

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-247003

(P2013-247003A)

(43) 公開日 平成25年12月9日(2013.12.9)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
HO 1M	10/48	(2006.01)	HO 1M	10/48	P	2G016
HO 1M	4/58	(2010.01)	HO 1M	4/58	I O 1	5G503
HO 1M	10/44	(2006.01)	HO 1M	10/44	P	5H029
HO 1M	4/587	(2010.01)	HO 1M	10/44	A	5H030
HO 1M	10/0525	(2010.01)	HO 1M	10/44	Q	5H050

審査請求 未請求 請求項の数 33 O L (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-120454 (P2012-120454)
 (22) 出願日 平成24年5月28日 (2012.5.28)

(71) 出願人 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100094363
 弁理士 山本 孝久
 (74) 代理人 100118290
 弁理士 吉井 正明
 (74) 代理人 100120640
 弁理士 森 幸一
 (72) 発明者 松原 健二
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
 (72) 発明者 上坂 進一
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池の充電制御装置、二次電池の充電制御方法、二次電池の充電状態推定装置、二次電池の充電状態推定方法、二次電池の劣化度推定装置、二次電池の劣化度推定方法、及び、二次電池装

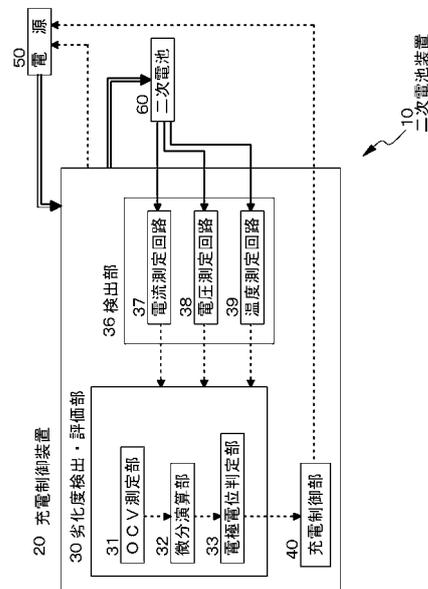
(57) 【要約】

【課題】 実使用環境下で二次電池の劣化度を定量的に判定し、次回の充電電圧を設定することを可能とする二次電池の充電制御装置を提供する。

【解決手段】 正極及び負極を有する二次電池の充電を制御する充電制御装置20は、(A) 二次電池60の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部30、及び、(B) 充電制御部40を備えており、劣化度検出・評価部30における二次電池60の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部40は、二次電池60の充電時における電極への電圧印加状態を制御する。

【選択図】 図1

【図1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極及び負極を有する二次電池の充電を制御する充電制御装置であって、

(A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、

(B) 充電制御部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の充電時における電極への電圧印加状態を制御する、二次電池の充電制御装置。

【請求項 2】

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の満充電時における正極への電圧印加状態を制御する、請求項 1 に記載の二次電池の充電制御装置。

10

【請求項 3】

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の満充電時における正極の電位を設定する、請求項 2 に記載の二次電池の充電制御装置。

【請求項 4】

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点を求め、更に、予め求められた初期変曲点との間の差異に基づき二次電池の劣化度を求め、

20

充電制御部は、劣化度検出・評価部において求められた二次電池の劣化度に基づき、二次電池の充電時に印加する正極の電位を設定する、請求項 3 に記載の二次電池の充電制御装置。

【請求項 5】

差異は、測定された電圧変化における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づく、請求項 4 に記載の二次電池の充電制御装置。

【請求項 6】

測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量又は測定時間を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピークに該当する、請求項 4 に記載の二次電池の充電制御装置。

30

【請求項 7】

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の充電時における正極への印加電圧を制御する、請求項 1 に記載の二次電池の充電制御装置。

【請求項 8】

二次電池の充電時あるいは放電時、電位変化に変曲点が存在する材料から負極が構成されており、電位変化に変曲点が存在しない材料から正極が構成されている、請求項 1 に記載の二次電池の充電制御装置。

【請求項 9】

二次電池は、リチウムイオン二次電池から成り、

負極はグラファイトから成り、

正極はリン酸鉄リチウムから成る、請求項 8 に記載の二次電池の充電制御装置。

40

【請求項 10】

正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の充電を制御する充電制御装置を備えた二次電池装置であって、

充電制御装置は、

(A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、

(B) 充電制御部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二

50

次電池の充電時における電極への電圧印加状態を制御する二次電池装置。

【請求項 1 1】

正極及び負極を有する二次電池の充電を制御する二次電池の充電制御方法であって、二次電池の劣化度を検出し、評価し、二次電池の劣化度の評価結果に基づき、二次電池の満充電時における電極への電圧印加状態を制御する二次電池の充電制御方法。

【請求項 1 2】

正極及び負極を有する二次電池の充電状態推定装置であって、

(A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、

(B) 相対残容量と開回路電圧の関係を補正する補正部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、補正部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する、二次電池の充電状態推定装置。

10

【請求項 1 3】

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、補正部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する、請求項 1 2 に記載の二次電池の充電状態推定装置。

【請求項 1 4】

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点を求め、更に、予め求められた初期変曲点との間の差異に基づき二次電池の劣化度を求め、

補正部は、劣化度検出・評価部において求められた二次電池の劣化度に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する、請求項 1 3 に記載の二次電池の充電状態推定装置。

20

【請求項 1 5】

差異は、測定された電圧変化における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づき、請求項 1 4 に記載の二次電池の充電状態推定装置。

【請求項 1 6】

測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量又は測定時間を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピークに該当する、請求項 1 4 に記載の二次電池の充電状態推定装置。

【請求項 1 7】

二次電池の充電時あるいは放電時、電位変化に変曲点が存在する材料から負極が構成されており、電位変化に変曲点が存在しない材料から正極が構成されている、請求項 1 2 に記載の二次電池の充電状態推定装置。

30

【請求項 1 8】

二次電池は、リチウムイオン二次電池から成り、

負極はグラファイトから成り、

正極はリン酸鉄リチウムから成る、請求項 1 7 に記載の二次電池の充電状態推定装置。

【請求項 1 9】

正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の充電状態推定装置を備えた二次電池装置であって、

充電状態推定装置は、

(A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、

(B) 相対残容量と開回路電圧の関係を補正する補正部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、補正部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する二次電池装置。

40

【請求項 2 0】

正極及び負極を有する二次電池の充電状態を推定する二次電池の充電状態推定方法であって、

二次電池の劣化度を検出し、評価し、二次電池の劣化度の評価結果に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する、二次電池の充電状態推定方法。

50

【請求項 2 1】

正極及び負極を有する二次電池の劣化度推定装置であって、
二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、
を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点と、予め求められた初期変曲点との差異、及び、変曲点における電圧値と、予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異に基づき、二次電池の劣化度を求める、二次電池の劣化度推定装置。

【請求項 2 2】

測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピークに該当する、請求項 2 1 に記載の二次電池の劣化度推定装置。

【請求項 2 3】

測定された電圧変化における変曲点に該当する微分値におけるピークの位置は、二次電池の満充電状態を開始時点とした、二次電池の放電容量の値である請求項 2 2 に記載の二次電池の劣化度推定装置。

【請求項 2 4】

二次電池の劣化度は、初期電位変化から求めた初期容量からの変化で表される請求項 2 1 に記載の二次電池の劣化度推定装置。

【請求項 2 5】

正極及び負極を有する二次電池の劣化度推定装置であって、
二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、
を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点における電圧値及び記憶された二次電池の充放電履歴データに基づき二次電池の劣化度を求める、二次電池の劣化度推定装置。

【請求項 2 6】

充放電履歴データは、少なくとも、放電レート、二次電池の温度及び相対残容量から構成されている請求項 2 5 に記載の二次電池の劣化度推定装置。

【請求項 2 7】

二次電池の劣化度は、初期電位変化から求めた初期容量からの変化で表される請求項 2 5 に記載の二次電池の劣化度推定装置。

【請求項 2 8】

二次電池の充電時あるいは放電時、電位変化に変曲点が存在する材料から負極が構成されており、電位変化に変曲点が存在しない材料から正極が構成されている、請求項 2 1 又は請求項 2 5 に記載の二次電池の充電状態推定装置。

【請求項 2 9】

二次電池は、リチウムイオン二次電池から成り、
負極はグラファイトから成り、

正極はリン酸鉄リチウムから成る、請求項 2 8 に記載の二次電池の充電状態推定装置。

【請求項 3 0】

正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の劣化度推定装置を備えた二次電池装置であって、

劣化度推定装置は、二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点と、予め求められた初期変曲点との差異、及び、変曲点における電圧値と、

10

20

30

40

50

予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異に基づき、二次電池の劣化度を求める二次電池装置。

【請求項 3 1】

正極及び負極を有する二次電池の充電状態を推定する二次電池の劣化度推定方法であって、

二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、

変曲点と、予め求められた初期変曲点との差異、及び、変曲点における電圧値と、予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異に基づき、二次電池の劣化度を求める、二次電池の劣化度推定方法。

10

【請求項 3 2】

正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の劣化度推定装置を備えた二次電池装置であって、

劣化度推定装置は、二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点における電圧値及び記憶された二次電池の充放電履歴データに基づき二次電池の劣化度を求める二次電池装置。

20

【請求項 3 3】

正極及び負極を有する二次電池の充電状態を推定する二次電池の劣化度推定方法であって、

二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、

変曲点における電圧値及び二次電池の充放電履歴データに基づき二次電池の劣化度を求める、二次電池の劣化度推定方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、二次電池の充電制御装置、二次電池の充電制御方法、二次電池の充電状態推定装置、二次電池の充電状態推定方法、二次電池の劣化度推定装置、二次電池の劣化度推定方法、及び、二次電池装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の二次電池の充電にあつては、通常、先ず、定電流充電を行い、その後、定電圧充電を行うことで、二次電池が満充電される。尚、このような充電方法は、定電流定電圧充電法（CC-CV法）と呼ばれている。ここで、定電流充電は、二次電池の正極と負極との間の電圧（『セル電圧』と呼ぶ場合がある）が設定電圧に上昇するまで行われる。そして、セル電圧が設定電圧まで上昇すると、セル電圧が大幅に上昇しないように、定電圧充電に切り換えられる。定電圧充電において、二次電池の充電電流は次第に減少する。充電電流が設定値よりも小さくなると、満充電されたと判定されて充電が終了する。定電圧充電時におけるセル電圧である満充電電圧は、例えば、4.1ボルト/セル乃至4.2ボルト/セルに設定される。

40

【0003】

二次電池の充放電を繰り返すと二次電池に容量劣化が生じる。このような問題を解決するために、例えば、特開2008-005644には、電池の充放電を繰り返すに従って、電池を充電する設定電圧を低くして満充電する電池の充電方法が開示されている。また、非水系二次電池において、充電を開始した後、非水系二次電池の閉路電圧が非水電解質の分解電圧に達する前に充電を停止する充電方法が、特開2000-300750から周知である。更には、放電時には放電終止電圧を3.2ボルト～2.1ボルトに設定制御す

50

る放電制御手段と、充電時には充電上限電圧を4.0ボルト～4.5ボルトに設定制御する充電制御手段とを備えた充放電制御装置を有するリチウム二次電池が、特開2001-307781から周知である。

【0004】

二次電池の残容量は、屢々、満充電容量（最大充電容量；実力容量）を100%とした相対残容量（State Of Charge, SOC）[%]として評価される。また、放電後のSOC診断の指標として、屢々、開回路電圧（開放端子電圧, Open Circuit Voltage, OCV）が用いられる。具体的には、初期のOCVとSOCとの関係から、OCVに基づきSOCを推定する充電状態推定技術が、特開2000-258513から周知である。また、二次電池の劣化を考慮した充電状態推定技術として、電池の劣化度に応じて予め用意しておいたOCVとSOCとの関係を選択してSOCの推定に利用する技術が、特開2002-286818から周知である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-005644

【特許文献2】特開2000-300750

【特許文献3】特開2001-307781

【特許文献4】特開2000-258513

【特許文献5】特開2002-286818

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、二次電池の容量劣化に伴い負極の電位が上昇するといった現象が認められることが、本発明者らの検討の結果、判明した。これは、リチウムイオン二次電池の充放電を繰り返すことによって、リチウム(Li)が不可逆的に析出し、充放電に寄与し得るリチウムの量が減少するためであると考えられる。通常、二次電池の満充電電圧を一定として二次電池の充電を行うが故に、このような負極の電位上昇は正極の電位上昇を招く。そして、このような正極の電位上昇が誘発されると、正極での副反応（電解質の酸化、正極活物質の構造劣化等）が生じる結果、二次電池の容量劣化が加速される虞がある。しかしながら、上記の特許文献1～特許文献3には、実使用環境下で二次電池の劣化度（具体的には、例えば、負極の電位の上昇）を定量的に判定し、次回の充電電圧を設定するといった技術について、何ら、言及されていない。同様に、上記の特許文献4～特許文献5には、実使用環境下で二次電池の劣化度（具体的には、例えば、負極の電位の上昇）を定量的に判定し、OCVに基づくSOCの推定精度を高めるといった技術について、何ら、言及されていない。更には、これらの特許文献1～5には、二次電池の劣化度を効率良く推定する技術について、何ら、言及されていない。

30

【0007】

従って、本開示の第1の目的は、実使用環境下で二次電池の劣化度を定量的に判定し、次回の充電電圧を設定することを可能とする二次電池の充電制御装置、係る充電制御装置を備えた二次電池装置、及び、二次電池の充電制御方法を提供することにある。また、本開示の第2の目的は、実使用環境下で二次電池の劣化度を定量的に判定し、OCVに基づくSOCの推定精度を高めることを可能とする二次電池の充電状態推定装置、係る充電状態推定装置を備えた二次電池装置、及び、二次電池の充電状態推定方法を提供することにある。更には、本開示の第3の目的は、実使用環境下で二次電池の劣化度を効率良く推定し得る劣化度推定装置、係る劣化度推定装置を備えた二次電池、及び、二次電池の劣化度推定方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の第1の目的を達成するための本開示の二次電池の充電制御装置は、正極及び負極

50

を有する二次電池の充電を制御する充電制御装置であって、

- (A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、
- (B) 充電制御部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の充電時における電極への電圧印加状態を制御する。

【0009】

上記の第1の目的を達成するための本開示の第1の態様に係る二次電池装置は、正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の充電を制御する充電制御装置を備えた二次電池装置であって、

10

充電制御装置は、

- (A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、
- (B) 充電制御部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の充電時における電極への電圧印加状態を制御する。

【0010】

上記の第1の目的を達成するための本開示の二次電池の充電制御方法は、正極及び負極を有する二次電池の充電を制御する二次電池の充電制御方法であって、

20

二次電池の劣化度を検出し、評価し、二次電池の劣化度の評価結果に基づき、二次電池の満充電時における電極への電圧印加状態を制御する。

【0011】

上記の第2の目的を達成するための本開示の二次電池の充電状態推定装置は、正極及び負極を有する二次電池の充電状態推定装置であって、

- (A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、
- (B) 相対残容量と開回路電圧の関係を補正する補正部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、補正部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する。

【0012】

30

上記の第2の目的を達成するための本開示の第2の態様に係る二次電池装置は、正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の充電状態推定装置を備えた二次電池装置であって、

充電状態推定装置は、

- (A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、
- (B) 相対残容量と開回路電圧の関係を補正する補正部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、補正部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する。

【0013】

40

上記の第2の目的を達成するための本開示の二次電池の充電状態推定方法は、正極及び負極を有する二次電池の充電状態を推定する二次電池の充電状態推定方法であって、

二次電池の劣化度を検出し、評価し、二次電池の劣化度の評価結果に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する。

【0014】

上記の第3の目的を達成するための本開示の第1の態様に係る二次電池の劣化度推定装置は、正極及び負極を有する二次電池の劣化度推定装置であって、

二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、

を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変

50

化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点と、予め求められた初期変曲点との差異、及び、変曲点における電圧値と、予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異に基づき、二次電池の劣化度を求める。

【 0 0 1 5 】

上記の第3の目的を達成するための本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定装置は、正極及び負極を有する二次電池の劣化度推定装置であって、

二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点における電圧値及び記憶された二次電池の充放電履歴データに基づき二次電池の劣化度を求める。

10

【 0 0 1 6 】

上記の第3の目的を達成するための本開示の第3の態様に係る二次電池装置は、正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の劣化度推定装置を備えた二次電池装置であって、

劣化度推定装置は、二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点と、予め求められた初期変曲点との差異、及び、変曲点における電圧値と、予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異に基づき、二次電池の劣化度を求める。

20

【 0 0 1 7 】

上記の第3の目的を達成するための本開示の第4の態様に係る二次電池装置は、正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の劣化度推定装置を備えた二次電池装置であって、

劣化度推定装置は、二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点における電圧値及び記憶された二次電池の充放電履歴データに基づき二次電池の劣化度を求める。

30

【 0 0 1 8 】

上記の第3の目的を達成するための本開示の第1の態様に係る二次電池の劣化度推定方法は、正極及び負極を有する二次電池の充電状態を推定する二次電池の劣化度推定方法であって、

二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、

40

変曲点と、予め求められた初期変曲点との差異、及び、変曲点における電圧値と、予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異に基づき、二次電池の劣化度を求める。

【 0 0 1 9 】

上記の第3の目的を達成するための本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定方法は、正極及び負極を有する二次電池の充電状態を推定する二次電池の劣化度推定方法であって、

二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、

変曲点における電圧値及び二次電池の充放電履歴データに基づき二次電池の劣化度を求

50

める。

【発明の効果】

【0020】

本開示の二次電池の充電制御装置、本開示の二次電池の充電制御方法、あるいは、本開示の第1の態様に係る二次電池装置にあっては、二次電池の劣化度の評価結果に基づいて、二次電池の充電時における電極への電圧印加状態を制御する。それ故、実使用環境下で二次電池の劣化度を定量的に判定し、次回の充電電圧を設定することが可能となり、最適な条件に基づく二次電池の充電を行うことができる。また、本開示の二次電池の充電状態推定装置、本開示の二次電池の充電状態推定方法、あるいは、本開示の第2の態様に係る二次電池装置にあっては、実使用環境下で二次電池の劣化度の評価結果に基づき相対残容量と開回路電圧の関係を補正するので、二次電池の劣化に伴う正極と負極のバランスのズレを補正することができ、開回路電圧測定結果に基づく相対残容量の推定精度を高めることができる。本開示の第1の態様～第2の態様に係る二次電池の劣化度推定装置、本開示の第3の態様～第4の態様に係る二次電池装置、本開示の第1の態様～第2の態様に係る二次電池の劣化度推定方法にあっては、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求めればよいので、二次電池の劣化度を効率良く推定することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、実施例1の二次電池の充電制御装置及び二次電池装置のブロック図である。

20

【図2】図2の(A)は、放電時、開回路電圧(OCV)がどのように変化するかを測定したグラフ、及び、得られた開回路電圧曲線から (dV/dQ) を求めたグラフを重ね合わせて表示したグラフであり、図2の(B)は、正極の電位がどのように変化するかを測定したグラフ、及び、得られた正極の電位変化曲線から (dV/dQ) を求めたグラフを重ね合わせて表示したグラフであり、図2の(C)は、負極の電位がどのように変化するかを測定したグラフ、及び、得られた負極の電位変化曲線から (dV/dQ) を求めたグラフを重ね合わせて表示したグラフである。

【図3】図3は、二次電池の劣化によって、放電時、放電時の正極及び負極の電位がどのように変化するか、また、開回路電圧(OCV)がどのように変化するかを模式的に示すグラフである。

30

【図4】図4は、二次電池の劣化によって、放電時、負極の電位がどのように変化するかを拡大して模式的に示すグラフである。

【図5】図5の(A)及び(B)は、それぞれ、間欠放電を示す概念図、及び、間欠放電と開回路電圧(OCV)曲線との関係等の一例を示す図である。

【図6】図6の(A)及び(B)は、それぞれ、二次電池の劣化によって、放電時、開回路電圧(OCV)がどのように変化するかを測定したグラフ、及び、得られた開回路電圧曲線から (dV/dQ) を求めたグラフである。

【図7】図7は、実施例2の二次電池の充電状態推定装置及び二次電池装置のブロック図である。

40

【図8】図8は、測定された開回路電圧(OCV)と相対残容量(SOC)との間の相関関係を示すグラフである。

【図9】図9は、実施例3の二次電池の劣化度推定装置及び二次電池装置のブロック図である。

【図10】図10は、実施例3において、変曲点における電圧値と予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異、及び、変曲点と予め求められた初期変曲点との差異を説明するための図である。

【図11】図11は、実施例4の二次電池の劣化度推定装置及び二次電池装置のブロック図である。

【図12】図12は、ハイブリッド車両の構成を示す図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、図面を参照して、実施例に基づき本開示を説明するが、本開示は実施例に限定されるものではなく、実施例における種々の数値や材料は例示である。尚、説明は、以下の順序で行う。

1．本開示の二次電池の充電制御装置、二次電池の充電制御方法、二次電池の充電状態推定装置、二次電池の充電状態推定方法、本開示の第1の態様～第2の態様に係る二次電池の劣化度推定装置、本開示の第1の態様～第2の態様に係る二次電池の劣化度推定方法、及び、本開示の第1の態様～第4の態様に係る二次電池装置、全般に関する説明

2．実施例1（本開示の二次電池の充電制御装置、二次電池の充電制御方法、及び、本開示の第1の態様に係る二次電池装置）

3．実施例2（本開示の二次電池の充電状態推定装置、二次電池の充電状態推定方法、及び、本開示の第2の態様に係る二次電池装置）

4．実施例3（本開示の第1の態様に係る二次電池の劣化度推定装置、本開示の第3の態様に係る二次電池装置、及び、本開示の第1の態様に係る二次電池の劣化度推定方法）

5．実施例4（本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定装置、本開示の第4の態様に係る二次電池装置、及び、本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定方法）、その他

【0023】

[本開示の二次電池の充電制御装置、二次電池の充電制御方法、二次電池の充電状態推定装置、二次電池の充電状態推定方法、本開示の第1の態様～第2の態様に係る二次電池の劣化度推定装置、本開示の第1の態様～第2の態様に係る二次電池の劣化度推定方法、及び、本開示の第1の態様～第4の態様に係る二次電池装置、全般に関する説明]

本開示の二次電池の充電制御装置、本開示の二次電池の充電状態推定装置における充電制御装置、本開示の第1の態様に係る二次電池装置における充電制御装置（以下、これらを総称して『本開示の充電制御装置等』と呼ぶ場合がある）にあつては、劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の満充電時における正極への電圧印加状態を制御する形態とすることができる。また、本開示の二次電池の充電制御方法においては、二次電池の劣化度の評価結果に基づき、二次電池の満充電時における正極への電圧印加状態を制御する形態とすることができる。

【0024】

そして、このような本開示の充電制御装置等の好ましい形態にあつては、劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の満充電時における正極の電位を設定する構成とすることができる。そして、この好ましい構成において、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点を求め、更に、予め求められた初期変曲点との間の差異に基づき二次電池の劣化度を求め、

充電制御部は、劣化度検出・評価部において求められた二次電池の劣化度に基づき、二次電池の充電時に印加する正極の電位を設定する構成とすることができる。そして、この場合、差異は、測定された電圧変化における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づく構成とすることができる。更には、これらの構成において、測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量又は測定時間を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピーク（以下、便宜上、『微分値ピーク』と呼ぶ場合がある）に該当する構成とすることができる。微分値ピークが得られる充放電容量又は測定時間といった変数の値の差が、測定された電圧変化における変曲点と予め求められた初期変曲点との間の差異に該当する。以下においても同様である。

【0025】

あるいは又、上述した本開示の二次電池の充電制御方法の好ましい形態にあつては、二次電池の劣化度の評価結果に基づき二次電池の満充電時における正極の電位を設定する構

成とすることができる。そして、この好ましい構成においては、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点を求め、更に、予め求められた初期変曲点との間の差異に基づき二次電池の劣化度を求め、更に、この二次電池の劣化度に基づき、二次電池の充電時に印加する正極の電位を設定する構成とすることができる。そして、この場合、差異は、測定された電圧変化における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づく構成とすることができ、更には、これらの構成において、測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量又は測定時間を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピーク（微分値ピーク）に該当する構成とすることができる。

【0026】

更には、これらの形態、構成を含む本開示の充電制御装置等において、劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の充電時における正極への印加電圧を制御する形態とすることができるし、あるいは又、本開示の二次電池の充電状態推定方法においては、二次電池の劣化度の評価結果に基づき、二次電池の充電時における正極への印加電圧を制御する形態とすることができる。

【0027】

本開示の二次電池の充電状態推定装置、本開示の二次電池の充電状態推定方法における充電状態推定装置、本開示の第2の態様に係る二次電池装置における充電状態推定装置（以下、これらを総称して『本開示の充電状態推定装置等』と呼ぶ場合がある）にあっては、劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、補正部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する形態とすることができる。また、本開示の二次電池の充電状態推定方法にあっては、二次電池の劣化度の評価結果に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する形態とすることができる。

【0028】

そして、このような本開示の充電状態推定装置等の好ましい形態において、劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点を求め、更に、予め求められた初期変曲点との間の差異に基づき二次電池の劣化度を求め、補正部は、劣化度検出・評価部において求められた二次電池の劣化度に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する構成とすることができる。そして、この場合、差異は、測定された電圧変化における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づく構成とすることができるし、これらの構成において、測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量又は測定時間を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピーク（微分値ピーク）に該当する構成とすることができる。

【0029】

あるいは又、上述した本開示の二次電池の充電状態推定方法の好ましい形態において、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点を求め、更に、予め求められた初期変曲点との間の差異に基づき二次電池の劣化度を求め、更に、この二次電池の劣化度に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する構成とすることができる。そして、この場合、差異は、測定された電圧変化における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づく構成とすることができるし、これらの構成において、測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量又は測定時間を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピーク（微分値ピーク）に該当する構成とすることができる。

【0030】

以上に説明した好ましい形態、構成を含む本開示の二次電池の充電制御装置、二次電池の充電制御方法、二次電池の充電状態推定装置、二次電池の充電状態推定方法、あるいは、本開示の第1の態様～第2の態様に係る二次電池装置にあっては、二次電池の充電時あるいは放電時、電位変化（OCV曲線の微分曲線が相当する）に変曲点が存在する材料から負極が構成されており、電位変化（OCV曲線の微分曲線が相当する）に変曲点が存在

10

20

30

40

50

しない材料から正極が構成されている形態とすることができる。そして、この場合、二次電池は、リチウムイオン二次電池から成り、負極はグラファイトから成り、正極はリン酸鉄リチウムから成る構成とすることができる。

【0031】

但し、二次電池、負極を構成する材料、正極を構成する材料は、これらに限定するものではなく、その他、二次電池として、マグネシウムイオン二次電池、アルミニウムイオン二次電池を挙げることができるし、負極を構成する材料として、遷移金属酸化物（例えば、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）、酸化ニッケル（ NiO ）、酸化マンガン（ Mn_2O_3 ））、典型金属酸化物（例えば、酸化錫（ SnO_2 ））を挙げることができるし、正極を構成する材料として、リン酸マンガンリチウム（ LiMnPO_4 ）、リン酸コバルトリチウム（ LiCoPO_4 ）、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、NCA三元系、NCM三元系を挙げることができる。

10

【0032】

本開示の第1の態様に係る二次電池の劣化度推定装置、本開示の第3の態様に係る二次電池装置、あるいは、本開示の第1の態様に係る二次電池の劣化度推定方法（以下、これらを総称して、『本開示の第1の態様に係る二次電池の劣化度推定装置等』と呼ぶ）において、測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピークに該当する形態とすることができる。そして、この場合、測定された電圧変化における変曲点に該当する微分値におけるピークの位置は、二次電池の満充電状態を開始時点とした、二次電池の放電容量の値である形態とすることができる。更には、以上に説明した各種の好ましい形態を含む本開示の第1の態様に係る二次電池の劣化度推定装置等において、二次電池の劣化度は、例えば、初期電位変化（初期OCV曲線）から求めた初期容量からの変化で表される構成とすることができる。あるいは又、劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時における電極への電圧印加状態を制御する構成とすることもできるし、劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、劣化度検出・評価部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する構成とすることもできる。

20

【0033】

本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定装置、本開示の第4の態様に係る二次電池装置、あるいは、本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定方法（以下、これらを総称して、『本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定装置等』と呼ぶ）において、充放電履歴データは、少なくとも、放電レート、二次電池の温度及び相対残容量から構成されている形態とすることができる。また、この好ましい形態を含む本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定装置等において、二次電池の劣化度は、例えば、初期電位変化（初期OCV曲線）から求めた初期容量からの変化で表される構成とすることができる。あるいは又、劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時における電極への電圧印加状態を制御する構成とすることもできるし、劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、劣化度検出・評価部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する構成とすることもできる。

30

40

【0034】

以上に説明した各種の好ましい形態、構成を含む本開示の第1の態様に係る二次電池の劣化度推定装置等、本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定装置等においては、前述したと同様に、二次電池の充電時あるいは放電時、電位変化に変曲点が存在する材料から負極が構成されており、電位変化に変曲点が存在しない材料から正極が構成されている形態とすることができる。そして、この場合、二次電池は、リチウムイオン二次電池から成り、負極はグラファイトから成り、正極はリン酸鉄リチウムから成る構成とすることができる。但し、二次電池、負極を構成する材料、正極を構成する材料は、これらに限定するものではなく、上述した各種の材料を用いることもできる。

50

【実施例 1】

【0035】

実施例 1 は、本開示の二次電池の充電制御装置、本開示の二次電池の充電制御方法、及び、本開示の第 1 の態様に係る二次電池装置に関する。

【0036】

実施例 1 の二次電池装置 10 は、正極及び負極を有する二次電池（二次電池セルとも呼ばれる）60、並びに、二次電池 60 の充電を制御する充電制御装置 20 を備えた二次電池装置である。そして、実施例 1 の二次電池の充電制御装置 20、あるいは、実施例 1 の二次電池装置 10 における二次電池の充電制御装置 20 は、そのブロック図を図 1 に示すように、正極及び負極を有する二次電池（具体的には、実施例にあっては、リチウムイオン二次電池）60 の充電を制御する充電制御装置であり、

10

（A）二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部 30、及び、

（B）充電制御部 40、

を備えている。尚、図 1 あるいは後述する図 7、図 9、図 11 において、データや処理用信号の流れを点線で示し、測定量の流れを実線で示し、電力の流れを二重線で示す。

【0037】

劣化度検出・評価部 30 は、OCV 測定部 31、微分演算部 32、及び、電極電位判定部 33 から構成されている。また、充電制御装置 20 は、更に、検出部 36 を備えており、検出部 36 は、電流測定回路 37、電圧測定回路 38 及び温度測定回路 39 から構成されている。尚、これらの劣化度検出・評価部 30 及び充電制御部 40、それ自体は、周知の回路から構成することができる。

20

【0038】

そして、二次電池 60 を構成する正極及びリチウム（Li）から成る対極から試験用電池を作製し、後述する間欠放電に基づき試験用電池を放電させ、放電時の正極の電位を測定する。測定結果を、図 2 の（B）の「 b_1 」に示す。この試験用電池の放電時の正極の電位測定結果を、便宜上、『初期・正極 OCV 曲線』と呼ぶ。更には、二次電池 60 を構成する負極及びリチウム（Li）から成る対極から試験用電池を作製し、後述する間欠放電に基づき試験用電池を放電させ、放電時の負極の電位を測定する。測定結果を、図 2 の（C）の「 c_1 」に示す。この試験用電池の放電時の負極の電位測定結果を、便宜上、『初期・負極 OCV 曲線』と呼ぶ。そして、初期・正極 OCV 曲線及び初期・負極 OCV 曲線の微分曲線において変曲点を求める。変曲点は、これらの曲線における微分値ピークに該当する。尚、初期・正極 OCV 曲線及び / 又は初期・負極 OCV 曲線の微分曲線から求められた変曲点が、『初期変曲点』に該当する。以下の説明においても同様である。初期・正極 OCV 曲線に基づく（ dV/dQ ）曲線、及び、初期・負極 OCV 曲線に基づく（ dV/dQ ）曲線 [これらの（ dV/dQ ）曲線は、OCV 曲線の微分曲線に該当する] を、図 2 の（B）の「 b_2 」、及び、図 2 の（C）の「 c_2 」に示す。図 2 の横軸は、放電時の放電容量（単位：ミリアンペア・時）を示し、縦軸は、開回路電圧（OCV、単位：ボルト）及び dV/dQ （単位：ボルト / ミリアンペア・時）を示す。そして、このようにして求められた初期・正極 OCV 曲線及び初期・負極 OCV 曲線に基づき、劣化した実際の二次電池の状態を解析する。

30

40

【0039】

ここで、実施例 1 において、負極は、二次電池 60 の充電時あるいは放電時、電位変化（OCV 曲線の微分曲線が相当する）に変曲点が存在する材料から構成されており、正極は、電位変化（OCV 曲線の微分曲線が相当する）に変曲点が存在しない材料から構成されている。具体的には、上述したとおり、二次電池 60 は、リチウムイオン二次電池から成り、負極はグラファイトから成り、正極はリン酸鉄リチウムから成る。

【0040】

図 2 の（B）に図示した例では、正極がリン酸鉄リチウムから成るので、過放電状態となる前の、安定した放電期間において、（ dV/dQ ）曲線 b_2 に微分値ピークが存在しない。一方、図 2 の（C）に示した例では、負極がグラファイトから成るので、過放電状

50

態となる前の、安定した放電期間において、 (dV/dQ) 曲線 c_2 に 3 つの微分値ピーク (A, B, C) が存在する。このような現象は、負極がグラファイトから構成されている場合、各種ステージ構造をとりながら Li がグラファイト中に吸蔵されていくためである。

【0041】

そして、予め求められた初期・正極 OCV 曲線及び初期・負極 OCV 曲線、更には、初期・正極 OCV 曲線及び / 又は初期・負極 OCV 曲線の微分曲線から求められた変曲点における充放電容量 [放電容量 (Q)] あるいは測定時間 [放電時間 (積算値)] を、電極電位判定部 33 に記憶しておく。変曲点は、これらの曲線における微分値ピークに該当する。

10

【0042】

二次電池の劣化によって、放電時の正極及び負極の電位がどのように変化するか、また、開回路電圧 (OCV) がどのように変化するかを模式的に示すグラフ、即ち、初期・正極 OCV 曲線、初期・負極 OCV 曲線、及び、実使用環境下、劣化した二次電池における正極 OCV 曲線及び負極 OCV 曲線 (『劣化後・正極 OCV 曲線』及び『劣化後・負極 OCV 曲線』と呼ぶ場合がある) を、模式的に図 3 に示す。また、二次電池の劣化によって、放電時、負極の電位がどのように変化するかを拡大して模式的に示すグラフ、即ち、初期・負極 OCV 曲線及び劣化後・負極 OCV 曲線の拡大した模式図を、図 4 に示す。

【0043】

尚、図 3 及び図 4 において、曲線「A」は初期・負極 OCV 曲線を示し、曲線「B」は劣化後・負極 OCV 曲線の一例を示す。また、図 3 において、曲線「C」は初期・正極 OCV 曲線を示し、曲線「D」は劣化後・正極 OCV 曲線の一例を示す。更には、図 3 において、曲線「C-A」は、初期・正極 OCV 曲線から初期・負極 OCV 曲線を減じた曲線を示す。ここで、図 3 及び図 4 の横軸は、放電時の放電容量 (単位: ミリアンペア・時) を示し、縦軸は、開回路電圧 (OCV、単位: ボルト) を示す。尚、図 3 において、曲線 C と曲線 A とは放電容量の大なる領域において重なり、曲線 D と曲線 B とは放電容量の大なる領域において重なるように図示しているが、実際には、曲線 C 及び曲線 D は、曲線 A 及び曲線 B よりも遙かに上方に位置している。便宜上、図 3 の縦軸を詰めて表現しているため、このような重なった曲線で表示されている。放電容量「0」において、試験用電池の放電が開始される。図 3 及び図 4 において、放電容量が負の領域にまで曲線 A 及び曲線 B が延在しているように図示しているが、実際には、放電容量が負の領域における曲線 A 及び曲線 B の部分は仮想のものであり、放電容量が負の領域における曲線 A 及び曲線 B の部分は、正極から供給される Li 量 (容量) に対して負極の受け入れ可能 Li 量 (容量) が過大となっているため、負極の相当部分 (負の領域にはみ出した領域) が Li 吸蔵のために利用されていないことを意味する。

20

30

【0044】

図 3 及び図 4 に示すように、充放電を多数回、繰り返し、劣化した二次電池にあっては、劣化後・負極 OCV 曲線 B は、初期・負極 OCV 曲線 A と比較して、放電容量が減じる方向にシフトしている。尚、このようなシフトを、便宜上、『OCV 曲線シフト』と呼ぶ。そして、このような OCV 曲線シフトが生じる結果、劣化後の二次電池 (劣化品) の満充電時の負極電位は、初期の二次電池 (初期品) の満充電時の負極電位よりも上昇する。

40

【0045】

前述したとおり、通常、CC-CV 法に基づき、先ず、定電流充電を行い、その後、定電圧充電を行うことで、二次電池が満充電される。そして、二次電池の充電時の満充電電圧 (セル電圧) を一定として二次電池の充電を行うが故に、このような負極の電位上昇は正極の電位上昇を招き、その結果、正極での副反応 (電解質の酸化、正極活物質の構造劣化等) が生じるため、二次電池の容量劣化が加速される虞がある。

【0046】

このような二次電池の容量劣化が加速されることのない、最適な条件に基づく二次電池の充電を可能とする、実施例 1 の充電制御装置 20 及び二次電池装置 10 の具体的な動作

50

、実施例 1 の二次電池の充電制御方法を、以下、説明する。

【 0 0 4 7 】

ところで、実施例 1 の充電制御装置 2 0 にあっては、劣化度検出・評価部 3 0 における二次電池 6 0 の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部 4 0 は、二次電池 6 0 の充電時における電極（具体的には、実施例 1 にあっては正極）への電圧印加状態を制御する。具体的には、正極に印加する電圧を決定する。

【 0 0 4 8 】

また、実施例 1 の二次電池の充電制御方法にあっては、二次電池の劣化度を検出し、評価し、二次電池の劣化度の評価結果に基づき、二次電池の満充電時における電極（具体的には、実施例 1 にあっては正極）への電圧印加状態を制御する。具体的には、正極に印加する電圧を決定する。

【 0 0 4 9 】

そのために、劣化度検出・評価部 3 0 は、二次電池 6 0 の充電時あるいは放電時（実施例 1 にあっては、具体的には、放電時）、正極と負極との間の電圧変化を測定し（即ち、OCV を測定して OCV 曲線を得て）、測定された電圧変化における変曲点を求め、更に、予め求められた初期変曲点との間の差異に基づき二次電池 6 0 の劣化度を求める。そして、充電制御部 4 0 は、劣化度検出・評価部 3 0 において求められた二次電池 6 0 の劣化度に基づき、二次電池 6 0 の充電時に印加する正極の電位を設定（決定）する。

【 0 0 5 0 】

ここで、差異は、測定された電圧変化（OCV 曲線の微分曲線）における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づく。上述したとおり、測定された電圧変化（OCV 曲線の微分曲線）における変曲点は、二次電池 6 0 の充放電容量又は測定時間を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピーク（微分値ピーク）に該当する。そして、差異は、具体的には、放電容量差若しくは放電時間差である。

【 0 0 5 1 】

より具体的には、充電制御装置 2 0 は、電源 5 0 から供給された電力を所定の直流の電圧に変換して、定電流定電圧制御に基づき、リチウムイオン二次電池から成る二次電池 6 0 を充電する。充電制御装置 2 0 は、所定のサイクル数毎又は所定の経過時間毎に、電源 5 0 が作動していることを確認した後、充電制御装置 2 0 に記録されている充電終止条件で電源 5 0 の動作を制御し、二次電池 6 0 を満充電する。

【 0 0 5 2 】

次いで、以下に説明する間欠放電に基づく放電方法により、二次電池 6 0 の放電を行う。尚、説明を省略するが、代替的に、 (dV/dQ) 曲線又は (dV/dt) 曲線における微分値ピークの前後のみで、間欠放電を行い、あるいは又、低レート放電を行ってもよい。

【 0 0 5 3 】

そして、これによって、開回路電圧（開放端子電圧，OCV）曲線を OCV 測定部 3 1 において求めることができる。図 5 の（A）及び（B）に、間欠放電を示す概念図、及び、間欠放電と開回路電圧（OCV）曲線との関係等の一例を説明する図を示す。具体的には、二次電池 6 0 を無負荷状態とする。そして、図 5 の（A）に示すように、時刻「A」において定電流放電を開始し、一定時間経過後、定電流放電を中止する。この時点を、図 5 の（A）においては時刻「B」で示す。次いで、所定時間経過後、時刻「C」において開回路電圧（OCV）の測定を行う。一方、図 5 の（B）に示すように、時刻「A」において測定された開回路電圧を「a」で示す。また、時刻「B」において測定された放電直後電圧を「b」で示す。更には、時刻「C」において測定された開回路電圧を「c」で示す。こうして、複数回、開回路電圧を測定し、休止時間を除外した積算時間で開回路電圧「a」，「c」・・・を結ぶことで、開回路電圧曲線（OCV 曲線）を求めることができる。時刻 B における開回路電圧「c'」は、休止時間を除外して、OCV 曲線を描画するため、時刻 C における開回路電圧「c」を休止時間分だけ左側に平行移動させたものである。尚、図 5 の（B）の横軸を時間としたが、代替的に放電容量（Q）とすることもでき

10

20

30

40

50

る。

【0054】

そして、OCV測定部31において得られた開回路電圧曲線（OCV曲線）に基づき、微分演算部32において、放電容量を変数とした微分曲線（x軸：放電容量（Q），y軸： dV/dQ ）、又は、放電時間（積算値）での微分曲線（x軸：時間（t），y軸： dV/dt ）を求める。この際、時間（dt）を10秒程度にすると、微分値ピークを検出し易い。尚、開回路電圧曲線（OCV曲線）の一例を図2の（A）に「a₁」にて示し、放電容量を変数とした微分曲線を図2の（A）に「a₂」にて示す。（ dV/dQ ）曲線a₂に3つの微分値ピーク（A，B，C）が存在する。即ち、過放電状態となる前の、安定した放電期間においては、（ dV/dQ ）曲線a₂に3つの微分値ピーク（A，B，C）が存在する。

10

【0055】

あるいは又、低レート放電を行うことで、開回路電圧曲線（OCV曲線）を得ることもできる。尚、この場合、放電レートは0.1C程度が望ましい。放電レートを大きくし過ぎると、（ dV/dQ ）曲線あるいは（ dV/dt ）曲線における微分値ピークの検出が困難になる虞がある。場合によっては、二次電池60を負荷に接続した状態で開回路電圧曲線（OCV曲線）を得ることも可能である。

【0056】

以下、上述した間欠放電に基づく劣化度検出・評価部30及び充電制御部40の詳細な動作について説明する。

20

【0057】

電流測定回路37は、二次電池60に流れる放電電流を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部30に送出する。また、電圧測定回路38は、二次電池60の電圧を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部30に送出する。更には、温度測定回路39は、二次電池60の表面温度を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部30に送出する。

【0058】

二次電池の放電時、OCV測定部31においては、検出部36からのデータ（即ち、正極と負極との間の電圧変化の測定結果、言い換えれば、OCVの測定結果）から、周知の方法に基づき、二次電池60のOCV曲線を求め、OCV測定部31に記憶する。そして、放電が終わり、二次電池の充電開始に先立ち、微分演算部32において、OCV測定部31にて得られたOCV曲線の微分曲線の変曲点を、周知の方法に基づき求める。即ち、OCV測定部31において得られ、OCV測定部31に記憶されていたOCV曲線に基づき、微分演算部32で、放電容量を変数とした微分曲線（x軸：放電容量（Q），y軸： dV/dQ ）、又は、放電時間（積算値）での微分曲線（x軸：時間（t），y軸： dV/dt ）を求める。そして、更に、（ dV/dQ ）曲線又は（ dV/dt ）曲線における微分値ピークを周知の方法に基づき求め、更に、微分値ピークに対応する放電容量若しくは放電時間を求める。そして、電極電位判定部33においては、求められた微分値ピークの位置（微分値ピークが得られる充放電容量又は測定時間といった変数の値）と、電極電位判定部33に記憶された、初期変曲点における充放電容量〔放電容量（Q）〕又は測定時間〔放電時間（積算値）〕とに基づき、初期・負極OCV曲線を修正し、修正された初期・負極OCV曲線から負極電位の上昇量を求める。このようにして、電極電位判定部33において満充電時の負極電位を求めることができる。このように、微分演算部32及び電極電位判定部33においては、測定された電圧変化における変曲点（微分値ピークに対応する放電容量若しくは放電時間に該当し、図2の（A）の「A」，「B」，「C」のいずれか、あるいは、全て）を求め、更に、予め求められた初期変曲点（初期・負極OCV曲線における微分値ピークに該当し、図2の（C）の「A」，「B」，「C」のいずれか、あるいは全て）との間の差異（具体的には、放電容量差若しくは放電時間差）に基づき、二次電池60の劣化度を求める。ここで、上記の求められた負極電位の上昇量が二次電池60の劣化度に相当する。

30

40

【0059】

50

図6の(A)及び(B)に、二次電池の劣化によって、放電時、開回路電圧(OCV)がどのように変化するかを測定したグラフ、及び、得られた開回路電圧(OCV)曲線から dV/dQ を求めたグラフを示す。尚、図6の(A)及び(B)において、「A」は、初期の二次電池の測定データを示し、「B」は、劣化した二次電池の測定データを示す。

【0060】

そして、二次電池60の劣化度に相当する負極電位の上昇量に関するデータが充電制御部40に送出され、充電制御部40において、負極電位の上昇量(満充電時の負極電位)を考慮して、二次電池60の充電時に印加する正極の電位(あるいは満充電電圧)が上昇しないように、正極の電位(あるいは満充電電圧)が設定(決定)される。即ち、二次電池使用開始時の初期満充電電圧から負極電位の上昇量を減じた電圧を満充電電圧として、二次電池60の充電が行われる。尚、この際、温度測定回路39から受け取った電池表面温度を考慮して、正極の電位(あるいは満充電電圧)を設定(決定)してもよい。

10

【0061】

充電制御装置20は、定電圧領域で動作するときの充電電圧、及び、定電流領域で動作するときの充電電流も設定する。更には、充電制御装置20は、電流測定回路37から受け取ったデータに基づいて、二次電池60の使用開始から実行された充放電のサイクル数をカウントする。また、充電制御装置20は、二次電池60の使用開始からの経過時間を計測する。

【0062】

以上のように、実施例1にあっては、二次電池の劣化度の評価結果、具体的には、負極電位の上昇量に基づいて、二次電池の充電時における電極への電圧印加状態を制御する。即ち、負極電位の上昇量(満充電時の負極電位)に基づき、二次電池の充電時に印加する正極の電位(あるいは満充電電圧)が上昇しないように、正極の電位(あるいは満充電電圧)が設定(決定)される。このように、実施例1にあっては、実使用環境下で二次電池の劣化度を定量的に判定し、次の充電電圧を設定することが可能となり、満充電時の正極電位を常に一定に保持することができる。その結果、正極での副反応(電解質の酸化、正極活物質の構造劣化等)による容量劣化を抑制することができる。従って、二次電池の実利用期間(例えば、容量維持率が70%以下となる迄の期間)を延長することができる。また、その一方で、正極電位を低く設定し過ぎることがないため、常に、電池容量を最大限利用することができる。即ち、二次電池の高寿命化を図りながら、電池容量を有効利用することができる。

20

30

【0063】

電極電位判定部33においては、以上に説明した処理に加えて、あるいは又、以上に説明した処理とは別に単独で、以下の処理を行ってもよい。即ち、例えば、図2の(A)に示した(dV/dQ)曲線 a_2 に存在する3つの微分値ピーク(A, B, C)の内の、2つの微分値ピーク(例えば、微分値ピークA及び微分値ピークC)の間の放電容量差(Q_2)若しくは放電時間差(T_2)を求める。そして、図2の(C)に示した初期・負極OCV曲線に基づく(dV/dQ)曲線 c_2 に存在する3つの微分値ピーク(A, B, C)の内の、2つの微分値ピーク(例えば、微分値ピークA及び微分値ピークC)の間の放電容量差(Q_1)若しくは放電時間差(T_1)との間の差を求める。即ち、($Q_1 - Q_2$)あるいは($T_1 - T_2$)を求める。尚、($Q_1 - Q_2$)あるいは($T_1 - T_2$)を、便宜上、『負極の収縮度』と呼ぶ。このような負極の収縮度の有意な値(> 0)は、二次電池60の充放電容量の減少の指標となる。即ち、二次電池60の劣化度の評価結果に相当する。このように、実際の使用において劣化した二次電池から取得した図2の(A)に示した(dV/dQ)曲線から抽出した微分値ピーク情報と、初期・負極OCV曲線に基づく微分値ピーク情報とに基づき、負極の収縮度を評価する。これによって、求められた負極の収縮度($Q_1 - Q_2$)あるいは($T_1 - T_2$)に基づき、即ち、劣化度検出・評価部30における二次電池60の劣化度の評価結果(負極の収縮度)に基づき、充電制御部40は、二次電池60の充電時における正極への印加電圧を制御することができる。

40

50

【 0 0 6 4 】

ところで、負極をグラファイトから構成し、正極をリン酸鉄リチウムから構成する場合、上述したとおり、また、図2の(B)、(C)に図示したように、負極のOCV曲線の微分曲線には変曲点が存在し、正極のOCV曲線の微分曲線には変曲点が存在しない。それ故、正極由来の微分値ピークの出現を考慮する必要がない。しかしながら、正極のOCV曲線の微分曲線に変曲点が存在するような正極材料と、負極のOCV曲線の微分曲線に変曲点が存在するような負極材料とを組み合わせした場合、正極由来の微分値ピークであるのか、負極由来の微分値ピークであるのかを判断する必要がある。このような場合にも、図2の(B)、(C)に示したと同様のデータを予め採取しておくことで、正極由来の微分値ピーク及び負極由来の微分値ピークを得ることができる。それ故、図2の(A)に示した開回路電圧(OCV)曲線から求められた、例えば(dV/dQ)から、正極由来の微分値ピークと負極由来の微分値ピークとを分離することができる。後述する実施例2～実施例4においても同様である。

10

【 0 0 6 5 】

また、例えば、負極のOCV曲線に特異な電位変化が存在し、しかも、複数の二次電池が直列・並列接続された電池パック(組電池)のOCV曲線あるいは放電曲線に、二次電池の負極のOCV曲線の特異な電位変化が反映されている場合にも、このような電池パック(組電池)に対して、以上に説明した二次電池の充電制御方法を適用することができる。例えば、一定時間の電圧変化の変化を見積もることで、どの程度、負極のOCV曲線が初期・負極OCV曲線から移動しているのか、どの程度、負極の収縮度が生じているかを求めることが可能である。後述する実施例2～実施例4においても同様である。

20

【 実施例 2 】

【 0 0 6 6 】

実施例2は、本開示の二次電池の充電状態推定装置、本開示の二次電池の充電状態推定方法、及び、本開示の第2の態様に係る二次電池装置に関する。

【 0 0 6 7 】

ところで、満充電容量(最大充電容量;実力容量)を100%としたときの相対残容量(SOC)[%]と、開回路電圧(OCV)との間には、一定の相関が存在し、開回路電圧(OCV)を測定することで相対残容量(SOC)を求めることができることは周知である。上述したとおり、充放電を繰り返すことで二次電池に劣化が生じる結果、放電時の開回路電圧曲線(OCV曲線)にシフトが生じる。その結果、図8に示すように、劣化した二次電池にあっては、測定された開回路電圧(OCV)と相対残容量(SOC)との間の相関関係にズレが生じる。尚、図8において、「A」は初期品を示し、「B」は劣化品を示し、横軸は、セル電圧3.1ボルトを基準としたSOC(単位:%)を示し、縦軸はOCV測定結果(単位:ボルト)を示す。

30

【 0 0 6 8 】

実施例2の二次電池装置110は、正極及び負極を有する二次電池60、並びに、二次電池60の充電状態推定装置120を備えた二次電池装置である。そして、実施例2の二次電池の充電状態推定装置120、あるいは、実施例2の二次電池装置110における二次電池の充電状態推定装置120は、そのブロック図を図7に示すように、正極及び負極を有する二次電池60の充電状態推定装置であって、

40

(A)二次電池60の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部130、及び、

(B)相対残容量と開回路電圧の関係を補正する補正部140、

を備えており、

劣化度検出・評価部130における二次電池60の劣化度の評価結果に基づき、補正部140は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する。

【 0 0 6 9 】

劣化度検出・評価部130は、実施例1と同様に、OCV測定部31、微分演算部32、及び、電極電位判定部33から構成されている。また、充電状態推定装置120は、更に、検出部36を備えており、検出部36は、電流測定回路37、電圧測定回路38及び

50

温度測定回路 39 から構成されている。更には、充電状態推定装置 120 は、求められた相対残容量 (SOC) の値を表示する表示部 141 を備えている。尚、これらの劣化度検出・評価部 130、補正部 140 及び表示部 141、それ自体は、周知の回路、表示装置から構成することができる。実施例 2 においても、実施例 1 と同様に、負極はグラファイトから成り、正極はリン酸鉄リチウムから成る。

【0070】

実施例 2 あるいは後述する実施例 3 ~ 実施例 4 においても、実施例 1 において説明したと同様に、二次電池の劣化によって、例えば、放電時、正極及び負極の電位が変化する。尚、二次電池の劣化によって、放電時の正極及び負極の電位がどのように変化するか、また、開回路電圧 (OCV) がどのように変化するかは、図 3 及び図 4 を参照して、実施例 1 にて説明したと同様である。また、充放電を多数回、繰り返し、劣化した二次電池にあつては、OCV 曲線シフトが生じ、その結果、劣化品の満充電時の負極電位は、初期品の満充電時の負極電位よりも上昇することも、実施例 1 と同様である。

10

【0071】

そして、このような OCV 曲線シフトが生じると、相対残容量と開回路電圧との間の関係に変化が生じる。それ故、実際の使用において劣化した二次電池から取得した図 2 の (A) に示した (dV/dQ) 曲線から抽出した微分値ピーク情報と、初期・負極 OCV 曲線に基づく微分値ピーク情報とに基づき、初期品において得られた開回路電圧 (OCV) と相対残容量 (SOC) の関係を修正することで、相対残容量と開回路電圧との間の関係の変化量 (相対残容量に対する補正量) を得ることができる。

20

【0072】

OCV 測定に基づく SOC の推定精度を高めることを可能とする実施例 2 の充電状態推定装置 120 及び二次電池装置 110 の具体的な動作、実施例 2 の二次電池の充電制御方法である二次電池 60 の劣化度を検出し、評価し、二次電池 60 の劣化度の評価結果に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する二次電池の充電制御方法を、以下、説明する。

【0073】

ところで、実施例 2 の充電状態推定装置 120 にあつては、劣化度検出・評価部 130 における二次電池 60 の劣化度の評価結果に基づき、補正部 140 は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する。また、実施例 2 の充電状態推定方法にあつては、二次電池 60 の劣化度の評価結果に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する。

30

【0074】

そのために、劣化度検出・評価部 130 は、二次電池の充電時あるいは放電時 (実施例 2 にあつては、具体的には、放電時)、正極と負極との間の電圧変化を測定し (即ち、OCV を測定して OCV 曲線を得て)、測定された電圧変化における変曲点を求め、更に、予め求められた初期変曲点との間の差異に基づき二次電池の劣化度を求める。そして、補正部 140 は、劣化度検出・評価部 130 において求められた二次電池の劣化度に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する。

【0075】

ここで、差異は、実施例 1 と同様に、測定された電圧変化 (OCV 曲線の微分曲線) における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づく。上述したとおり、測定された電圧変化 (OCV 曲線の微分曲線) における変曲点は、二次電池 60 の充放電容量又は測定時間を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピーク (微分値ピーク) に該当する。そして、差異は、具体的には、放電容量差若しくは放電時間差である。

40

【0076】

より具体的には、充電状態推定装置 120 は、電源 50 から供給された電力を所定の直流の電圧に変換して、定電流定電圧制御に基づき、リチウムイオン二次電池から成る二次電池 60 を充電する。充電状態推定装置 120 は、所定のサイクル数毎又は所定の経過時間毎に、電源 50 が作動していることを確認した後、充電状態推定装置 120 に記録され

50

ている充電終止条件で電源50の動作を制御し、二次電池60を満充電する。次いで、実施例1にて説明したと同様に、間欠放電に基づく放電方法により、二次電池60の放電を行う。

【0077】

より具体的には、電流測定回路37は、二次電池60に流れる放電電流を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部130に送出する。また、電圧測定回路38は、二次電池60の電圧を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部130に送出する。更には、温度測定回路39は、二次電池60の表面温度を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部130に送出する。

【0078】

二次電池の放電時、OCV測定部31においては、検出部36からのデータ(即ち、正極と負極との間の電圧変化の測定結果、云い換えれば、OCVの測定結果)から、周知の方法に基づき、二次電池60のOCV曲線を求め、OCV測定部31に記憶する。そして、微分演算部32において、OCV測定部31にて得られたOCV曲線の微分曲線の変曲点を、周知の方法に基づき求める。即ち、OCV測定部31において得られたOCV曲線に基づき、微分演算部32で、放電容量を変数とした微分曲線(x軸:放電容量(Q), y軸: dV/dQ)、又は、放電時間(積算値)での微分曲線(x軸:時間(t), y軸: dV/dt)を求める。そして、更に、(dV/dQ)曲線又は(dV/dt)曲線における微分値ピークを周知の方法に基づき求め、更に、微分値ピークに対応する放電容量若しくは放電時間を求める。即ち、微分演算部32及び電極電位判定部33において、測定された電圧変化における変曲点(微分値ピークに対応する放電容量若しくは放電時間に該当し、図2の(A)の「A」,「B」,「C」のいずれか、あるいは、全て)を求め、更に、予め求められた初期変曲点(初期・負極OCV曲線における微分値ピークに該当し、図2の(C)の「A」,「B」,「C」のいずれか、あるいは全て)との間の差異(具体的には、放電容量差若しくは放電時間差)を求める。ここで、この差異が二次電池60の劣化度に相当する。

【0079】

そして、二次電池60の劣化度に相当する差異が補正部140に送出される。補正部140においては、求められた微分値ピークの位置(微分値ピークが得られる充放電容量又は測定時間といった変数の値)と、電極電位判定部33に記憶された、初期・負極OCV曲線の微分曲線における変曲点(充放電容量[放電容量(Q)]又は測定時間[放電時間(積算値)])とを対比する。そして、この対比結果に基づき初期・負極OCV曲線を修正し、初期・負極OCV曲線の修正量からOCV曲線のシフト量を求め、このOCV曲線のシフト量に基づき相対残容量(SOC)と開回路電圧(OCV)の関係を修正する。こうして、補正された相対残容量を得ることができる。補正された相対残容量は表示部141において表示される。

【0080】

充電状態推定装置120は、定電圧領域で動作するときの充電電圧、及び、定電流領域で動作するときの充電電流も設定する。更には、充電状態推定装置120は、電流測定回路37から受け取ったデータに基づいて、二次電池60の使用開始から実行された充放電のサイクル数をカウントする。また、充電状態推定装置120は、二次電池60の使用開始からの経過時間を計測する。

【0081】

以上のように、実施例2にあっては、二次電池の劣化度の評価結果、具体的には、放電容量差若しくは放電時間差に基づいて、OCV測定の結果得られた相対残容量を補正する。このように、実施例2にあっては、実使用環境下で二次電池の劣化度を定量的に判定し、適切な相対残容量を表示することが可能となり、高い精度の相対残容量を得ることができる。

【実施例3】

【0082】

10

20

30

40

50

実施例 3 は、本開示の第 1 の態様に係る二次電池の劣化度推定装置、本開示の第 3 の態様に係る二次電池装置、及び、本開示の第 1 の態様に係る二次電池の劣化度推定方法に関する。図 9 に、実施例 3 の二次電池の劣化度推定装置及び二次電池装置のブロック図を示す。

【 0 0 8 3 】

実施例 3 あるいは後述する実施例 4 の二次電池装置 2 1 0 , 3 1 0 は、正極及び負極を有する二次電池（二次電池セル）6 0、並びに、二次電池 6 0 の劣化度推定装置 2 2 0 , 3 2 0 を備えた二次電池装置である。そして、実施例 3 あるいは後述する実施例 4 の劣化度推定装置 2 2 0 , 3 2 0、あるいは又、実施例 3 あるいは後述する実施例 4 の二次電池装置 2 1 0 , 3 1 0 における劣化度推定装置 2 2 0 , 3 2 0 は、二次電池 6 0 の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部 2 3 0 , 3 3 0 を備えている。

10

【 0 0 8 4 】

劣化度検出・評価部 2 3 0 , 3 3 0 は、OCV測定部 2 3 1 , 3 3 1、微分演算部 2 3 2 , 3 3 2 及び劣化度評価部 2 3 3 , 3 3 3 から構成されている。また、劣化度推定装置 2 2 0 , 3 2 0 は、更に、検出部 3 6 を備えており、検出部 3 6 は、電流測定回路 3 7、電圧測定回路 3 8 及び温度測定回路 3 9 から構成されている。尚、これらの劣化度検出・評価部 2 3 0 , 3 3 0、それ自体は、周知の回路から構成することができる。また、実施例 3 においても、実施例 1 と同様に、二次電池 6 0 の負極はグラファイトから成り、正極はリン酸鉄リチウムから成る。

【 0 0 8 5 】

実施例 3 にあっても、実施例 1 と同様にして、初期・正極 OCV 曲線及び初期・負極 OCV 曲線を求めておく。そして、実施例 1 と同様にして、予め求められた初期・正極 OCV 曲線及び初期・負極 OCV 曲線、更には、初期・正極 OCV 曲線及び / 又は初期・負極 OCV 曲線において求められた初期変曲点における充放電容量 [放電容量 (Q)] を、劣化度評価部 2 3 3 に記憶しておく。変曲点は、これらの曲線における微分値ピークに該当する。

20

【 0 0 8 6 】

そして、実施例 3 において、劣化度検出・評価部 2 3 0 は、二次電池 6 0 の充電時あるいは放電時（実施例 3 にあっては、具体的には、放電時）、正極と負極との間の電圧変化を測定し（即ち、OCVを測定してOCV曲線を得て）、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求める。そして、更に、変曲点と、予め求められた初期変曲点との差異、及び、変曲点における電圧値と、予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異に基づき、二次電池 6 0 の劣化度を求める。

30

【 0 0 8 7 】

ここで、測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量 [放電容量 (Q)] を変数として、測定された電圧 (V) の微分値を求めたときの微分値 (dV/dQ) におけるピークに該当する。具体的には、測定された電圧変化における変曲点に該当する微分値におけるピークの位置は、二次電池の満充電状態を開始時点とした、二次電池の放電容量の値である。また、二次電池の劣化度は、例えば、初期電位変化（初期 OCV 曲線）から求めた初期容量からの変化で表される。

40

【 0 0 8 8 】

尚、差異は、実施例 1 と同様に、測定された電圧変化（OCV曲線の微分曲線）における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づく。上述したとおり、測定された電圧変化（OCV曲線の微分曲線）における変曲点は、二次電池 6 0 の充放電容量 [放電容量 (Q)] を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピーク（微分値ピーク）に該当する。そして、差異は、具体的には、放電容量差である。

【 0 0 8 9 】

具体的には、充電制御装置としても機能する劣化度推定装置 2 2 0 は、電源 5 0 から供給された電力を所定の直流の電圧に変換して、定電流定電圧制御に基づき、リチウムイオン二次電池から成る二次電池 6 0 を充電する。劣化度推定装置 2 2 0 は、所定のサイクル

50

数毎又は所定の経過時間毎に、電源 50 が作動していることを確認した後、劣化度推定装置 220 に記録されている充電終止条件で電源 50 の動作を制御し、二次電池 60 を満充電する。

【0090】

次いで、実施例 1 にて説明したと同様の間欠放電に基づく放電方法により、二次電池 60 の放電を行う。尚、実施例 1 と同様に、代替的に、 (dV/dQ) 曲線における微分値ピークの前後のみで、間欠放電を行い、あるいは又、低レート放電を行ってもよい。そして、これによって、実施例 1 と同様に、開回路電圧（開放端子電圧，OCV）曲線の一部を OCV 測定部 231 において求めることができる。更には、実施例 1 と同様に、OCV 測定部 231 において得られた開回路電圧曲線（OCV 曲線）の一部に基づき、微分演算部 232 において、放電容量を変数とした微分曲線（x 軸：放電容量（Q），y 軸： dV/dQ ）を求める。実施例 3 においても、実施例 1 と同様に、最終的に得られる (dV/dQ) 曲線 a_2 には、3 つの微分値ピーク（A，B，C）が存在する。即ち、過放電状態となる前の、安定した放電期間に達したとき、 (dV/dQ) 曲線 a_2 には、3 つの微分値ピーク（A，B，C）が存在する。但し、実施例 3 においては、最初の微分値ピーク（A）を、劣化度の評価のために用いる。

10

【0091】

電流測定回路 37 は、二次電池 60 に流れる放電電流を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部 230 に送出する。また、電圧測定回路 38 は、二次電池 60 の電圧を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部 230 に送出する。更には、温度測定回路 39 は、二次電池 60 の表面温度を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部 230 に送出する。

20

【0092】

より具体的には、二次電池の放電時、OCV 測定部 231 においては、検出部 36 からのデータ（即ち、正極と負極との間の電圧変化の測定結果、言い換えれば、OCV の測定結果）から、周知の方法に基づき、データ採取時までの二次電池 60 の OCV 曲線を求め、OCV 測定部 231 に記憶する。尚、或る時間間隔（例えば、10 秒毎）で検出部 36 におけるデータ採取を行うことで、得られた二次電池 60 の OCV 曲線は次第に長くなっていく。

【0093】

通常、充電が終わり、二次電池 60 の放電が開始されると、前述したとおり、OCV 曲線の微分値は、先ず、減少し、次いで、増加に転じ、極大値を取り、再び、減少に転じる。微分演算部 232 においては、OCV 測定部 231 にて得られた OCV の測定値に基づき、OCV 曲線の微分曲線の変曲点を、周知の方法に基づき求める。即ち、OCV 曲線の微分曲線の極大値の前後における OCV の微分値 (dV/dQ) に基づき、微分演算部 232 で、例えば、周知の 3 点中心差分法や 5 点中心差分法に基づき、変曲点における (dV/dQ) の値を求めることができる。尚、この値を、便宜上、 $(dV/dQ)_{deg}$ と表示する。また、 $(dV/dQ)_{deg}$ が得られるときの Q の値を $Q_{peak-deg}$ と表示する。実施例 1 ~ 実施例 2、あるいは、後述する実施例 4 においても、同様に、3 点中心差分法や 5 点中心差分法に基づき、変曲点における (dV/dQ) の値を求めることができる。

30

【0094】

また、初期変曲点における初期電圧値とは、前述した (dV/dQ) 曲線 a_2 における最初の微分値ピーク（A）での (dV/dQ) の値である。尚、この値を、便宜上、 $(dV/dQ)_{1st}$ と表示する。また、 $(dV/dQ)_{1st}$ が得られるときの Q の値を $Q_{peak-1st}$ と表示する。

40

【0095】

ここで、変曲点における電圧値と予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異 S は、以下のようにして求めることができる。尚、「k」は電圧降下を考慮した係数である。また、変曲点と予め求められた初期変曲点との差異 M は、以下のようにして求めることができる（図 10 参照）。

【0096】

50

$$S = k \times [(dV / dQ)_{1st}] / [(dV / dQ)_{deg}]$$

$$M = Q_{peak-1st} - Q_{peak-deg}$$

【0097】

ここで、劣化度評価部233には、(S, M)の値と、初期OCV曲線からの変化量(例えば、初期OCV曲線から求めた初期容量を100%とした百分率)との関係がテーブル化され、記憶されている。このテーブルは、多数の二次電池において、種々の条件での試験を行うことで得ることができる。そして、上式から得られた(S, M)の値に基づき、テーブルから初期OCV曲線から求めた初期容量を100%とした百分率を求めることで、容量予想値が、初期OCV曲線から求めた初期容量の何%に相当するかという劣化度を求めることができる。

10

【0098】

あるいは又、劣化度評価部233には、(S, M)の値と、実施例1において説明した負極電位の上昇量との関係がテーブル化され、記憶されている。このテーブルは、多数の二次電池において、種々の条件での試験を行うことで、予め求めることができる。そして、上式から得られた(S, M)の値に基づき、テーブルから負極電位の上昇量を求めることで、実施例1と同様に、満充電時の負極電位を求めることができる。ここで、こうして求められた負極電位の上昇量が二次電池60の劣化度に相当する。そして、実施例1と同様に、二次電池60の劣化度に相当する負極電位の上昇量に関するデータが充電制御部40に送出され、充電制御部40において、負極電位の上昇量(満充電時の負極電位)を考慮して、二次電池60の充電時に印加する正極の電位(あるいは満充電電圧)が上昇しないように、正極の電位(あるいは満充電電圧)が設定(決定)される。即ち、二次電池使用開始時の初期満充電電圧から負極電位の上昇量を減じた電圧を満充電電圧として、二次電池60の充電が行われる。尚、この際、温度測定回路39から受け取った電池表面温度を考慮して、正極の電位(あるいは満充電電圧)を設定(決定)してもよい。

20

【0099】

あるいは又、劣化度評価部233においては、実施例2において説明したと同様にして、(S, M)の値と、劣化度評価部233に記憶された、初期・負極OCV曲線の微分曲線における変曲点(充放電容量[放電容量(Q)]とを対比する。そして、劣化度評価部233において、この対比結果に基づき初期・負極OCV曲線を修正し、初期・負極OCV曲線の修正量からOCV曲線のシフト量を求め、このOCV曲線のシフト量に基づき相対残容量(SOC)と開回路電圧(OCV)の関係を修正する。こうして、補正された相対残容量を得ることができる。補正された相対残容量は表示部(図示せず)において表示すればよい。

30

【0100】

劣化度推定装置220は、定電圧領域で動作するときの充電電圧、及び、定電流領域で動作するときの充電電流も設定する。更には、劣化度推定装置220は、電流測定回路37から受け取ったデータに基づいて、二次電池60の使用開始から実行された充放電のサイクル数をカウントする。また、劣化度推定装置220は、二次電池60の使用開始からの経過時間を計測する。後述する実施例4においても同様である。

【0101】

以上のとおり、実施例3にあっては、実使用環境下で二次電池の劣化度を定量的に判定することが可能となり、例えば、満充電電圧予想値を得ることができるし、満充電時の正極電位を常に一定に保持することができるし、補正された相対残容量を得ることができる。しかも、1つの変曲点における(dV/dQ)の値を求めることで二次電池の劣化度を定量的に判定することができるので、実使用環境下で二次電池の劣化度を効率良く、短時間で推定することができる。

40

【実施例4】

【0102】

実施例4は、本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定装置、本開示の第4の態様に係る二次電池装置、及び、本開示の第2の態様に係る二次電池の劣化度推定方法に関

50

する。図 1 1 に、実施例 4 の二次電池の劣化度推定装置及び二次電池装置のブロック図を示す。

【 0 1 0 3 】

実施例 4 において、劣化度検出・評価部 3 3 0 は、二次電池 6 0 の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点における電圧値及び記憶された二次電池の充放電履歴データに基づき二次電池の劣化度を求める。ここで、測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量 [放電容量 (Q)] を変数として、測定された電圧 (V) の微分値を求めたときの微分値 (dV / dQ) におけるピークに該当する。二次電池 6 0 の相対残容量は、例えば、電流積算法に基づき算出することができる。また、二次電池の劣化度は、例えば、初期 O C V 曲線から求めた初期容量からの変化で表される。

10

【 0 1 0 4 】

劣化度検出・評価部 3 3 0 を構成する劣化度評価部 3 3 3 に記憶された二次電池 6 0 の充放電履歴データは、少なくとも、放電レート (電流レート)、二次電池の温度、及び、相対残容量 (S O C) から構成されている。より具体的には、以下の表 1 に示すような充放電履歴データが劣化度検出・評価部 3 3 0 に記憶されている。尚、表 1 中、「時間割合」とは、二次電池 6 0 が、或る放電レート (電流レート)、或る二次電池の温度、及び、或る相対残容量 (S O C) の状態に置かれた時間が、二次電池 6 0 の全充放電時間の何 % を占めるかを示す値である。また、表 1 中の「相対残容量」は、例えば、更新始めと更新終わりの相対残容量の平均値を電流積算法等で算出したものを意味する。また、どのような充放電履歴データでは、どのような劣化度 (具体的には、例えば、初期電位変化 (初期 O C V 曲線) から求めた初期容量からの変化量) となるかの関係が、多数の二次電池において、種々の条件での試験を行うことで、予め求められ、「基準充放電履歴テーブル」として、劣化度評価部 3 3 3 に記憶されている。基準充放電履歴テーブルを構成する各テーブルは、具体的には、表 1 に示す充放電履歴データと同じデータ構造を有し、且つ、各テーブルは、劣化度 (具体的には、例えば、初期 O C V 曲線から求めた初期容量からの変化量) と関連付けられている。尚、表 1 は、例示であり、表 1 に示すテーブルに限定するものではない。

20

【 0 1 0 5 】

[表 1]

30

放電レート	0					...
二次電池の温度	0~25		25~45	45~60	...	
相対残容量	0~10	10~20		
時間割合	10	15	...			

【 0 1 0 6 】

実施例 4 にあっても、充電制御装置としても機能する劣化度推定装置 3 2 0 は、電源 5 0 から供給された電力を所定の直流の電圧に変換して、定電流定電圧制御に基づき、リチウムイオン二次電池から成る二次電池 6 0 を充電する。劣化度推定装置 3 2 0 は、所定のサイクル数毎又は所定の経過時間毎に、電源 5 0 が作動していることを確認した後、劣化度推定装置 3 2 0 に記録されている充電終止条件で電源 5 0 の動作を制御し、二次電池 6 0 を満充電する。

40

【 0 1 0 7 】

次いで、実施例 1 にて説明したと同様の間欠放電に基づく放電方法により、二次電池 6 0 の放電を行う。尚、(dV / dQ) 曲線における最初に出現する微分値ピーク (A) の前後のみで、間欠放電を行い、あるいは又、低レート放電を行う。そして、これによって、実施例 1 と同様に、開回路電圧 (開放端子電圧, O C V) 曲線の一部を O C V 測定部 3 3 1 において求めることができる。更には、実施例 1 と同様に、O C V 測定部 3 3 1 において得られた開回路電圧曲線 (O C V 曲線) の一部に基づき、微分演算部 3 3 2 において、放電容量を変数とした微分曲線 (x 軸: 放電容量 (Q), y 軸: dV / dQ) を求める。実施例 4 においても、上述したとおり、実施例 3 と同様に、最初の微分値ピーク (A)

50

を、劣化度の評価のために用いる。

【0108】

電流測定回路37は、二次電池60に流れる放電電流を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部330に送出する。この結果を基に、OCV測定部331においては、二次電池60の相対残容量(SOC)を、例えば、電流積算法に基づき算出する。また、電圧測定回路38は、二次電池60の電圧を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部330に送出する。更には、温度測定回路39は、二次電池60の表面温度を測定して、測定結果を劣化度検出・評価部330に送出する。

【0109】

より具体的には、二次電池の放電時、OCV測定部331においては、検出部36からのデータ(即ち、正極と負極との間の電圧変化の測定結果、言い換えれば、OCVの測定結果)から、周知の方法に基づき、二次電池60のOCVを求める。そして、微分演算部332において、OCV測定部331にて得られたOCVの測定値に基づき、OCV曲線の微分曲線の変曲点を、周知の方法に基づき求める。即ち、OCV曲線の微分曲線の極大値の前後におけるOCVの微分値(dV/dQ)に基づき、微分演算部332で変曲点における(dV/dQ)_{deg}の値を求めることができる。

【0110】

そして、劣化度評価部333は、二次電池60の放電レート測定値、二次電池60の温度測定値、及び、相対残容量(SOC)測定値に基づき、充放電履歴データを更新し、劣化度評価部333に記憶する。更には、劣化度評価部333は、この更新された充放電履歴データが、基準充放電履歴テーブルのどのテーブルと一致するかを調べる。具体的には、劣化度評価部333は、この更新された充放電履歴データの充放電レートの分布・温度測定値の分布・相対残容量の分布に基づき、基準充放電履歴テーブルから(dV/dQ)_{deg}と劣化度の関数を導く。そして得られた関数に(dV/dQ)_{deg}の測定値を代入することで劣化度を算出する。そして、一致した基準充放電履歴テーブルのテーブルに関連付けられた劣化度(具体的には、例えば、初期OCV曲線から求めた初期容量からの変化量)を求める。即ち、初期OCV曲線から求めた初期容量を100%とした百分率を求めることで、容量予想値が、初期OCV曲線から求めた初期容量の何%に相当するかという劣化度を求めることができる。

【0111】

あるいは又、劣化度評価部333には、基準充放電履歴テーブルを構成する各テーブルが、実施例1において説明した負極電位の上昇量と関連付けられている。この関連付けは、多数の二次電池において、種々の条件での試験を行うことで、予め求めることができる。そして、劣化度評価部333は、更新された充放電履歴データが、基準充放電履歴テーブルのどのテーブルと一致するかを調べ、一致した基準充放電履歴テーブルのテーブルに関連付けられた劣化度である負極電位の上昇量を得ることで、実施例1と同様に、満充電時の負極電位を求めることができる。ここで、こうして求められた負極電位の上昇量が二次電池60の劣化度に相当する。そして、実施例1と同様に、二次電池60の劣化度に相当する負極電位の上昇量に関するデータが充電制御部40に送出され、充電制御部40において、負極電位の上昇量(満充電時の負極電位)を考慮して、二次電池60の充電時に印加する正極の電位(あるいは満充電電圧)が上昇しないように、正極の電位(あるいは満充電電圧)が設定(決定)される。即ち、二次電池使用開始時の初期満充電電圧から負極電位の上昇量を減じた電圧を満充電電圧として、二次電池60の充電が行われる。尚、この際、温度測定回路39から受け取った電池表面温度を考慮して、正極の電位(あるいは満充電電圧)を設定(決定)してもよい。

【0112】

あるいは又、劣化度評価部333には、実施例2において説明したと同様に、基準充放電履歴テーブルを構成する各テーブルが、初期・負極OCV曲線の修正量からのOCV曲線のシフト量と関連付けられている。尚、初期・負極OCV曲線の修正量からのOCV曲線のシフト量は、劣化度評価部333に記憶されている。そして、劣化度評価部333に

10

20

30

40

50

において、更新された充放電履歴データが、基準充放電履歴テーブルのどのテーブルと一致するかが調べられ、一致した基準充放電履歴テーブルのテーブルに関連付けられた劣化度であるOCV曲線のシフト量を得ることができる。そして、更には、このOCV曲線のシフト量に基づき相対残容量(SOC)と開回路電圧(OCV)の関係を修正する。こうして、補正された相対残容量を得ることができる。補正された相対残容量は表示部(図示せず)において表示すればよい。

【0113】

以上のとおり、実施例4にあっても、実使用環境下で二次電池の劣化度を定量的に判定することが可能となり、例えば、満充電電圧予想値を得ることができるし、満充電時の正極電位を常に一定に保持することができるし、補正された相対残容量を得ることができる。しかも、1つの変曲点における(dV/dQ)の値を求めることで二次電池の劣化度を定量的に判定することができるので、実使用環境下で二次電池の劣化度を効率良く、実施例3よりも更に短時間で推定することができる。

10

【0114】

以上、本開示を好ましい実施例に基づき説明したが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例において説明した二次電池、二次電池装置、劣化度検出・評価部及び充電制御部を含む充電制御装置、劣化度検出・評価部及び補正部を含む充電状態推定装置、劣化度検出・評価部を含む劣化度推定装置の構成、構造は例示であり、適宜、変更することができる。実施例1において説明した二次電池の充電制御装置と実施例2において説明した二次電池の充電状態推定装置を組み合わせ、また、実施例1において説明した二次電池の充電制御方法と実施例2において説明した二次電池の充電状態推定方法を組み合わせてもよい。あるいは又、実施例1と実施例2と実施例3と実施例4とを、任意に組み合わせてもよい。実施例においては、専ら、放電状態での各種処理、二次電池の充電制御を説明したが、充電状態に対しても適用することができることは云うまでもない。また、実施例においては、専ら、負極の電位変化(負極の電位変化における変曲点)に基づき説明を行ったが、正極においても同様の電位変化が生じる二次電池にあっては、正極の電位変化(正極の電位変化における変曲点)に基づき、負極の電位変化(負極の電位変化における変曲点)に基づくと同様の処理を行えばよい。実施例においては、専らCC-CV法に基づき二次電池を充電制御したが、これに限定するものではなく、充電電圧で電圧を保持する場合にも本開示を適用することができる。

20

30

【0115】

以上に説明した本開示の二次電池の充電制御装置、二次電池の充電制御方法、二次電池の充電状態推定装置、二次電池の充電状態推定方法、二次電池の劣化度推定装置、二次電池の劣化度推定方法、及び、二次電池装置を、例えば、電動車両に適用することができる。ここで、電動車両として、電動自動車、電動オートバイ、電動アシスト自転車、ゴルフカート、電動カート、セグウェイ(登録商標)を挙げることができ、これらの場合、複数の二次電池が直列・並列接続された電池パック(組電池)を用いればよい。例えば、電動自動車に適用する場合、係る電動車両は、ハイブリッド車両の構成を図12に示すように、

40

実施例1～実施例4の二次電池60から構成された電池パック410、並びに、電力駆動力変換装置403、を備えている。電池パック410は、電池パック410を充電するための発電装置402に接続されており、電池パック410の下流側で、電力駆動力変換装置403に接続されている。

【0116】

そして、実施例1～実施例4にて説明したと同様の二次電池の充電制御方法、二次電池の充電状態推定方法、二次電池の劣化度推定方法が実行される。

【0117】

この電動自動車は、エンジン401で駆動される発電装置402において発電された電力を用いて、あるいは、この電力を電池パック410に一旦蓄積しておき、電池パック4

50

10からの電力を用いて、電力駆動力変換装置403によって走行する自動車である。この電動自動車には、例えば、更に、車両制御装置400、各種センサ404、充電口405、駆動輪406、車輪407が備えられている。また、車両制御装置400には、実施例1～実施例4にて説明したと同様の二次電池の充電制御装置20及び/又は二次電池の充電状態推定装置120及び/又は二次電池の劣化度推定装置220, 320が備えられている。

【0118】

この電動自動車は、電力駆動力変換装置403を動力源として走行する。電力駆動力変換装置403は、例えば、駆動用モータから構成されている。例えば、電池パック410の電力によって電力駆動力変換装置403が作動させられ、電力駆動力変換装置403の回転力が駆動輪406に伝達される。尚、電力駆動力変換装置403として、交流モータ、直流モータのどちらも適用可能である。各種センサ404は、車両制御装置400を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度(スロットル開度)を制御する。各種センサ404には、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサ等が含まれる。エンジン401の回転力は発電装置402に伝えられ、この回転力によって発電装置402により生成された電力が電池パック410に蓄積される。

10

【0119】

図示しない制動機構によって電動自動車が減速させられると、減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置403に回転力として加わり、この回転力によって電力駆動力変換装置403により生成された回生電力が電池パック410に蓄積される。また、電池パック410は、外部電源から充電口405を入力口として電力供給を受け、この電力を蓄積することができる。あるいは又、電池パック410に蓄積された電力を、充電口405を出力口として外部に供給することもできる。

20

【0120】

図示しないが、電池パック410に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う情報処理装置を備えていてもよい。

【0121】

尚、エンジン401で駆動される発電装置402において発電された電力、及び、この電力を電池パック410に一旦蓄積しておいた電力を用いて、電力駆動力変換装置403で走行するシリーズハイブリッド車両に基づき説明を行ったが、エンジン401及び電力駆動力変換装置403のいずれの出力をも駆動源として使い、エンジン401のみでの走行、電力駆動力変換装置403のみでの走行、エンジン401及び電力駆動力変換装置403の両方での走行といった、3つの方式を、適宜、切り替えて使用するパラレルハイブリッド車両とすることもできる。また、エンジンを用いず、駆動用モータのみによって走行する車両とすることもできる。

30

【0122】

尚、本開示は、以下のような構成を取することもできる。

[1] 《二次電池の充電制御装置》

正極及び負極を有する二次電池の充電を制御する充電制御装置であって、

(A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、

(B) 充電制御部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の充電時における電極への電圧印加状態を制御する、二次電池の充電制御装置。

[2] 劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の満充電時における正極への電圧印加状態を制御する、[1]に記載の二次電池の充電制御装置。

[3] 劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の満充電時における正極の電位を設定する、[2]に記載の二次電池の充電制御装置。

40

50

[4] 劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点を求め、更に、予め求められた初期変曲点との間の差異に基づき二次電池の劣化度を求め、

充電制御部は、劣化度検出・評価部において求められた二次電池の劣化度に基づき、二次電池の充電時に印加する正極の電位を設定する、[3]に記載の二次電池の充電制御装置。

[5] 差異は、測定された電圧変化における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づき、[4]に記載の二次電池の充電制御装置。

[6] 測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量又は測定時間を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピークに該当する、[4]又は[5]に記載の二次電池の充電制御装置。

[7] 劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の充電時における正極への印加電圧を制御する、[1]乃至[6]のいずれか1項に二次電池の充電制御装置。

[8] 二次電池の充電時あるいは放電時、電位変化に変曲点が存在する材料から負極が構成されており、電位変化に変曲点が存在しない材料から正極が構成されている、[1]乃至[7]のいずれか1項に二次電池の充電制御装置。

[9] 二次電池は、リチウムイオン二次電池から成り、

負極はグラファイトから成り、

正極はリン酸鉄リチウムから成る、[8]に二次電池の充電制御装置。

[10] 《二次電池装置：第1の態様》

正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の充電を制御する充電制御装置を備えた二次電池装置であって、

充電制御装置は、

(A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、

(B) 充電制御部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、充電制御部は、二次電池の充電時における電極への電圧印加状態を制御する二次電池装置。

[11] 《二次電池の充電制御方法》

正極及び負極を有する二次電池の充電を制御する二次電池の電制御方法であって、

二次電池の劣化度を検出し、評価し、二次電池の劣化度の評価結果に基づき、二次電池の満充電時における電極への電圧印加状態を制御する二次電池の充電制御方法。

[12] 《二次電池の充電状態推定装置》

正極及び負極を有する二次電池の充電状態推定装置であって、

(A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、

(B) 相対残容量と開回路電圧の関係を補正する補正部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、補正部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する、二次電池の充電状態推定装置。

[13] 劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、補正部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する、[12]に記載の二次電池の充電状態推定装置。

[14] 劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点を求め、更に、予め求められた初期変曲点との間の差異に基づき二次電池の劣化度を求め、

補正部は、劣化度検出・評価部において求められた二次電池の劣化度に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する、[13]に記載の二次電池の充電状態推定装置。

[15] 差異は、測定された電圧変化における変曲点と、予め求められた初期変曲点との間の関係に基づき、[14]に記載の二次電池の充電状態推定装置。

10

20

30

40

50

[1 6] 測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量又は測定時間を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピークに該当する、[1 4] 又は [1 5] に記載の二次電池の充電状態推定装置。

[1 7] 二次電池の充電時あるいは放電時、電位変化に変曲点が存在する材料から負極が構成されており、電位変化に変曲点が存在しない材料から正極が構成されている、[1 2] 乃至 [1 6] のいずれか 1 項に二次電池の充電状態推定装置。

[1 8] 二次電池は、リチウムイオン二次電池から成り、
負極はグラファイトから成り、
正極はリン酸鉄リチウムから成る、[1 7] に二次電池の充電状態推定装置。

[1 9] 《二次電池装置：第 2 の態様》

正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の充電状態推定装置を備えた二次電池装置であって、

充電状態推定装置は、

(A) 二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、及び、

(B) 相対残容量と開回路電圧の関係を補正する補正部、

を備えており、

劣化度検出・評価部における二次電池の劣化度の評価結果に基づき、補正部は、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する二次電池装置。

[2 0] 《二次電池の充電状態推定方法》

正極及び負極を有する二次電池の充電状態を推定する二次電池の充電状態推定方法であって、

二次電池の劣化度を検出し、評価し、二次電池の劣化度の評価結果に基づき、相対残容量と開回路電圧の関係を補正する、二次電池の充電状態推定方法。

[2 1] 《二次電池の劣化度推定装置：第 1 の態様》

正極及び負極を有する二次電池の劣化度推定装置であって、

二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、

を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点と、予め求められた初期変曲点との差異、及び、変曲点における電圧値と、予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異に基づき、二次電池の劣化度を求める、二次電池の劣化度推定装置。

[2 2] 測定された電圧変化における変曲点は、二次電池の充放電容量を変数として、測定された電圧の微分値を求めたときの微分値におけるピークに該当する [2 1] に記載の二次電池の劣化度推定装置。

[2 3] 測定された電圧変化における変曲点に該当する微分値におけるピークの位置は、二次電池の満充電状態を開始時点とした、二次電池の放電容量の値である [2 2] に記載の二次電池の劣化度推定装置。

[2 4] 二次電池の劣化度は、初期電位変化から求めた初期容量からの変化で表される [2 1] 乃至 [2 3] のいずれか 1 項に記載の二次電池の劣化度推定装置。

[2 5] 《二次電池の劣化度推定装置：第 2 の態様》

正極及び負極を有する二次電池の劣化度推定装置であって、

二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部、

を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点における電圧値及び記憶された二次電池の充放電履歴データに基づき二次電池の劣化度を求める、二次電池の劣化度推定装置。

[2 6] 充放電履歴データは、少なくとも、放電レート、二次電池の温度及び相対残容量から構成されている [2 5] に記載の二次電池の劣化度推定装置。

10

20

30

40

50

[2 7] 二次電池の劣化度は、初期電位変化から求めた初期容量からの変化で表される [2 5] 又は [2 6] に記載の二次電池の劣化度推定装置。

[2 8] 二次電池の充電時あるいは放電時、電位変化に変曲点が存在する材料から負極が構成されており、電位変化に変曲点が存在しない材料から正極が構成されている、 [2 1] 乃至 [2 7] のいずれか 1 項に記載の二次電池の充電状態推定装置。

[2 9] 二次電池は、リチウムイオン二次電池から成り、

負極はグラファイトから成り、

正極はリン酸鉄リチウムから成る [2 8] に記載の二次電池の充電状態推定装置。

[3 0] 《二次電池装置：第 3 の態様》

正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の劣化度推定装置を備えた二次電池装置であって、

劣化度推定装置は、二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点と、予め求められた初期変曲点との差異、及び、変曲点における電圧値と、予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異に基づき、二次電池の劣化度を求める二次電池装置。

[3 1] 《二次電池の劣化度推定方法：第 1 の態様》

正極及び負極を有する二次電池の充電状態を推定する二次電池の劣化度推定方法であって、

二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、

変曲点と、予め求められた初期変曲点との差異、及び、変曲点における電圧値と、予め求められた初期変曲点における初期電圧値との間の差異に基づき、二次電池の劣化度を求める、二次電池の劣化度推定方法。

[3 2] 《二次電池装置：第 4 の態様》

正極及び負極を有する二次電池、並びに、二次電池の劣化度推定装置を備えた二次電池装置であって、

劣化度推定装置は、二次電池の劣化度を検出・評価する劣化度検出・評価部を備えており、

劣化度検出・評価部は、二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、更に、変曲点における電圧値及び記憶された二次電池の充放電履歴データに基づき二次電池の劣化度を求める二次電池装置。

[3 3] 《二次電池の劣化度推定方法：第 2 の態様》

正極及び負極を有する二次電池の充電状態を推定する二次電池の劣化度推定方法であって、

二次電池の充電時あるいは放電時、正極と負極との間の電圧変化を測定し、測定された電圧変化における変曲点、及び、変曲点における電圧値を求め、

変曲点における電圧値及び二次電池の充放電履歴データに基づき二次電池の劣化度を求める、二次電池の劣化度推定方法。

【符号の説明】

【 0 1 2 3 】

1 0 , 1 1 0 . . . 二次電池装置、 2 0 . . . 充電制御装置、 3 0 . . . 劣化度検出・評価部、 3 1 . . . O C V 測定部、 3 2 . . . 微分演算部、 3 3 . . . 電極電位判定部、 3 6 . . . 検出部、 3 7 . . . 電流測定回路、 3 8 . . . 電圧測定回路、 3 9 . . . 温度測定回路、 4 0 . . . 充電制御部、 5 0 . . . 電源、 6 0 . . . 二次電池 (リチウムイオン二次電池) 、 1 2 0 . . . 充電状態推定装置、 1 3 0 . . . 劣化度検出・評価部、 1 4 0 . . . 補正部、 1 4 1 . . . 表示部、 4 0 0 . . . 車両制御装置、 4 0 1 . . . エンジン

10

20

30

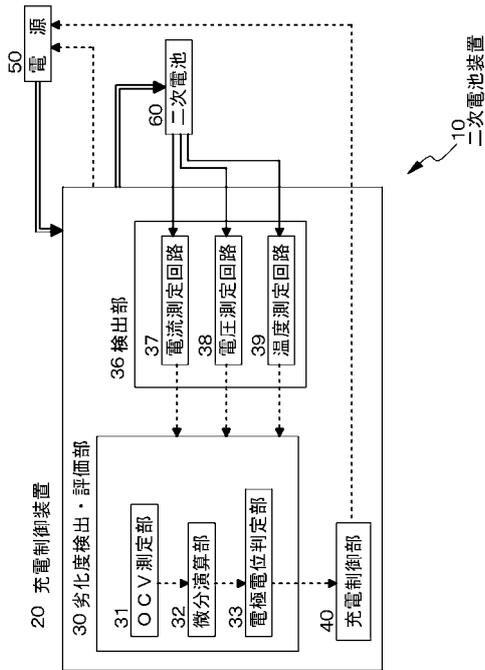
40

50

、 4 0 2 . . . 発電装置、 4 0 3 . . . 電力駆動力変換装置、 4 0 4 . . . 各種センサ、
4 0 5 . . . 充電口、 4 0 6 . . . 駆動輪、 4 0 7 . . . 車輪、 4 1 0 . . . 電池パック

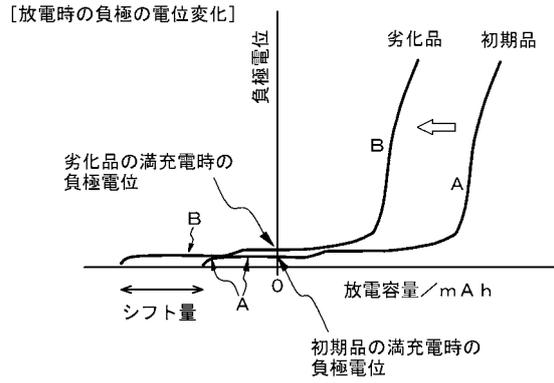
【 図 1 】

【 図 1 】



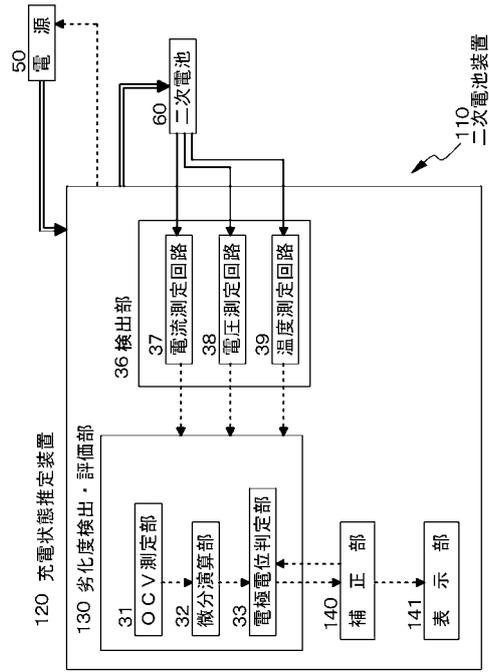
【 図 4 】

【 図 4 】



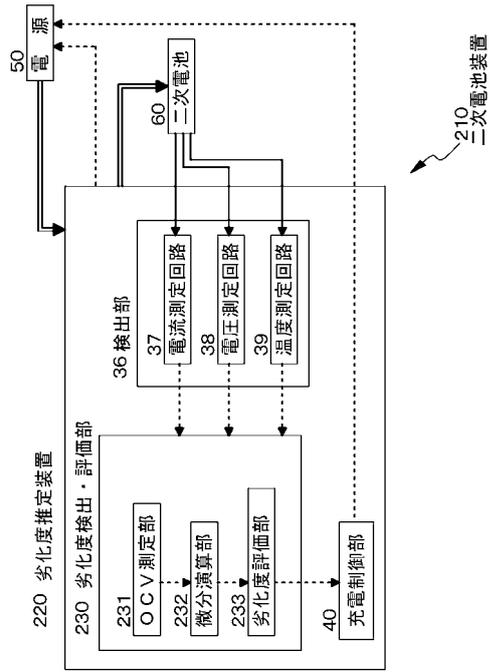
【 図 7 】

【 図 7 】



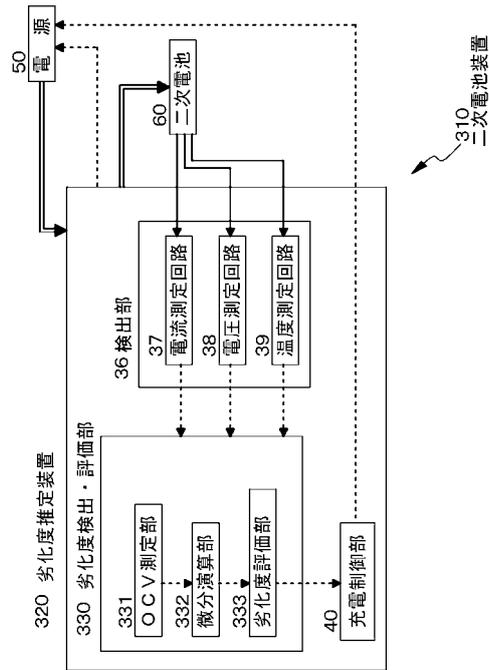
【 図 9 】

【 図 9 】



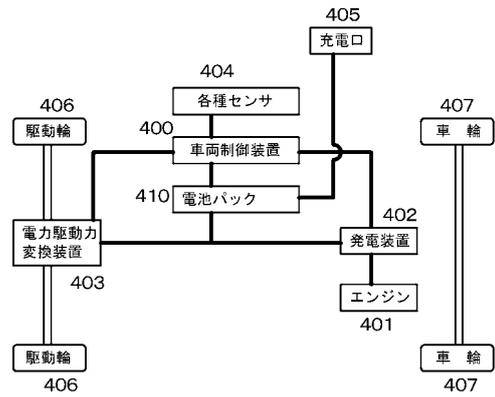
【 図 1 1 】

【 図 1 1 】

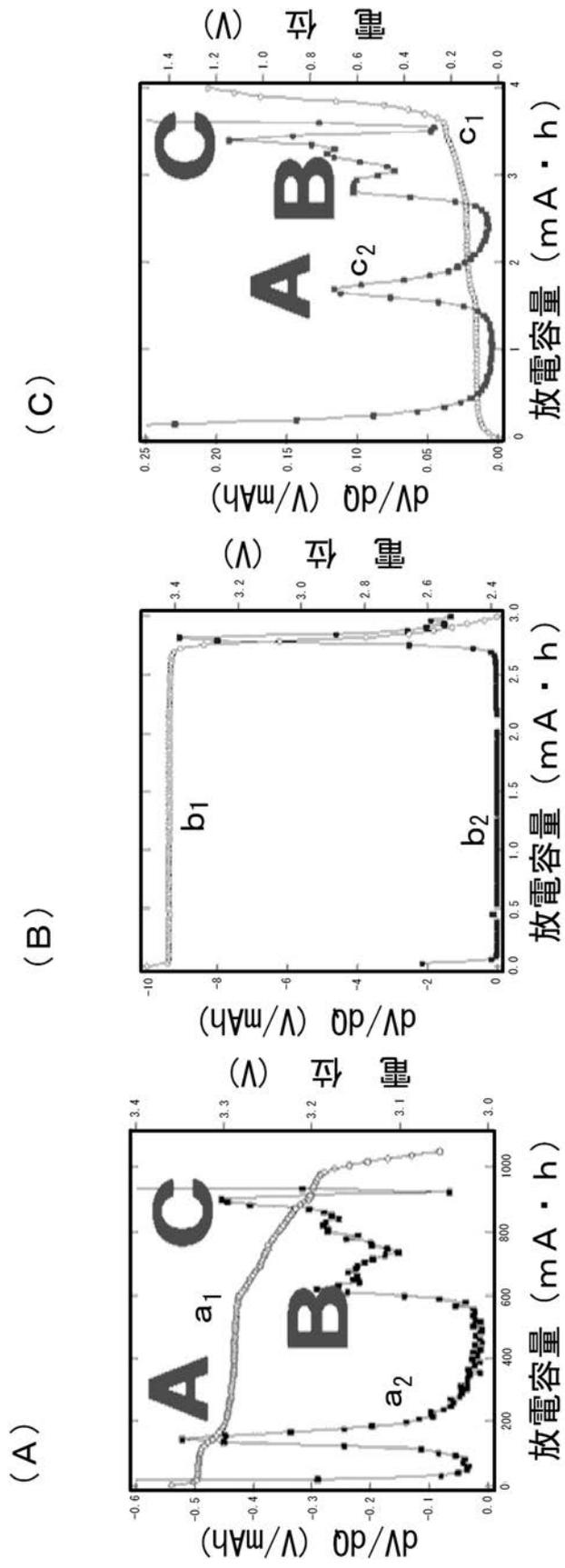


【 図 1 2 】

【 図 1 2 】

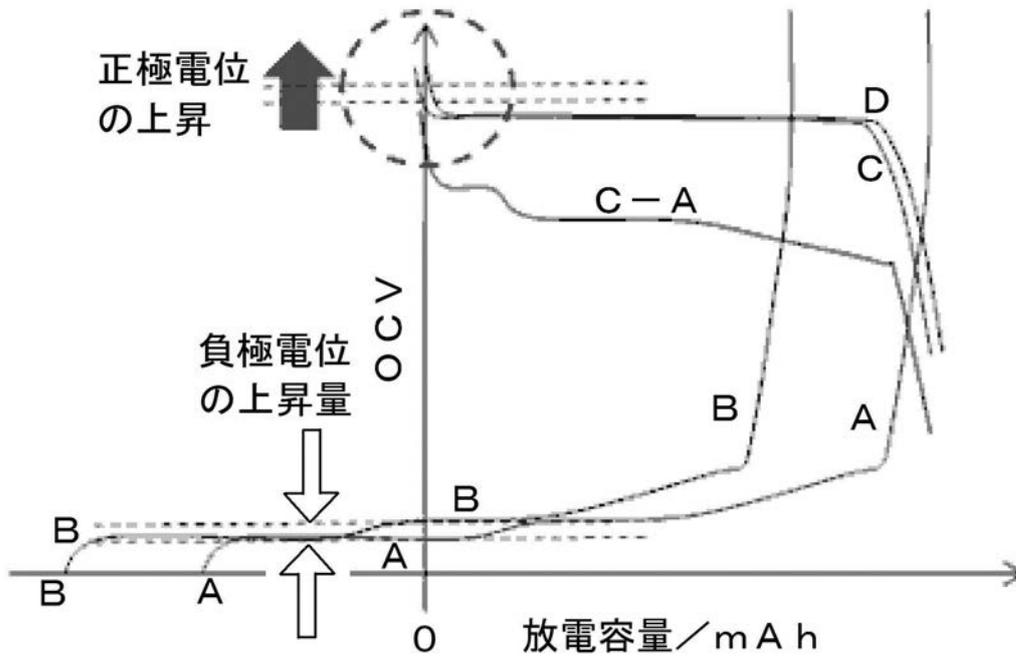


【 図 2 】
【 図 2 】



【図3】

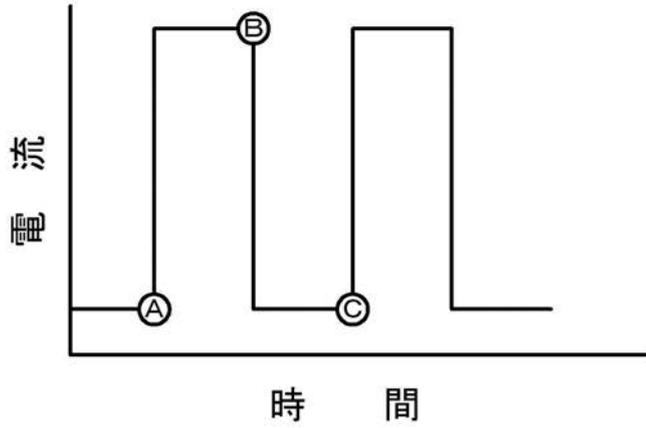
【図3】



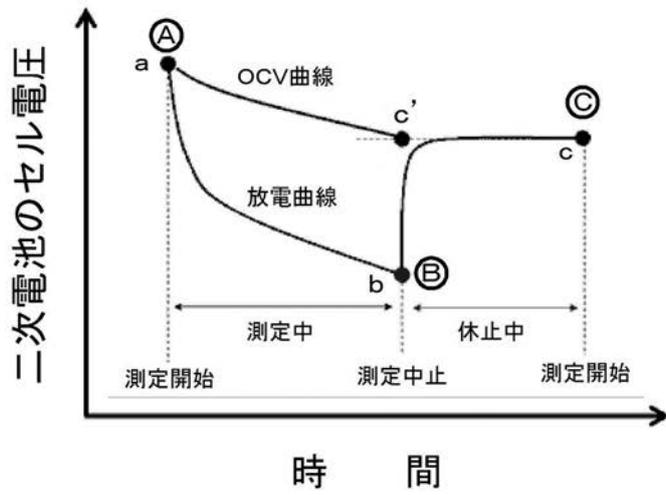
【図5】

【図5】

(A)



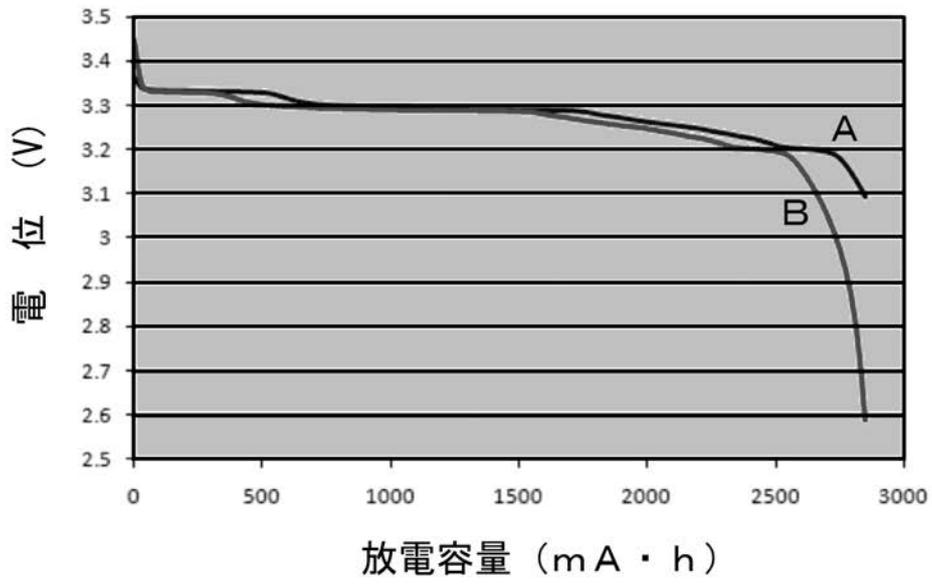
(B)



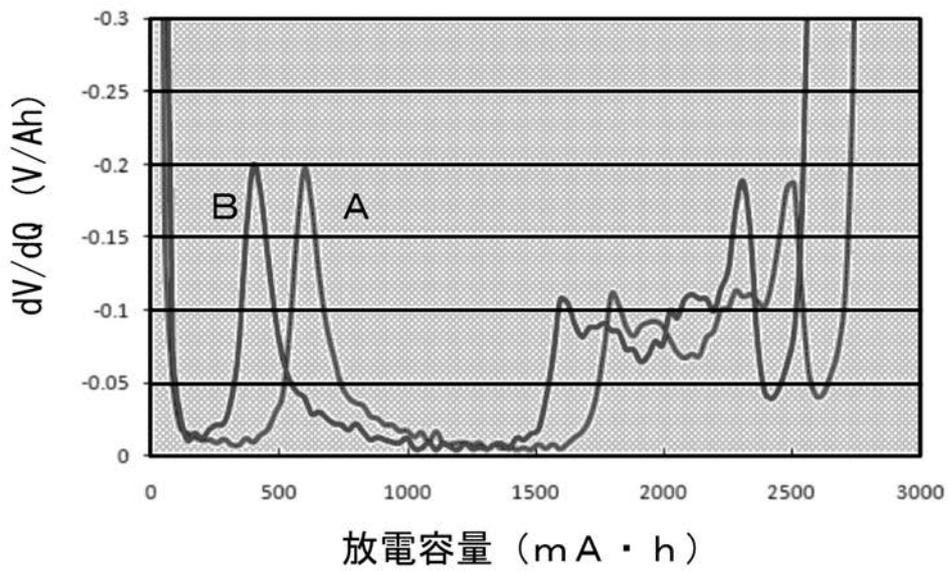
【図6】

【図6】

(A)

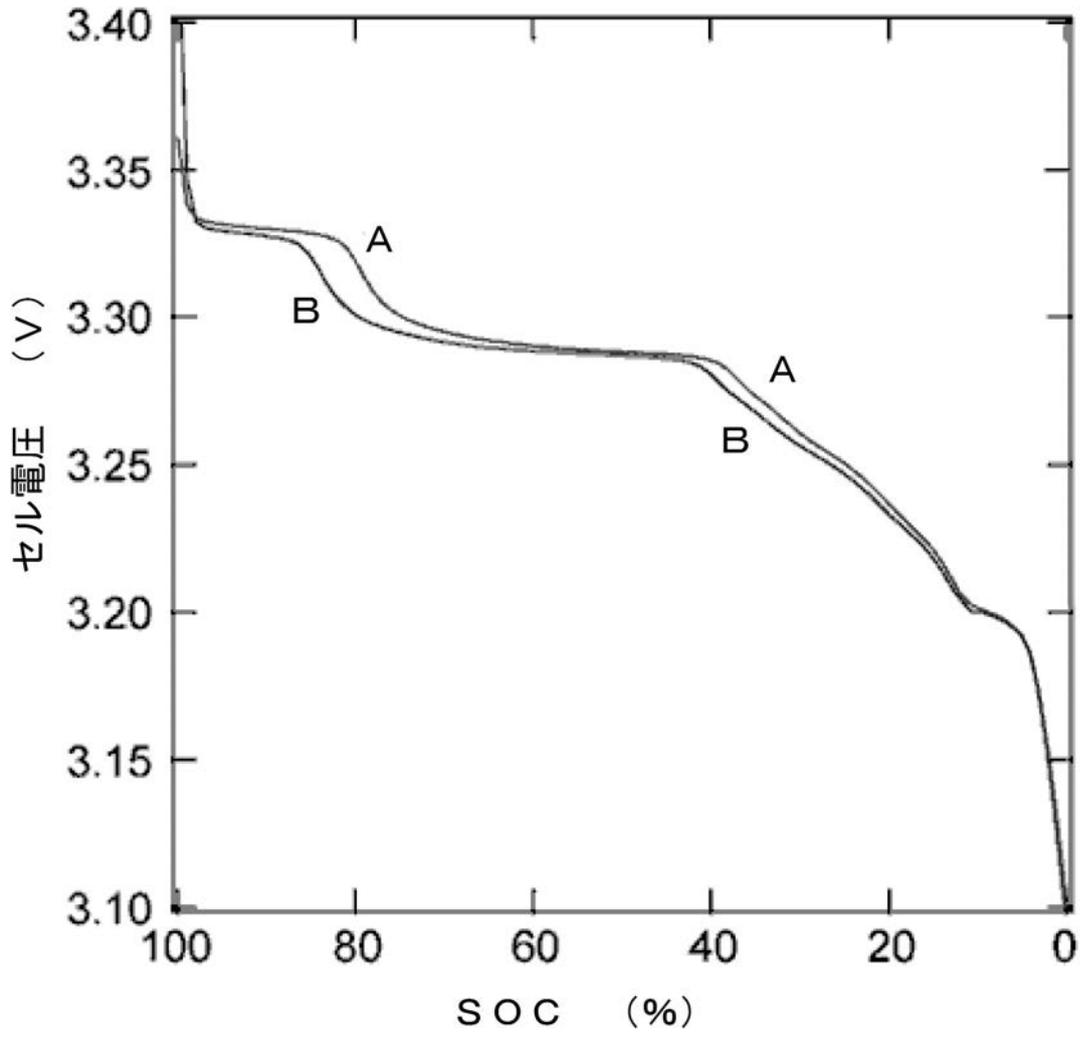


(B)



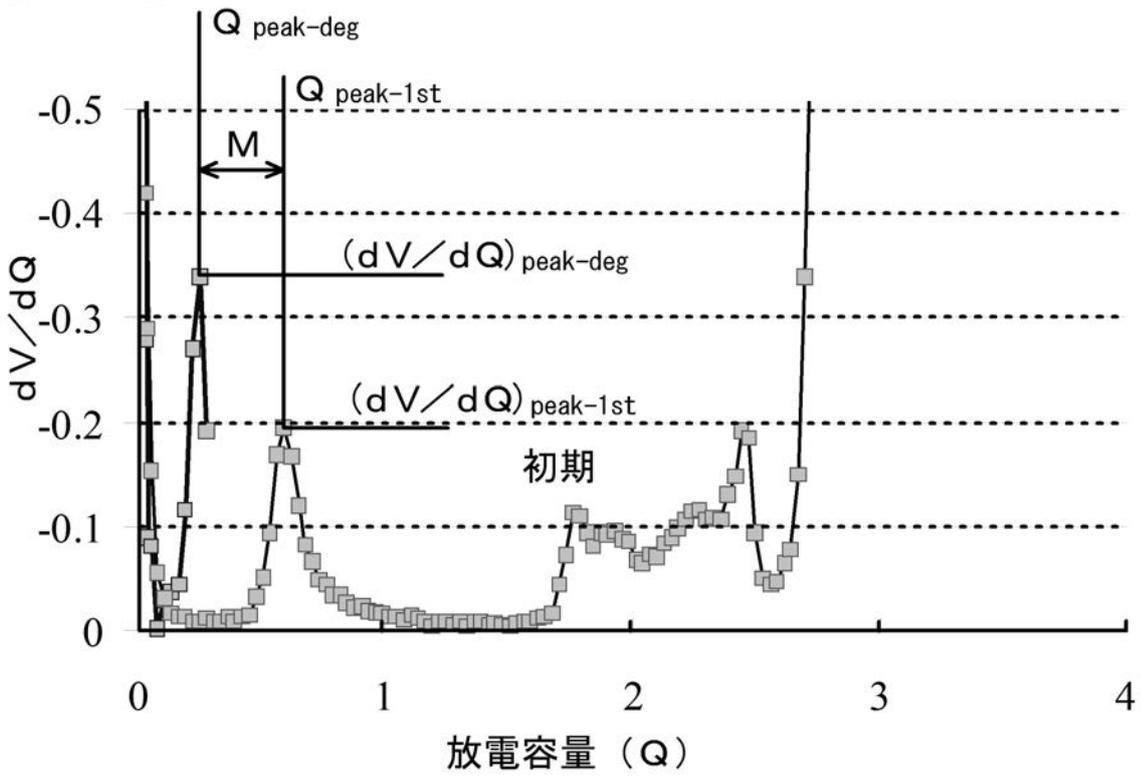
【図8】

【図8】



【図10】

【図10】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G 0 1 R 31/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/58 1 0 3	
H 0 2 J 7/00 (2006.01)	H 0 1 M 10/00 1 0 3	
H 0 2 J 7/10 (2006.01)	G 0 1 R 31/36 A	
	H 0 2 J 7/00 Y	
	H 0 2 J 7/10 B	
	H 0 2 J 7/10 D	

(72)発明者 田中 雅洋

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 2G016 CA03 CB00 CB05 CB11 CB23 CB33 CC01 CC03 CC04 CC06
 CC07 CC10 CC20 CC23 CF06 CF07
 5G503 AA01 BA01 BB02 CA01 CA11 CA17 CB11 CC02 EA08
 5H029 AK01 AK03 AL02 AL07
 5H030 AA10 BB01 BB21 FF43 FF44
 5H050 BA17 CA01 CA08 CB02 CB08

(54)【発明の名称】二次電池の充電制御装置、二次電池の充電制御方法、二次電池の充電状態推定装置、二次電池の充電状態推定方法、二次電池の劣化度推定装置、二次電池の劣化度推定方法、及び、二次電池装置