

## (12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2012年6月7日(07.06.2012)

(10) 国際公開番号

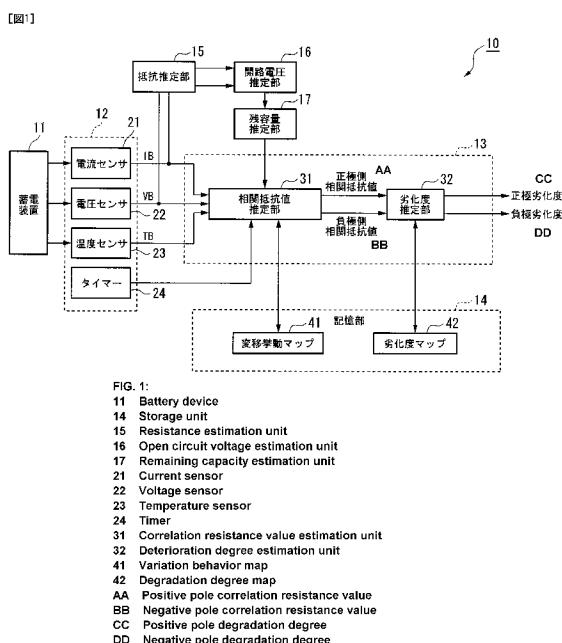
WO 2012/073997 A1

- (51) 国際特許分類:  
*G01R 31/36* (2006.01)      *H02J 7/00* (2006.01)  
*H01M 10/48* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077648
- (22) 国際出願日: 2011年11月30日(30.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2010-266899 2010年11月30日(30.11.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社(HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1078556 東京都港区南青山二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 富永 由騎 (TOMINAGA Yuki) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 武政 幸一郎 (TAKEMASA Kōichirō) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 姉川 彰博 (ANEKAWA Akihiro) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: DEGRADATION ESTIMATION DEVICE FOR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 2次電池の劣化推定装置



**(57) Abstract:** Provided is a degradation estimation device for a secondary battery, characterized by comprising: a state detecting unit which includes at least a voltage detecting unit, a current detecting unit, a temperature detecting unit, and a time detecting unit, and which detects a state of a secondary battery; a first storage unit for storing variation behavior data; a correlation resistance value estimation unit for estimating a positive pole correlation resistance value and a negative pole correlation resistance value of the secondary battery; a second storage unit for storing degradation degree data comprising data indicating the correspondence relationship between a degree of deterioration of each of the positive pole and the negative pole of the secondary battery and the positive pole correlation resistance value and the negative pole correlation resistance value; and a deterioration degree estimation unit for estimating the degree of deterioration of each of the positive pole and the negative pole of the secondary battery.

**(57) 要約:** 少なくとも、電圧検出部と、電流検出部と、温度検出部と、時間検出部とを有し、2次電池の状態を検出する状態検出部と；変移挙動データを記憶する第1記憶部と；前記2次電池の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値を推定する相関抵抗値推定部と；前記正極側相関抵抗値および前記負極側相関抵抗値と、前記2次電池の各正極および負極毎の劣化度との対応関係を示すデータからなる劣化度データを記憶する第2記憶部と；前記2次電池の各正極および負極毎の劣化度を推定する劣化度推定部と；を備えることを特徴とする2次電池の劣化推定装置。

度を推定する劣化度推定部と；を備えることを特徴とする2次電池の劣化推定装置。

WO 2012/073997 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

## 明細書

### 発明の名称：2次電池の劣化推定装置

#### 技術分野

[0001] 本発明は、2次電池の劣化推定装置に関する。

本願は、2010年11月30日に、日本に出願された特願2010-266899号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

#### 背景技術

[0002] 従来、例えば、リチウムイオン電池の内部抵抗を、溶液抵抗に係る成分と、正極の反応抵抗の成分と、負極の反応抵抗の成分とから構成されると定義して、予め、電池温度、電池電圧、リチウムイオン電池の劣化状態などと、各成分との対応関係を示すデータを記憶しておき、このデータを参照してリチウムイオン電池の内部抵抗および最大出力を推定する出力計が知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] この出力計は、各時点での電池温度や電池電圧の検出結果に基づいて予め記憶しているデータを検索して、リチウムイオン電池の内部抵抗および最大出力を推定している。

#### 先行技術文献

##### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9-117001号公報

#### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、上記従来技術に係る出力計によれば、リチウムイオン電池の劣化状態に依存する成分を負極の反応抵抗の成分のみとして内部抵抗および最大出力を推定するだけであるから、リチウムイオン電池の残価値に関連する内部状態を詳細に把握することはできないという問題が生じる。

[0006] つまり、上記従来技術において推定される各状態量（電池の劣化状態や内部抵抗および最大出力）は、推定時点においてリチウムイオン電池が有する

性能のみを示す指標であって、これらの状態量には、推定時以降におけるリチウムイオン電池の劣化速度や寿命期間などの将来における状態の変化は考慮されていない。

- [0007] 上記従来技術においては、リチウムイオン電池の容量（あるいは容量維持率）の劣化を推定することはできず、リチウムイオン電池の残価値に関連する将来的な容量（あるいは容量維持率）の変化を把握することはできない。
- [0008] したがって、推定時点においてリチウムイオン電池が有する内部抵抗および最大出力などの状態量が同一であっても、この推定時以降におけるリチウムイオン電池の劣化速度や寿命期間が内部状態に応じて変化することを考慮して、リチウムイオン電池の残価値に関連する内部状態を詳細に推定することが望まれている。
- [0009] 本発明は上記事情に鑑みてなされた。本発明は、2次電池の残価値に関連する内部状態を詳細に推定することが可能な2次電池の劣化推定装置を提供することを目的としている。

### 課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題を解決して係る目的を達成するために、本発明の一実施形態に係る2次電池の劣化推定装置は、少なくとも、2次電池の電圧を検出する電圧検出部と、前記2次電池の電流を検出する電流検出部と、前記2次電池の温度を検出する温度検出部と、前記2次電池の使用時間を検出する時間検出部とを有し、前記2次電池の状態を検出する状態検出部と；前記2次電池の各正極および負極および電解液毎の劣化度と容量維持率とに関係性を有する周波数に応じた交流インピーダンス値の単位時間当たりの変移挙動と、前記状態検出部により検出される前記2次電池の状態に基づく前記2次電池の使用履歴との対応関係を示すデータからなる変移挙動データを記憶する第1記憶部と；前記状態検出部により検出された前記2次電池の状態に基づく前記2次電池の使用履歴に応じて前記変移挙動データを参照して、前記2次電池の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値を推定する相関抵抗値推定部と；前記正極側相関抵抗値および前記負極側相関抵抗値と、前記2次電池の各正

極および負極毎の劣化度との対応関係を示すデータからなる劣化度データを記憶する第2記憶部と；前記相関抵抗値推定部により推定された前記正極側相関抵抗値および前記負極側相関抵抗値に応じて前記劣化度データを参照して、前記2次電池の各正極および負極毎の劣化度を推定する劣化度推定部と；を備える。

- [0011] また、上記2次電池の劣化推定装置は以下のように構成されてもよい：前記変移挙動データは、前記2次電池の各正極および負極毎の経時劣化成分のデータからなる第1データと、前記2次電池の各正極および負極毎の通電劣化成分のデータからなる第2データとを有する。前記相関抵抗値推定部は、前記2次電池の各正極および負極毎に、前記状態検出部により検出された前記2次電池の状態に基づく前記2次電池の使用履歴に応じて前記第1データおよび前記第2データを参照して、各前記第1データおよび前記第2データ毎に推定した相関抵抗値を用いた加算モデルによる演算により、前記正極側相関抵抗値および前記負極側相関抵抗値を推定する。
- [0012] また、上記2次電池の劣化推定装置は以下のように構成されてもよい：前記正極側相関抵抗値および前記負極側相関抵抗値は、前記2次電池の交流インピーダンスの実数部と虚数部とによる2次元座標上での円弧状の曲線を示す各正極成分および負極成分毎の極大値に対応する周波数での前記交流インピーダンス値である。
- [0013] また、上記2次電池の劣化推定装置は以下のように構成されてもよい：前記劣化度推定部は、前記2次電池の各正極および負極毎の劣化度に基づき、前記正極および前記負極の劣化アンバランス度を推定する。

## 発明の効果

- [0014] 本発明の一実施形態に係る2次電池の劣化推定装置によれば、2次電池の状態（電圧、電流、温度、使用時間など）に基づく使用履歴から、変移挙動データと劣化度データとにより、2次電池の劣化速度や寿命期間などの残価値に関連する内部状態として各正極および負極毎の劣化度を推定することができる。これらの推定結果に基づいて、2次電池の劣化速度や寿命期間など

の残価値を適切かつ精度良く推定することができる。

- [0015] さらに、各正極および負極毎の劣化度の推定には、交流インピーダンス分析を応用して得られる変移挙動データを用いることで、例えば車両に搭載された2次電池を構成する複数のセルのそれぞれ（つまり、単セル毎）に対して実際に交流インピーダンス測定機によって測定を行なう場合に比べて、装置構成に要する費用がかさむことを防止することができる。
- [0016] しかも、実際に交流インピーダンス測定機によって測定を行なうだけでは把握することが困難である各劣化度と容量維持率と交流インピーダンス値の単位時間当たりの変移挙動との関連性を2次電池の使用履歴から取得することができ、各正極および負極毎の劣化度を容易に推定することができる。
- [0017] さらに、本発明の別の一実施形態に係る2次電池の劣化推定装置によれば、各正極および負極毎の経時劣化成分と通電劣化成分とを独立に把握することができ、2次電池の劣化速度や寿命期間などの残価値に関連する内部状態として各正極および負極毎の劣化度を、より詳細に推定することができる。
- [0018] また、本発明のさらに別の一実施形態に係る2次電池の劣化推定装置によれば、2次電池の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値を容易に推定することができる。
- [0019] そして、本発明のさらに別の一実施形態に係る2次電池の劣化推定装置によれば、2次電池の劣化速度や寿命期間などの残価値に関連する内部状態として正極および負極の劣化アンバランス度を推定することができる。この推定結果に基づいて、2次電池の劣化速度や寿命期間などの残価値を適切かつ精度良く推定することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明の一実施形態に係る2次電池の劣化推定装置の構成図である。
- [図2]同実施形態に係る交流インピーダンス分析にて作成されるC o l e - C o l e Plot図の一例である。
- [図3]同実施形態に係る2次電池の各正極および負極の電位と充電量との対応関係の例を示す図である。

[図4]同実施形態に係る2次電池の相関抵抗値増加率と経過時間  $t$  のルート値 ( $=\sqrt{t}$ ) との対応関係の例を示す図である。

[図5]同実施形態に係る2次電池の劣化推定装置の動作を示すフローチャートである。特に、図5は、蓄電装置の使用履歴の演算結果に応じて、変移挙動マップと劣化度マップとを参照して、各正極および負極および電解液毎の劣化度を推定する動作のフローチャートである。

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の一実施形態に係る2次電池の劣化推定装置について添付図面を参照しながら説明する。

[0022] 同実施形態に係る2次電池の劣化推定装置10は、例えば図1に示すように、リチウムイオン2次電池などの蓄電装置11と、状態検出部12と、内部状態推定部13と、記憶部14と、抵抗推定部15と、開路電圧推定部16と、残容量推定部17とを備える。

[0023] 状態検出部12は、例えば、蓄電装置11から負荷(図示略)へと供給される放電電流及び外部から蓄電装置11に供給される充電電流からなる電流IBを検出する電流センサ21と、蓄電装置11の端子電圧VBを検出する電圧センサ22と、蓄電装置11の温度TBを検出する温度センサ23と、計時を行なうタイマー24とを備える。

[0024] 内部状態推定部13は、例えば、相関抵抗値推定部31と、劣化度推定部32とを備えている。

[0025] また、記憶部14は、例えば、変移挙動マップを記憶する第1記憶部41と、劣化度マップを記憶する第2記憶部42とを備えている。

[0026] 相関抵抗値推定部31は、状態検出部12の各センサ21, 22, 23から出力される検出結果およびタイマー24から出力される計時結果(蓄電装置11の通電期間である使用時間と、蓄電装置11の非通電期間である経過時間など)と、残容量推定部17から出力される残容量SOCの推定結果となどからなる蓄電装置11の状態に基づいて、蓄電装置11の使用履歴を演算する。

- [0027] そして、相関抵抗値推定部31は、蓄電装置11の使用履歴の演算結果に応じて、第1記憶部41に記憶されている変移挙動マップを参照して、蓄電装置11の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値および電解液相関抵抗値を推定する。
- [0028] なお、記憶部14の第1記憶部41に記憶されている変移挙動マップは、蓄電装置11の各正極および負極および電解液毎の劣化度と容量維持率とに関係性を有する周波数に応じた交流インピーダンス値の単位時間当たりの変移挙動と、蓄電装置11の状態に基づく蓄電装置11の使用履歴との対応関係を示すデータである。
- [0029] 正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値および電解液相関抵抗値は、蓄電装置11の交流インピーダンスの実数部と虚数部とによる2次元座標（所謂交流インピーダンス分析によって得られるCole-Cole Plot図）上での各成分に関連する抵抗値である。
- [0030] なお、各成分に関連する抵抗値の具体例は、例えば蓄電装置11の種別や構成などに応じて適宜に設定される。
- [0031] 例えば、正極側相関抵抗値は、図2に示すCole-Cole Plot図において、蓄電装置11の正極に起因する正極成分Pに関連する抵抗値であって、例えば円弧状の曲線を示す正極成分Pの極大値に対応する周波数での交流インピーダンス値（虚数部）PRとされている。
- [0032] この周波数は、例えば蓄電装置11の正極の劣化度と容量維持率に対して強い関係性を有する周波数である。
- [0033] 例えば、負極側相関抵抗値は、図2に示すCole-Cole Plot図において、蓄電装置11の負極に起因する負極成分Nに関連する抵抗値であって、例えば円弧状の曲線を示す負極成分Nの極大値に対応する周波数での交流インピーダンス値（虚数部）NRとされている。
- [0034] この周波数は、例えば蓄電装置11の負極の劣化度と容量維持率に対して強い関係性を有する。
- [0035] 例えば、電解液相関抵抗値は、図2に示すCole-Cole Plot

図において、蓄電装置 11 の電解液に起因する電解液成分 F に関する抵抗値であって、例えば最も高い周波数での交流インピーダンス値（実数部）FR とされている。この周波数は、例えば蓄電装置 11 の電解液の劣化度と容量維持率とに対して強い関係性を有する。

- [0036] なお、交流インピーダンス分析では、蓄電装置 11 の負荷電流（蓄電装置 11 から負荷へと供給される放電電流）に重畠する交流電流周波数を変化させつつ、蓄電装置 11 の等価回路となる内部インピーダンスが実数部と虚数部とに分けて測定され、この測定結果から実数部と虚数部とによる 2 次元座標の Cole - Cole Plot 図が作成される。
- [0037] 本発明に係る相関抵抗値推定部 31 は、交流インピーダンス分析を実行せずに、蓄電装置 11 の各正極および負極および電解液毎の劣化度と容量維持率とに関する周波数に応じた交流インピーダンス値による各相間抵抗値を、蓄電装置 11 の使用履歴の演算結果に応じて変移挙動マップを参照して推定する。
- [0038] なお、蓄電装置 11 の容量維持率は、例えば図 3 に示すように、劣化の無い初期時などにおける蓄電装置 11 の容量を基準（例えば、1.0）として、各時点（例えば、劣化時など）での蓄電装置 11 の容量の基準に対する割合（≤ 1.0）を示す値である。
- [0039] また、蓄電装置 11 の容量は、各時点（初期時や劣化時など）において、蓄電装置 11 の満充電状態での所定の電位差（満充電側電位差）に対応する充電量（例えば、図 3 に示す各充電量 A4 または充電量 A3 など）と、満放電状態での所定の電位差（満放電側電位差）に対応する充電量（例えば、図 3 に示す各充電量 A1 または充電量 A2 など）との差である。
- [0040] 記憶部 14 の第 1 記憶部 41 に記憶されている変移挙動マップは、蓄電装置 11 の各正極および負極および電解液毎の経時劣化成分のデータからなる第 1 データと、蓄電装置 11 の各正極および負極および電解液毎の通電劣化成分のデータからなる第 2 データとを有している。
- [0041] 相関抵抗値推定部 31 は、蓄電装置 11 の各正極および負極および電解液

毎に蓄電装置 1 1 の使用履歴の演算結果に応じて第 1 データおよび第 2 データを参照して、各第 1 データおよび第 2 データ毎に抽出した各相関抵抗値を用いた加算モデルによる演算により、蓄電装置 1 1 の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値および電解液相関抵抗値を推定する。

[0042] 例えば、下記表 1 は、蓄電装置 1 1 の正極の経時劣化成分のデータからなる第 1 データを示す。

[0043] この第 1 データは、例えば、正極側相関抵抗値の単位時間当たりの変移挙動に関連する係数  $k$  と、蓄電装置 1 1 の温度  $T_B$  と、蓄電装置 1 1 の残容量 S O C との対応関係を示す。

[0044]

[表1]

## 正極側経時劣化成分:k

SOC	0%	20%	40%	60%	80%	100%
温度TB						
0°C以下	0.012	0.014	0.016	0.020	0.025	0.045
0°C以上10°C以下	0.018	0.020	0.024	0.030	0.037	0.067
10°C以上25°C以下	0.030	0.033	0.040	0.050	0.060	0.110
25°C以上40°C以下	0.052	0.057	0.069	0.086	0.104	0.190
40°C以上50°C以下	0.065	0.072	0.087	0.109	0.131	0.240
50°C以上60°C以下	0.136	0.150	0.182	0.227	0.273	0.500

[0045] 上記表1での係数kは、例えば、正極の経時劣化時における正極側相関抵抗値の増加率（相関抵抗値増加率）が経過時間tのルート値（=  $\sqrt{t}$  ）に比例するとして設定された比例係数である。この係数kは、蓄電装置11の温

度  $T_B$  の増大に伴い、あるいは、蓄電装置 11 の残容量 S O C の増大に伴い、増大傾向に変化するように設定されている。

[0046] また、例えば蓄電装置 11 の正極の通電時劣化成分のデータからなる第 2 データは、下記表 2 に示すように記述されている。

[0047] この第 2 データは、例えば、正極側相関抵抗値の単位時間当たりの変移挙動に関連する係数  $k$  と、蓄電装置 11 の温度  $T_B$  と、蓄電装置 11 の電流  $I_B$  との対応関係を示す。

[0048]

[表2]

## 正極側通電劣化成分:k

電流 温度TB	20.0以下 150以下	20.0以上 200以下	150以上 200以下	200以上 250以下	250以上 300以下	300以上
0°C以下	0.005	0.005	0.006	0.008	0.012	0.029
0°C以上10°C以下	0.007	0.007	0.009	0.012	0.018	0.044
10°C以上25°C以下	0.011	0.012	0.014	0.020	0.030	0.072
25°C以上40°C以下	0.019	0.021	0.024	0.035	0.052	0.124
40°C以上50°C以下	0.024	0.026	0.031	0.044	0.065	0.156
50°C以上60°C以下	0.050	0.055	0.064	0.091	0.136	0.325

[0049] 上記表2での係数kは、例えば、正極の通電劣化時における正極側相関抵抗値の増加率（相関抵抗値増加率）が経過時間（使用時間）tのルート値（

$=\sqrt{t}$  ) に比例するとして設定された比例係数である。この係数  $k$  は、蓄電装置 11 の温度  $T_B$  の増大に伴い、あるいは、蓄電装置 11 の電流  $I_B$  の増大に伴い、増大傾向に変化するように設定されている。

- [0050] 相関抵抗値推定部 31 は、逐次繰り返す推定の処理において、例えば、前回の推定時における各相関抵抗値の推定結果を基点として、今回の推定時において状態検出部 12 から出力された蓄電装置 11 の状態の検出結果に応じて変移挙動マップから検索して得た係数  $k$  によって、今回の推定時における各相関抵抗値を推定する。そして、相関抵抗値推定部 31 は、この推定の処理を繰り返すことによって、蓄電装置 11 の使用履歴を今回の推定時の各相関抵抗値に反映させる。
- [0051] 例えば図 4 に示すように、正極の経時劣化時における正極側相関抵抗値の増加率（相関抵抗値増加率）が経過時間  $t$  のルート値 ( $=\sqrt{t}$ ) に比例するとして係数  $k$  が設定された場合において、先ず、ルート値 ( $=\sqrt{t}$ ) が所定値  $T_1$  となる期間の蓄電装置 11 の温度  $T_B$  が 10°C かつ蓄電装置 11 の残容量 SOC が 40% であれば、この状態に応じて検索された係数  $k$  によって正極側相関抵抗値が初期値（例えば、1）から第 1 推定値  $Y_1$  まで増加することが推定される。
- [0052] 次に、ルート値 ( $=\sqrt{t}$ ) が所定値  $T_2$  となる期間の蓄電装置 11 の温度  $T_B$  が 0°C かつ蓄電装置 11 の残容量 SOC が 40% であれば、この状態に応じて検索された係数  $k$  によって正極側相関抵抗値が前回の推定値（つまり第 1 推定値  $Y_1$ ）から第 2 推定値  $Y_2$  まで増加することが推定される。
- [0053] 次に、ルート値 ( $=\sqrt{t}$ ) が所定値  $T_3$  となる期間の蓄電装置 11 の温度  $T_B$  が 25°C かつ蓄電装置 11 の残容量 SOC が 80% であれば、この状態に応じて検索された係数  $k$  によって正極側相関抵抗値が前回の推定値（つまり第 2 推定値  $Y_2$ ）から第 3 推定値  $Y_3$  まで増加することが推定される。
- [0054] 次に、ルート値 ( $=\sqrt{t}$ ) が所定値  $T_4$  となる期間の蓄電装置 11 の温度  $T_B$  が 10°C かつ蓄電装置 11 の残容量 SOC が 40% であれば、この状態に応じて検索された係数  $k$  によって正極側相関抵抗値が前回の推定値（つまり第 3 推定値  $Y_3$ ）から第 4 推定値  $Y_4$  まで増加することが推定される。

り第3推定値Y3)から第4推定値Y4まで増加することが推定される。

- [0055] 次に、ルート値 ( $=\sqrt{t}$ ) が所定値T5となる期間の蓄電装置11の温度TBが25°Cかつ蓄電装置11の残容量SOCが100%であれば、この状態に応じて検索された係数kによって正極側相関抵抗値が前回の推定値(つまり第4推定値Y4)から第5推定値Y5まで増加することが推定される。
- [0056] また、相関抵抗値推定部31は、例えば蓄電装置11の通電期間と非通電期間とが混在する期間にわたって各相関抵抗値を推定する場合などにおいては、非通電期間において経時劣化成分の第1データを用いて推定した各相関抵抗値と、通電期間において通電劣化成分の第2データを用いて推定した各相関抵抗値とを用いた加算モデルによる演算を行なう。
- [0057] この加算モデルによる演算では、例えば、逐次繰り返す推定の処理において、変移挙動マップとして第1データまたは第2データの何れを参照したかにかかわらずに、前回の推定時における変移挙動マップに基づく各相関抵抗値の推定結果を基点として、今回の推定時において状態検出部12から出力された蓄電装置11の状態の検出結果に応じて変移挙動マップから検索して得た係数kによって今回の推定時における各相関抵抗値を推定する。
- [0058] 劣化度推定部32は、相関抵抗値推定部31から出力された蓄電装置11の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値および電解液相関抵抗値の推定結果に応じて、第2記憶部42に記憶されている劣化度マップを参照して、蓄電装置11の各正極および負極および電解液毎の劣化度を推定する。
- [0059] なお、記憶部14の第2記憶部42に記憶されている劣化度マップは、蓄電装置11の各正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値および電解液相関抵抗値と、各正極および負極および電解液毎の劣化度との対応関係を示すデータである。
- [0060] 例えば、下記表3は、相関抵抗値推定部31により推定された各相間抵抗値(例えば、初期値である1を基点とした各相関抵抗値増加量)と、各正極および負極の劣化度(正極劣化度および負極劣化度)との対応関係を示す劣化度マップである。

[0061] [表3]

相関抵抗値増加量	正極劣化度	負極劣化度
1.0	1.00	1.00
1.1	1.15	1.10
1.2	1.25	1.20
1.3	1.30	1.30
1.4	1.32	1.40
1.5	1.33	1.50
1.6	1.34	1.60
:	:	:

[0062] 上記表3において、正極劣化度および負極劣化度は、各相間抵抗値の増大に伴い、増大傾向に変化するように設定されている。

[0063] さらに、劣化度推定部32は、劣化度マップを参照して得られる蓄電装置11の各正極および負極毎の劣化度（正極劣化度PBおよび負極劣化度NB）に基づき、正極および負極の劣化アンバランス度B（例えば、劣化アンバランス度B=負極劣化度NB／正極劣化度PBなど）を推定する。

[0064] 上記数式（劣化アンバランス度B=負極劣化度NB／正極劣化度PB）に示す劣化アンバランス度Bは、B=1の状態から乖離することに伴い、つまり正極劣化度PB=負極劣化度NBの状態から乖離することに伴い、劣化度が促進されることを示している。

[0065] 例えば図3に示すように、蓄電装置11の劣化が増大することに伴い、各正極および負極の電位が所定の電位に到達する満充電状態での充電量が低下傾向に変化している。この充電量の低下度合いが蓄電装置11の劣化度となる。

[0066] そして、例えば、蓄電装置11の正極のみが劣化した場合に、劣化の無い初期時などにおける満充電側電位差（満充電状態での正極と負極との電位差）と同一の電位差を確保するためには、満充電状態での正極の電位を所定の電位Va（初期時）から電位Vb（劣化時；Vb>Va）へと過剰に増大さ

せる必要が生じる。このため、正極の劣化が、より一層、促進されることになる。

- [0067] 抵抗推定部 15 は、電流センサ 21 から出力される蓄電装置 11 の電流  $I_B$  の検出結果と、電圧センサ 22 から出力される蓄電装置 11 の端子電圧  $V_B$  の検出結果に基づき、蓄電装置 11 の内部抵抗を推定し、この推定結果を出力する。
- [0068] 開路電圧推定部 16 は、抵抗推定部 15 から出力される蓄電装置 11 の内部抵抗の推定結果に基づき、蓄電装置 11 の開路電圧（蓄電装置 11 の無負荷状態での端子電圧）を推定し、この推定結果を出力する。
- [0069] 残容量推定部 17 は、予め設定された蓄電装置 11 の開路電圧と残容量 SOC との対応関係を示す所定のマップまたは数式などのデータを用いて、開路電圧推定部 16 から出力される蓄電装置 11 の開路電圧の推定結果に対応する残容量 SOC を推定する。そして残容量推定部 17 はこの推定結果を出力する。
- [0070] 同実施形態に係る 2 次電池の劣化推定装置 10 は上記のように構成されている。次に、この 2 次電池の劣化推定装置 10 の動作について説明する。特に、蓄電装置 11 の使用履歴の演算結果に応じて、変移挙動マップと劣化度マップとを参照して、各正極および負極および電解液毎の劣化度を推定する動作について説明する。
- [0071] 先ず、例えば図 5 に示すステップ S01においては、蓄電装置 11 の各種の状態（例えば、温度  $T_B$ 、電流  $I_B$ 、電圧  $V_B$ 、使用時間、残容量 SOC など）の検出結果および推定結果を取得する。
- [0072] 次に、ステップ S02においては、蓄電装置 11 の状態に基づいて蓄電装置 11 の使用履歴を演算する。そして、蓄電装置 11 の使用履歴の演算結果に応じて変移挙動マップを参照して、必要に応じて非通電期間における経時劣化成分による各相関抵抗値と通電期間における通電劣化成分による各相関抵抗値とを区別しつつ、蓄電装置 11 の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値および電解液相関抵抗値の変移挙動を推定する。

- [0073] 次に、ステップS03においては、必要に応じて非通電期間における経時劣化成分による各相関抵抗値と通電期間における通電劣化成分による各相関抵抗値とを用いた加算モデルによる演算を行ないつつ、蓄電装置11の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値および電解液相関抵抗値を推定する。
- [0074] 次に、ステップS04においては、蓄電装置11の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値および電解液相関抵抗値の推定結果に応じて、劣化度マップを参照して、蓄電装置11の各正極および負極および電解液毎の劣化度を推定し、リターンに進む。
- [0075] 上述したように、同実施形態に係る2次電池の劣化推定装置10によれば、蓄電装置11の状態（例えば、温度TB、電流IB、電圧VB、使用時間、残容量SOCなど）に基づく使用履歴から、変移挙動データと劣化度データとにより、蓄電装置11の劣化速度や寿命期間などの残価値に関連する内部状態として各正極および負極および電解液毎の劣化度を推定することができる。これらの推定結果に基づいて、蓄電装置11の劣化速度や寿命期間などの残価値を適切かつ精度良く推定することができる。
- [0076] さらに、各正極および負極および電解液毎の劣化度の推定には、交流インピーダンス分析を応用して得られる変移挙動マップを用いることで、例えば車両に搭載された蓄電装置11を構成する複数のセルのそれぞれ（つまり、単セル毎）に対して実際に交流インピーダンス測定機によって測定を行なう場合に比べて、装置構成に要する費用がかさむことを防止することができる。
- [0077] しかも、実際に交流インピーダンス測定機によって測定を行なうだけでは把握することが困難である各劣化度と容量維持率と交流インピーダンス値の単位時間当たりの変移挙動との関連性を蓄電装置11の使用履歴から取得することができる。このようにして、各正極および負極および電解液毎の劣化度を容易に推定することができる。
- [0078] つまり、劣化速度や寿命期間などの残価値に関連する内部状態を把握するために実際に交流インピーダンス測定機によって測定を行なう交流インピー

ダンス分析は、単セルに対しては有効であるが、複数のセルによって構成される蓄電装置11に対しては、適用が困難であるという問題がある。しかも、車両などに搭載された蓄電装置11に対して適宜のタイミングで交流インピーダンス分析を実行するために、車両に交流インピーダンス測定機を搭載すると、費用がかさむという問題が生じる。さらに、単に、交流インピーダンス分析を実行して Cole-Cole Plot図を作成するだけでは、各劣化度と容量維持率と交流インピーダンス値の単位時間当たりの変移挙動との関連性を蓄電装置11の使用履歴から取得することはできないという問題が生じる。同実施形態に係る2次電池の劣化推定装置10は、これらの問題を解決して、蓄電装置11の劣化速度や寿命期間などの残価値を適切かつ精度良く推定することができる。

- [0079] さらに、各正極および負極および電解液毎の経時劣化成分と通電劣化成分とを独立に把握することができ、蓄電装置11の劣化速度や寿命期間などの残価値に関連する内部状態として各正極および負極および電解液毎の劣化度を、より詳細に推定することができる。
- [0080] さらに、正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値を、Cole-Cole Plot図上で円弧状の曲線を示す各正極成分Pおよび負極成分Nの極大値に対応する周波数での交流インピーダンス値としたことで、蓄電装置11の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値を容易に推定することができる。
- [0081] さらに、蓄電装置11の劣化速度や寿命期間などの残価値に関連する内部状態として正極および負極の劣化アンバランス度を推定することができる。この推定結果に基づいて、蓄電装置11の劣化速度や寿命期間などの残価値を適切かつ精度良く推定することができる。
- [0082] なお、同実施形態において、正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値では、蓄電装置11の正極の劣化度と容量維持率とに対して強い関係性を有する周波数を、円弧状の曲線を示す各正極成分Pおよび負極成分Nの極大値に対応する周波数とした。しかし、本発明はこれに限定されない。例えば、上

記周波数を、各正極成分 P および負極成分 N の形状の各種の形状値などに基づいて設定される他の特定の周波数としてもよい。

- [0083] また、同実施形態において、各相間抵抗値を蓄電装置 11 の各劣化度と容量維持率とに関係性を有する特定の 1 点の周波数での交流インピーダンス値とした。しかし、本発明はこれに限定されない。例えば、各相間抵抗値を、蓄電装置 11 の各劣化度と容量維持率とに関係性を有する特定の複数の周波数に関連した交流インピーダンス値としてもよい。
- [0084] また、同実施形態において、正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値を交流インピーダンス値の虚数成分とした。しかし、本発明はこれに限定されない。例えば、これら正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値は、実数成分や、虚数成分と実数成分との複合的な値であってもよい。
- [0085] 同様に、同実施形態において、電解液相関抵抗値を交流インピーダンス値の実数成分とした。しかし、本発明はこれに限定されない。例えば、上記電解液相関抵抗値は、虚数成分や、実数成分と虚数成分との複合的な値としてもよい。
- [0086] また、同実施形態において、各相間抵抗値を  $C_{ole} - C_{ole} \cdot P \cdot \sqrt{t}$  図上での各成分に関連する抵抗値とした。しかし、本発明はこれに限定されない。各相間抵抗値を他の成分に関連する抵抗値としてもよい。
- [0087] なお、同実施形態において、各相関抵抗値の単位時間当たりの変移挙動に関連する係数 k を、各相関抵抗値の増加率が経過時間 t のルート値 ( $=\sqrt{t}$ ) に比例するとして設定された比例係数であるとした。しかし、本発明はこれに限定されない。上記係数 k は、各相関抵抗値の増加率が経過時間 t に対して他の関係性（例えば、経過時間 t の 4 乗根に比例するなど）を有しているとして設定される適宜の係数であってもよい。
- [0088] また、同実施形態において、第 1 データは、係数 k と、蓄電装置 11 の温度 T\_B と、蓄電装置 11 の残容量 S\_O\_C との対応関係を示すデータであるとした。しかし、本発明はこれに限定されない。例えば、第 1 データは、係数 k と、蓄電装置 11 の各種の状態（例えば、温度 T\_B、電流 I\_B、電圧 V\_B

、使用時間など)の適宜の組み合わせとの対応関係を示すデータであってもよい。

[0089] 同様に、同実施形態において、第2データは、係数kと、蓄電装置11の温度TBと、蓄電装置11の電流IBとの対応関係を示すデータであるとした。しかし、本発明はこれに限定されない。例えば、第2データは、係数kと、蓄電装置11の各種の状態(例えば、温度TB、電流IB、電圧VB、使用時間など)の適宜の組み合わせとの対応関係を示すデータであってもよい。

[0090] なお、同実施形態において、加算モデルによる演算を、前回の推定時における第1データまたは第2データに基づく各相関抵抗値の推定結果を基点として、今回の推定時における蓄電装置11の状態の検出結果に応じて第1データまたは第2データから検索して得た係数kによって各相関抵抗値を推定する演算とした。しかし、本発明はこれに限定されない。上記加算モデルによる演算は、他の演算であってもよい。

[0091] なお、同実施形態において、劣化アンバランス度Bを負極劣化度NBと正極劣化度PBとの比により算出した。しかし、本発明はこれに限定されない。上記劣化アンバランス度Bを、他の数式(例えば、負極劣化度NBと正極劣化度PBと差など)によって算出してもよい。

本発明は、上述した実施形態に限られず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、種々の変更が可能である。

## 産業上の利用可能性

[0092] 本発明によれば、2次電池の状態(電圧、電流、温度、使用時間など)に基づく使用履歴から、変移挙動データと劣化度データとにより、2次電池の劣化速度や寿命期間などの残価値に関連する内部状態として各正極および負極毎の劣化度を推定することができる。これらの推定結果に基づいて、2次電池の劣化速度や寿命期間などの残価値を適切かつ精度良く推定することができる。

## 符号の説明

[0093] 10 2次電池の劣化推定装置

- 11 蓄電装置（2次電池）
- 12 状態検出部（状態検出部）
- 21 電流センサ（電流検出部）
- 22 電圧センサ（電圧検出部）
- 23 温度センサ（温度検出部）
- 24 タイマー（時間検出部）
- 31 相関抵抗値推定部（相関抵抗値推定部）
- 32 劣化度推定部（劣化度推定部）
- 41 第1記憶部（第1記憶部）
- 42 第2記憶部（第2記憶部）

## 請求の範囲

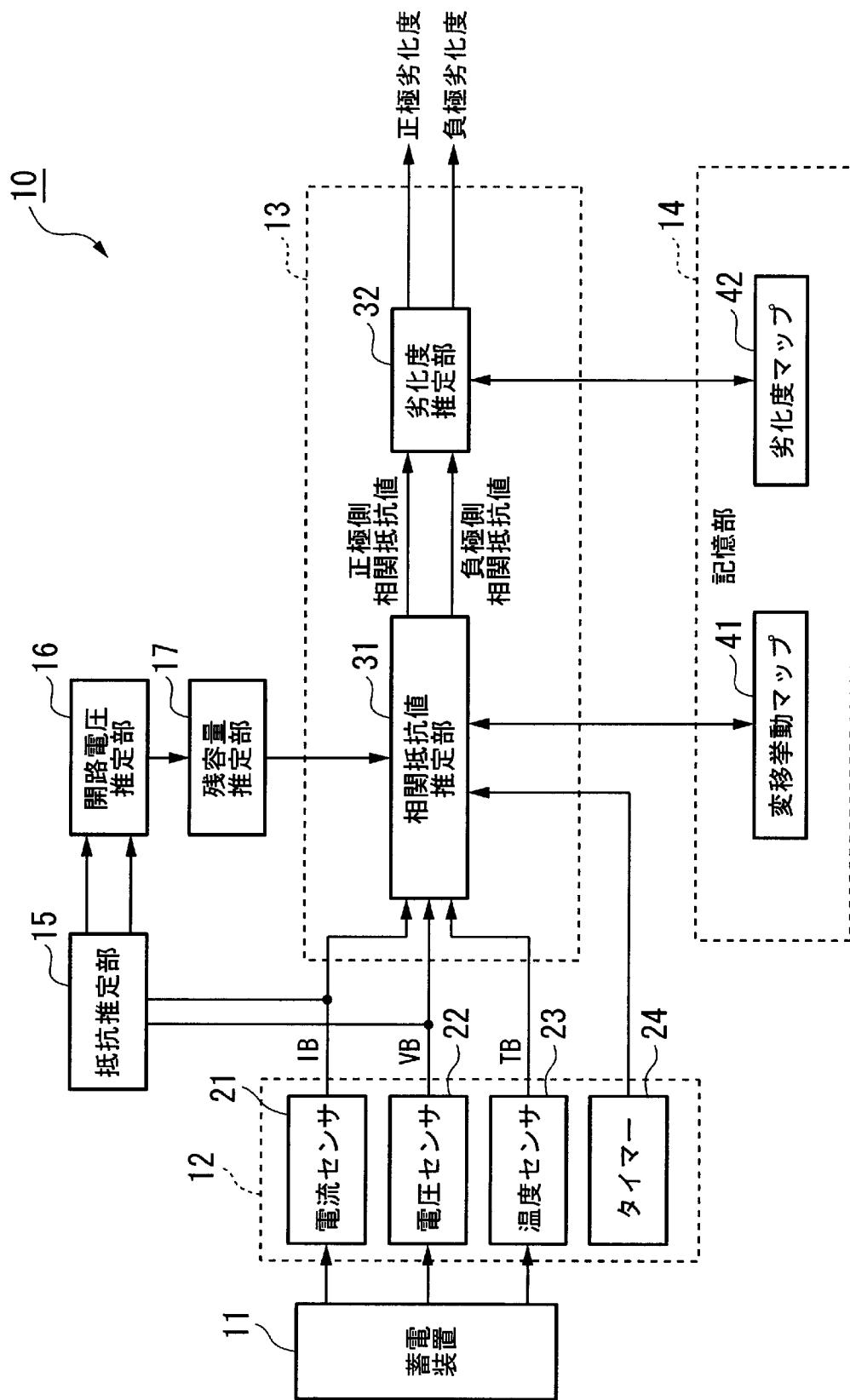
- [請求項1] 少なくとも、2次電池の電圧を検出する電圧検出部と、前記2次電池の電流を検出する電流検出部と、前記2次電池の温度を検出する温度検出部と、前記2次電池の使用時間を検出する時間検出部とを有し、前記2次電池の状態を検出する状態検出部と；  
前記2次電池の各正極および負極および電解液毎の劣化度と容量維持率とに関係性を有する周波数に応じた交流インピーダンス値の単位時間当たりの変移挙動と、前記状態検出部により検出される前記2次電池の状態に基づく前記2次電池の使用履歴との対応関係を示すデータからなる変移挙動データを記憶する第1記憶部と；  
前記状態検出部により検出された前記2次電池の状態に基づく前記2次電池の使用履歴に応じて前記変移挙動データを参照して、前記2次電池の正極側相関抵抗値および負極側相関抵抗値を推定する相関抵抗値推定部と；  
前記正極側相関抵抗値および前記負極側相関抵抗値と、前記2次電池の各正極および負極毎の劣化度との対応関係を示すデータからなる劣化度データを記憶する第2記憶部と；  
前記相関抵抗値推定部により推定された前記正極側相関抵抗値および前記負極側相関抵抗値に応じて前記劣化度データを参照して、前記2次電池の各正極および負極毎の劣化度を推定する劣化度推定部と；  
を備えることを特徴とする2次電池の劣化推定装置。
- [請求項2] 前記変移挙動データは、前記2次電池の各正極および負極毎の経時劣化成分のデータからなる第1データと、前記2次電池の各正極および負極毎の通電劣化成分のデータからなる第2データとを有し；  
前記相関抵抗値推定部は、前記2次電池の各正極および負極毎に、前記状態検出部により検出された前記2次電池の状態に基づく前記2次電池の使用履歴に応じて前記第1データおよび前記第2データを参照して、各前記第1データおよび前記第2データ毎に推定した相関抵

抗値を用いた加算モデルによる演算により、前記正極側相関抵抗値および前記負極側相関抵抗値を推定することを特徴とする請求項1に記載の2次電池の劣化推定装置。

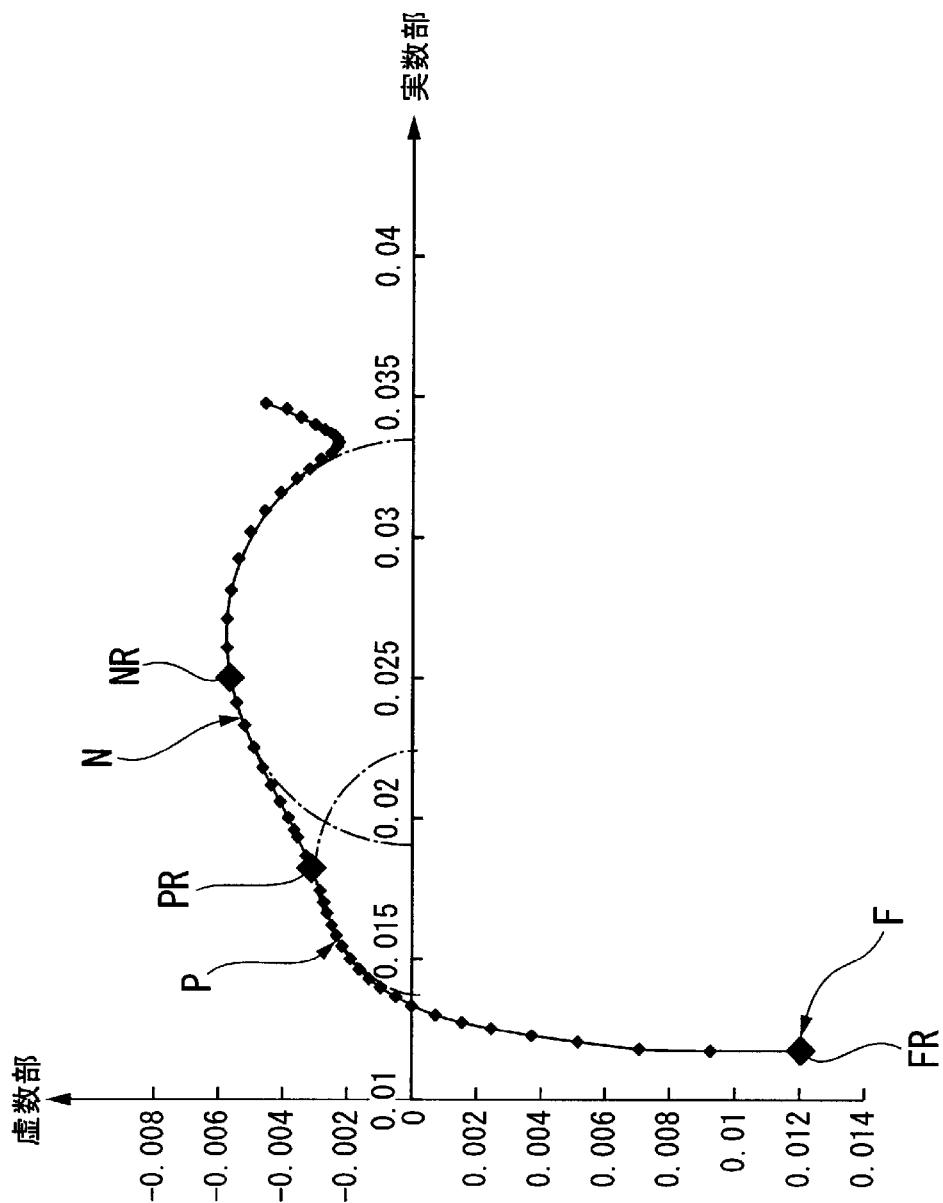
[請求項3] 前記正極側相関抵抗値および前記負極側相関抵抗値は、前記2次電池の交流インピーダンスの実数部と虚数部とによる2次元座標上での円弧状の曲線を示す各正極成分および負極成分毎の極大値に対応する周波数での前記交流インピーダンス値であることを特徴とする請求項1に記載の2次電池の劣化推定装置。

[請求項4] 前記劣化度推定部は、前記2次電池の各正極および負極毎の劣化度に基づき、前記正極および前記負極の劣化アンバランス度を推定することを特徴とする請求項1に記載の2次電池の劣化推定装置。

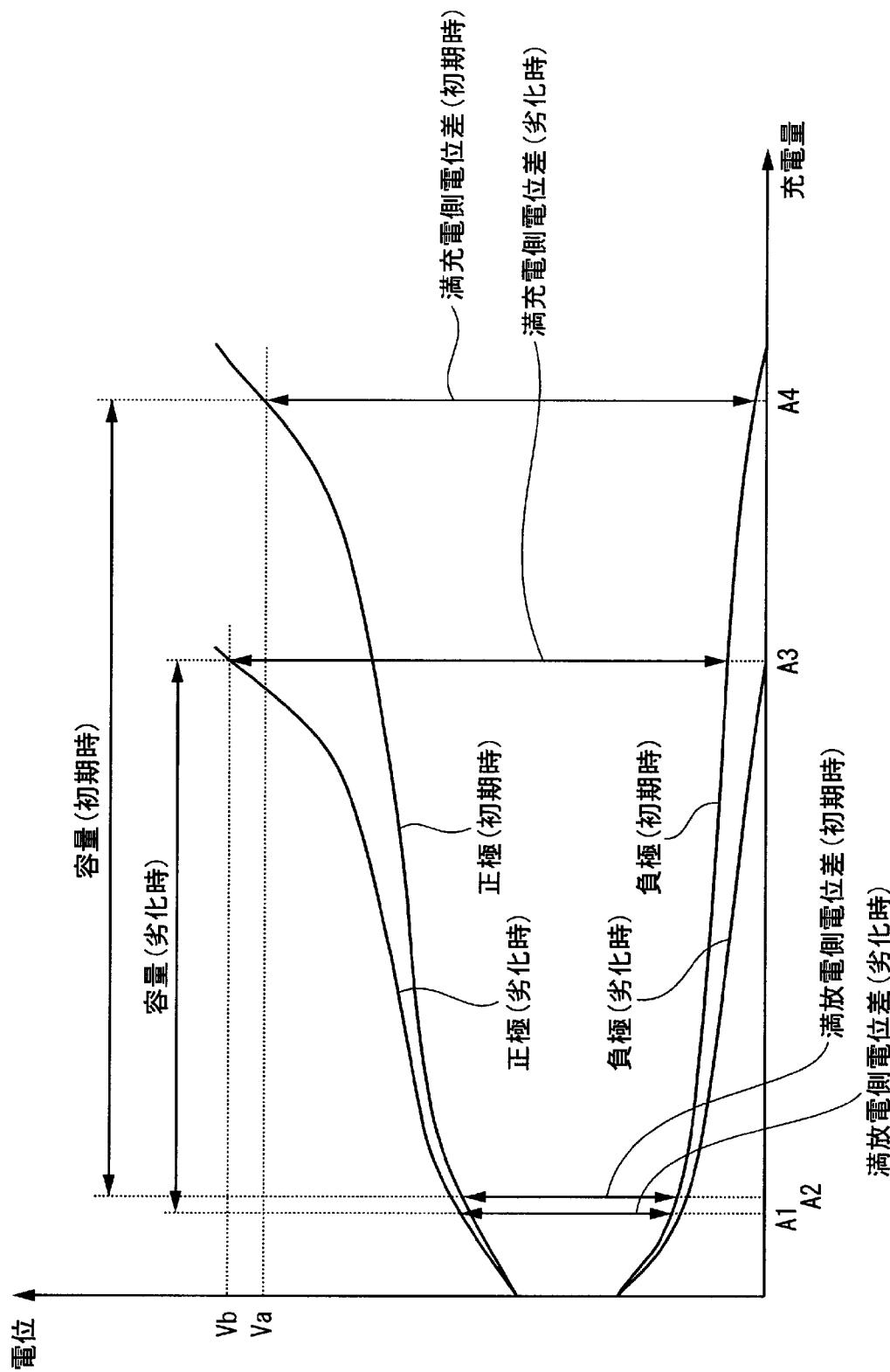
[図1]



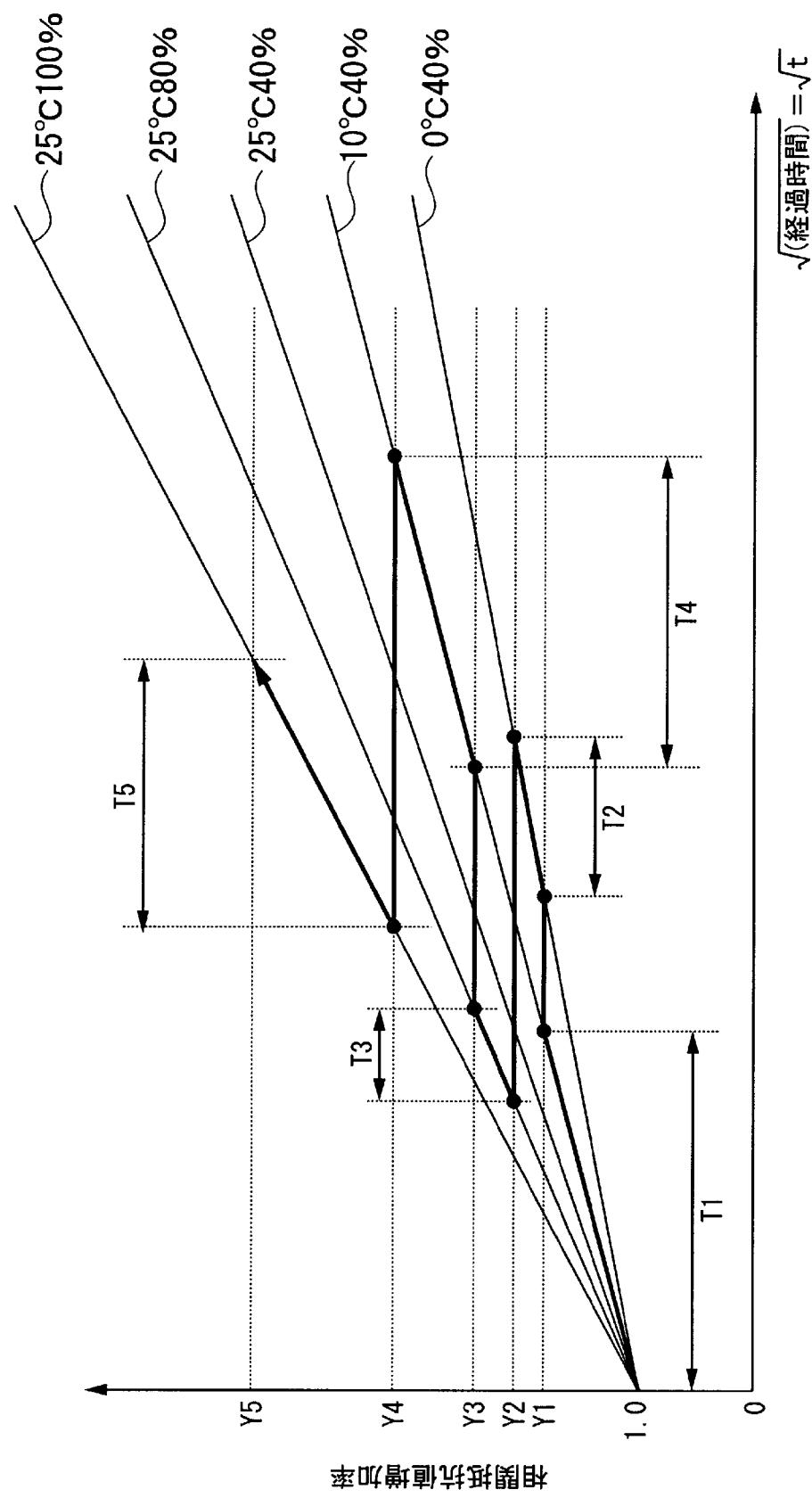
[図2]



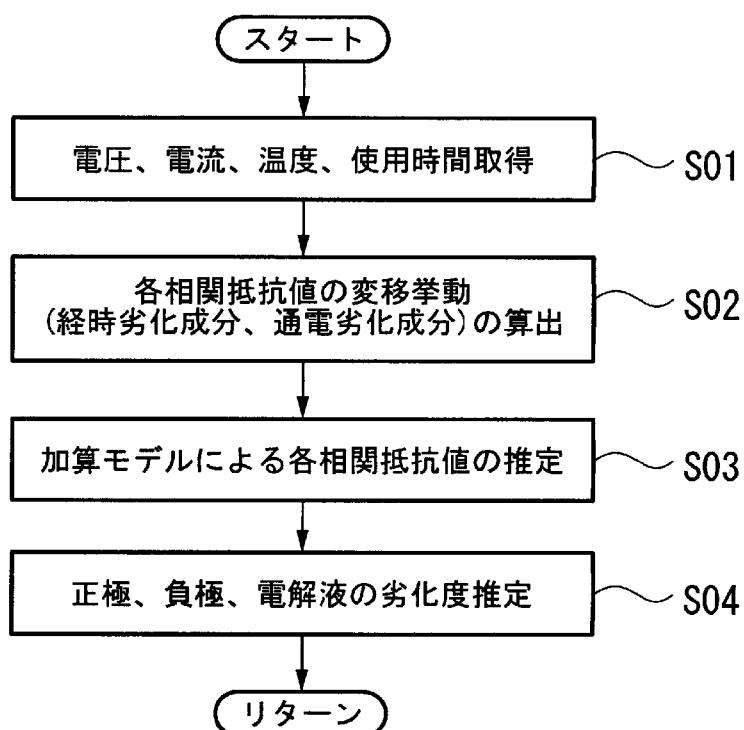
[図3]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077648

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2011</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2011</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2011</i>

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

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-308885 A (Central Research Institute of Electric Power Industry), 31 October 2003 (31.10.2003), claim 1 (Family: none)	1-4
A	JP 10-232273 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 September 1998 (02.09.1998), paragraphs [0048] to [0058]; fig. 1 to 3 & JP 2003-222660 A	1-4
A	JP 11-174136 A (Hioki E.E. Corp.), 02 July 1999 (02.07.1999), claims 1, 2 (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 December, 2011 (27.12.11)

Date of mailing of the international search report

17 January, 2012 (17.01.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

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

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

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

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

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

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-308885 A (財団法人電力中央研究所) 2003.10.31, 請求項1 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 10-232273 A (松下電器産業株式会社) 1998.09.02, 段落【0048】-【0058】, 図1-3 & JP 2003-222660 A	1-4
A	JP 11-174136 A (日置電機株式会社) 1999.07.02, 請求項1, 2 (ファミリーなし)	1-4

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

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

## の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日  27.12.2011	国際調査報告の発送日  17.01.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 吉岡一也 電話番号 03-3581-1101 内線 3258 2S 4742