



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107835947 A

(43)申请公布日 2018.03.23

(21)申请号 201680041122.2

(22)申请日 2016.07.12

(30)优先权数据

2015-139717 2015.07.13 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/070525 2016.07.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/010475 JA 2017.01.19

(71)申请人 三菱电机株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 竹村大吾 西口博人

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 肖靖

(51)Int.Cl.

G01R 31/36(2006.01)

H01M 4/58(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

H01M 10/42(2006.01)

H01M 10/44(2006.01)

H01M 10/48(2006.01)

H02J 7/00(2006.01)

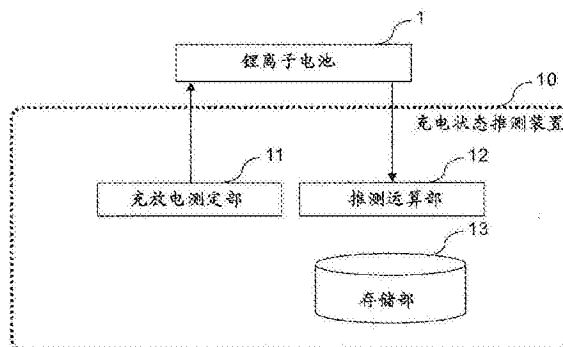
权利要求书3页 说明书11页 附图6页

## (54)发明名称

锂离子电池的充电状态推测方法及锂离子电池的充电状态推测装置

## (57)摘要

一种关于将具有橄榄石型结晶构造的磷酸锂化合物用于正极并将由于锂的插入脱离反应而没有电位变动的活性物质用于负极的锂离子电池而根据电压变化率推测充电状态的方法,具有:第1步骤,存储表示多个充放电速率下的电压变化率与充电状态的对应关系的映射;第2步骤,参照映射,从根据充放电过程中的测定值计算出的实测电压变化率求出当前状况的充电状态候补;以及第3步骤,将在充电过程中求出的充电状态候补与在放电过程中求出的充电状态候补进行对比,求出当前状况的充电状态。



1. 一种锂离子电池的充电状态推测方法,对于将具有橄榄石型结晶构造的磷酸锂化合物用于正极并将由于锂的插入脱离反应而没有电位变动的活性物质用于负极的锂离子电池,根据电压变化率推测充电状态,所述电压变化率是作为将充电过程中或者放电过程中的每单位时间的电压变化除以在单位时间流过的电流容量而得到的值而求出的,所述锂离子电池的充电状态推测方法具有:

第1步骤,在第1存储部中存储表示多个充电速率下的所述锂离子电池的电压变化率与充电状态的对应关系的第1映射和表示多个放电速率下的所述锂离子电池的电压变化率与充电状态的对应关系的第2映射;

第2步骤,根据充放电过程中的电压、电流测定值,计算所述锂离子电池的实测电压变化率,在为充电过程中的情况下参照所述第1映射,在为放电过程中的情况下参照所述第2映射,根据所述实测电压变化率求出所述锂离子电池的当前状况的充电状态候补,在第2存储部中存储所述当前状况的充电状态候补;以及

第3步骤,将存储于所述第2存储部的在充电过程中求出的充电状态候补与在放电过程中求出的充电状态候补进行对比,求出当前状况的充电状态。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池的充电状态推测方法,其中,  
在所述第2步骤中,

在充电过程中,根据作为当前的充电速率而计算出的所述实测电压变化率,从所述第1映射之中选择参照的充电速率下的对应关系,

在放电过程中,根据作为当前的放电速率而计算出的所述实测电压变化率,从所述第2映射之中选择参照的放电速率下的对应关系。

3. 根据权利要求1或者2所述的锂离子电池的充电状态推测方法,其中,

在所述第3步骤中,从在所述充电过程中求出的1个以上的充电状态候补与在所述放电过程中求出的1个以上的充电状态候补之间最接近的充电状态候补的配对求出当前状况的充电状态。

4. 根据权利要求1或者2所述的锂离子电池的充电状态推测方法,其中,

在将具有额定容量值的容量的所述锂离子电池充电到充电状态100%之后,在进行定电流放电时,在将用1小时放电结束的电流值规定为1C的电流值、将以1C的电流进行充电规定为1C的充电时,

在所述第2步骤中,将在2C以上的速率下的充电时求出的所述充电状态的范围存储于所述第2存储部,将在所述2C以上的速率下的放电时求出的所述充电状态的候补存储于所述第2存储部,

在所述第3步骤中,求出所述2C以上的速率下的放电时的所述充电状态的候补中的所述充电时的所述充电状态的范围所包含的候补,作为所述当前状况的充电状态。

5. 根据权利要求1或者2所述的锂离子电池的充电状态推测方法,其中,

在将具有额定容量值的容量的所述锂离子电池充电到充电状态100%之后,在进行定电流放电时,在将用1小时放电结束的电流值规定为1C的电流值、将以1C的电流进行充电规定为1C的充电时,

在所述第3步骤中,当在所述第1步骤中存储于所述第1存储部的所述第1映射以及所述第2映射在1C以下的速率下的充放电时具有所述电压变化率的拐点、且从在1C以下的速率

下的充电时计算出的充电过程中的多个电压变化率或者在1C以下的速率下的放电时计算出的放电过程中的多个电压变化率提取出与所述拐点对应的电压变化率的情况下,从与所述拐点对应的电压变化率求出所述当前状况的充电状态。

6. 根据权利要求1或者2所述的锂离子电池的充电状态推测方法,其中,

在所述第3步骤中,将根据所述电压变化率求出的当前状况的充电状态与通过电流累计求出的当前状况的充电状态进行比较,进行当前状况的充电状态的修正。

7. 一种锂离子电池的充电状态推测装置,对于将具有橄榄石型结晶构造的磷酸锂化合物用于正极并将由于锂的插入脱离反应而没有电位变动的活性物质用于负极的锂离子电池,根据电压变化率推测充电状态,所述电压变化率是作为将充电过程中或者放电过程中的每单位时间的电压变化除以在单位时间流过的电流容量而得到的值而求出的,所述锂离子电池的充电状态推测装置具备:

第1存储部,存储表示多个充电速率下的所述锂离子电池的电压变化率与充电状态的对应关系的第1映射和表示多个放电速率下的所述锂离子电池的电压变化率与充电状态的对应关系的第2映射;

第2存储部,存储充电过程中的当前状况的充电状态候补以及放电过程中的当前状况的充电状态候补;

充放电测定部,测定所述锂离子电池的电压、电流;以及

推测运算部,根据由所述充放电测定部测定出的充放电过程中的电压、电流测定值,计算所述锂离子电池的实测电压变化率,在为充电过程中的情况下参照所述第1映射,在为放电过程中的情况下参照所述第2映射,根据所述实测电压变化率求出所述锂离子电池的当前状况的充电状态候补,在所述第2存储部中存储所求出的所述当前状况的充电状态候补,将存储于所述第2存储部的在充电过程中求出的充电状态候补与在放电过程中求出的充电状态候补进行对比,求出当前状况的充电状态。

8. 根据权利要求7所述的锂离子电池的充电状态推测装置,其中,

在充电过程中,所述推测运算部根据作为当前的充电速率而计算出的所述实测电压变化率,从所述第1映射之中选择参照的充电速率下的对应关系,

在放电过程中,所述推测运算部根据作为当前的放电速率而计算出的所述实测电压变化率,从所述第2映射之中选择参照的放电速率下的对应关系。

9. 根据权利要求7或者8所述的锂离子电池的充电状态推测装置,其中,

所述推测运算部从在所述充电过程中求出的1个以上的充电状态候补与在所述放电过程中求出的1个以上的充电状态候补之间最接近的充电状态候补的配对求出当前状况的充电状态。

10. 根据权利要求7或者8所述的锂离子电池的充电状态推测装置,其中,

在将具有额定容量值的容量的所述锂离子电池充电到充电状态100%之后,在进行定电流放电时,在将用1小时放电结束的电流值规定为1C的电流值、将以1C的电流进行充电规定为1C的充电时,

所述推测运算部将在2C以上的速率下的充电时求出的所述充电状态的范围存储于所述第2存储部,将在所述2C以上的速率下的放电时求出的所述充电状态的候补存储于所述第2存储部,求出所述2C以上的速率下的放电时的所述充电状态的候补中的所述充电时的

所述充电状态的范围所包含的候补,作为所述当前状况的充电状态。

11. 根据权利要求7或者8所述的锂离子电池的充电状态推测装置,其中,

在将具有额定容量值的容量的所述锂离子电池充电到充电状态100%之后,在进行定电流放电时,在将用1小时放电结束的电流值规定为1C的电流值、将以1C的电流进行充电规定为1C的充电时,

所述推测运算部根据在2C以上的速率下的充电时计算出的所述充电过程中的电压变化率与所述放电过程中的电压变化率的对比结果求出所述当前状况的充电状态,

所述推测运算部在从在1C以下的速率下的充电时计算出的充电过程中的多个电压变化率、或者在1C以下的速率下的放电时计算出的放电过程中的多个电压变化率已提取出电压变化率的拐点的情况下,根据与所述拐点对应的电压变化率求出所述当前状况的充电状态。

12. 根据权利要求7或者8所述的锂离子电池的充电状态推测装置,其中,

所述推测运算部将根据电压变化率求出的当前状况的充电状态与通过电流累计求出的当前状况的充电状态进行比较,进行当前状况的充电状态的修正。

## 锂离子电池的充电状态推测方法及锂离子电池的充电状态推测装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用橄榄石型磷酸铁锂作为正极活性物质以及使用石墨系碳材料作为负极活性物质的锂离子电池的充电状态(SOC:State of Charge)推测方法以及锂离子电池的充电状态推测装置。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池作为分量轻且能量密度高的蓄电器件,主要用于移动用途。近年来,还用于固定式电源、电动汽车、混合动力汽车、混合动力铁道车辆等需要大量的能量的用途。

[0003]  $\text{LiFePO}_4$ 或 $\text{LiMnPO}_4$ 等具有橄榄石型结晶构造的磷酸锂化合物的理论容量高,低成本且充电时的热稳定性优良,所以作为有希望的正极活性物质而被重视。

[0004] 然而,将 $\text{LiFePO}_4$ 或 $\text{LiMnPO}_4$ 等橄榄石型磷酸化合物用于正极的锂离子电池在宽的范围中电压稳定,几乎没有由SOC变化引起的电压变动。因此,存在难以根据电压探测SOC这样的问题。

[0005] 另外,作为负极活性物质,使用石墨系碳、低温烧制而成的低结晶性的易石墨化碳(软碳)或难石墨化碳(硬碳)等碳材料、或含锂的钛氧化物,但使用石墨系碳作为负极活性物质的情形较多。

[0006] 使用低结晶性的软碳或硬碳的锂离子电池的由充放电引起的电压变化大。然而,使用石墨系材料或含锂的钛氧化物的锂离子电池的电压变化小,难以根据电压探测SOC。

[0007] 特别在使用橄榄石型磷酸化合物作为正极活性物质并使用石墨系碳作为负极活性物质的锂离子电池(以下,称为磷酸铁系锂离子电池)的情况下,存在难以在电池电压宽的范围以恒定的状态探测SOC这样的问题。

[0008] 一般而言,作为电池的SOC推测,有如下方法。

[0009] • 制作测定出使用的电池的OCV(Open Circuit Voltage=开电路电压、开路电压)与SOC的关系的OCV—SOC特性并参照OCV—SOC特性来判别SOC的推测方法

[0010] • 对从满充电状态起的放电电流进行累计的推测方法

[0011] • 对从完全放电起的充电电流进行累计的推测方法

[0012] 作为进行电池的SOC推测的具体例,有如下现有技术(例如,参照专利文献1)。在该专利文献1中,通过充电或放电使SOC移动至在磷酸铁系锂离子电池的满充电附近电压变化大的高SOC的区域、或接近完全放电状态的放电末期的电压变化大的区域,测定OCV电压,参照OCV—SOC特性检测SOC。

[0013] 另一方面,在专利文献1中,使用了在电压变动小的大部分区域利用电流累计来推测SOC的手法。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特开2010—283922号公报

## 发明内容

[0017] 然而,在现有技术中,存在如下课题。在该专利文献1中,需要使充电至SOC100%附近或放电至SOC0%附近来进行SOC推测。另一方面,在如混合动力汽车那样的用途中,只在中间SOC使用。因此,在如不将充放电进行至SOC100%或SOC0%的区域的混合动力汽车那样的用途中,无法使用该现有技术。

[0018] 特别在磷酸铁系锂离子电池中,SOC30%至70%左右的区域的OCV为恒定,仍旧留有无法根据电压测定确定SOC这样的问题。

[0019] 另外,为了进行OCV测定,需要在开电路电压下长时间放置,在电压变动稳定之后,在未流过电流的状态下测定电压。

[0020] 本发明是为了解决上述问题而完成的,其目的在于得到在将橄榄石型磷酸铁锂用于正极并将石墨系活性物质用于负极的磷酸铁系锂离子电池中无需进行直至SOC100%附近为止的充电或直至SOC0%为止的放电就能够实施SOC推测的锂离子电池的充电状态推测方法以及锂离子电池的充电状态推测装置。

[0021] 本发明提供一种锂离子电池的充电状态推测方法,对于将具有橄榄石型结晶构造的磷酸锂化合物用于正极并将由于锂的插入脱离反应而没有电位变动的活性物质用于负极的锂离子电池,根据电压变化率推测充电状态,所述电压变化率是作为将充电过程中或者放电过程中的每单位时间的电压变化除以在单位时间流过的电流容量而得到的值而求出的,所述锂离子电池的充电状态推测方法具有:第1步骤,在第1存储部中存储表示多个充电速率下的锂离子电池的电压变化率与充电状态的对应关系的第1映射和表示多个放电速率下的锂离子电池的电压变化率与充电状态的对应关系的第2映射;第2步骤,根据充放电过程中的电压、电流测定值,计算锂离子电池的实测电压变化率,在为充电过程中的情况下参照第1映射,在为放电过程中的情况下参照第2映射,根据实测电压变化率求出锂离子电池的当前状况的充电状态候补,在第2存储部中存储当前状况的充电状态候补;以及第3步骤,将存储于第2存储部的在充电过程中求出的充电状态候补与在放电过程中求出的充电状态候补进行对比,求出当前状况的充电状态。

[0022] 另外,本发明提供一种锂离子电池的充电状态推测装置,对于将具有橄榄石型结晶构造的磷酸锂化合物用于正极并将由于锂的插入脱离反应而没有电位变动的活性物质用于负极的锂离子电池,根据电压变化率推测充电状态,所述电压变化率是作为将充电过程中或者放电过程中的每单位时间的电压变化除以在单位时间流过的电流容量而得到的值而求出的,所述锂离子电池的充电状态推测装置具备:第1存储部,存储表示多个充电速率下的锂离子电池的电压变化率与充电状态的对应关系的第1映射和表示多个放电速率下的锂离子电池的电压变化率与充电状态的对应关系的第2映射;第2存储部,存储充电过程中的当前状况的充电状态候补以及放电过程中的当前状况的充电状态候补;充放电测定部,测定锂离子电池的电压、电流;以及推测运算部,根据由充放电测定部测定出的充放电过程中的电压、电流测定值,计算锂离子电池的实测电压变化率,在为充电过程中的情况下参照第1映射,在为放电过程中的情况下参照第2映射,根据实测电压变化率求出锂离子电池的当前状况的充电状态候补,使第2存储部存储所求出的当前状况的充电状态候补,将存储于第2存储部的在充电过程中求出的充电状态候补与在放电过程中求出的充电状态候补

进行对比,求出当前状况的充电状态。

[0023] 根据本发明,在将具有橄榄石型结晶构造的磷酸锂化合物用于正极活性物质并使用如石墨系活性物质那样的即使发生锂的插入脱离反应电位也为恒定的负极活性物质的锂离子电池中具备如下结构:通过实施高速率充电以及高速率充放电,从而增大中间SOC中的充电过程中或放电过程中的电压变化,根据充电过程中的电压变化率或充放电过程中的电压变化率来推测SOC。其结果,能够得到在将橄榄石型磷酸铁锂用于正极并将石墨系活性物质用于负极的磷酸铁系锂离子电池中无需进行直至SOC100%附近为止的充电或直至SOC0%为止的放电就能够实施SOC推测的锂离子电池的充电状态推测方法以及锂离子电池的充电状态推测装置。

## 附图说明

[0024] 图1是示出硬币型电池中的磷酸铁锂的充放电分布的图。

[0025] 图2是示出硬币型电池中的石墨化碳(人造石墨)的充放电分布的图。

[0026] 图3是在本发明的实施方式1中将磷酸铁锂用于正极并将具有多个平稳(plateau)区域的人造石墨用于负极的锂离子电池的低速率充电时和高速率充电时的充电分布的比较图。

[0027] 图4是示出对本发明的实施方式1中的锂离子电池进行低速率定电流充电时的电压变化率与SOC的关系的图。

[0028] 图5是示出对本发明的实施方式1中的锂离子电池进行高速率定电流充电时的电压变化率与SOC的关系的图。

[0029] 图6是示出对本发明的实施方式1中的锂离子电池进行定电流放电时的电压变化率与SOC的关系的图。

[0030] 图7是本发明的实施方式1中的锂离子电池的充电状态推测装置的结构图。

[0031] 图8是与由本发明的实施方式1中的锂离子电池的充电状态推测装置执行的SOC推测的一连串处理有关的流程图。

[0032] 图9是本发明的实施方式2中的锂离子电池的低速率充电时与高速率充电时的充电分布的比较图。

## 具体实施方式

[0033] 本发明中的作为SOC推测的推测对象的锂离子电池使用 $\text{LiFePO}_4$ 或 $\text{LiMnPO}_4$ 等具有橄榄石型结晶构造的磷酸锂化合物作为正极活性物质材料。

[0034] 通常, $\text{LiFePO}_4$ 或 $\text{LiMnPO}_4$ 等具有橄榄石型结晶构造的磷酸锂化合物的电子导电性低。因此,将电子导电性高的材料涂布于表面而使用。涂布材料大部分是导电性的碳材料,但在以下说明中,还包括涂布有氧化锡、氧化钛、ITO等导电性氧化物的正极活性物质的磷酸锂化合物在内,称为正极活性物质材料。

[0035] 另外,即使在用过过渡金属置换 $\text{LiFePO}_4$ 或 $\text{LiMnPO}_4$ 等的一部分的情况下,在具有橄榄石型结晶构造时,也包含于磷酸铁锂系正极活性物质。

[0036] 如上所述的活性物质材料为粉末状,所以为了使活性物质层成形为正极,添加粘结剂和导电助剂。作为粘结剂,使用聚偏二氟乙烯(PVDF)或PVDF的共聚物、丙烯系橡胶、丁

苯橡胶 (SBR)、聚四氟乙烯 (PTFE)、羧甲基纤维素 (CMC) 等。

[0037] 另外,为了得到正极活性物质层的电子导电性,使用乙炔黑及科琴黑等碳黑作为导电助剂。

[0038] 接下来说明使用 $\text{LiFePO}_4$ 作为正极活性物质,使用金属锂作为负极,使用将 $\text{LiPF}_6$ 溶解于环状碳酸酯与链状碳酸酯的混合溶剂而得到的锂离子电池用电解液作为电解液,制作硬币型电池,以电流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行充放电的情况下的磷酸铁锂的充放电特性。

[0039] 图1是示出硬币型电池中的磷酸铁锂的充放电分布的图。在放电时,在 $3.4\text{V}$ 附近具有平稳区域,从 $20\text{mAh}/\text{g}$ 至 $70\text{mAh}/\text{g}$ 为止的电压变化大致为 $0\text{V}$ 。因此,知晓电压变化的区域仅为刚刚充电之后的区域和充电末期的区域。

[0040] 在与负极的石墨进行组合而做成电池的情况下,负极的不可逆容量比正极大。因此,无法观察刚刚充电之后的电压变化,在做成电池的情况下能够确认的仅是在图1中作为B1示出的正极充电末期的区域。

[0041] 在本发明中作为SOC推测的推测对象的锂离子电池使用天然石墨或人造石墨等石墨化碳材料作为负极活性物质材料。石墨系碳材料的特征在于充放电时的电压变化小,具有平坦区域(电压平坦部、平稳区域)。

[0042] 这样的活性物质材料为粉末状,所以为了使活性物质层成形为负极,添加粘结剂。作为粘结剂,使用聚偏二氟乙烯 (PVDF) 或PVDF的共聚物、丙烯系橡胶、丁苯橡胶 (SBR)、聚四氟乙烯 (PTFE)、羧甲基纤维素 (CMC) 等。

[0043] 进而,在提高导电性的情况下,还存在与正极同样地使用乙炔黑或科琴黑等碳黑作为导电助剂的情况。

[0044] 在充电时,天然石墨或石墨化了的碳材料在锂离子插入(设置)于石墨层间时,在石墨层间形成具有锂离子的层间化合物。

[0045] 接下来,说明使用被石墨化的人造石墨作为正极,使用金属锂作为负极,使用将 $\text{LiPF}_6$ 溶解于环状碳酸酯与链状碳酸酯的混合溶剂而得到的锂离子电池用电解液作为电解液,制作硬币型电池,以电流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行充放电的情况下的石墨化碳(人造石墨)的充放电特性。

[0046] 图2是示出硬币型电池中的石墨化碳(人造石墨)的充放电分布的图。石墨构造发达的负极活性物质具有在由于充放电而锂离子插入到石墨层间、从石墨层间脱离时被称为阶段(stage)构造的电压变化非常小的平坦区域。因此,在 $0.25\text{V}$ 以下的电位处,充放电曲线为多段,成为具有多个平坦区域的充放电曲线。

[0047] 作为特征性的部分,可举出电压平坦部分B2、电压平坦部分B4、电压变化比较大的部分B3。除此之外,该充放电曲线还包含虽然电压变化大但也具有平稳区域的B5的部分以及充电初始的电压变化大的部分B6。

[0048] 平坦区域部分B2被称为第1阶段,是锂离子插入于石墨层间的各层、从石墨层间的各层脱离的区域。平坦区域部分B4被称为第2阶段,是每隔石墨层间的1层而锂离子插入、脱离的区域。另外,部分B3是第1阶段和第2阶段切换的部分,是电压变化大的区域。

[0049] 在以低速率进行定电流充电的情况下,在B2或B4的区域,难以根据电压或电压变化判定SOC。然而,能够从B6的电压变化大的部分、或B3和B5的电压变化大的区域推测SOC。

[0050] 另一方面,即使在使用石墨系碳材料时,也存在石墨化度低的情况、或根据材料而



无法确认明显的阶段构造而不具有多个平稳区域的情况。因此,在这样的情况下,有时在0.25V以下的电位下能够观察到1个平坦区域,难以进行基于低速率充电的SOC推测。

[0051] 因而,基于这些课题,参照附图以下说明与本发明的锂离子电池的充电状态推测方法以及锂离子电池的充电状态推测装置有关的优选的实施方式。

[0052] 实施方式1.

[0053] 在本实施方式1中,以实施圆筒型磷酸铁系锂离子电池的充放电的情况为具体例进行说明,该圆筒型磷酸铁系锂离子电池使用在表面涂布有碳的 $\text{LiFePO}_4$ 作为正极活性物质,使用被石墨化的人造石墨作为负极活性物质,使用将 $\text{LiPF}_6$ 溶解于环状碳酸酯与链状碳酸酯的混合溶剂而得到的锂离子电池用电解液作为电解液。

[0054] 在锂离子电池的容量未下降的状态下,将以1C从SOC100%放电至SOC0%时的放电容量设为2.5Ah,将额定容量设为2.5Ah。另外,将使用电压范围设为2.0V~3.6V。

[0055] 在此,1C的电流值是指在将具有额定容量值的容量的锂离子电池充电到SOC100%之后,在进行定电流放电时用1小时放电结束的电流值。在该情况下,1C放电的电流值或1C充电的电流值为2.5A,0.05C的电流值为0.125A。在以5A的电流进行充电的情况下,是以2C进行充电。

[0056] 在本实施方式1中,SOC0%是指以能够将锂离子电池的电流容量全部释放的电流值放电至使用下限电压的状态。例如,将以1C的电流值放电至锂离子电池的使用下限电压值2.0V、并以2.0V的恒定电压放电至放电电流成为定电流放电时的1%以下的电流值为止的状态设为SOC0%。

[0057] 另外,SOC100%是指充电至使用上限电压值的状态。例如,将以1C的电流值充电至锂离子电池的使用上限电压值即3.6V、并以3.6V的恒定电压充电至成为定电流充电时的1%以下的电流值的状态设为SOC100%。

[0058] 另外,SOH(State of Health,健康状态)是表示劣化状态的指标,用锂离子电池的放电容量定义。SOH100%是从初始放电容量或额定容量值未减少放电容量的状态。在该情况下,具体而言,从SOC100%放电至SOC0%的容量表示从最初起2.5Ah的状态。

[0059] 另外,SOH90%是指从SOC100%放电至SOC0%的容量从SOH100%的状态减少10%放电容量的状态。具体而言,是放电容量为2.25Ah的状态。

[0060] 图3是在本发明的实施方式1中将磷酸铁锂用于正极并将具有多个平稳区域的人造石墨用于负极的锂离子电池的低速率充电时与高速率充电时的充电分布的比较图。

[0061] 图3(a)~(c)示出以0.05C的低速率对上述电池进行充电的情况下的充电曲线示意图。通过图1的 $\text{LiFePO}_4$ 的充电曲线与图2的人造石墨的充电曲线的合成来表示图3(a)~(c)的充电曲线。在图3(a)~(c)中,实施了0.05C的低速率充电,所以在图1所示的 $\text{LiFePO}_4$ 的充电末期能够看到电压上升的部分B1。

[0062] 另外,在图3(a)~(c)中,出现人造石墨的电压变动小的平坦区域B2以及平坦区域B4、电压的变动大的区域B3、接合人造石墨的平稳区域与阶段构造的变化的部分B5、人造石墨被充电而电压急速地变动的部分B6。

[0063] 在锂离子电池的放电容量测定中,以1C的电流速率测定放电容量的情况多。因此,在本实施方式1中,在电池制造商推荐的容量测定电流速率为1C的情况下,将该1C的电流值的1/2即0.5C以下的电流速率称为低速率。另外,将该1C的电流值的两倍以上即2C以上的电

流值称为高速率。但是,如果电池制造商推荐的容量测定值改变,则存在低速率、高速率的定义改变的情况。

[0064] 图3(a)~(c)是以0.05C的低速率对使用LiFePO<sub>4</sub>作为正极活性物质并使用被石墨化的人造石墨作为负极活性物质的磷酸铁系锂离子电池进行充电时的充电曲线示意图。作为低速率充电时的SOC推测方法,检测第1阶段B2与第2阶段B4之间的电压变化大的部分B3,进行SOC的推测。

[0065] 图3(a)是低速率充电时的电池未劣化的SOH100%的充电曲线示意图。图3(b)是SOH90%的充电曲线示意图,图3(c)是SOH80%的充电曲线示意图。从图3(a)~(c)可知,是在SOH100%~SOH80%的充电曲线中没有大的变化,与SOH的变化没有关系,都是SOC70%附近的电压变化大的充电曲线示意图。

[0066] 但是,随着SOH从100%变低,B3区域的电压变化变小,在SOH70%下,电压变化变得过小,难以进行SOC推测。因此,优选的是在SOH100%至SOH80%的范围进行SOC推测。

[0067] 另外,仅凭该方法,需要跨越SOC70%附近的电压变化大的部分B3的充放电。因此,需要与其它SOC推测手法进行组合。在该样本的情况下,电压变化大的部分B3的位置为SOC70%附近。然而,电压变化大的部分B3的位置根据正极与负极的活性物质使用比率而变动,如果负极的比率上升,则在高SOC侧出现,如果负极的比率下降,则在低SOC侧出现。

[0068] 另一方面,图3(d)~(f)是以3C的高速率对使用LiFePO<sub>4</sub>作为正极活性物质并使用被石墨化的人造石墨作为负极活性物质的磷酸铁系锂离子电池进行充电时的充电曲线示意图。在此,高速率充电是指2C以上的充电速率。

[0069] 在高速率充电时的充电曲线中,在低速率充电时出现的电压平坦部B2、电压平坦部B4以及切换部分的电压变化大的B3部分消失,区分不了B2、B3以及B4。另一方面,在高速率充电时,电压相对于充电容量的斜率变大,易于测量电压变化。因而,以下,举出具体例来说明从电压变化率推测SOC的方法。

[0070] 图4是示出对本发明的实施方式1中的锂离子电池进行低速率定电流充电时的电压变化率与SOC的关系的图。具体而言,是示出对使用LiFePO<sub>4</sub>作为正极活性物质并使用被石墨化的人造石墨作为负极活性物质的磷酸铁系锂离子电池进行定电流充电的情况下的电压变化率与SOC的关系的图,比较0.05C、0.2C的低速率的充电以及1C充电时这3个种类而进行了图示。

[0071] 在此,作为图4的纵轴的电压变化率是指将每单位时间的电压变化 $\Delta V$ 除以在其期间进行了充电的单位充电容量 $\Delta Q$ 而得到的值,是 $\Delta V/\Delta Q$ 。例如,在以0.5A进行定电流充电过程中的电压为3.320V,充电0.1Ah之后的电压为3.325V的情况下,充电时的电压变化为0.0005V,单位充电容量 $\Delta Q$ 为0.1Ah,电压变化率为0.05。

[0072] 在图4中,示出了以3个种类的充电速率0.05C、0.2C、1C进行充电的情况下的 $\Delta V/\Delta Q$ 与SOC的关系。

[0073] 在0.05C及0.2C的低速率充电中,在比SOC35%小的情况、或者比SOC70%大的情况下, $\Delta V/\Delta Q$ 大。另一方面,在SOC40%至SOC65%的范围,电压变化率小,在低速率下,误差范围大,所以难以根据电压变化率推测SOC。

[0074] 例如,在0.05C充电的电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 为0.01的情况下,充电0.1Ah时的电压变化为1mV。此时的充电时间为2880秒,每个时段的电压变化率非常小,由于测定误差,所以难

以进行SOC的推测。

[0075] 另一方面,在低速率的定电流充电过程中以及1C充电过程中,在SOC18%或SOC72%的附近,具有电压变化率的拐点,在低速率充电过程中,不论充电速率如何,拐点的SOC都大致为恒定。

[0076] 另外,在这样的拐点处电压变化率大,所以易于探测。因此,能够在1C以下的情况下,不测定OCV,而探测充电过程中的电压变化率的拐点,高精度地推测SOC。

[0077] 另一方面,图5是示出对本发明的实施方式1中的锂离子电池进行高速率定电流充电时的电压变化率与SOC的关系的图。具体而言,是示出以高速率对与图4相同的磷酸铁系锂离子电池进行定电流充电时的电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 与SOC的关系的图,比较2C、3C、5C这三个种类的高速率充电时的电压变化率与SOC的关系而进行了图示。

[0078] 在高速率充电中,电压变化率比低速率充电的情况大,在SOC40%至SOC65%的范围,电压变化率大致示出了恒定值。例如,在5C充电的电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 为0.05的情况下,充电0.1Ah时的电压变化为5mV。此时的充电时间为28.8秒,也易于判断每个时段的变化率。

[0079] 另外,虽然充电速率为2C~5C而不同,但电压变化率大致为恒定。例如,即使在2C~5C的范围充电速率发生变化,也能够确定为 $\Delta V/\Delta Q$ 不发生变化的区域处于SOC40%~65%的范围。

[0080] 相对于示出了充电时的图4、图5,图6是示出对本发明的实施方式1中的锂离子电池进行定电流放电时的电压变化率与SOC的关系的图。具体而言,是比较以从低速率即0.05C至高速率即5C为止的定电流对与图4相同的磷酸铁系锂离子电池进行放电时的电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 与SOC的关系而示出的图。

[0081] 如果比较低速率放电时和高速率放电时,则0.05、0.2C的低速率放电时的电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 小,每个时段的电压变化率也小,所以难以测量。

[0082] 另一方面,在高速率放电时,电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 比低速率放电时大,测量时间也短,所以测定误差变小。进而,在SOC40%至SOC65%的范围,在高速率充电时,电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 大致示出了恒定值(参照图5),在高速率放电时,电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 与SOC的关系因速率不同而不同(参照图6)。

[0083] 因此,通过将高速率充电时的电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 与SOC的关系和高速率放电时的电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 与SOC的关系进行对比,能够推测SOC。例如,如果5C充电过程中的电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 为0.05,5C放电过程中的电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 为0.09,则SOC能够推测为是50%。

[0084] 图7是本发明的实施方式1中的锂离子电池的充电状态推测装置的结构图。本实施方式1中的锂离子电池的充电状态推测装置10构成为具备充放电测定部11、推测运算部12以及存储部13。

[0085] 充放电测定部11是在充电状态推测时进行锂离子电池的电压、电流、充电容量、放电量、温度等的测定的测定部,也可以是具有驱使进行充放电动作的功能的控制器。另外,推测运算部12是通过收集SOC的推测所需的数据并计算作为评价指标的电压变化率来推测SOC的运算器。

[0086] 进而,存储部13是具有第1存储部和第2存储部的存储器,上述第1存储部预先存储有使各种充电速率下的电压变化率与充电状态的对应关系映射化的电压变化率—SOC映射

(第1映射)、以及使各种放电速率下的电压变化率与充电状态的对应关系映射化的电压变化率—SOC映射(第2映射),上述第2存储部在每个充电过程中以及每个放电过程中存储充电状态的候补。

[0087] 在此,充放电测定部11具有测定锂离子电池的电压以及在电池流中过的电流的部分,有时还测定温度信息。

[0088] 推测运算部12既可以是专用的硬件,也可以是执行保存于存储器的程序的CPU。此外,CPU是Central Processing Unit(中央处理单元)的简称,还称为中央处理装置、处理装置、运算装置、微型处理器、微型计算机、处理器、DSP。

[0089] 存储部13例如相应的是RAM、ROM、闪存存储器、EPROM、EEPROM等非易失性或者易失性的半导体存储器、磁盘、软盘、光盘、压缩盘、迷你盘、DVD等。

[0090] 而且,推测运算部12根据由充放电测定部11测定到的充放电过程中的电压测定值,计算锂离子电池1的充电过程中的电压变化率或放电过程中的电压变化率。进而,推测运算部12参照存储于存储部13的第1映射或者第2映射,根据在充电过程中或者放电过程中计算出的电压变化率推测锂离子电池1的当前状况的充电状态。

[0091] 图8是与由本发明的实施方式1中的锂离子电池的充电状态推测装置执行的SOC推测的一连串处理有关的流程图。在推测动作开始后,在步骤S801中,推测运算部12确认前次推测并存储于存储部13的SOC的前次值,确定推测动作开始前的SOC。

[0092] 接下来,在步骤S802中,充放电测定部11为了推测作为本次值的SOC,关于作为推测对象的锂离子电池1,开始电压、电流、充电容量、放电量、温度等的测量。

[0093] 然后,在步骤S803中,充放电测定部11不进行充放电动作,使锂离子电池1成为停止中,此时,推测运算部12确认未使电流流过的状态下的锂离子电池1的OCV。进而,推测运算部12从预先存储于存储部13的OCV—SOC映射推测与当前状况的OCV对应的SOC的本次值。

[0094] 进而,推测运算部12比较在步骤S801中确定的SOC的前次值与推测出的SOC的本次值,如果与如图3(a)~(c)所示的B1~B6的范围不一致,则修正SOC。

[0095] 接下来,在步骤S804中,充放电测定部11开始充放电。在充放电控制功能处于外部的情况下,进而在步骤S805中,充放电测定部11确认锂离子电池1是处于充放电过程中还是处于停止过程中。具体而言,如果电流 $\approx 0$ ,则充放电测定部11进入到步骤S817,判定锂离子电池是处于停止过程中还是充放电结束。

[0096] 在此,作为判定例,充放电测定部11利用时间的规定或开关的接通断开等进行步骤S817的判定。然后,在判定为停止过程中的情况下,进入到步骤S812,在判定为充放电结束的情况下,进入到步骤S818。

[0097] 然后,在进入到步骤S818的情况下,推测运算部12确认未使电流流过的状态下的锂离子电池1的OCV。进而,推测运算部12从预先存储于存储部13的OCV—SOC映射推测与所确认的OCV对应的SOC范围。

[0098] 进而,如果在充放电过程中最终推测出的当前状况的SOC收敛于推测出的SOC范围,则推测运算部12选择当前状况的SOC。另一方面,如果当前状况的SOC脱离推测出的SOC范围,则推测运算部12选择与所确认的OCV对应的SOC范围的SOC。

[0099] 然后,在步骤S819中,推测运算部12将在先前的步骤S818中选择出的SOC设为本次值,存储于存储部13,结束一连串处理。

[0100] 另一方面,在先前的S805中,在判定为是充放电过程中且流过电流的情况下,进入到步骤S806,推测运算部12根据电流方向判定是充电时还是放电时。然后,在判定为充电过程中的情况下,进入到步骤S807,在判定为放电过程中的情况下,进入到步骤S813。

[0101] 在判定为充电过程中而进入到步骤S807的情况下,推测运算部12确认充电速率。然后,在确认充电速率之后,在步骤S808中,推测运算部12与所确认的充电速率对应地计算充电时的电压变化率。

[0102] 进而,在步骤S809中,推测运算部12参照预先存储于存储部13的充电时的电压变化率—SOC映射,提取与在步骤S808中求出的电压变化率对应的SOC候补,从而推测充电过程中的SOC候补。之后,进入到步骤S810,推测运算部12使充电时的SOC候补存储于存储部13。

[0103] 在步骤S811中,如果有在后述步骤S816中前次存储的放电时的SOC候补,则推测运算部12将该放电时的SOC候补与在步骤S810中存储的充电时的SOC候补进行对比,推测SOC。此外,在未存储放电时的SOC候补的情况下,不进行基于步骤S811的推测,而进入到步骤S812。

[0104] 在此,在充电过程中计算的充电状态候补和在放电过程中计算的充电状态候补未必是1个,有时还存在多个。因而,在步骤S811中,推测运算部12从在充电过程中计算出的1个以上的充电状态候补与在放电过程中计算出的1个以上的充电状态候补之间最接近的充电状态候补求出当前状况的充电状态。

[0105] 具体而言,推测运算部12确定在充电过程中计算出的1个以上的充电状态候补和在放电过程中计算出的1个以上的充电状态候补中最接近的值的配对,进而,推测运算部12将所确定的配对的中间的值设为充电状态候补,根据该值求出当前状况的充电状态。

[0106] 此外,在步骤S809的推测处理中,在1C以下的速率充电的情况下,推测运算部12确认在步骤S808中计算出的电压变化率是否为拐点,在确认了是拐点的情况下,提取与该拐点处的电压变化率对应的SOC,从而有望能够实现高精度的SOC推测。

[0107] 然后,当在充电过程中进入到步骤S812的情况下,推测运算部12比较在步骤S811中推测出的充电过程中的SOC与基于通过对充电过程中的电流进行累计而求出的电流累计的SOC。然后,如果推测出的充电过程中的SOC与基于电流累计的SOC之差处于预先设定的容许范围内,则推测运算部12将推测出的充电过程中的SOC设为当前状况的SOC,如果是容许范围外,则推测运算部12将基于电流累计的SOC设为当前状况的SOC,返回到步骤S805。

[0108] 此外,在不进行基于步骤S811的推测而进入到步骤S812的情况下,推测运算部12判断为容许范围外,将基于电流累计的SOC设为当前状况的SOC,返回到步骤S805。

[0109] 另一方面,在判定为放电过程中而进入到步骤S813的情况下,推测运算部12确认放电速率。然后,在确认了放电速率之后,在步骤S814中,推测运算部12与所确认的放电速率对应地计算放电时的电压变化率。

[0110] 进而,在步骤S815中,推测运算部12参照预先存储于存储部13的放电时的电压变化率—SOC映射,提取与在步骤S814中求出的电压变化率对应的SOC候补,从而推测放电过程中的SOC候补。之后,进入到步骤S816,推测运算部12使放电时的SOC候补存储于存储部13。

[0111] 在步骤S811中,如果有在步骤S810中前次存储的充电时的SOC候补,则推测运算部

12将该充电时的SOC候补与在步骤S816中存储的放电时的SOC候补进行对比,推测SOC。此外,在未存储有充电时的SOC候补的情况下,不进行基于步骤S811的推测,进入到步骤S812。

[0112] 此外,在步骤S815的推测处理中,在1C以下的速率放电的情况下,推测运算部12确定在步骤S814中计算出的电压变化率是否为拐点,在确认了是拐点的情况下,提取与该拐点处的电压变化率对应的SOC,从而有望能够实现高精度的SOC推测。

[0113] 然后,当在放电过程中进入到步骤S812的情况下,推测运算部12比较在步骤S811中推测出的放电过程中的SOC、和基于通过对放电过程中的电流进行累计而求出的电流累计的SOC。然后,如果推测出的放电过程中的SOC与基于电流累计的SOC之差处于预先设定的容许范围内,则推测运算部12将推测出的放电过程中的SOC设为当前状况的SOC,如果处于容许范围外,则将基于电流累计的SOC设为当前状况的SOC,返回到步骤S805。

[0114] 此外,在不进行基于步骤S811的推测而进入到步骤S812的情况下,推测运算部12判断为容许范围外,将基于电流累计的SOC设为当前状况的SOC,返回到步骤S805。

[0115] 此外,图8的流程图说明了在步骤S804中开始定电流充放电的情况。然而,在从2C至5C为止的高速率充电时,如先前的图5所示,SOC40%至SOC65%的范围中的电压变化率为恒定。因此,如果计算结束电流速率与计算开始电流速率相同,则即使中途的电流速率在2C至5C的范围变动,也能够进行SOC推测。

[0116] 另外,即使充电电流值或者放电电流值在0.05C至1C的范围变动,也能够对作为拐点的SOC18%和SOC72%的位置进行检测。

[0117] 如上那样,根据实施方式1,即使处于充电过程中或放电过程中,也能够根据电压变化率—SOC映射来推测SOC。因而,即便在即使SOC发生变化OCV也不改变的区域,也能够进行SOC推测。

[0118] 进而,通过关注改变电流速率的情况下的电压变化率—SOC映射的差异、以及充电与放电的电压变化率—SOC映射的差异,从而无需测定OCV而能够根据充电过程中或放电过程中的电压变化率推测SOC。

[0119] 实施方式2.

[0120] 在本实施方式2中,说明使用在表面涂布有碳的 $\text{LiFePO}_4$ 作为正极活性物质,使用在负极不具有明显的多个平稳区域的软碳作为负极活性物质,制作出锂离子电池的情况下的SOC推测。

[0121] 图9是本发明的实施方式2中的锂离子电池的低速率充电时与高速率充电时的充电分布的比较图。

[0122] 图9(a)~图9(c)示出以0.05C的低速率进行充电的情况下的充电曲线。本实施方式2中的锂离子电池示出从刚刚制作出之后的SOH100%起如图9(a)那样不具有多阶段的平稳区域的特性。在该情况下,当根据低速率充电变化率确定SOC时,电压变化非常小,难以根据电压推测SOC。

[0123] 图9(b)是容量相对于初始容量减少至90%并在下降至SOH90%的情况下以0.05C进行充电而得到的波形。由于劣化,平稳区域变窄,但形状与SOH100%相同,电压变化率非常小,难以根据电压推测SOC。

[0124] 图9(c)是下降至SOH80%的情况,平稳区域进一步变窄,但形状与SOH100%、90%相同,电压变化率非常小,难以根据电压推测SOC。

[0125] 另一方面,图9(d)~图9(f)示出以3C的高速率进行充电的情况下的充电曲线。图9(d)是SOH100%的情况,进行了高速率充电,所以在低速率充电中平坦的电压-容量曲线变得具有斜率。

[0126] 因而,在本实施方式2中的锂离子电池的高速率充电的情况下,如先前的实施方式1所示的将充电过程中的电压变化 $\Delta V$ 除以其期间充电的充电容量 $\Delta Q$ 而得到的值即电压变化率 $\Delta V/\Delta Q$ 变大。因此,易于根据高速率充电的电压变化率判定SOC。

[0127] 图9(e)的下降到SOH90%的情况、图9(f)的下降到SOH80%的情况也同样地,易于进行SOC判别。

[0128] 本实施方式2中的锂离子电池的高速率充电与高速率放电的电压变化率-SOC映射不同,能够按照与先前的实施方式1同样的方法进行SOC推测。但是,在本实施方式2中,观察不到低速率充电或低速率放电时的电压变化率的拐点的情形多。因此,难以探测如先前的实施方式1那样的拐点。

[0129] 另外,即使在使用如钛酸锂那样的负极活性物质的情况下,也有可能能够利用使用充放电时的电压变化率的同样的SOC推测方法。

[0130] 在对上述实施方式1、2的本申请发明的技术特征进行总结时,如下所示。

[0131] 其特征点在于,在充放电时的电压变化小的将具有橄榄石型结晶构造的磷酸锂化合物用于正极并将如石墨系活性物质那样的即使发生锂的插入脱离反应电位也恒定的活性物质用于负极的锂离子电池中,将把充电或放电过程中的每单位时间的电压变化除以在单位时间流过的电流容量而得到的值即电压变化率用作指标值,推测SOC。

[0132] 具体而言,预先存储各种充电速率下的充电时的电压变化率-SOC映射、以及各种放电速率下的放电时的电压变化率-SOC映射。其结果,能够使用充电过程中的电压变化率或放电过程中的电压变化率来进行SOC推测,不用基于开电路电压,而能够推测SOC。

[0133] 另外,其进一步的特征点在于,通过实施高速率充电以及高速率充放电,从而增大中间SOC下的充电过程中或放电过程中的电压变化,将充电过程中的电压变化率与放电过程中的电压变化率进行对比,从而能够推测SOC。

[0134] 其结果,不使SOC偏离至SOC0%附近或SOC100%附近,而能够根据中间SOC下的充放电过程中的电压变化率来推测SOC。

[0135] 进而,其进一步的特征点在于,在1C以下的充电速率或者放电速率下的充放电过程中,针对在特定的SOC下具有电压变化率的拐点的锂离子电池探测该电压变化率的拐点,从而能够推测SOC。

[0136] 其结果,即便在1C以下的充电速率或者放电速率下,只要能够探测电压变化率的拐点,则关于充放电时的电压变化小的锂离子电池,也能够高精度地测定SOC。

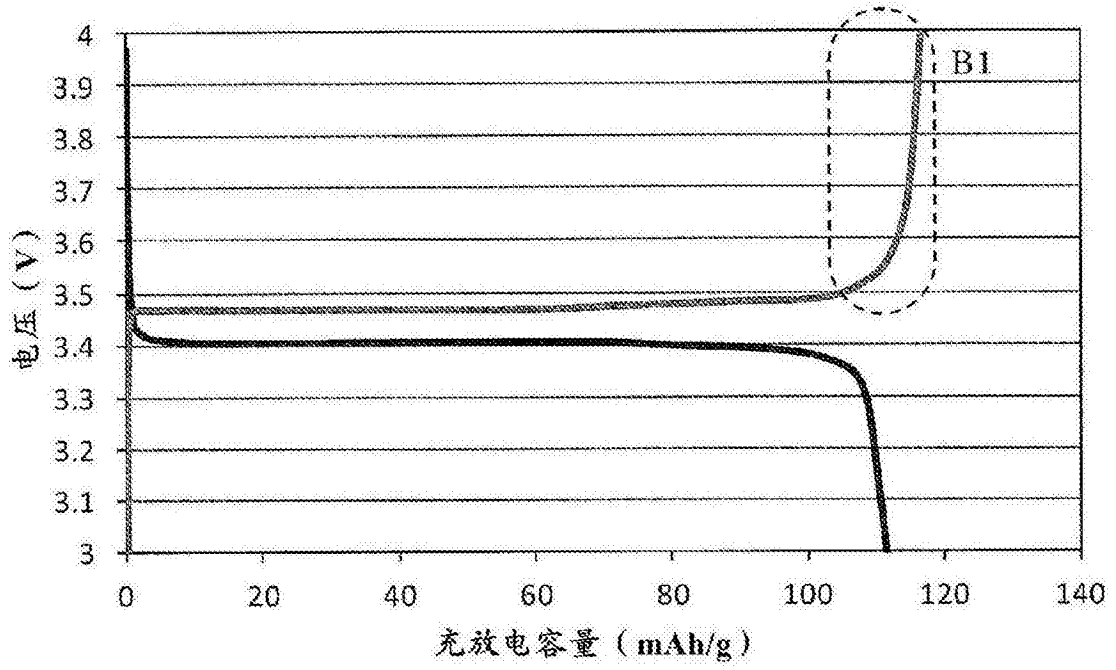


图1

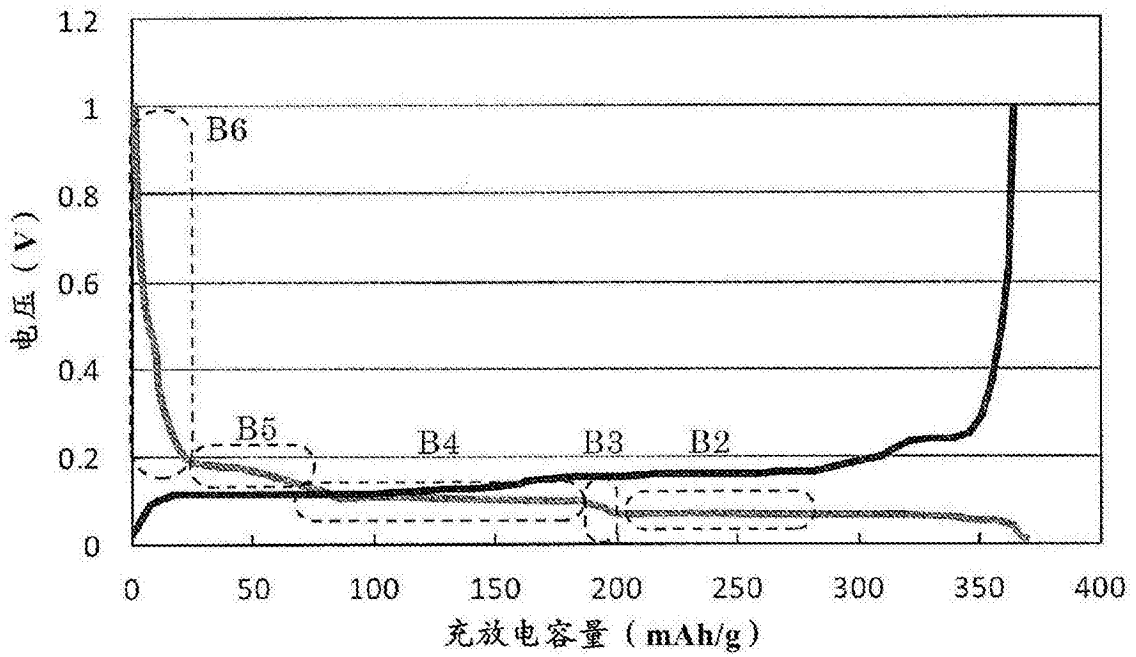


图2



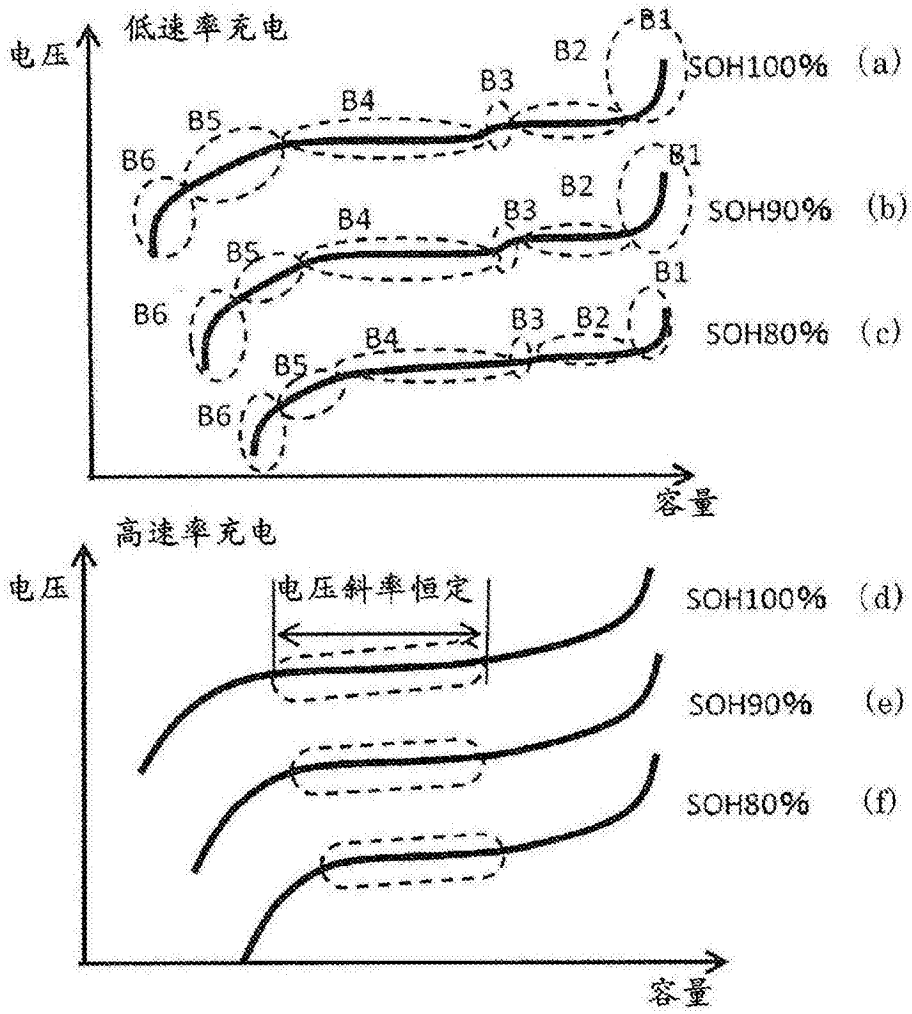


图3

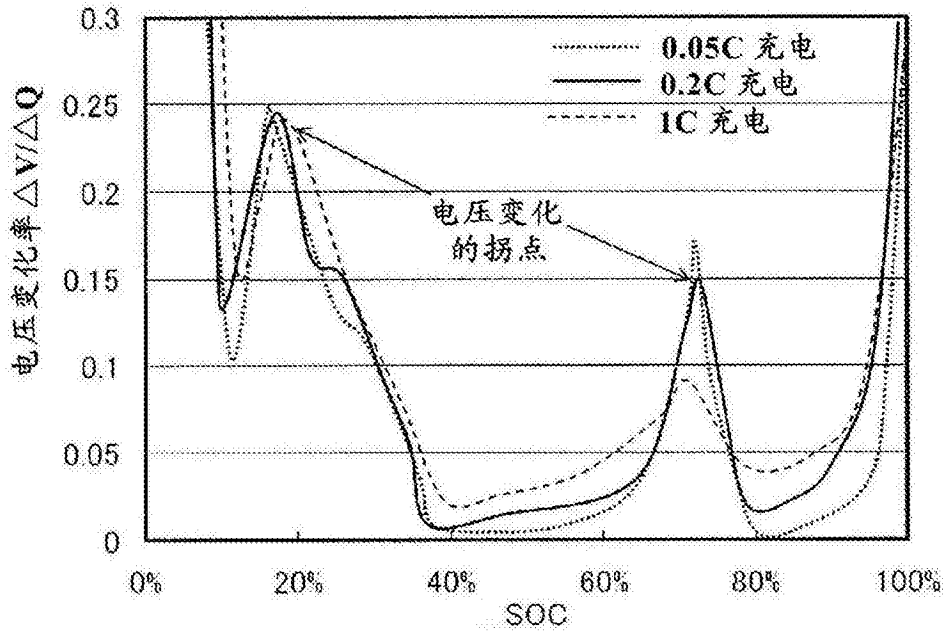


图4

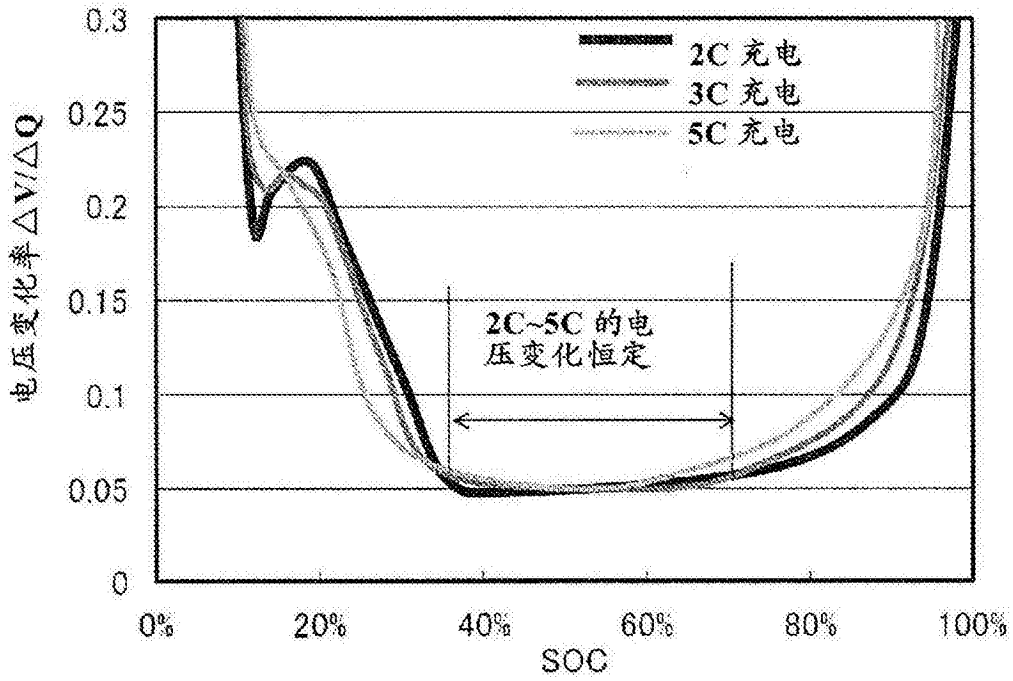


图5

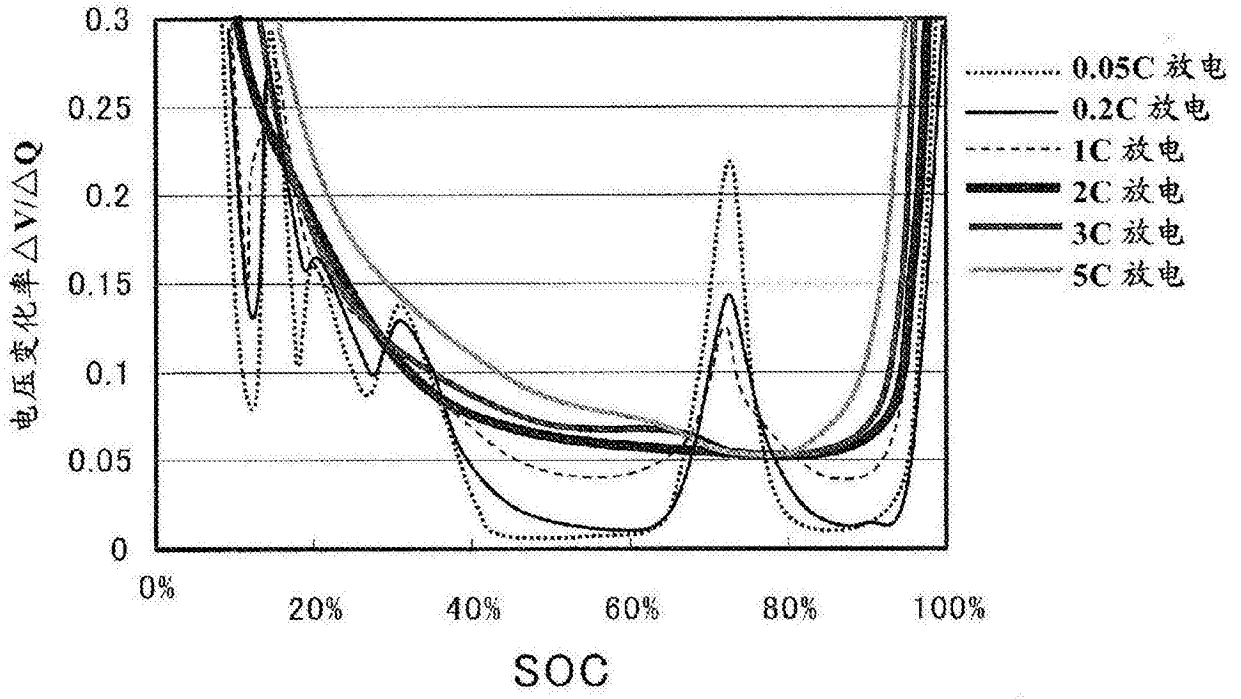


图6

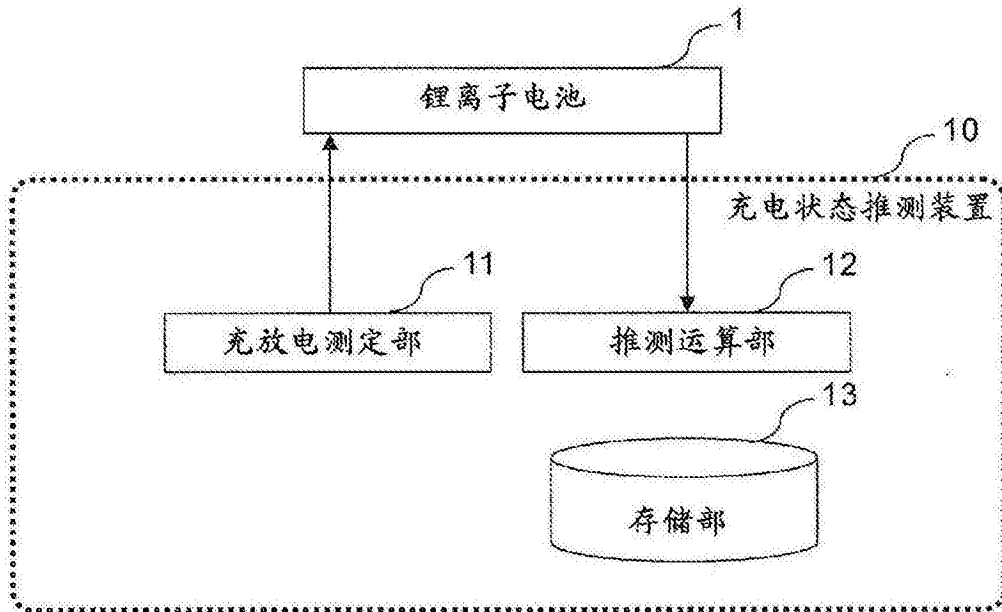


图7

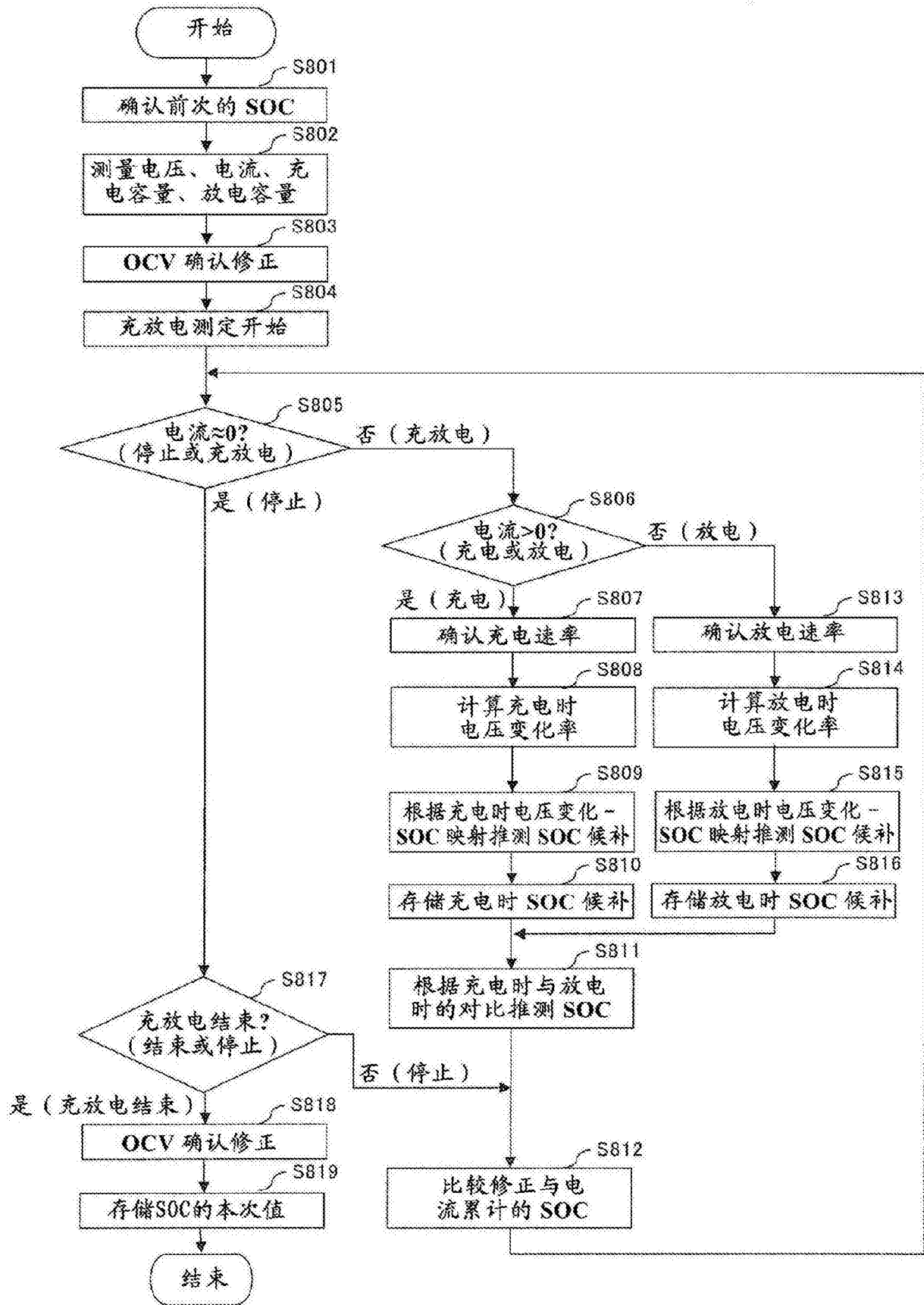


图8

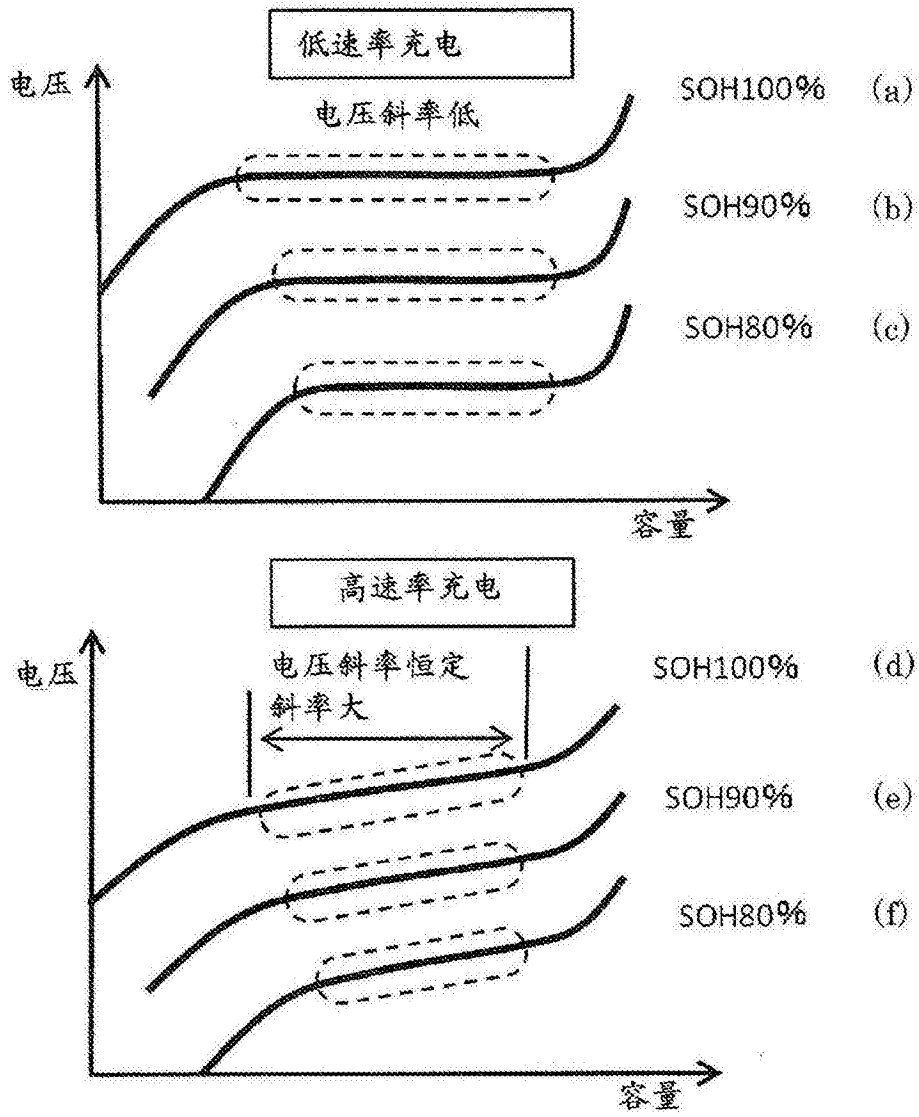


图9