

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3700288号
(P3700288)

(45) 発行日 平成17年9月28日(2005.9.28)

(24) 登録日 平成17年7月22日(2005.7.22)

(51) Int.C1.⁷

F 1

H01M 10/44

H01M 10/44

A

H01M 10/48

H01M 10/48

Z

H02J 7/00

H01M 10/48

P

HO2J 7/00

B

請求項の数 18 (全 36 頁)

(21) 出願番号

特願平8-280482

(22) 出願日

平成8年10月23日(1996.10.23)

(65) 公開番号

特開平10-125356

(43) 公開日

平成10年5月15日(1998.5.15)

審査請求日

平成15年2月17日(2003.2.17)

(73) 特許権者 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄

(74) 代理人 100103355

弁理士 坂口 智康

(74) 代理人 100109667

弁理士 内藤 浩樹

(72) 発明者 中尾 武寿

大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

(72) 発明者 八田 真一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池の使用方法およびその方法を用いた装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二次電池を充電する場合に、

(1) 前記二次電池の電解質が分解する電圧以上の電圧が、前記電解質に印加されないように、充電の際に流す電流または印加する電圧を制御すること

(2) 前記二次電池の正極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記正極に印加されないように、充電の際に流す電流または印加する電圧を制御すること

(3) 前記二次電池の負極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記負極に印加されないように、充電の際に流す電流または印加する電圧を制御すること

(4) 前記二次電池の電解質が分解する電圧以上の電圧が、前記電解質に印加されないように、かつ正極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が前記正極に印加されないように、かつ負極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が前記負極に印加されないように充電の際に流す電流または印加する電圧を制御すること
のいずれかの制御をする二次電池の充電方法であって、

前記二次電池へ供給する印加電圧の周期的な変化をする波形が、あらかじめ定められた第一電圧までパルス的に立ち上げた後に、指数関数的に増加させ、所定のパルス幅になった時点であらかじめ定められた第二電圧までパルス的に立ち下げ、その後指数関数的に減衰させる波形であること

を特徴とする二次電池の充電方法。

【請求項 2】

10

二次電池を負荷につないで電力を取り出す場合に、

(1) 前記二次電池の電解質が分解する電圧以上の電圧が、前記電解質に印加されないように、負荷に供給する電流または電圧を制御すること

(2) 前記二次電池の正極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記正極に印加されないように、負荷に供給する電流または電圧を制御すること

(3) 前記二次電池の負極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記負極に印加されないように、負荷に供給する電流または電圧を制御すること

(4) 前記二次電池の電解質が電気分解する電圧以上の電圧が、前記電解質に印加されないように、かつ正極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記正極に印加されないように、かつ負極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記負極に印加されないように負荷に供給する電流または電圧を制御すること

のいずれかの制御をする二次電池の使用方法であって、

前記負荷への供給電圧の周期的な変化をする波形が、あらかじめ定められた第一電圧までパルス的に立ち上げた後に、指数関数的に増加させ、所定のパルス幅になった時点であらかじめ定められた第二電圧までパルス的に立ち下げ、その後指数関数的に減衰させる波形であること

を特徴とする二次電池の使用方法。

【請求項3】

二次電池を充電する場合に、

(1) 前記二次電池の電解質が分解する電圧以上の電圧が、前記電解質に印加されないように、充電の際に流す電流または印加する電圧を制御すること

(2) 前記二次電池の正極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記正極に印加されないように、充電の際に流す電流または印加する電圧を制御すること

(3) 前記二次電池の負極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記負極に印加されないように、充電の際に流す電流または印加する電圧を制御すること

(4) 前記二次電池の電解質が分解する電圧以上の電圧が、前記電解質に印加されないように、かつ正極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が前記正極に印加されないように、かつ負極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が前記負極に印加されないように充電の際に流す電流または印加する電圧を制御すること

のいずれかの制御をする二次電池の充電方法であって、

前記二次電池へ供給する印加電流の周期的な変化をする波形または印加電圧の周期的な変化をする波形が、あらかじめ定められた第一電流または第一電圧までデルタ関数的に立ち上げた後、指数関数的に減衰させ、所定のパルス幅になった時点で、あらかじめ定められた0 A未満の第二電流または0 V未満の第二電圧まで立ち下げ、その後指数関数的に増加させる波形であること

を特徴とする二次電池の充電方法。

【請求項4】

二次電池を負荷につないで電力を取り出す場合に、

(1) 前記二次電池の電解質が分解する電圧以上の電圧が、前記電解質に印加されないように、負荷に供給する電流または電圧を制御すること

(2) 前記二次電池の正極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記正極に印加されないように、負荷に供給する電流または電圧を制御すること

(3) 前記二次電池の負極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記負極に印加されないように、負荷に供給する電流または電圧を制御すること

(4) 前記二次電池の電解質が電気分解する電圧以上の電圧が、前記電解質に印加されないように、かつ正極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記正極に印加されないように、かつ負極が分解する上限電圧以上および下限電圧以下の電圧が、前記負極に印加されないように負荷に供給する電流または電圧を制御すること

のいずれかの制御をする二次電池の使用方法であって、

前記負荷へ供給する印加電流の周期的な変化をする波形または印加電圧の周期的な変化

10

20

30

40

50

をする波形が、あらかじめ定められた第一電流または第一電圧までデルタ関数的に立ち上げた後、指数関数的に減衰させ、所定のパルス幅になった時点で、あらかじめ定められた0 A未満の第二電流または0 V未満の第二電圧まで立ち下げ、その後指数関数的に増加させる波形であること

を特徴とする二次電池の使用方法。

【請求項 5】

二次電池の電極および電解質の電気的特性を表す式（等価回路）とその伝達関数を決定し、前記数式（等価回路）の電解質部分に印加される電圧が所定値未満の条件の下で、前記二次電池の正極と負極間に印加される電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を算出することを特徴とする二次電池の充電特性の算出方法。10

【請求項 6】

二次電池の電極および電解質の電気的特性を表す式（等価回路）とその伝達関数を決定し、前記数式（等価回路）の電解質部分に印加される電圧が所定値未満の条件の下で、前記二次電池の正極と負極間に印加される電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を算出することを特徴とする二次電池の放電特性の算出方法。

【請求項 7】

二次電池の電極および電解質の電気的特性を表す式（等価回路）とその伝達関数を決定し、前記数式（等価回路）の正極部分に印加される電圧が所定値未満の条件の下で、前記二次電池の正極と負極間に印加される電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を算出することを特徴とする二次電池の充電特性の算出方法。20

【請求項 8】

二次電池の電極および電解質の電気的特性を表す式（等価回路）とその伝達関数を決定し、前記数式（等価回路）の正極部分に印加される電圧が所定値未満の条件の下で、前記二次電池の正極と負極間に印加される電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を算出することを特徴とする二次電池の放電特性の算出方法。

【請求項 9】

二次電池の電極および電解質の電気的特性を表す式（等価回路）とその伝達関数を決定し、前記数式（等価回路）の負極部分に印加される電圧が所定値未満の条件の下で、前記二次電池の正極と負極間に印加される電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を算出することを特徴とする二次電池の充電特性の算出方法。30

【請求項 10】

二次電池の電極および電解質の電気的特性を表す式（等価回路）とその伝達関数を決定し、前記数式（等価回路）の負極部分に印加される電圧が所定値未満の条件の下で、前記二次電池の正極と負極間に印加される電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を算出することを特徴とする二次電池の放電特性の算出方法。40

【請求項 11】

二次電池の電極および電解質の電気的特性を表す数式（等価回路）とその伝達関数を決定し、前記数式（等価回路）の電解質に印加される電圧が所定値未満、かつ前記数式（等価回路）の正極に印加される電圧が所定値の範囲内、かつ前記数式（等価回路）の負極に印加される電圧が所定値の範囲内の条件の下で、前記二次電池の正極と負極に印加される電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を算出することを特徴とする二次電池の充電特性の算出方法。

【請求項 12】

二次電池の電極および電解質の電気的特性を表す数式（等価回路）とその伝達関数を決50

定し、前記数式（等価回路）の電解質部分に印加される電圧が所定値未満、かつ前記数式（等価回路）の正極に印加される電圧が所定値の範囲内、かつ前記数式（等価回路）の負極に印加される電圧が所定値の範囲内の条件の下で、前記二次電池の負荷に印加される電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を算出することを特徴とする二次電池の放電特性の算出方法。

【請求項 1 3】

あらかじめ請求項5、7、9、11のいずれかの方法で決定した二次電池の正極と負極に印加される電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を記憶手段によって記憶させておき、逐次参照しながら充電することを特徴とする二次電池の充電装置。 10

【請求項 1 4】

あらかじめ請求項6、8、10、12のいずれかの方法で決定した二次電池の負荷に印加される電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を記憶手段によって記憶させておき、逐次参照しながら放電することを特徴とする二次電池の制御装置。

【請求項 1 5】

二次電池の温度および内圧を検知することにより前記二次電池に印加する電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を補正することを特徴とする請求項5、7、9、11のいずれかに記載の二次電池の充電特性の算出方法。 20

【請求項 1 6】

二次電池の温度および内圧を検知することにより前記二次電池に印加する電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の波周期的な変化をする形を補正することを特徴とする請求項6、8、10、12のいずれかに記載の二次電池の放電特性の算出方法。

【請求項 1 7】

二次電池の充放電回数により前記二次電池に印加する電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を補正することを特徴とする請求項5、7、9、11のいずれかに記載の二次電池の充電特性の算出方法。 30

【請求項 1 8】

二次電池の充放電回数により前記二次電池に印加する電圧および電圧の周期的な変化をする波形あるいは電流および電流の周期的な変化をする波形を補正することを特徴とする請求項6、8、10、12のいずれかに記載の二次電池の放電特性の算出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は二次電池の使用方法およびその方法を用いた装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

携帯電話やパーソナルハンディホンなどの携帯通信機や携帯パーソナルコンピュータなどのコードレス機器（以下、携帯機器とする）が広く普及し、それらの性能の向上が求められるにしたがって、携帯機器の電源である二次電池の性能の向上も強く求められるようになってきた。そしてその要求にこたえるために、近年、二次電池の軽量化と高エネルギー密度化の開発が進み、たとえばリチウムイオン二次電池では単位重量当たりのエネルギー容量は従来のニカド二次電池の約2.5倍にまで達するようになってきた。これらの高エネルギー密度化した二次電池のエネルギーを効率的にしかも安全に取り出すためには、各携帯機器の機器設計の時点から二次電池の性質と各携帯機器の使用条件とを同時に考慮することが必要となってくる。また、携帯機器に限らず一般に二次電池に外部電源あるいは外部負荷（以下、特に区別する必要のない場合、外部回路という）を電気的に接続してその 40

二次電池に電流を流し電圧を印加する機器を設計する場合には、二次電池の電流や電圧に対する特性とその機器の使用条件を機器の設計の時点から考慮することがエネルギーの高効率な利用を目指した機器設計に必要となってくる。この二次電池に外部回路を電気的に接続し、その二次電池に電流を流し電圧を印加する機器として二次電池の充電器（以下、充電器とする）や電気自動車などの駆動源となる直流モータがあげられる。

【0003】

以下に、二次電池に外部電源により電流を流し電圧を印加する従来の方法として間欠（パルス）充電を説明する。リチウムイオン電池では従来の二次電池に比べ非常に高いエネルギー密度が実現し、携帯機器の電源として広く実用化されているとともに電気自動車の電源としても大きく期待されている。しかしながら、その充電に関しては電池の内部抵抗の変化が大きいために電圧変化も大きく、大電流による急速な充電には不適格であると考えられてきた。特に直流による大電流を電池に流そうとすると電池の大きな内部抵抗により電池内部に大電圧がつねに印加され、その結果電解液と電極に劣化を生じさせることとなる。したがって、大電流を電池に流すことができず、結果として充電時間が長くなってしまうこととなる。一つの解決策として間欠電圧を印加することにより電解液や電極の劣化を少し許容しても大電圧が電池内部につねに印可されることを避けながら充電時間を短くするような工夫がされている（例えば、特開平6-36803号を参照）。しかし、これらの間欠電圧は電池の劣化を抑止するために制御されているものではない。

【0004】

放電する場合としては、以下のことが考えられる。二次電池に外部負荷により電流を流し電圧をかける従来の方法として直流モータがあるが、直流モータは電気自動車など電池をエネルギー源にして駆動する機器や車両などに用いられている。これら機器の急回転や、車両の急発進などの際に必要なモータのトルクを得るために短時間に流れる大電流が必要となってくる。その電池としてリチウムイオン電池を用いた場合、今度は電池電圧が急激に変化し電池の劣化を促すこととなる。また、電気自動車などの駆動を制御するために間欠放電を用いることもできるが、その場合瞬間に大きな電圧変化が電池内部に印加されることもあり、やはり電池の劣化を促す結果となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように二次電池に外部回路により電流を流し電圧をかける従来の方法では、電池の内部抵抗の変化が大きい二次電池では大電流を流す場合にその内部電圧が高くなり電極および電解質の分解電圧を越える場合が生じるが、その電極および電解質の分解により電池の劣化が急速に進むという問題点があった。

【0006】

本発明では上記の問題点を解決するもので、電解質の分解電圧以上の電圧がかかることによる電解質の分解を抑止し、また電極の分解が生じない電圧の範囲に電極電圧を保つことにより電極の分解を抑止しながら高効率に電気量を電池から取り出しあるいは供給する方法および装置を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するために本方法ではまず二次電池の特性を表現する式（以下、状態方程式ともいう）を作成し、その電解質の部分に電解質の分解電圧以上の電圧が印加されず、あるいは電極の分解が生じる電圧の上限電圧以上に電圧が印加されず、また電極の分解が生じる電圧の下限電圧以下に電圧が印加されず、かつ最大の電気量が電解質部あるいは電極部を流れるように電池の外部回路の電流あるいは電圧の少なくとも一つを制御する。その手続きとしては一般的に電池の特性を表現する式、

【0008】

【数1】

10

20

30

40

$$(Z_p + Z_e + Z_n)i(t) = v(t)$$

【0009】

を、

【0010】

【数2】

$$Z_e i(t) < V_{de}$$

10

【0011】

あるいは、

【0012】

【数3】

$$V_{ldp} < Z_p i(t) < V_{udp}$$

【0013】

あるいは、

【0014】

【数4】

$$V_{ldn} < Z_n i(t) < V_{udn}$$

20

【0015】

かつ、

【0016】

【数5】

$$Q = \max \left\{ \int_0^{t_0} i(t) dt \right\}$$

30

【0017】

の条件下で解く。ここで、 Z_p 、 Z_e および Z_n はそれぞれ正極、電解質、および負極のインピーダンス、 $i(t)$ は電池を流れる電流、 $v(t)$ は電池の両極間に印加される電圧、 V_{de} は電解質の分解が生じる電圧、 V_{ldp} 、および V_{ldn} はそれぞれ正極および負極の分解が生じる下限電圧、 V_{udp} 、および V_{udn} はそれぞれ正極および負極の分解が生じる上限電圧である。この特性を表現する式(数1)は、一般に非線形の連立微分方程式となるが、線形の場合はラプラス変換法などで解析的に解が求められる。電池の特性を表現する式が非線形の場合は回路シミュレータなどを用いて数値的に解くことが可能であり、また、局所的に線形であるとして解くこともできる。ここで、電池の特性を表現する式あるいは状態方程式と電池の等価回路とは本質的に同義に用いる。また、電流あるいは電圧の少なくとも一つを制御するとは、電流あるいは電圧の値を必要に応じて上下し、その電流が流れあるいは電圧の印加される時間や休止する時間も必要に応じて長くあるいは短くし、その向きも必要に応じて変え、位相や周期や周波数や波形なども必要に応じて変更することなどを意味する。また、電気量とは電流をその電流が流れた時間で積分したものであり、イオンや電子などの荷電粒子が一定区間を一定時間に通過したモル数に比例する。すなわち、電気量 Q は電流 $i(t)$ とその電流が流れた時間 t_0 より、

【0018】

【数6】

40

50

$$Q = \int_0^{t_0} i(t) dt$$

【0019】

と定義できる。また、その電流を流した区間を通過した荷電粒子のモル数をNとし、その荷電粒子1個が帯びている電荷数をnとする、Fをファラデー定数として、

【0020】

【数7】

$$Q = n F N$$

10

【0021】

とも書くことができる。電解質および電極を通過する電気量は充電量に比例し、一定時間に電解質あるいは電極を通過する電気量を最大にすることと、一定時間における充電量を最大にするということは同意である。リチウムイオン電池やリチウム金属電池の場合、電気量を運ぶ担い手はリチウムイオンであり、その場合(数7)のnは1である。また、二次電池の電極の分解電圧の上限電圧とは、電極に印加される電圧がその電圧よりも大きくなるとその電極が分解してしまう電圧値のことであり、また下限電圧とは、電極に印加される電圧がその電圧よりも小さくなるとその電極が分解してしまう電圧値のことを指す。

【0022】

20

以下、その決定した電池の特性を表現する式(等価回路)から外部回路の電流あるいは電圧を制御する手続きについて、その状態方程式が線形の場合を説明する。まず、決定した電池の特性を表現する式G(t)を求める。ここでtは変数としての時間である。次に、出力関数X(t)を電解質あるいは電極に印加される電圧あるいは流れる電流の波形などから決定し、入力関数F(t)を導く。この時、電解質にかかる電圧Z_ei(t)はつねにその電解質の分解電圧V_{de}未満となりかつ電流を流す時間t₀における電解質を流れる電気量Qが最大になるという条件、あるいは電極にかかる電圧Z_pi(t)、Z_ni(t)がつねにその電極が分解しない電圧の範囲にありかつ電流を流す時間t₀における電極をながれる電気量Qが最大になるという条件を課す。すなわち、

【0023】

30

【数8】

$$Z_e i(t) < V_{de}$$

【0024】

あるいは、

【0025】

【数9】

$$V_{ldp} < Z_p i(t) < V_{udp}$$

40

【0026】

あるいは、

【0027】

【数10】

$$V_{ldn} < Z_n i(t) < V_{udn}$$

【0028】

かつ、

50

【0029】

【数11】

$$Q = \max \left\{ \int_0^{t_0} i(t) dt \right\}$$

【0030】

である。ラプラス変数をsとすると特性を表現する式G(t)、入力関数F(t)、出力関数X(t)をそれぞれラプラス変換すると伝達関数G(s)、入力像関数F(s)及び出力像関数X(s)が決定される。このとき、伝達関数G(s)、入力像関数F(s)と出力像関数X(s)の間には、

【0031】

【数12】

$$F(s) = \frac{X(s)}{G(s)}$$

【0032】

が成立する。ここで、入力像関数F(s)を逆ラプラス変換すると外部回路として制御すべき電流あるいは電圧F(t)が得られることになる。

【0033】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。外部回路で制御する電圧あるいは電流の例として間欠(パルス)波形を用いる。電池の等価回路を(図6)に示した回路とした場合に、本発明により電解質の分解を抑止する手続きの流れを(図1)に示し、その装置構成例を(図2)に示した。ここで、電解質としては固体、液体および気体の場合を含み、したがって電解液やゾル状あるいはゲル状の電解質及びそれらの溶媒も含む。

【0034】

実施例1、2および3では、(図6)に示した等価回路の電池の電解質、正極および負極の分解をそれぞれ抑止しながら外部回路により電圧を印加する場合を示す。実施例4では(図6)に示した等価回路の電池の電解質、正極および負極の分解の抑止を同時に考慮しながら外部回路により電圧を印加する場合を示す。実施例5、6および7では、(図13)に示した等価回路の電池の電解質、正極および負極の分解をそれぞれ抑止しながら外部回路により電圧を印加する場合を示す。実施例8では(図13)に示した等価回路の電池の電解質、正極および負極の分解の抑止を同時に考慮しながら外部回路により電圧を印加する場合を示す。実施例9、10および11では、(図20)に示した等価回路の電池の電解質、正極および負極の分解をそれぞれ抑止しながら外部回路により電圧を印加する場合を示す。実施例4、8および12ではそれぞれ(図6)、(図13)および(図20)に示した等価回路の電池の電解質、正極および負極の分解の抑止を同時に考慮しながら外部回路により電圧を印加する場合を示す。実施例13ではあらかじめ決定しておいた波形を記憶しておき、逐次参照することにより二次電池の充放電を行う方法を示す。最後に、実施例14では、二次電池の温度、内圧および充放電回数(サイクル数)を検知することにより外部回路で印加する電圧に補正を加えながら充放電を行う方法を示す。

【0035】

(実施例1)

(図6)に示した電池の等価回路の場合の本発明による手続きのフローチャートを(図1)に、その装置の構成例を(図2)に示した。本実施例では電解質の分解を抑止するための手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として(数13)を決定する。

【0036】

【数13】

10

20

30

40

$$(Z_p + Z_e + Z_n)i(t) = v(t)$$

【0037】

ここで、 Z_p 、 Z_e 、および Z_n はそれぞれ正極、電解質、および負極のインピーダンスを表し、それぞれの伝達関数はラプラス変数をsとして（数14）、（数15）、及び（数16）で表すことができる。

【0038】

【数14】

$$Z_p(s) = \frac{R_p}{sR_pC_p + 1}$$

10

【0039】

【数15】

$$Z_e(s) = R_e$$

【0040】

【数16】

20

$$Z_n(s) = \frac{R_n}{sR_nC_n + 1}$$

【0041】

ここで、 R_p 、 R_e 、および R_n はそれぞれ正極、電解質、および負極の抵抗成分、 C_p および C_n はそれぞれ正極および負極の二重層コンデンサ成分である。ここで、電解質の分解電圧を V_{de} とすると、

【0042】

【数17】

30

$$Z_e i(t) < V_{de}$$

【0043】

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量Qを最大にするパルスの波形は（図7）に示す形である。この波形が電解質部分に印加される電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求めるとき（数18）および（数19）となり、その周期的な変化をする波形は、あらかじめ定められた第一電圧までパルス的に立ち上げた後に、指數関数的に増加させ、所定のパルス幅になった時点であらかじめ定められた第二電圧までパルス的に立ち上げ、その後指數関数的に減衰させる波形である。その波形を（図8）に示した。

40

【0044】

【数18】

$$v(t) = \left[\frac{R_p}{R_e} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_p C_p}} \right\} + H(t) + \frac{R_n}{R_e} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right\} \right] (V_{de} - \varepsilon)$$

$$- \left[\frac{R_p}{R_e} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_p C_p}} \right\} + H(t-a) + \frac{R_n}{R_e} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right\} \right] (V_{de} - \varepsilon)$$

10

【0045】

【数19】

$$i(t) = \{H(t) - H(t-a)\} \frac{V_{de} - \varepsilon}{R_e}$$

【0046】

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 a は間欠電圧が印加されている時間である。 V_{de} は電解質の分解を生じさせない最大電圧である。

【0047】

20

以上の手続きにより導いた電圧あるいは電流の波形を(図2)に示した装置構成により外部回路で制御することにより、(図6)の等価回路で示される二次電池の電解質の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。

【0048】

(実施例2)

本実施例では(図6)の等価回路で表現できる電池の正極の分解を抑止する手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として(数13)を決定する。正極の分解電圧の上限電圧と下限電圧をそれぞれ V_{udp} と V_{ldp} とすると、

【0049】

【数20】

30

$$V_{ldp} < Z_p i(t) < V_{udp}$$

【0050】

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量 Q を最大にするパルスの波形は(図9)に示す形である。この波形が正極部分に印加される電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求めるとき(数21)および(数22)となり、その周期的な変化をする波形は、あらかじめ定められた第一電圧までデルタ関数的に立ち上げた後、指数関数的に減衰させ、所定のパルス幅になった時点で、あらかじめ定められた0V未満の第二電圧まで立ち下げ、その後指数関数的に増加させる波形である。その波形を(図10)に示した。

40

【0051】

【数21】

$$v(t) = \left[H(t) + \frac{R_e}{R_p} H(t) + R_e C_p \delta(t) + \frac{R_n}{R_p} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right\} + \frac{C_p}{C_n} e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right]$$

$$\times(V_{udp} - \varepsilon)$$

$$- \left[H(t-a) + \frac{R_e}{R_p} H(t-a) + R_e C_p \delta(t-a) + \frac{R_n}{R_p} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right\} + \frac{C_p}{C_n} e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right]^{10}$$

$$\times(V_{udp} - \varepsilon)$$

【0052】

【数22】

$$i(t) = \left[\frac{H(t)}{R_p} + C_p \delta(t) \right] (V_{udp} - \varepsilon) - \left[\frac{H(t-a)}{R_p} + C_p \delta(t-a) \right] (V_{udp} - \varepsilon)^{20}$$

【0053】

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 $\delta(t)$ はデルタ関数、そして a は間欠電圧が印加されている時間である。 $V_{udp} - \varepsilon$ は正極を分解させない最大電圧である。

【0054】

以上の手続きにより導いた電圧あるいは電流の波形を(図2)に示した装置構成により外部回路で制御することにより、(図6)で示される二次電池の正極の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。また、デルタ関数的な電圧および電流はそれぞれ瞬間的な大電圧および大電流と置き換えられる。その際に流れる電気量は(数23)とする。

【0055】

【数23】

$$Q(\Delta t) = \int_{\Delta t} C_p (V_{udp} - \varepsilon) \delta(t) dt = C_p (V_{udp} - \varepsilon)$$

【0056】

(実施例3)

本実施例では(図6)の等価回路で表現できる電池の負極の分解を抑止する手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として(数13)を決定する。負極の分解電圧の上限電圧と下限電圧をそれぞれ V_{udn} と V_{ldn} とする。

【0057】

【数24】

$$V_{ldn} < Z_n i(t) < V_{udn}$$

【0058】

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量 Q を最大にするパルスの波形は(図11)に示す形である。この波形が電解質部分に印加される電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$

を求めるとき（数25）および（数26）となり、その周期的な変化をする波形は、あらかじめ定められた第一電圧または第一電流までデルタ関数的に立ち上げた後、指数関数的に減衰させ、所定のパルス幅になった時点で、あらかじめ定められた0V未満の第二電圧または0A未満の第二電流まで立ち下げ、その後指数関数的に増加させる波形である。その波形を（図12）に示した。

【0059】

【数25】

$$v(t) = \left[H(t) + \frac{R_e}{R_n} H(t) + R_e C_n \delta(t) + \frac{R_p}{R_n} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_p C_p}} \right\} + \frac{C_n}{C_p} e^{-\frac{t}{R_p C_p}} \right]$$

10

$$\times(V_{udn} - \epsilon)$$

$$- \left[H(t-a) + \frac{R_e}{R_n} H(t-a) + R_e C_n \delta(t-a) + \frac{R_p}{R_n} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_p C_p}} \right\} + \frac{C_n}{C_p} e^{-\frac{t-a}{R_p C_p}} \right]$$

20

$$\times(V_{udn} - \epsilon)$$

【0060】

【数26】

$$i(t) = \left[\frac{H(t)}{R_n} + C_n \delta(t) \right] (V_{udn} - \epsilon) - \left[\frac{H(t-a)}{R_n} + C_n \delta(t-a) \right] (V_{udn} - \epsilon)$$

【0061】

30

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 $\delta(t)$ はデルタ関数、そして a は間欠電圧が印加されている時間である。 $V_{udn} - \epsilon$ は負極を分解させない最大電圧である。

【0062】

以上の手続きにより導いた電圧あるいは電流の波形を（図2）に示した装置構成により外部回路で制御することにより、（図6）で示される二次電池の負極の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。また、デルタ関数的な電圧および電流はそれぞれ瞬間的な大電圧および大電流と置き換える。その際に流れる電気量は（数27）とする。

【0063】

【数27】

40

$$Q(\Delta t) = \int_{\Delta t} C_n (V_{udn} - \epsilon) \delta(t) dt = C_n (V_{udn} - \epsilon)$$

【0064】

（実施例4）

本実施例では（図6）の等価回路で表現できる電池の電解質、正極および負極の分解を抑止する手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として（数13）を決定する。ここで、電解質の分解電圧を V_{de} 、正極と負極の分解電圧の上限を V_{udp} および V_{udn} 、下限を V_{ldp} および V_{ldn} とすると、

【0065】

50

【数28】

$$Z_{ei}(t) < V_{de}$$

【0066】

【数29】

$$V_{ldp} < Z_{pi}(t) < V_{udp}$$

【0067】

および、

【0068】

【数30】

$$V_{ldn} < Z_{ni}(t) < V_{udn}$$

【0069】

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量 Q を最大にするパルスの波形は一般に電解質部、正極部および負極部のインピーダンスの最も大きな部分により決定される。ここに、例えば電解質部のインピーダンスが最も大きいとすると、波形は電解質部に印加される電圧で決定され(図7)に示す形となる。この波形が電解質部に印加される電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求めると(数31)および(数32)となり、その周期的な変化をする波形は、あらかじめ定められた第一電圧までパルス的に立ち上げた後に、指数関数的に増加させ、所定のパルス幅になった時点であらかじめ定められた第二電圧までパルス的に立ち下げ、その後指数関数的に減衰させる波形である。その波形を(図8)に示した。

【0070】

【数31】

$$v(t) = \left[\frac{R_p}{R_e} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_p C_p}} \right\} + H(t) + \frac{R_n}{R_e} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right\} \right] (V_{de} - \varepsilon) \quad 30$$

$$- \left[\frac{R_p}{R_e} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_p C_p}} \right\} + H(t-a) + \frac{R_n}{R_e} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right\} \right] (V_{de} - \varepsilon)$$

【0071】

【数32】

$$i(t) = \{H(t) - H(t-a)\} \frac{V_{de} - \varepsilon}{R_e} \quad 40$$

【0072】

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 a は間欠電圧が印加されている時間である。 V_d は負極を分解させない最大電圧である。(図8)にはその時に正極および負極に印加される電圧波形も同時に示した。

【0073】

以上の手続きにより導いた電圧あるいは電流の波形を(図2)に示した装置構成により外部回路で制御することにより、(図6)で示される二次電池の電解質および両電極の劣化

を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。

【0074】

(実施例5)

本実施例では、(図13)に示した等価回路で表現される電池の場合を説明する。いま、電池の特性を表す式として(数33)を決定する。

【0075】

【数33】

$$(Z_p + Z_e + Z_n)i(t) = v(t)$$

10

【0076】

ここで、 Z_p 、 Z_e 、および Z_n はそれぞれ正極、電解質、および負極のインピーダンスを表し、それぞれの伝達関数はラプラス変数をsとして(数34)、(数35)、及び(数36)で表すことができる。

【0077】

【数34】

$$Z_p(s) = \frac{R_p}{sR_pC_p + 1}$$

20

【0078】

【数35】

$$Z_e(s) = \frac{R_e(R_1C_e + 1)}{C_e(R_1 + R_e)}$$

【0079】

【数36】

$$Z_n(s) = \frac{R_n}{sR_nC_n + 1}$$

30

【0080】

ここで、 R_p および R_n はそれぞれ正極および負極の抵抗成分、 R_e および R_1 は共に電解質の抵抗成分、 C_p 、 C_e および C_n はそれぞれ正極、電解質および負極のコンデンサ容量成分である。

【0081】

【数37】

$$Z_e i(t) < V_{de}$$

40

【0082】

(数37)の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量Qを最大にするパルスの波形は(図14)に示す形である。この波形が電解質部に印加されるための外部回路にかかる電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求める(数38)および(数39)となる。(図15)にその電圧および電流の波形を示した。

【0083】

【数38】

$$v(t) = \left[\frac{R_p C_e (R_1 + R_e)}{R_e (R_1 C_e + 1)} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_p C_p}} \right\} + H(t) \right. \\ \left. + \frac{R_n C_e (R_1 + R_e)}{R_e (R_1 C_e + 1)} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right\} \right] (V_{ude} - \varepsilon)$$

10

$$- \left[\frac{R_p C_e (R_1 + R_e)}{R_e (R_1 C_e + 1)} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_p C_p}} \right\} + H(t-a) \right. \\ \left. + \frac{R_n C_e (R_1 + R_e)}{R_e (R_1 C_e + 1)} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right\} \right] (V_{ude} - \varepsilon)$$

【0084】

20

【数39】

$$i(t) = \left\{ \frac{1}{R_e} H(t) - \frac{1}{R_1} e^{-\frac{t}{R_1 C_p}} \right\} (V_{de} - \varepsilon) - \left\{ \frac{1}{R_e} H(t-a) - \frac{1}{R_1} e^{-\frac{t-a}{R_1 C_p}} \right\} (V_{de} - \varepsilon)$$

【0085】

以上の手続きにより導いた電圧あるいは電流の波形を(図2)に示した装置構成により外部回路で制御することにより、(図13)の等価回路で示される二次電池の電解質の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。

30

【0086】

(実施例6)

本実施例では(図13)の等価回路で表現できる電池の正極の分解を抑止する手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として(数33)を決定する。正極の分解電圧の上限電圧と下限電圧をそれぞれ V_{udp} と V_{ldp} とする。

【0087】

【数40】

$$V_{ldp} < Z_p i(t) < V_{udp}$$

40

【0088】

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量 Q を最大にするパルスの波形は(図16)に示す形である。この波形が正極部分に印加される外部回路電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求める(数41)および(数42)となり、その周期的な変化をする波形は、あらかじめ定められた第一電圧または第一電流までデルタ関数的に立ち上げた後、指数関数的に減衰させ、所定のパルス幅になった時点で、あらかじめ定められた0V未満の第二電圧または0A未満の第二電流まで立ち下げ、その後指数関数的に増加させる波形である。その波形を(図17)に示した。

【0089】

【数41】

50

$$v(t) = \left[H(t) + \frac{R_e(R_1 C_e + 1)}{R_p C_e (R_1 + R_e)} H(t) + \frac{R_e C_p (R_1 C_e + 1)}{C_e (R_1 + R_e)} \delta(t) \right. \\ \left. + \frac{R_n}{R_p} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right\} + R_n C_p e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right] (V_{udp} - \varepsilon)$$

10

$$- \left[H(t-a) + \frac{R_e(R_1 C_e + 1)}{R_p C_e (R_1 + R_e)} H(t-a) + \frac{R_e C_p (R_1 C_e + 1)}{C_e (R_1 + R_e)} \delta(t-a) \right. \\ \left. + \frac{R_n}{R_p} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right\} + R_n C_p e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right] (V_{udp} - \varepsilon)$$

【0090】

20

【数42】

$$i(t) = \left\{ \frac{1}{R_p} H(t) + C_p \delta(t) \right\} (V_{udp} - \varepsilon) - \left\{ \frac{1}{R_p} H(t-a) + C_p \delta(t-a) \right\} (V_{udp} - \varepsilon)$$

【0091】

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 $\delta(t)$ はデルタ関数、そして a は間欠電圧が印加されている時間である。 $V_{udp} - \varepsilon$ は正極を分解させない最大電圧である。

【0092】

以上の手続きにより導いた電圧あるいは電流の波形を(図2)に示した装置構成により外部回路で制御することにより、(図13)で示される二次電池の正極の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。また、デルタ関数的な電圧および電流はそれぞれ瞬間的な大電圧および大電流と置き換えられる。その際に流れる電気量は(数43)とする。

【0093】

【数43】

$$Q(\Delta t) = \int_{\Delta t} C_p (V_{udp} - \varepsilon) \delta(t) dt = C_p (V_{udp} - \varepsilon)$$

【0094】

40

(実施例7)

本実施例では(図13)の等価回路で表現できる電池の負極の分解を抑止する手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として(数33)を決定する。負極の分解電圧の上限電圧と下限電圧をそれぞれ V_{udn} と V_{ldn} とすると、

【0095】

【数44】

$$V_{ldn} < Z_n i(t) < V_{udn}$$

【0096】

50

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量 Q を最大にするパルスの波形は(図18)に示す形である。この波形が負極部に印加される外部回路電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求めるとそれぞれ(数45)および(数46)となり、その周期的な変化をする波形は、あらかじめ定められた第一電圧または第一電流までデルタ関数的に立ち上げた後、指数関数的に減衰させ、所定のパルス幅になった時点で、あらかじめ定められた0V未満の第二電圧または0A未満の第二電流まで立ち下げ、その後指数関数的に増加させる波形である。その波形を(図19)に示した。

【0097】

【数45】

$$v(t) = \left[H(t) + \frac{R_e(R_1C_e+1)}{R_nC_e(R_1+R_e)} H(t) + \frac{R_eC_n(R_1C_e+1)}{C_e(R_1+R_e)} \delta(t) \right. \\ \left. + \frac{R_p}{R_n} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_pC_p}} \right\} + R_pC_n e^{-\frac{t}{R_pC_p}} \right] (V_{udn} - \varepsilon)$$

$$- \left[H(t-a) + \frac{R_e(R_1C_e+1)}{R_nC_e(R_1+R_e)} H(t-a) + \frac{R_eC_n(R_1C_e+1)}{C_e(R_1+R_e)} \delta(t-a) \right. \\ \left. + \frac{R_p}{R_n} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_pC_p}} \right\} + R_pC_n e^{-\frac{t-a}{R_pC_p}} \right] (V_{udn} - \varepsilon)$$

【0098】

【数46】

$$i(t) = \left\{ \frac{1}{R_n} H(t) - C_n \delta(t) \right\} (V_{udn} - \varepsilon) - \left\{ \frac{1}{R_n} H(t-a) - C_n \delta(t-a) \right\} (V_{udn} - \varepsilon)$$

【0099】

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 $\delta(t)$ はデルタ関数、そして a は間欠電圧が印加されている時間である。 V_{udn} は負極を分解させない最大電圧である。

【0100】

以上の手続きにより導いた電圧あるいは電流の波形を(図2)に示した装置構成により外部回路で制御することにより、(図13)の等価回路で示される二次電池の負極の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。また、デルタ関数的な電圧および電流はそれぞれ瞬間的な大電圧および大電流と置き換える。その際に流れ電気量は(数47)とする。

【0101】

【数47】

$$Q(\Delta t) = \int_{\Delta t} C_n (V_{udn} - \varepsilon) \delta(t) dt = C_n (V_{udn} - \varepsilon)$$

【0102】

(実施例8)

10

20

30

40

50

本実施例では(図13)の等価回路で表現できる電池の電解質、正極および負極の分解を抑止する手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として(数33)を決定する。ここで、電解質の分解電圧を V_{de} 、正極と負極の分解電圧の上限を V_{udp} および V_{udn} 、下限を V_{ldp} および V_{ldn} とすると、

【0103】

【数48】

$$Z_e i(t) < V_{de}$$

【0104】

【数49】

$$V_{ldp} < Z_p i(t) < V_{udp}$$

【0105】

および、

【0106】

【数50】

$$V_{ldn} < Z_n i(t) < V_{udn}$$

10

【0107】

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量 Q を最大にするパルスの波形は電解質部、正極部および負極部のインピーダンスの最も大きな部分により決定される。ここに、例えば電解質部のインピーダンスが最も大きいとすると、波形は電解質部に印加される電圧で決定され(図14)に示す形となる。この波形が電解質部に印加される電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求める(数51)および(数52)となり、その周期的な変化をする波形は、あらかじめ定められた第一電圧または第一電流までデルタ関数的に立ち上げた後、指数関数的に減衰させ、所定のパルス幅になった時点で、あらかじめ定められた0V未満の第二電圧または0A未満の第二電流まで立ち下げ、その後指数関数的に増加させる波形である。その波形を(図15)に示した。

20

【0108】

【数51】

30

$$v(t) = \left[\frac{R_p C_e (R_1 + R_e)}{R_e (R_1 C_e + 1)} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_p C_p}} \right\} + H(t) \right.$$

$$\left. + \frac{R_n C_e (R_1 + R_e)}{R_e (R_1 C_e + 1)} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right\} \right] (V_{de} - \varepsilon)$$

10

$$- \left[\frac{R_p C_e (R_1 + R_e)}{R_e (R_1 C_e + 1)} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_p C_p}} \right\} + H(t-a) \right]$$

$$+ \frac{R_n C_e (R_1 + R_e)}{R_e (R_1 C_e + 1)} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right\} (V_{de} - \varepsilon)$$

20

【0 1 0 9】

【数52】

$$i(t) = \left\{ \frac{1}{R_e} H(t) - \frac{1}{R_1} e^{-\frac{t}{R_1 C_p}} \right\} (V_{de} - \varepsilon) - \left\{ \frac{1}{R_e} H(t-a) - \frac{1}{R_1} e^{-\frac{t-a}{R_1 C_p}} \right\} (V_{de} - \varepsilon)$$

【0 1 1 0】

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 a は間欠電圧が印加されている時間である。 V_d
 $- \varepsilon$ は電解質の分解しない最大電圧である。（図15）にはその時に正極および負極に
印加される電圧波形も同時に示した。

30

【0 1 1 1】

以上の手続きにより導いた電圧あるいは電流の波形を（図2）に示した装置構成により外部回路で制御することにより、（図13）で示される二次電池の電解質および両電極の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。

【0 1 1 2】

（実施例9）

本実施例では（図20）に示した等価回路の電池のにおける電解質の分解を抑止するための手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として（数53）を決定する。

【0 1 1 3】

【数53】

$$(Z_p + Z_e + Z_{pl} + Z_n) i(t) = v(t)$$

40

【0 1 1 4】

ここで、 Z_p 、 Z_e 、 Z_{pl} および Z_n はそれぞれ正極、電解質、電極表面層および負極のインピーダンスを表し、それぞれの伝達関数はラプラス変数を s として（数54）、（数55）、（数56）及び（数57）で表すことができる。

【0 1 1 5】

【数54】

50

$$Z_p(s) = \frac{R_p}{sR_pC_p + 1}$$

【0 1 1 6】

【数 5 5】

$$Z_e(s) = R_e$$

【0 1 1 7】

【数 5 6】

10

$$Z_{pl}(s) = \frac{R_{pl}}{sR_{pl}C_{pl} + 1}$$

【0 1 1 8】

【数 5 7】

$$Z_n(s) = \frac{R_n}{sR_nC_n + 1}$$

20

【0 1 1 9】

ここで、 R_p 、 R_e 、 R_{pl} および R_n はそれぞれ正極、電解質、電極表面層および負極の抵抗成分、 C_p 、 C_{pl} および C_n はそれぞれ正極、電極表面層および負極のコンデンサ成分である。

ここで、電解質の分解電圧を V_{de} とすると、

【0 1 2 0】

【数 5 8】

$$Z_e i(t) < V_{de}$$

【0 1 2 1】

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量 Q を最大にするパルスの波形は（図 2 1）に示す形である。この波形が電解質部分に印加される電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求めるとそれ（数 5 9）および（数 6 0）となり、その波形を（図 2 2）に示した。

30

【0 1 2 2】

【数 5 9】

$$v(t) = \left[\frac{R_p}{R_e} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_p C_p}} \right\} + \frac{R_{pl}}{R_e} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_{pl} C_{pl}}} \right\} \right.$$

$$\left. + \frac{R_n}{R_4} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right\} + H(t) \right] (V_{ude} - \varepsilon)$$

10

$$- \left[\frac{R_p}{R_e} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_p C_p}} \right\} + \frac{R_{pl}}{R_e} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_{pl} C_{pl}}} \right\} \right. \\ \left. + \frac{R_n}{R_4} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right\} + H(t-a) \right] (V_{ude} - \varepsilon)$$

【0 1 2 3】

20

【数60】

$$i(t) = \{H(t) - H(t-a)\} \frac{V_{ude} - \varepsilon}{R_e}$$

【0 1 2 4】

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 a は間欠電圧が印加されている時間である。 V_{ude} は電解質を分解させない最大電圧である。

【0 1 2 5】

30

以上の手続きにより導いた電圧の波形を(図2)に示した装置構成により外部回路で制御することにより、(図20)の等価回路で示される二次電池の電解質の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。

【0 1 2 6】

(実施例10)

本実施例では(図20)の等価回路で表現できる電池の正極の分解を抑止する手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として(数53)を決定する。正極の分解電圧の上限電圧と下限電圧をそれぞれ V_{udp} と V_{ldp} とすると、

【0 1 2 7】

【数61】

$$V_{ldp} < Z_p i(t) < V_{udp}$$

40

【0 1 2 8】

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量 Q を最大にするパルスの波形は(図23)に示す形である。この波形が正極部分に印加される電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求めるとき(数62)および(数63)となり、その周期的な変化をする波形は、あらかじめ定められた第一電圧または第一電流までデルタ関数的に立ち上げた後、指数関数的に減衰させ、所定のパルス幅になった時点で、あらかじめ定められた0V未満の第二電圧または0A未満の第二電流まで立ち下げ、その後指数関数的に増加させる波形である。その波形を(図24)に示した。

50

【0 1 2 9】

【数62】

$$v(t) = \left[H(t) + \frac{R_{pl}}{R_p} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_{pl}C_{pl}}} \right\} + \frac{C_p}{C_{pl}} e^{-\frac{t}{R_{pl}C_{pl}}} + \frac{R_n}{R_p} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_nC_n}} \right\} \right. \\ \left. + \frac{C_p}{C_n} e^{-\frac{t}{R_nC_n}} + \frac{R_n}{R_p} \{ H(t) - R_p C_p \delta(t) \} \right] (V_{udp} - \varepsilon) \quad 10$$

$$- \left[H(t-a) + \frac{R_{pl}}{R_p} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_{pl}C_{pl}}} \right\} + \frac{C_p}{C_{pl}} e^{-\frac{t-a}{R_{pl}C_{pl}}} + \frac{R_n}{R_p} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_nC_n}} \right\} \right. \\ \left. + \frac{C_p}{C_n} e^{-\frac{t-a}{R_nC_n}} + \frac{R_n}{R_p} \{ H(t-a) - R_p C_p \delta(t-a) \} \right] (V_{udp} - \varepsilon) \quad 20$$

【0 1 3 0】

【数63】

$$i(t) = \left[\frac{H(t)}{R_p} + C_p \delta(t) \right] (V_{udp} - \varepsilon) - \left[\frac{H(t-a)}{R_p} + C_p \delta(t-a) \right] (V_{udp} - \varepsilon)$$

【0 1 3 1】

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 $\delta(t)$ はデルタ関数、そして a は間欠電圧が印加されている時間である。 $V_{udp} - \varepsilon$ は正極を分解させない最大電圧である。 30

【0 1 3 2】

以上の手続きにより導いた電流の波形を(図2)に示した装置構成により外部回路で制御することにより、(図20)の等価回路で示される二次電池の正極の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。また、デルタ関数的な電圧および電流はそれぞれ瞬間的な大電圧および大電流と置き換える。その際に流れる電気量は(数64)である。

【0 1 3 3】

【数64】

$$Q(\Delta t) = \int_{\Delta t} C_p (V_{udp} - \varepsilon) \delta(t) dt = C_p (V_{udp} - \varepsilon) \quad 40$$

【0 1 3 4】

(実施例11)

本実施例では(図20)の等価回路で表現できる電池の負極の分解を抑止する手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として(数53)を決定する。負極の分解電圧の上限電圧と下限電圧をそれぞれ V_{udn} と V_{ildn} とすると、

【0 1 3 5】

【数65】

$$V_{ldn} < Z_n i(t) < V_{udn}$$

【0136】

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量 Q を最大にするパルスの波形は(図25)に示す形である。この波形が電解質部分に印加される電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求めるとそれぞれ(数66)および(数67)となり、その周期的な変化をする波形は、あらかじめ定められた第一電圧または第一電流までデルタ関数的に立ち上げた後、指数関数的に減衰させ、所定のパルス幅になった時点で、あらかじめ定められた0V未満の第二電圧または0A未満の第二電流まで立ち下げ、その後指数関数的に増加させる波形である。その波形を(図26)に示した。

【0137】

【数66】

$$v(t) = \left[H(t) + \frac{R_{pl}}{R_n} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_{pl}C_{pl}}} \right\} + \frac{C_n}{C_{pl}} e^{-\frac{t}{R_{pl}C_{pl}}} + \frac{R_p}{R_n} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_pC_p}} \right\} \right.$$

$$\left. + \frac{C_n}{C_p} e^{-\frac{t}{R_pC_p}} + \frac{R_e}{R_n} \{H(t) - R_n C_n \delta(t)\} \right] (V_{udn} - \varepsilon)$$

10

$$- \left[H(t-a) + \frac{R_{pl}}{R_n} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_{pl}C_{pl}}} \right\} + \frac{C_n}{C_{pl}} e^{-\frac{t-a}{R_{pl}C_{pl}}} + \frac{R_p}{R_n} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_pC_p}} \right\} \right.$$

$$\left. + \frac{C_n}{C_p} e^{-\frac{t-a}{R_pC_p}} + \frac{R_e}{R_n} \{H(t-a) - R_n C_n \delta(t-a)\} \right] (V_{udn} - \varepsilon)$$

20

30

【0138】

【数67】

$$i(t) = \left[\frac{H(t)}{R_n} + C_n \delta(t) \right] (V_{udn} - \varepsilon) - \left[\frac{H(t-a)}{R_n} + C_n \delta(t-a) \right] (V_{udn} - \varepsilon)$$

【0139】

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 $\delta(t)$ はデルタ関数、そして a は間欠電圧が印加されている時間である。 $V_{udn} - \varepsilon$ は負極を分解させない最大電圧である。

40

【0140】

以上の手続きにより導いた電流の波形を図2に示した装置構成により外部回路で制御することにより、(図20)の等価回路で示される二次電池の負極の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができる。また、デルタ関数的な電圧および電流はそれぞれ瞬間的な大電圧および大電流と置き換えられる。その際に流れる電気量は(数68)とする。

【0141】

【数68】

$$Q(\Delta t) = \int_{\Delta t} C_n (V_{udn} - \varepsilon) \delta(t) dt = C_n (V_{udn} - \varepsilon)$$

【0 1 4 2】

(実施例 1 2)

本実施例では(図20)の等価回路で表現できる電池の電解質、正極および負極の分解を抑止する手続きを説明する。いま、電池の特性を表す式として(数53)を決定する。ここで、電解質の分解電圧を V_{de} 、正極と負極の分解電圧の上限を V_{udp} および V_{udn} 、下限を V_{ldp} および V_{ldn} とすると、

【0 1 4 3】

【数69】

$$Z_{ei}(t) < V_{de}$$

【0 1 4 4】

【数70】

$$V_{ldp} < Z_{pi}(t) < V_{udp}$$

【0 1 4 5】

および、

【0 1 4 6】

【数71】

$$V_{ldn} < Z_{ni}(t) < V_{udn}$$

【0 1 4 7】

の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量 Q を最大にするパルスの波形は電解質部、正極部、電極表面層部および負極部のインピーダンスの最も大きな部分により決定される。ここに、例えば電解質部のインピーダンスが最も大きいとすると、波形は電解質部に印加される電圧で決定され(図21)に示す形となる。この波形が電解質部に印加される電圧 $v(t)$ および電流 $i(t)$ を求める(数72)および(数73)となり、その周期的な変化をする波形は、あらかじめ定められた第一電圧までパルス的に立ち上げた後に、指数関数的に増加させ、所定のパルス幅になった時点であらかじめ定められた第二電圧までパルス的に立ち下げ、その後指数関数的に減衰させる波形である。その波形を(図22)に示した。

【0 1 4 8】

【数72】

10

20

30

$$v(t) = \left[\frac{R_p}{R_e} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_p C_p}} \right\} + \frac{R_{pl}}{R_e} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_{pl} C_{pl}}} \right\} \right.$$

$$\left. + \frac{R_n}{R_4} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right\} + H(t) \right] (V_{ude} - \varepsilon)$$

10

$$- \left[\frac{R_p}{R_e} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_p C_p}} \right\} + \frac{R_{pl}}{R_e} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_{pl} C_{pl}}} \right\} \right. \\ \left. + \frac{R_n}{R_4} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right\} + H(t-a) \right] (V_{ude} - \varepsilon)$$

【0149】

【数73】

20

$$i(t) = \{H(t) - H(t-a)\} \frac{V_{de} - \varepsilon}{R_e}$$

【0150】

ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位関数、 a は間欠電圧が印加されている時間である。 V_d
 e^- は負極を分解させない最大電圧である。（図22）にはその時に正極および負極に
印加される電圧波形も同時に示した。

【0151】

以上の手続きにより導いた電圧の波形を（図2）に示した装置構成により外部回路で制御
することにより、（図20）で示される二次電池の電解質および両電極の劣化を抑止しながら
高効率な充電あるいは放電を実現することができる。

30

【0152】

（実施例13）

本実施例では、あらかじめ決定しておいた電圧あるいは電流波形を記憶手段により記憶させておき、逐次使用する場合の手続きと装置例を図を用いて説明する。あらかじめ決定しておいた電圧あるいは電流の波形を（図28）の波形記憶手段により記憶させておき、充電あるいは放電開始からの時間とともに記憶させておいた波形の電圧あるいは電流が印加されるように充放電制御手段で電圧あるいは電流の制御を行う。その手順の流れを（図27）に示した。

40

【0153】

（実施例14）

本実施例では、本発明において（図29）に示した手続きと（図30）に示した装置構成で二次電池の温度と内圧と充放電回数（サイクル数）を検知し、外部回路による電流あるいは電圧の制御を補正する一例を説明する。ここでは（図6）に示す電池の場合を例にあげ、電池の温度と内圧を検知手段により検知し、その検知した結果をパラメータとして（図6）の抵抗成分あるいはコンデンサ成分の値に修正を加え、前記実施例1の手続きを行う。すなわち、（図6）の等価回路の抵抗成分およびコンデンサ成分は、

【0154】

【数74】

50

$$R_p = R_p(T, p, n)$$

$$R_e = R_e(T, p, n)$$

$$R_n = R_n(T, p, n)$$

$$C_p = C_p(T, p, n)$$

$$C_n = C_n(T, p, n)$$

【 0 1 5 5 】

である。ここで、 T と p と n はそれぞれ電池の内部温度と内圧と充放電回数であり、各抵抗成分およびコンデンサ成分は、電池の内部温度と内圧と充放電回数をパラメータとして決定される。

【 0 1 5 6 】

いま、電池の特性を表す式として(数75)を決定する。

【 0 1 5 7 】

【 数 7 5 】

$$[Z_p(T, p, n) + Z_e(T, p, n) + Z_n(T, p, n)]i(t, T, p, n) = v(t, T, p, n)$$

【 0 1 5 8 】

ここで、 $Z_p(T, p, n)$ 、 $Z_e(T, p, n)$ 、および $Z_n(T, p, n)$ はそれぞれ正極、電解質、および負極のインピーダンスを表し、それぞれの伝達関数はラプラス変数を s として(数76)、(数77)、及び(数78)で表すことができる。

【 0 1 5 9 】

【 数 7 6 】

$$Z_p(s, T, p, n) = \frac{R_p(T, p, n)}{[sR_p(T, p, n)C_p(T, p, n) + 1]}$$

【 0 1 6 0 】

【 数 7 7 】

$$Z_p(s, T, p, n) = R_e(T, p, n)$$

【 0 1 6 1 】

【 数 7 8 】

$$Z_n(s, T, p, n) = \frac{R_n(T, p, n)}{[sR_n(T, p, n)C_n(T, p, n) + 1]}$$

【 0 1 6 2 】

ここで、 $R_p(T, p, n)$ 、 $R_e(T, p, n)$ 、および $R_n(T, p, n)$ はそれぞれ正極、電解質、および負極の抵抗成分、 $C_p(T, p, n)$ および $C_n(T, p, n)$ はそれぞれ正極および負極の二重層コンデンサ容量成分である。

【 0 1 6 3 】

【 数 7 9 】

$$Z_e(T, p, n)i(t, T, p, n) < V_{de}$$

【 0 1 6 4 】

10

20

30

40

50

(数79)の条件の下で、かつ一定の時間 t_0 当たり移動する電荷量Qを最大にするような外部回路に印加される電圧および電流はそれぞれ(数80)および(数81)となり、そのときの波形は(図7)に示した。

【0165】

【数80】

$$v(t) = \left[\frac{R_p}{R_e} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_p C_p}} \right\} + H(t) + \frac{R_n}{R_e} \left\{ H(t) - e^{-\frac{t}{R_n C_n}} \right\} \right] (V_{de} - \epsilon)$$

10

$$- \left[\frac{R_p}{R_e} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_p C_p}} \right\} + H(t-a) + \frac{R_n}{R_e} \left\{ H(t-a) - e^{-\frac{t-a}{R_n C_n}} \right\} \right] (V_{de} - \epsilon)$$

【0166】

【数81】

$$i(t) = \{H(t) - H(t-a)\} \frac{V_{de} - \epsilon}{R_e}$$

20

【0167】

以上の手続きにより導いた電圧あるいは電流の波形を(図30)に示した装置構成により外部回路で制御することにより、(図6)の等価回路で示される二次電池の電解質の劣化を抑止しながら高効率な充電あるいは放電を実現することができるようになる。

【0168】

【発明の効果】

以上のように本発明は、二次電池の特性を表す式(等価回路)を決定し、その電解質の部分に電解質の分解電圧以上の電圧が印加されず、あるいはその電極の部分に電極が分解しない電圧の範囲の電圧が保たれかつ最大の電気量が電解質あるいは電極を通過する条件の下で、電池の外部回路の電流あるいは電圧の少なくとも一つを制御することにより、電解質および電極の劣化を抑制しながら高効率な充電あるいは放電を実現するものである。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による手続きのフローチャート

【図2】本発明による手続きの流れを実現する装置構成を示す図

【図3】従来の方法による手続きのフローチャート

【図4】従来の方法による手続きの流れを実現する装置構成を示す図

【図5】従来の間欠充電の電解質部、正極部および負極部における充電電圧特性例を示す図

【図6】電池の等価回路例1を示す図

40

【図7】等価回路例1の電解質部に印加される電圧波形を示す図

【図8】等価回路例1の外部回路に印加される電圧および電流波形を示す図

【図9】等価回路例1の正極部に印加される電圧波形を示す図

【図10】等価回路例1の外部回路に流される電圧および電流波形を示す図

【図11】等価回路例1の負極部に印加される電圧波形を示す図

【図12】等価回路例1の外部回路に流される電圧および電流波形を示す図

【図13】電池の等価回路例2を示す図

【図14】等価回路例2の電解質部に印加される電圧波形を示す図

【図15】等価回路例2の外部回路に印加される電圧および電流波形を示す図

【図16】等価回路例2の正極部に印加される電圧波形を示す図

50

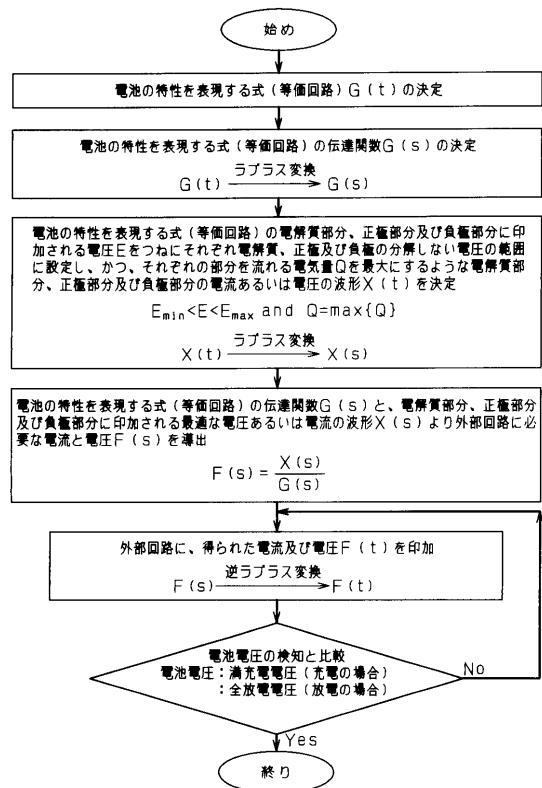
- 【図 17】等価回路例 2 の外部回路に流される電圧および電流波形を示す図
 【図 18】等価回路例 2 の負極部に印加される電圧波形を示す図
 【図 19】等価回路例 2 の外部回路に流される電圧および電流波形を示す図
 【図 20】電池の等価回路例 3 を示す図
 【図 21】等価回路例 3 の電解質部に印加される電圧波形を示す図
 【図 22】等価回路例 3 の外部回路に印加される電圧および電流波形を示す図
 【図 23】等価回路例 3 の正極部に印加される電圧波形を示す図
 【図 24】等価回路例 3 の外部回路に流される電圧および電流波形を示す図
 【図 25】等価回路例 3 の負極部に印加される電圧波形を示す図
 【図 26】等価回路例 3 の外部回路に流される電圧および電流波形を示す図
 【図 27】記憶手段を用いて外部回路の波形を印加する場合のフローチャート
 【図 28】記憶手段を用いて外部回路の波形を印加する場合の装置構成例を示す図
 【図 29】温度、内圧および充放電回数（サイクル数）の検知を行う場合のフローチャート
 【図 30】温度、内圧および充放電回数（サイクル数）の検知を行う場合の装置構成例を示す図
 【符号の説明】
 1 二次電池
 2 端子
 3 電圧検出手段
 4 電圧比較手段
 5 充放電制御手段
 6 記憶手段
 7 電池の特性を表現する式の演算手段
 8 電源
 9 マイクロコンピュータ
 10 電解質の分解電圧
 11 正極の上限分解電圧
 12 正極の下限分解電圧
 13 負極の上限分解電圧
 14 負極の下限分解電圧
 15 波形の記憶手段
 16 内圧検出手段
 17 温度検出手段
 18 記憶手段（充放電回数検出手段を兼ねる）

10

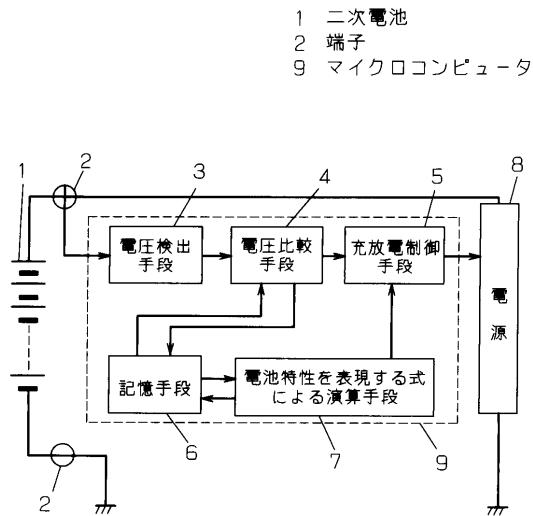
20

30

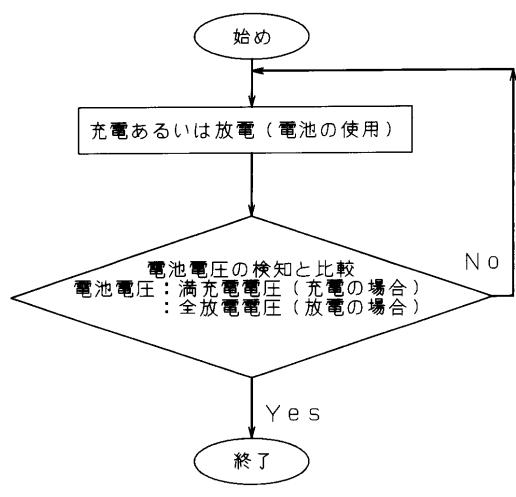
【図1】



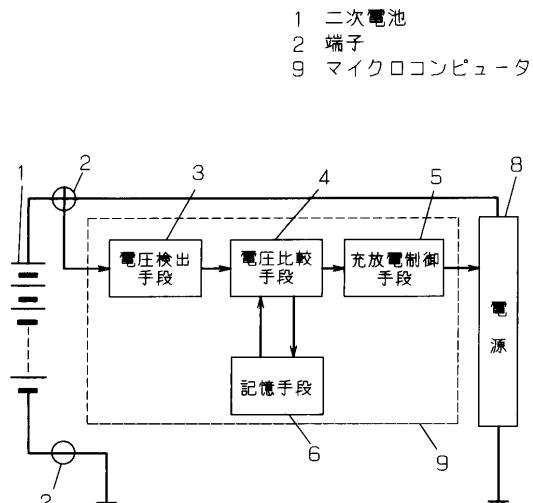
【図2】



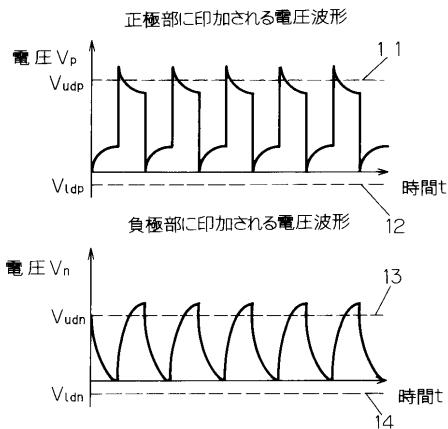
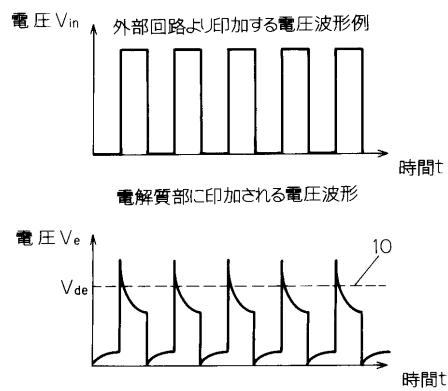
【図3】



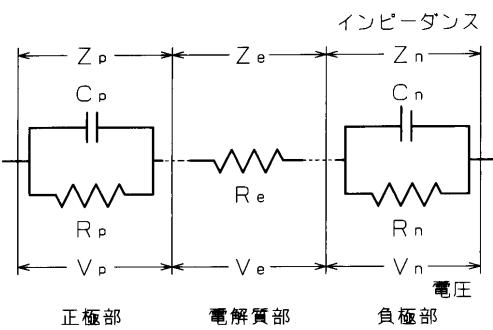
【図4】



【図5】

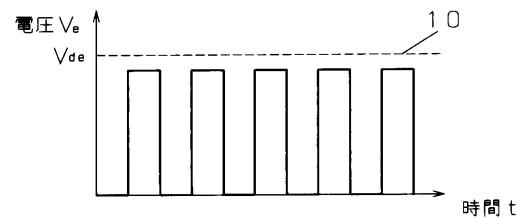


【図6】

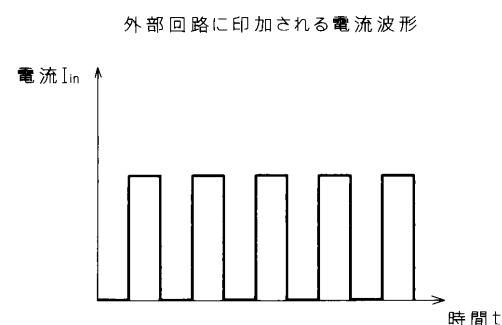
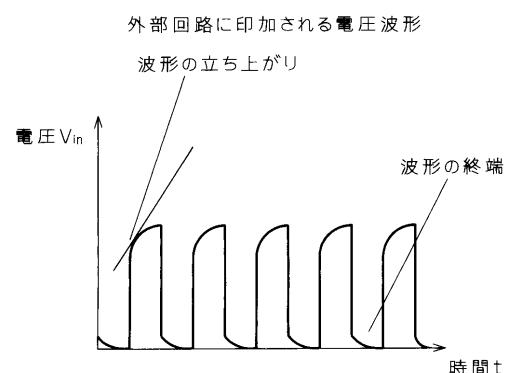


【図7】

電解質部に印加される電圧波形例

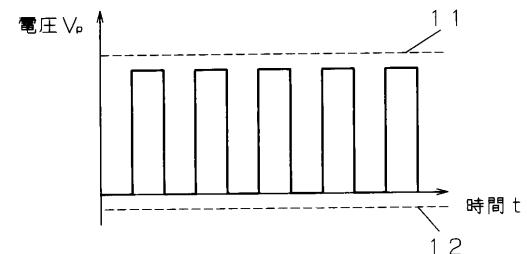


【図8】



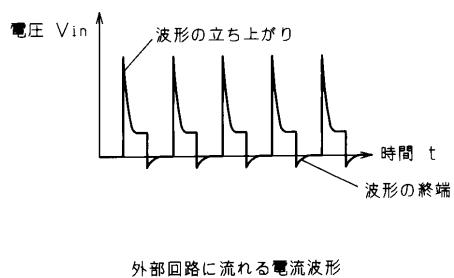
【図9】

正極部に印加される電圧波形例



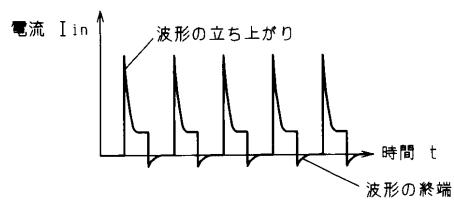
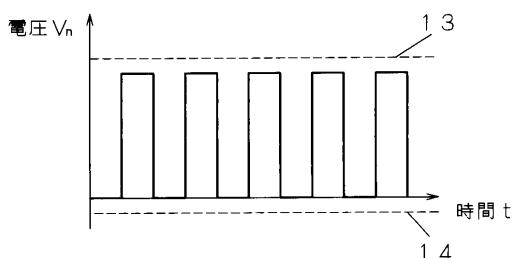
【図 1 0】

外部回路に印加される電圧波形



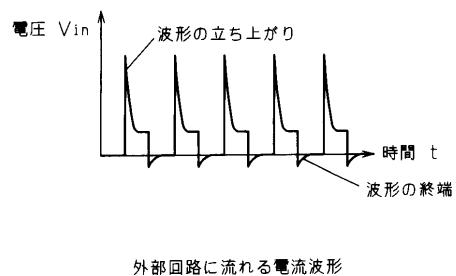
【図 1 1】

負極部に印加される電圧波形例

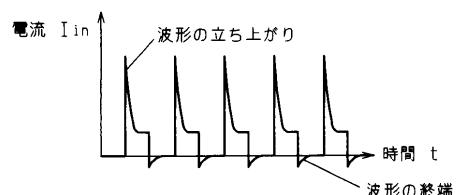
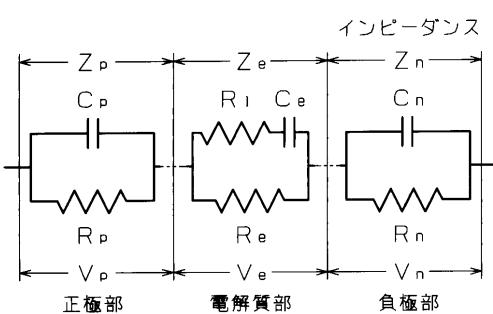


【図 1 2】

外部回路に印加される電圧波形

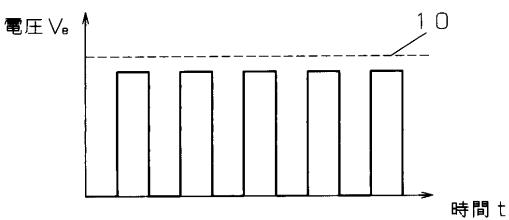


【図 1 3】



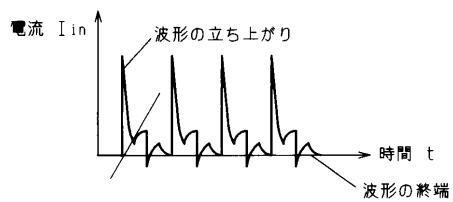
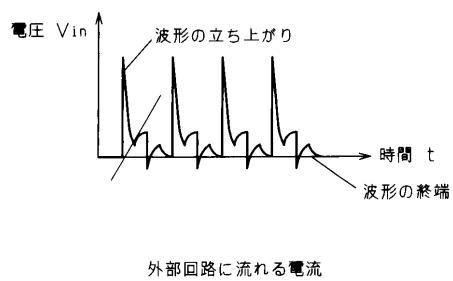
【図 1 4】

電解質部に印加される電圧波形例



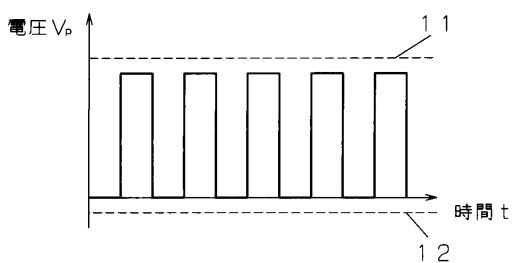
【図15】

外部回路に印加される電圧



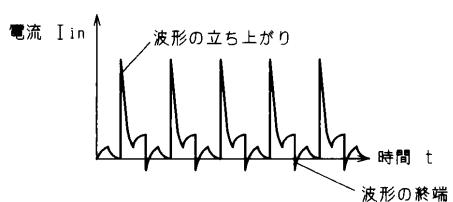
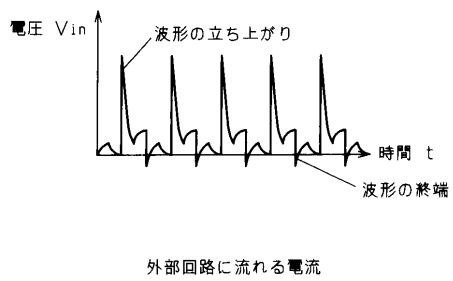
【図16】

正極部に印加される電圧波形例



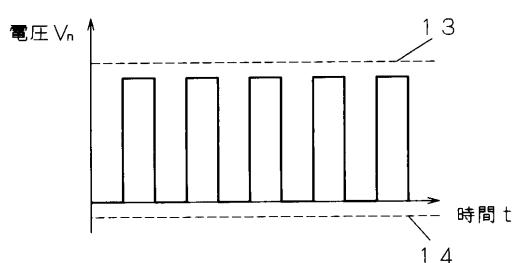
【図17】

外部回路に印加される電圧

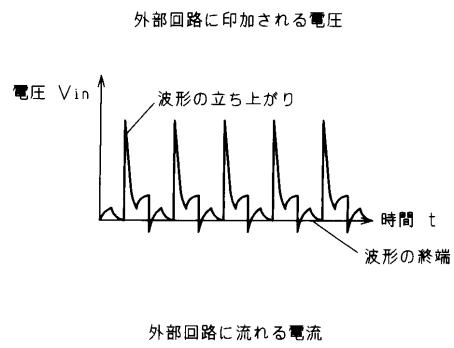


【図18】

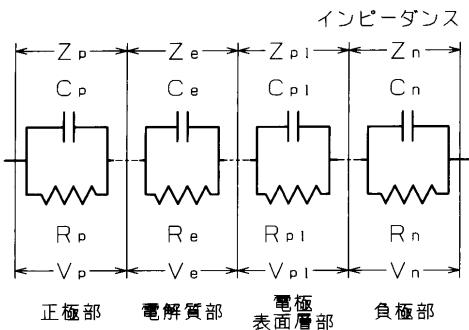
負極に印加される波形例



【図19】

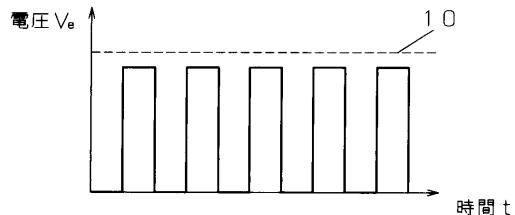


【図20】

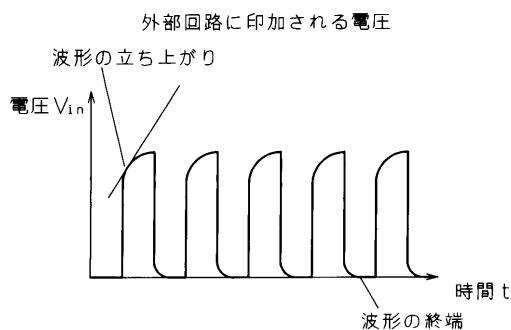


【図21】

電解質部に印加される電圧波形例

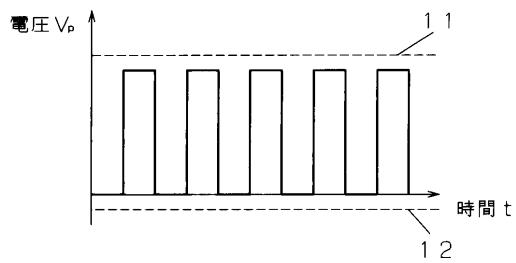


【図22】

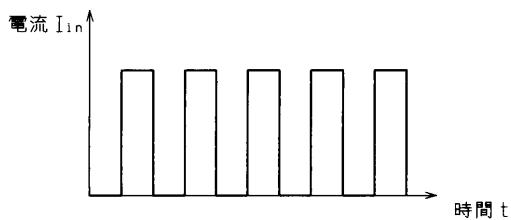


【図23】

正極部に印加される波形例

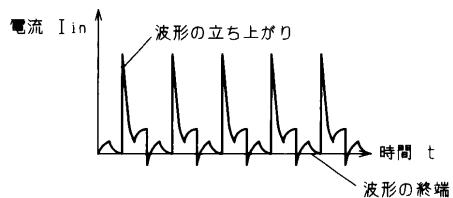
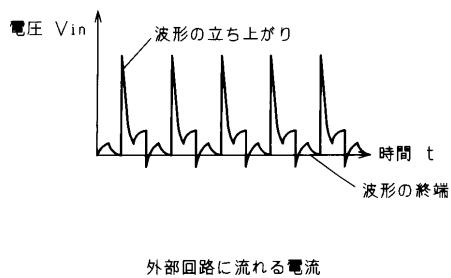


外部回路に流れる電流



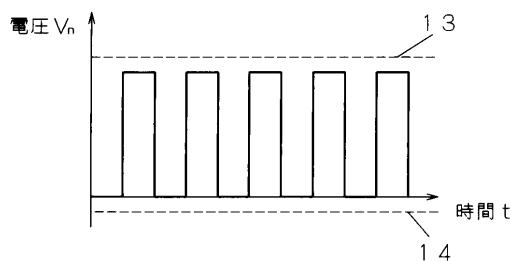
【図24】

外部回路に印加される電圧



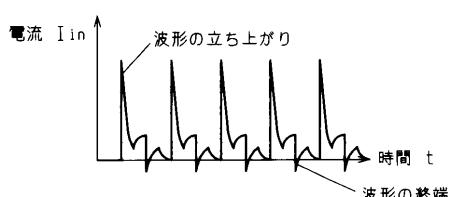
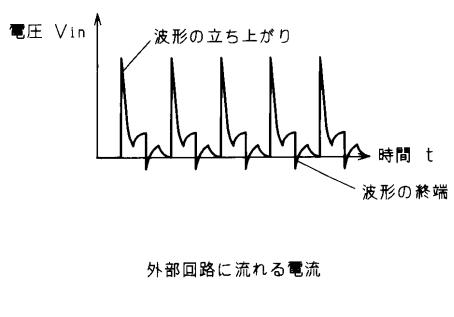
【図25】

負極に印加される電圧例

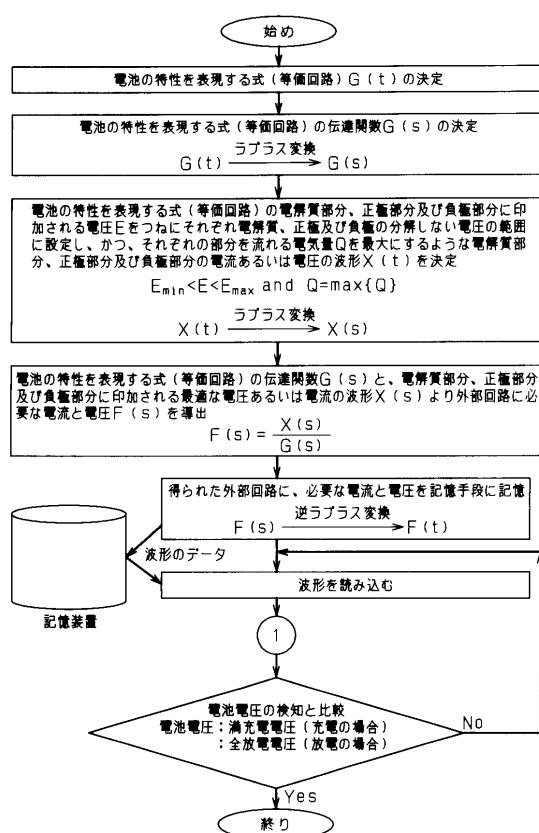


【図26】

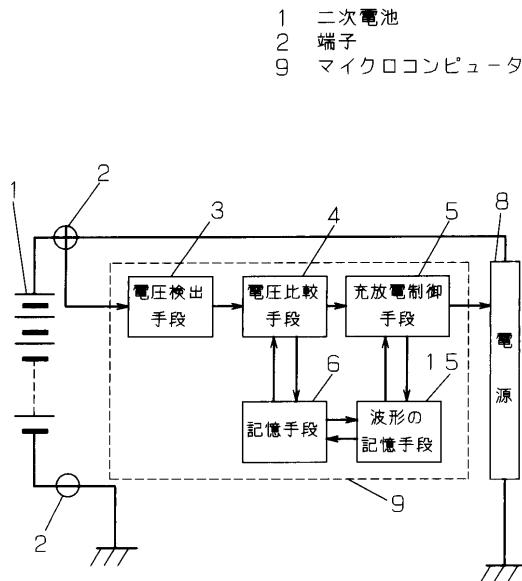
外部回路に印加される電圧



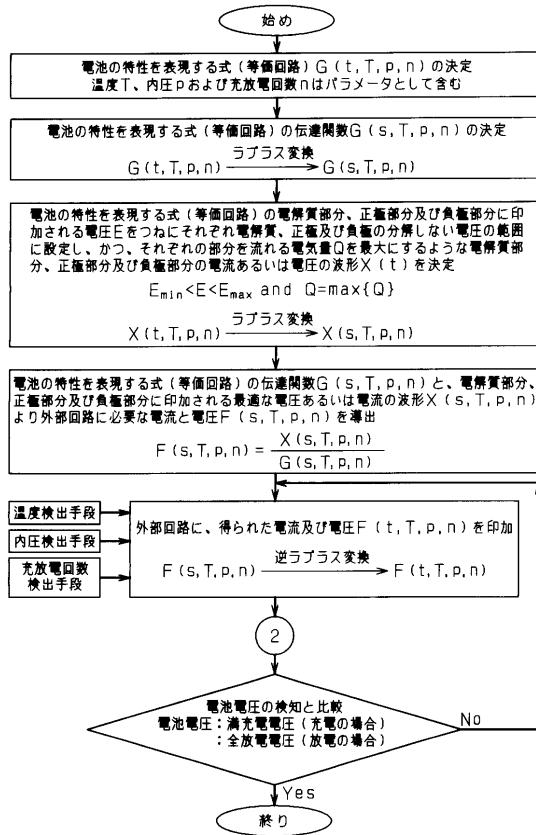
【図27】



【図28】

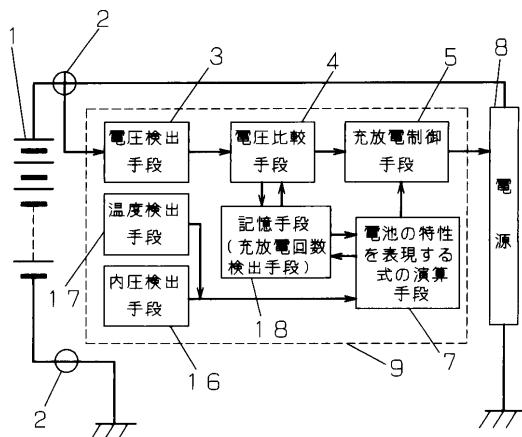


【図29】



【図30】

1 二次電池
2 端子
9 マイクロコンピュータ



フロントページの続き

(72)発明者 爲末 和彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 高木 正博

(56)参考文献 特開平07-307166(JP,A)
特開平05-111175(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 10/42 - 10/48

H02J 7/00 - 7/12

H02J 7/34 - 7/36