プロファイルは変曲点を中心に屈曲が変化する領域(図3の点線の四角形)を有し、その領域の充電状態区間は充電状態が推定し難い転移区間に該当する。

【0133】

図8に示したグラフの横軸には、HEVモードが適用される2つの充電状態区間(HEV1区間及びHEV2区間)が示されている。ここで、HEV1区間は、BOL状態にあるリチウム二次電池のHEVモード適用区間である。そして、HEV2区間は開放電圧プロファイル(4)を見せるリチウム二次電池のHEVモード適用区間である。HEV2区間が左側に移動した理由は、エイジング効果によって電池の容量が減少したためである。HEV2区間の移動程度は開放電圧プロファイル(4)の移動程度に比例する。ここで、前記HEV1区間及びHEV2区間は共に充電状態の推定し難い転移区間と重なり得る。このような場合、HEVモードが前記HEV1区間及びHEV2区間で適用される間に、通常の方法で二次電池の充電状態を推定すれば、電池の充電と放電が繰り返されるにつれて充電状態の推定誤差が累積されることで、HEVモードの正確な制御は事実上不可能になる。

40

【0134】

上記のような問題を解決するために、HEVモードを転移区間以外の充電状態区間で適用する必要があるが、現実的には中間ほどの充電状態区間までHEVモードの適用区間を移動しなければならない。しかし、このような場合、エネルギーの効率が低下し、HEV

50

モードを適用して電気駆動自動車を運行する意味がなくなる。

【0135】

また、近年は、電気駆動自動車が経済速度で定速走行するか、又は、運転者の選択によっていつでもHEVモードを強制適用できる技術が用いられているため、HEVモードが適用される充電状態区間が転移区間と重なる可能性を完全に排除することができない。したがって、混合正極材を含むリチウム二次電池を電気駆動自動車に適用するためには、HEVモード区間で電池の充電状態を正確に推定できる方案が必ず必要となる。

【0136】

本発明の発明者等は、混合正極材を含む二次電池の転移区間で二次電池が充電されるとき、二次電池の動的電圧が変曲点を含む電圧変化パターンを見せ、電圧変化パターンの模様が充電状態に従って変わるということを確認した。また、本発明の発明者等は、電圧変化パターンの模様を特定できるパラメータと充電状態との間に1:1の対応関係が成立することを確認した。

10

【0137】

図9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が正極に含まれ、炭素材が負極に含まれているリチウム二次電池を転移区間でパルス充電したとき、電池の動的電圧と充電状態がどのように変化するかを示したグラフである。

【0138】

図9を参照すれば、パルス充電が行われる間、充電状態は線形的に増加する。また、動的電圧のプロファイルは変曲点を含み、変曲点を前後にして屈曲が凹形状から凸形状に変化する。したがって、変曲点では dV/dt が最大値になって、変曲点の以前では dV/dt が最大値まで段々増加する変化傾向を見せ、逆に変曲点の以後では dV/dt が最大値から段々減少する傾向を見せる。以下では、変曲点を含みながら、変曲点を前後にして屈曲が変化する動的電圧のパターンを転移区間電圧パターンと称することにする。

20

【0139】

前記転移区間電圧パターンの模様は、少なくとも1つ以上のパラメータを用いて固有に特定することができる。すなわち、前記転移区間電圧パターンは、電圧の増加が始まる充電開始電圧 $V_{initial}$ 、電圧の増加が終了する充電終了電圧 V_{final} 、電圧の増加が開始された時点を中心に変曲点が出現するまでにかかった時間、変曲点における dV/dt 値、変曲点における $dV/dSOC$ (ここで、 $dSOC$ は単位時間の間にアンペアカウンティング法によって計算された二次電池の容量変化量を計算して得た)、二次電池の動的電圧が充電開始電圧から充電終了電圧まで変化するのにかかった時間 T 、前記転移区間電圧パターン全体の広域積分値 S_1 、及び変曲点前後の一定時間範囲で前記転移区間電圧パターンを積分した局所積分値 S_2 からなる群より選択された少なくとも1つのパラメータによって特定することができる。

30

【0140】

前記パラメータは、二次電池の充電状態によって変わる。したがって、二次電池がパルス充電される間に前記転移区間電圧パターンが検出されれば、検出された転移区間電圧パターンに対する前記パラメータを計算して二次電池の充電状態を推定することができる。一例として、前記転移区間電圧パターンから電圧の増加が開始した時点を中心に変曲点が出現するまでにかかった時間と変曲点における dV/dt 値を計算して充電状態を推定することができる。前記転移区間電圧パターンから計算されたパラメータを使用して二次電池の充電状態を推定するためには、パラメータと充電状態との間の予め定義された相関関係が必要である。

40

【0141】

前記予め定義された相関関係は、非制限的な例として、ルックアップテーブルまたはルックアップ関数であり得る。前記ルックアップテーブルや前記ルックアップ関数は実験を通じて得られる。すなわち、二次電池の充電状態を正確に測定でき、パルス充電が可能な実験条件を用意する。その後、二次電池をパルス充電しながら開放電圧プロファイルを取得し、開放電圧プロファイルから屈曲が転ずる領域の充電状態区間を見つけて転移区間を

50

識別する。次いで、転移区間の下限から上限まで二次電池をパルス充電して充電状態を少しずつ増加させる。パルス充電はH E Vモードで適用されるパルス充電と同じ条件で行う。すなわち、充電パルスの電流量と充電パルスの印加時間をH E Vモードで適用されるものと同じくする。一回のパルス充電が完了すれば、一定の休止期間を置く。それぞれのパルス充電が適用されるとき、転移区間電圧パターンを測定し、パルス充電の前と後の充電状態を正確に測定する。その後、それぞれの転移区間電圧パターン毎に少なくとも1つのパラメータを計算して、前記ルックアップテーブルや前記ルックアップ関数の生成に必要なデータを収集する。その後、収集されたデータを用いて少なくとも1つのパラメータから充電状態（パルス充電前の充電状態またはパルス充電後の充電状態）を参照できるデータ構造でルックアップテーブルを生成する。または、収集されたデータを用いて、1つ以上のパラメータを入力変数として充電状態（パルス充電前の充電状態またはパルス充電後の充電状態）を出力変数とするルックアップ関数を数値解釈を通じて導出する。前記ルックアップテーブルや前記ルックアップ関数はパルス充電の電流量毎に生成しても良い。パルス充電の電流量が変われば、転移区間電圧パターンも変わるためである。

【0142】

上記のような過程を通じて得られたルックアップテーブルまたはルックアップ関数は、転移区間で混合正極材が含まれた二次電池の充電状態を正確に推定するときを使用することができる。従って、以下では、前記ルックアップテーブルまたは前記ルックアップ関数を用いて混合正極材が含まれた二次電池の充電状態を推定する装置及び方法をより具体的に説明することにする。

【0143】

図10は、本発明の実施例による混合正極材を含む二次電池の充電状態推定装置の構成を概略的に示したブロック図である。

【0144】

図示されたように、前記充電状態推定装置100は、センサー120と制御ユニット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二次電池110の転移区間で充電状態を推定する。

【0145】

前記充電状態推定装置100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され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。

【0146】

前記充電状態推定装置100は、選択的に、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、予め実験を通じて得たルックアップテーブルまたはルックアップ関数を保存する。前記ルックアップテーブルまたは前記ルックアップ関数については上述したため、繰り返される説明は省略する。前記ルックアップテーブルまたは前記ルックアップ関数は、2進データまたはプログラムコードの一部として前記記憶ユニット160に保存され得る。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。

【0147】

また選択的に、前記充電状態推定装置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が計算した二次電池110の充電状態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。ここで、グラフィックインターフェースとは、二次電池の充電状態を数字で直接表示するか、又は、棒グラフのようなグラフィック要素を用いて相対的なレベルで充電状態を表示するインターフェースを意味する。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とを通信線路によって連結することができる。

10

【0148】

前記センサー120は、二次電池110が所定時間充電される間に、二次電池110の動的電圧を時間間隔を置いて繰り返して測定し、前記測定された動的電圧を制御ユニット130に提供する。前記所定時間は、例えば、数マイクロ秒ないし数十秒以内であり得る。前記二次電池110が電気駆動自動車に使用される二次電池であるとき、前記充電はパルス充電であり得る。ここで、パルス充電とは、充電電流として定電流が断続的に印加される方式の充電を言う。前記二次電池110がHEVモードを支援する電気駆動自動車に使用されるとき、前記充電はHEVモードで行われる充電であり得る。しかし、本発明が充電の種類や二次電池110が適用された装置の種類によって限定されることはない。前記センサー120は、選択的に、前記二次電池110が充電される間に、時間間隔を置いて二次電池110の電流を繰り返して測定し、前記測定された二次電池110の電流を制御ユニット130に提供でき、前記制御ユニット130は前記充電が行われる間にアンペアカウンティング法を用いて充電状態の変化量を計算することができる。

20

【0149】

前記制御ユニット130は、二次電池110の充電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する。

30

【0150】

前記制御ロジックは、少なくともセンサー120によって測定される二次電池110の動的電圧を記憶ユニット160に保存するロジックを含むことができる。前記動的電圧は二次電池110が充電される間に時間間隔を置いて繰り返して測定される。したがって、前記記憶ユニット160に保存される複数の電圧データは動的電圧プロファイルを構成することができる。

【0151】

前記制御ロジックは、選択的に、センサー120によって測定された二次電池110の電流を記憶ユニット160に保存するロジックを含むことができる。前記二次電池110の電流は、二次電池110が充電される間に時間間隔を置いて繰り返して測定され得る。したがって、前記記憶ユニット160に保存される複数の電流データは電流プロファイルを構成する。

40

【0152】

前記制御ロジックは、また、前記記憶ユニット160に保存された動的電圧プロファイルを転移区間電圧パターンとして識別するロジックを含むことができる。前記識別は、動的電圧プロファイルに変曲点が存在するの否か、動的電圧プロファイルが相異なる屈曲を含むの否か、動的電圧プロファイルの一次微分値が極大値を有するの否かなどを判別すれば可能である。

【0153】

50

また、前記制御ロジックは、前記識別された転移区間電圧パターンに対するパラメータを計算するロジックを含む。前記パラメータは、電圧の増加が始まる充電開始電圧 $V_{initial}$ 、電圧の増加が終了する充電終了電圧 V_{final} 、電圧の増加が開始された時点に基づき変曲点が出現するまでにかかった時間、変曲点における dV/dt 値、変曲点における $dV/dSOC$ ($dSOC$ は、アンペアカウンティング法を用いて単位時間当りの容量変化量を計算して得た)、二次電池の動的電圧が充電開始電圧から充電終了電圧まで変化するのににかかった時間 T 、前記転移区間電圧パターン全体の広域積分値 $S1$ 、及び変曲点前後の一定時間範囲で前記転移区間電圧パターンを積分した局所積分値 $S2$ からなる群より選択された少なくとも1つを含む。

【0154】

10

また、前記制御ロジックは、前記記憶ユニット160に保存されたルックアップテーブルまたはルックアップ関数を用いて、前記識別された転移区間電圧パターンから計算されたパラメータに対応する二次電池の充電状態を推定するロジックを含む。

【0155】

前記制御ロジックは、前記ルックアップテーブルまたは前記ルックアップ関数が充電電流の量によって変わる場合、前記充電電流の量に合わせて充電状態の推定のために用いるルックアップテーブルまたはルックアップ関数を選択するロジックをさらに含むことができる。

【0156】

勿論、充電電流の量とパラメータを共に使用して充電状態をマッピングできるデータ構造がルックアップテーブルに含まれているか、又は、充電電流の量がルックアップ関数の入力変数として含まれている場合、前記選択ロジックは省略することができる。

20

【0157】

前記制御ロジックは、前記計算されたパラメータに対応する充電状態をルックアップテーブルからマッピングすることで充電状態を推定するロジックを含むことができる。また、前記制御ロジックは、前記計算されたパラメータをルックアップ関数の入力値として代入して出力値として充電状態を得ることで、充電状態を推定するロジックを含むことができる。

【0158】

前記推定された充電状態は、充電が開始する前または充電が完了した後の充電状態であり得る。前記推定された充電状態が、充電が開始する前の充電状態である場合、前記制御ロジックは、二次電池110が充電される間に、記憶ユニット160に保存された電流プロファイルアンペアカウンティング法で積算することで充電状態の変化量を求めて、充電が完了した後の充電状態を推定するロジックを含むことができる。

30

【0159】

また、前記制御ロジックは、前記推定された充電状態を記憶ユニット160に保存するロジック及び/または前記推定された充電状態を表示ユニット150を通じて出力するロジック及び/または前記推定された充電状態を外部の他の制御装置に出力するロジックをさらに含むことができる。前記他の制御装置は、二次電池110が電気駆動自動車に使用されるとき、エンジンなど自動車に搭載された部品を電子的に制御する中央コンピューター装置であり得る。

40

【0160】

HEVモードが支援される電気駆動自動車に前記二次電池110が搭載されているとき、前記電気駆動自動車がHEVモードで作動すれば、前記二次電池110の充電サイクルと放電サイクルが繰り返して行われ得る。このような場合、前記制御ユニット130は上述した制御ロジックを用いて各充電サイクルにおいて二次電池110の充電状態を推定することができる。また、各充電サイクルにおいてパルス充電が繰り返されるとき、前記制御ユニット130は上述した制御ロジックを用いて前記パルス充電が繰り返される度に二次電池の充電状態を推定することができる。また、前記制御ユニット130は、各パルス充電が行われる間、動的電圧プロファイルが転移区間電圧パターンとして識別される条件

50

が成立するときのみ二次電池の充電状態を推定することができる。

【0161】

前記制御ユニット130は、電気駆動自動車が駆動されるモードに関係なく、二次電池の充電中に、測定された動的電圧プロファイルが転移区間電圧パターンとして識別される条件が成立すれば、上述した制御ロジックを実行して二次電池の充電状態を推定することができる。

【0162】

一方、本発明の変形された実施例において、前記制御ユニット130は、前記センサー120によって測定された動的電圧から変曲点識別子を計算して、前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定し、前記パラメータと前記二次電池の充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定することができる。

10

【0163】

前記変曲点識別子は、前記センサー120によって動的電圧が測定される度に更新されることが望ましい。

【0164】

本発明によれば、前記変曲点識別子は、前記センサー120によって測定された動的電圧が時間の経過につれて変曲点を形成するか否かをリアルタイムで決定するために使用される。

【0165】

一例として、前記変曲点識別子は、前記動的電圧の測定時間に対する前記動的電圧の一次微分値 dV/dt であり得る。この場合、前記変曲点発生条件は、前記一次微分値が最大値を有することである。

20

【0166】

他の例として、前記変曲点識別子は、前記動的電圧の測定時間に対する前記動的電圧の二次微分値 d^2V/dt^2 であり得る。この場合、前記変曲点発生条件は、前記二次微分値が0になることである。

【0167】

さらに他の例として、前記変曲点識別子は、前記二次電池の充電状態に対する前記動的電圧の一次微分値 $dV/dSOC$ であり得る。この場合、前記変曲点発生条件は、前記一次微分値が最大値を有することである。

30

【0168】

上記のように、前記変曲点識別子が活用される実施様態において、前記制御ユニット130は、充電開始電圧 $V_{initial}$ 、充電終了電圧 V_{final} 、充電開始時点から変曲点発生条件が満たされるまでにかかった時間、前記変曲点発生条件が満たされるとききの dV/dt (V = 動的電圧)、前記変曲点発生条件が満たされるとききの $dV/dSOC$ (V = 動的電圧、 SOC = 充電状態)、前記二次電池の動的電圧が前記充電開始電圧から前記充電終了電圧まで変化するのににかかった時間 T 、前記充電開始電圧から前記充電終了電圧までの電圧積分値、及び前記変曲点発生条件が満たされる時点前後の一定時間範囲で前記測定された動的電圧を積分した積分値からなる群より選択された少なくとも1つを、前記転移区間電圧パターンに対応するパラメータとして決定することができる。

40

【0169】

前記変曲点識別子が活用される実施様態において、前記制御ユニット130は、前記パラメータと前記充電状態との間の対応関係を定義したルックアップテーブルを用いて前記決定されたパラメータから二次電池の充電状態を推定することができる。

【0170】

代案として、前記制御ユニット130は、前記パラメータ及び前記充電状態をそれぞれ入力変数及び出力変数とするルックアップ関数を用いて、前記決定されたパラメータから二次電池の充電状態を推定することができる。

【0171】

50

前記制御ユニット130が前記ルックアップテーブル及び前記ルックアップ関数を用いて二次電池の充電状態を推定するときは、上述した説明が実質的に同様に適用され得る。

【0172】

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、周知された多様な手段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。

10

【0173】

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（登録商標）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。

20

【0174】

以下、上述した装置を用いて混合正極材が含まれた二次電池の充電状態を推定する方法を具体的に説明する。

【0175】

図11は、本発明の実施例による混合正極材を含む二次電池の充電状態推定方法を示したフロー図である。

30

【0176】

図10及び図11を参照すれば、前記制御ユニット130は、一定時間間隔でセンサー120を用いて二次電池110の電流を測定する(S10)。

【0177】

次いで、前記制御ユニット130は、二次電池110の電流の量と符号を参照して充電の開始如何を判断する(S20)。参考までに、二次電池110が充電中であれば電流の符号は負になり、逆に二次電池110が放電中であれば電流の符号は正になる。

【0178】

前記制御ユニット130は、充電が開始されたと判断すれば、二次電池110の動的電圧と、選択的には、電流を繰り返して測定するために、時間インデックスを初期化する(S30)。

40

【0179】

次いで、前記制御ユニット130はセンサー120を用いて二次電池110の動的電圧と、選択的には電流を測定して記憶ユニット160に保存する(S40)。

【0180】

その後、前記制御ユニット130は測定周期が経過したか否か判断する(S50)。ここで、測定周期とは、動的電圧と、選択的には電流が繰り返して測定される時間周期を意味する。

【0181】

50

前記制御ユニット130は、測定周期が経過したと判断すれば、センサー120を通じて二次電池110の電流を測定し、充電がまだ続いているのか否かを判断する。

【0182】

前記制御ユニット130は、充電が続いていると判断すれば、時間インデックスを更新する(S70)。その後、前記制御ユニット130は、プロセスをS40段階に移行し、センサー120を用いて二次電池110の動的電圧と、選択的には電流を測定して記憶ユニット160に保存する制御ロジックを再び繰り返す。したがって、前記制御ユニット130は、充電が続いている間には、測定周期が経過する度にセンサー120を用いて繰り返して二次電池110の動的電圧と、選択的には電流を測定して記憶ユニット160に保存する制御ロジックを繰り返す。

10

【0183】

一方、前記制御ユニット130は、S60段階で充電が完了したと判断すれば、記憶ユニット160に保存された動的電圧プロファイルを用いて二次電池110の充電状態を推定する制御ロジックを実行する。

【0184】

まず、前記制御ユニット130は、記憶ユニット160に保存された動的電圧プロファイルを読み込む(S80)。その後、前記制御ユニット130は、動的電圧プロファイルが転移区間電圧パターンに該当するのか否かを識別する(S90)。

【0185】

前記識別は、動的電圧プロファイルに変曲点が存在するのか否か、動的電圧プロファイルが相異なる屈曲を含むのか否か、動的電圧プロファイルの一次微分値が極大値を有するのか否かなどを判別すれば可能である。

20

【0186】

前記制御ユニット130は、動的電圧プロファイルが転移区間電圧パターンとして識別されれば、前記識別された転移区間電圧パターンに対するパラメータを計算する(S100)。

【0187】

前記パラメータは、電圧の増加が始まる充電開始電圧 $V_{initial}$ 、電圧の増加が終了する充電終了電圧 V_{final} 、電圧の増加が開始された時点を変曲点が出現するまでにかかった時間、変曲点における dV/dt 値、変曲点における $dV/dSOC$ ($dSOC$ は、アンペアカウンティング法を用いて単位時間当りの容量の変化量を計算して得た)、二次電池の動的電圧が充電開始電圧から充電終了電圧まで変化するのににかかった時間 T 、前記転移区間電圧パターン全体の広域積分値 $S1$ 、及び変曲点前後の一定時間範囲で前記転移区間電圧パターンを積分した局所積分値 $S2$ からなる群より選択された少なくとも1つを含む。

30

【0188】

次いで、前記制御ユニット130は、前記記憶ユニット160に保存されたルックアップテーブルまたはルックアップ関数を用いて、前記計算されたパラメータに対応する二次電池の充電状態を推定する(S110)。

【0189】

前記ルックアップテーブルまたは前記ルックアップ関数が充電電流の量によって変わる場合、前記制御ユニット130は前記充電電流の量に合わせて充電状態の推定のために用いるルックアップテーブルまたはルックアップ関数を選択するロジックをさらに実行することができる。

40

【0190】

勿論、充電電流の量とパラメータを共に使用して充電状態をマッピングできるデータ構造がルックアップテーブルに含まれているか、又は、充電電流の量がルックアップ関数の入力変数として含まれている場合、前記選択ロジックは省略することができる。

【0191】

前記制御ユニット130は、前記ルックアップテーブルを用いる場合、前記計算された

50

パラメータに対応する充電状態をルックアップテーブルからマッピングすることで充電状態を推定することができる。

【0192】

一例として、前記制御ユニット130は、前記識別された転移区間電圧パターンから電圧の増加が開始された時点に基づに変曲点が出現するまでにかかった時間と変曲点における dV/dt 値を計算し、ルックアップテーブルから計算された2つの値に対応する充電状態をマッピングすることで二次電池110の充電状態を推定することができる。

【0193】

前記制御ユニット130は、前記ルックアップ関数を用いる場合、前記計算されたパラメータをルックアップ関数の入力値として代入し、出力値として充電状態を得ることで、充電状態を推定することができる。

10

【0194】

一例として、前記制御ユニット130は、前記識別された転移区間電圧パターンから電圧の増加が開始された時点に基づに変曲点が出現するまでにかかった時間と変曲点における dV/dt 値を計算し、ルックアップ関数に前記計算された2つの値を入力変数に代入して、充電状態を出力変数として得ることで、二次電池110の充電状態を推定することができる。

【0195】

前記推定された充電状態は、充電が開始する前または充電が完了した後の充電状態である。前記推定された充電状態が、充電が開始する前の充電状態である場合、前記制御ユニット130は、二次電池110が充電される間に、前記記憶ユニット160に保存された電流プロフィールを積算して充電状態の変化量を求めることで、充電が完了した後の充電状態を推定することができる。

20

【0196】

図示していないが、前記制御ユニット130は、前記推定された充電状態を記憶ユニット160に保存するロジック及び/または前記推定された充電状態を表示ユニット150を通じてグラフィックインターフェースで出力するロジック及び/または前記推定された充電状態を外部の他の制御装置に出力するロジックをさらに実行することができる。

【0197】

一方、本発明による方法が、HEVモードが支援される電気駆動自動車に搭載された二次電池の充電状態推定に使用される場合、前記制御ユニット130は、HEVモードが開始したとき、充電状態推定のための制御ロジックを実行することができる。勿論、前記制御ユニット130は、HEVモードの適用如何と関係なく、上述した制御ロジックを実行することも自明である。前記制御ユニット130は、HEVモードが開始されたという情報を、電気駆動自動車の中央コンピューター装置から受信することができる。前記HEVモードは、予め設定された充電状態範囲で自動的に実行されるか、電気駆動自動車がエンジン効率の良い経済速度で走行するときに自動的に実行されるか、又は、電気駆動自動車の運転者によって強制的に実行され得る。

30

【0198】

本発明による充電状態推定方法は、HEVモードでパルス充電によって二次電池が充電されるとき、好適に適用することができる。すなわち、HEVモードが始まってから二次電池が初めてパルス充電するとき、前記制御ユニット130は、一回目のパルス充電周期で上述した制御ロジックを用いて二次電池の充電状態を推定し、一回目のパルス充電周期の後にも実行することができる。すなわち、パルス充電が繰り返される度に上述した制御ロジックの実行が繰り返されて、充電状態を推定することができる。前記制御ユニット130は、最近推定された二次電池の充電状態を新たに推定された充電状態に更新することができる。前記最近推定された二次電池の充電状態は、記憶ユニット160に保存されている。

40

【0199】

このように充電状態が更新されれば、充電状態が更新されるまでに充電状態を繰り返し

50

て計算しながら累積した誤差が全て除去される。また、HEVモードでは充電と放電が繰り返されるが、新たなサイクルの充電が行われる間に二次電池の充電状態が毎回更新されれば、転移区間で二次電池の充電と放電が繰り返されても充電状態の誤差が大きくなるという問題を解決することができる。

【0200】

一方、前記制御ユニット130は、二次電池の充電状態推定において、次のような変形された方式を適用することができる。

【0201】

すなわち、前記制御ユニット130は、前記センサー120によって動的電圧が測定される度に変曲点識別子を計算して、前記変曲点識別子が変曲点発生条件を満たせば、転移区間電圧パターンに対応するパラメータを決定し、前記パラメータと前記二次電池の充電状態との間の予め定義された相関関係を用いて前記計算されたパラメータから二次電池の充電状態を推定することができる。

10

【0202】

ここで、前記変曲点識別子、前記変曲点発生条件及び前記転移区間電圧パターンに対応するパラメータ、そして前記パラメータと前記充電状態との相関関係については上述したため、繰り返される説明は省略する。

【0203】

上述した実施例において、二次電池の充電中に、転移区間電圧パターンが形成される充電状態区間、すなわち転移区間は二次電池の容量退化程度によって左側に移動され得る。二次電池の容量退化はBOL状態にある二次電池の容量を基準に現在容量の相対的な比率として定義でき、容量退化程度は本発明が属した技術分野で通常使用される方式が適用され得る。二次電池の容量退化程度は、非制限的な例として、二次電池の内部抵抗を推定して算出するか、または、二次電池の開放電圧プロファイルがBOL状態で測定された開放電圧プロファイルを基準に左側に移動した程度を定量的に評価して算出することができる。しかし、本発明の範囲が二次電池の容量退化を決定する方式によって限定されることはない。

20

【0204】

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。

30

【0205】

一実施例において、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。

【0206】

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。

【0207】

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。

40

【0208】

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、カーボンナノチューブなど多様な導電性炭素材が挙げられる。

【0209】

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

50

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 (P V d F - c o - H F P)、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリメチルメタクリレート (P M M A) などの多様な種類の高分子が挙げられる。

【 0 2 1 0 】

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。

【 0 2 1 1 】

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。

10

【 0 2 1 2 】

前記負極材は、前記混合正極材と酸化還元電位 (R e d o x p o t e n t i a l) 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。

【 0 2 1 3 】

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 (s o f t c a r b o n) 及び硬質炭素 (h a r d c a r b o n) 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 (K i s h g r a p h i t e)、熱分解炭素 (p y r o l y t i c c a r b o n)、液晶ピッチ系炭素繊維 (m e s o p h a s e p i t c h b a s e d c a r b o n f i b e r)、メソカーボンマイクロビーズ (m e s o - c a r b o n m i c r o b e a d s)、液晶ピッチ (M e s o p h a s e p i t c h e s)、石油系コークス (p e t r o l e u m d e r i v e d c o k e s)、及び石炭系コークス (t a r p i t c h d e r i v e d c o k e s) などの高温焼成炭素が代表的

20

30

【 0 2 1 4 】

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。

【 0 2 1 5 】

前記分離膜は、前記正極と負極とを電気的に分離し、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。

【 0 2 1 6 】

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。

40

【 0 2 1 7 】

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 volume が存在するようにバインダーと結合し

50

た構造を有し得る。このような構造は、特許文献3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)、 $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (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。

【0218】

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。

10

【0219】

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。

20

【0220】

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。

30

【0221】

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、包装材の外表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、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。

40

【0222】

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。

【0223】

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

50

、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。

【0224】

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

10

【0225】

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。

20

【0226】

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。

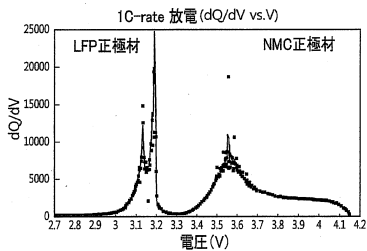
【符号の説明】

【0227】

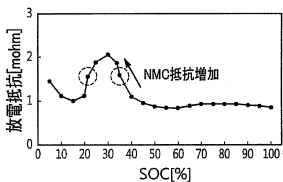
- 100 充電状態推定装置
- 110 二次電池
- 120 センサー
- 130 制御ユニット
- 140 負荷
- 150 表示ユニット
- 160 記憶ユニット

30

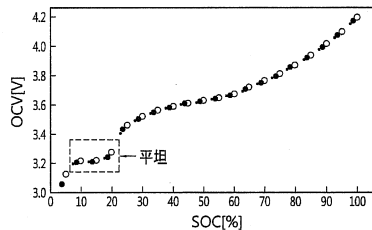
【図1】



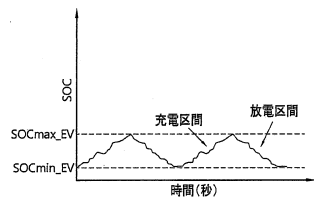
【図2】



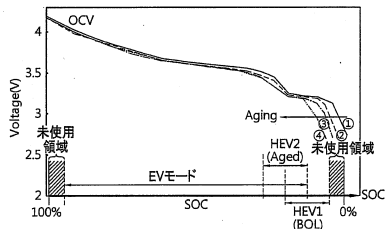
【図3】



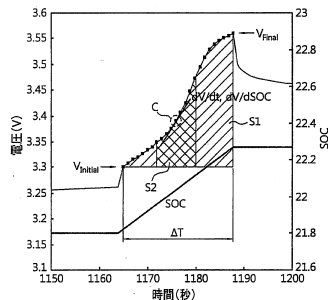
【図7】



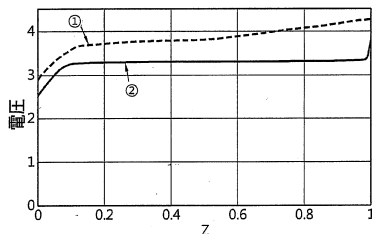
【図8】



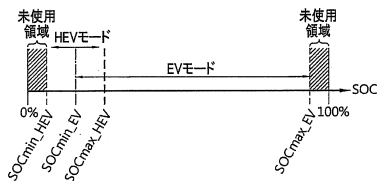
【図9】



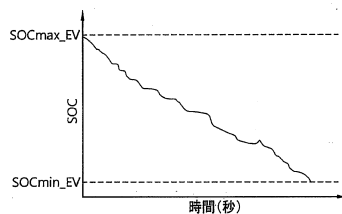
【図4】



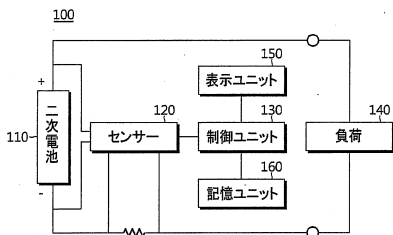
【図5】



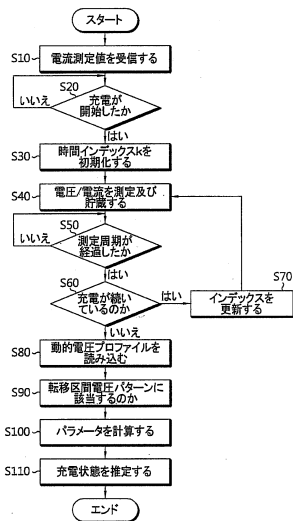
【図6】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 2 J	7/04	(2006.01)	H 0 2 J	7/04	F
			H 0 2 J	7/00	P

審査官 山崎 仁之

(56) 参考文献 特開 2 0 0 6 - 3 5 1 4 1 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 1 4 5 4 0 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 5 0 2 9 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 1 0 6 2 1 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 0 2 7 4 0 9 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 1 / 0 7 4 1 6 9 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 1 - 2 2 2 4 9 7 (J P , A)
 米国特許第 0 4 3 9 2 1 0 1 (U S , A)
 米国特許第 0 5 6 6 1 4 6 3 (U S , A)
 特開 2 0 0 3 - 2 9 9 2 5 8 (J P , A)
 特開平 0 9 - 2 3 8 4 3 1 (J P , A)
 特開平 0 7 - 2 8 8 9 3 6 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB 名)

G 0 1 R	3 1 / 3 6
H 0 1 M	4 / 3 6
H 0 1 M	1 0 / 4 4
H 0 1 M	1 0 / 4 8
H 0 2 J	7 / 0 0
H 0 2 J	7 / 0 4