

(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
2013年4月4日(04.04.2013)



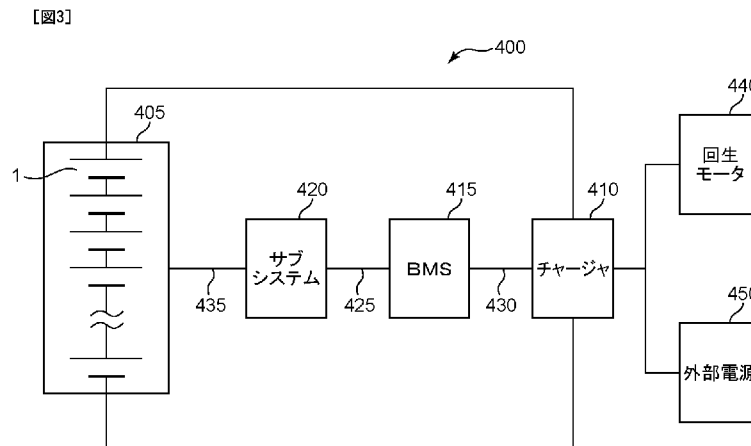
(10) 国際公開番号
WO 2013/046690 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/44 (2006.01) H02J 7/10 (2006.01)
B60L 11/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/006184
- (22) 国際出願日: 2012年9月27日(27.09.2012)
- (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 2011-216341 2011年9月30日(30.09.2011) JP
- (71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西野 肇 (NISHINO, Hajime), 武野 光弘 (TAKENO, Mitsuhiro), 嶋田 幹也 (SHIMADA, Mikinari), 藤川 万郷 (FUJIKAWA, Masato).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 Osaka (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, BN, 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, PA, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION BATTERY CHARGING METHOD AND BATTERY-EQUIPPED DEVICE

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池の充電方法及び電池搭載機器



410 Charger
420 Subsystem
440 Regeneration motor
450 External power source

(57) Abstract: This charging method for a lithium ion battery (405) performs constant current charging of the lithium ion battery (405). Constant current charging consists of at least three successive charging stages. Said at least three successive charging stages include successive first, second, and third charging stages. The second charging stage has a current value set lower than the current value set for the first and third charging stages.

(57) 要約: リチウムイオン電池(405)の充電方法は、リチウムイオン電池(405)に定電流充電を行う。定電流充電は、少なくとも3回の連続された充電段階からなる。少なくとも3回の連続された充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3充電段階が含まれる。第2充電段階は、第1および第3充電段階の設定電流値より低く設定された設定電流値を持つ。



WO 2013/046690 A1

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： リチウムイオン電池の充電方法及び電池搭載機器

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池の充電方法及び電池搭載機器に関し、特に多段階に充電段階を持つものに関する。

背景技術

[0002] 近年、地球規模での環境的観点より、2次電池への期待が高まってきている。すなわち、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）や電動バイクなどの動力源としての用途や、ソーラ発電や風力発電など自然エネルギー発電との併用など、CO₂排出量削減のための重要なキーアイテムとして注目されている。その中でも、リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、小型軽量化が見込まれるため、特に期待が高い。

[0003] リチウムイオン二次電池では、設定電圧以上で充電された場合、電池特性が著しく損なわれ、充放電サイクルに伴う容量や電池の内部直流抵抗（Direct Current Internal Resistance 以下 DC-IRと称す）の劣化が加速される。そのため、リチウムイオン二次電池の一般的な充電方法として、設定電圧までは定電流で充電を行い、その後、設定電圧以上に電池電圧が上昇しないように充電電流を連続的に制御する定電圧充電を行っている。EVやHEVなどでは、定電流のかわりに定電力による充電が行われる。以下、定電流をCC（Constant Current）、定電圧をCV（Constant Voltage）、定電力をCW（Constant Watt）と称す。

[0004] リチウムイオン二次電池では、一般的に炭素材料が負極材料として用いられている。電池を充電すると、正極から放出されたリチウムイオンが負極の炭素材料の中に挿入される。この充電時に、電池の能力を超えた非常に高い電流値で充電されると、炭素材料へのリチウムイオンの挿入反応が間に合わず、リチウム金属として析出する場合がある。この場合、析出したリチウム

金属は、電解液と反応し、充放電に寄与しない不可逆なリチウム化合物となる。その結果、電池の容量が低下し、規格の充電電流の範囲内で利用する場合よりも早く電池の容量が低下することとなる。すなわち、大きい充電電流で充電を行うと、充電にかかる時間を短く出来る反面、電池へダメージが与えられ、二次電池としての寿命特性が損なわれることになる。

[0005] 充電中には電池を使うことが出来ないため、一般的に充電時間の短い電池が要望されている。しかるに、高容量と急速充電は、両立することが困難で、急速充電が出来る電池を設計するためには、ある程度容量を犠牲にせざるを得ない。

[0006] そこで、特許文献1では、CC充電、CV充電を多段階で行い、充電深度 (State Of Charge 以下SOC) にともない設定電流値を減少させることにより、電池へのダメージを低減しながら充電時間を短くする提案を行っている。

[0007] また、特許文献2では、特許文献1と同様に、CC充電、CV充電を多段に組み合わせることによって高いSOCで電流を小さく設定し、リップル電流によるパルス波を用いることで、設定された電圧以上に電池電圧が上昇しないような提案を行っている。

[0008] さらには、特許文献3では、電池の製造時、初回の充電において被膜が形成される化学反応が起こる電圧で電圧を一定に保つCV充電を行うことで活物質の表面に均一な被膜を形成し、さらにはCC充電、CV充電を多段に組み合わせ、複数層の被膜を形成して電池の特性を良化させる提案を行っている。

[0009] 電池の寿命特性を損なうことなく、充電方法のみの工夫で急速充電を実現することができれば、電池容量を維持したまま電池の利便性を向上することが出来る。

[0010] 負極の電流を流していないときの電位 (Open Circuit Voltage 以下OCVと称す。) は、リチウムが析出する電位 (OV vs. Li) よりも高い位置にある。電池メーカーが推奨する電流値を用いた

通常充電では、電流を流しているときの電位（Close Circuit Voltage 以下CCVと称す。）は、まだリチウムが析出する電位にはならないように、一般的に設計されている。

[0011] しかるに、さらに大きい電流値で急速充電を行うと、負極の抵抗が一定と想定した場合は、負極の電位が低くなるSOCの高い領域で、負極のCCVがリチウムの析出する電位以下になり、負極上にリチウムが析出する。その結果、前記したメカニズムで電池の劣化が促進される。

[0012] これより、特許文献1では、SOCが高くなるに従い電流を低減、すなわち負極のOCVが低くなるにともない電流を減少させる制御を提案している。この結果、充電の初期では、大きい電流値で急速充電が可能であるが、充電の後半では、必要以上に電流値が減少するため、充電時間の短縮が効率的に実施できない。

[0013] また、特許文献2では、充電の中期でCV充電によって電流を減少させる制御を行っているが、CV充電では目的の値まで電流を減少させるのに時間を要してしまい、電池へのダメージが進んでしまう。また、目的の電流値に到達した以降も電流値は減少し続けるため、必要以上に充電時間がかかることになる。すなわち、CV充電による電流の制御では、電池へのダメージ抑制と充電時間の短縮との何れの目的に於いても、十分な効果を得ることが出来ない。

[0014] さらには、特許文献3では、特許文献1、2と同様のCC充電、CV充電の多段充電を提案しているが、電池の製造時のみで行い、化学反応を正確に行う目的であるため、急速充電と比べると非常に低い電流値（0.2It）で実施されている。化学反応の促進が目的であるため、初回充電時のみの充電制御方法が対象であり、電圧の設定値もSOCではなく、被膜形成反応が進む電位で設定されている。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開2011-24412号公報

特許文献2：特開平9－121462号公報

特許文献3：特開2002－203609号公報

発明の概要

[0016] そこで、本発明は、寿命特性を損なうことなく急速充電が可能となる効率的なリチウムイオン電池の充電方法及び当該充電方法が用いられる電池搭載機器を提供することを目的とする。

[0017] 本発明の一局面に係るリチウムイオン電池の充電方法は、リチウムイオン電池に定電流充電を行うリチウムイオン電池の充電方法において、前記定電流充電は、少なくとも3回の連続された充電段階からなり、前記少なくとも3回の連続された充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3充電段階が含まれ、前記第2充電段階は、前記第1および第3充電段階の設定電流値より低く設定された設定電流値を持つ。

[0018] 本発明の他の局面に係るリチウムイオン電池の充電方法は、リチウムイオン電池に定電力充電を行うリチウムイオン電池の充電方法において、前記定電力充電は、少なくとも3回の連続された充電段階からなり、前記少なくとも3回の連続された充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3充電段階が含まれ、前記第2充電段階は、前記第1および第3充電段階の設定電力値より低く設定された設定電力値を持つ。

[0019] 本発明の一局面に係る電池搭載機器は、リチウムイオン電池と、上記のリチウムイオン電池の充電方法により前記リチウムイオン電池の充電制御を行う充電制御部と、を備える。

[0020] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の充電方法を最適化することによって、電池の容量や寿命特性を犠牲にすることなく充電にかかる時間を短縮し、電池の利便性を向上することが出来る。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の一実施形態に用いられるリチウムイオン二次電池のSOCにともなうDC－IRの変化を示すグラフ

[図2]本発明の一実施形態に用いられるリチウムイオン二次電池のSOCにと

もなうOCVおよびDC-I Rの変化を示す模式図

[図3]本発明の一実施形態に用いられる充電システムの構成を示すブロック図

[図4]本発明の一実施形態に用いられるリチウムイオン二次電池の縦断面図

[図5]比較例1～3及び実施例1～10の結果を示す図

[図6]比較例4及び実施例11, 12の結果を示す図

[図7]実施例2, 13の結果を示す図

発明を実施するための形態

[0022] 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。なお、以下の実施の形態は、本発明を具体化した一例であって、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

[0023] 本実施形態のリチウムイオン電池の充電方法は、リチウムイオン電池に定電流充電または定電力充電を行うリチウムイオン電池の充電方法である。前記定電流充電は、少なくとも3回の連続された定電流充電段階からなる。前記少なくとも3回の連続された定電流充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3定電流充電段階が含まれる。第2定電流充電段階は、前記第1および第3定電流充電段階の設定電流値より低く設定された設定電流値を持つ。

[0024] また、前記定電力充電は、少なくとも3回の連続された定電力充電段階からなる。前記少なくとも3回の連続された定電力充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3定電力充電段階が含まれる。第2定電力充電段階は、前記第1および第3定電力充電段階の設定電力値より低く設定された設定電力値を持つ。

[0025] 本実施形態に用いられるリチウムイオン二次電池は、正極、負極、正極と負極との間に配されるセパレータおよび非水電解質を含み、負極が、負極芯材および負極芯材に付着した負極合剤層を含み、負極合剤層が、黒鉛粒子と、黒鉛粒子間を接着する結着剤とを含むことが好ましい。

[0026] この負極に黒鉛材料を用いたリチウムイオン二次電池のDC-I Rを詳細に解析すると、図1に示すような抵抗プロファイルが得られた。縦軸がDC

— I R、横軸がSOCを示している。図1は、25℃において、放電状態から一定量ずつの充電を行い、それぞれのSOCでDC—I Rの測定を行ったものである。図1では、電流値を0.5 I tとしてパルス充電を行って、DC—I Rを測定している。パルス充電におけるオンのパルス幅は、0.2秒、2秒、5秒、10秒、15秒、20秒、30秒の7種類で測定を行った。また、パルス充電におけるオフのパルス幅は、30秒とした。なお、1 I tは、満充電の電池を放電したときに1時間で全電池容量を放電できる電流値である。

[0027] 前記測定により、図1に示されるように、SOCの30%以下、60%、90%以上でDC—I Rの増加が確認された。特に、60%での増加は、パルス時間（オンのパルス幅）が10秒以上のパルス充電でのみ発生していることが判る。パルス時間（オンのパルス幅）が10秒以上のパルス充電でのみ発生していることから、比較的遅く発現する抵抗成分で在ることが判る。このことから、この抵抗成分は、電解液中のリチウムイオンの移動抵抗ではなく、活物質内での固相内でのリチウムイオンの移動抵抗であることが予想される。

[0028] 更なる鋭意研究の結果、SOCの30%以下、および90%以上でのDC—I Rの増加は、正極と負極の混合、つまり正極及び負極の両方を原因とするものであり、SOCの60%でのDC—I Rの増加は、負極単独の原因によるものであることを解明した。

[0029] 黒鉛材料へのLiイオン挿入反応において、Liイオンの挿入量に伴い黒鉛の結晶状態が段階的に変化する。黒鉛の結晶状態は、満充電状態から放電するにともない、順に第1（1st）ステージ、第2（2nd）ステージ、第3（3rd）ステージと変化する。負極のDC—I Rの増加は、このステージと呼ばれる黒鉛の結晶状態が別のステージに移行するポイント付近で発生することが確認された。

[0030] これより、SOCの60%でのDC—I Rの増加は、負極のLiイオンが挿入される黒鉛のステージ構造（結晶状態）が、充電時には、放電時と逆に

2ndステージから1stステージへ変化する時に一時的に負極において生じているものと推察される。

[0031] 図2は、SOCの変化に対する、前記した負極の $DC-IR_{21}$ と電位、特に、 OCV_{22} の変化を模式的に示している。負極の $DC-IR_{21}$ と OCV_{22} の関係より、横軸のSOCを領域(1)、(2)、(3)、(4)の4つの領域に区分した。領域(1)は、負極の OCV_{22} が高いため、負極の $DC-IR_{21}$ の大きさに関わらずリチウムが析出しにくい領域である。領域(2)は、負極の $DC-IR_{21}$ が大きく、かつ負極の OCV_{22} が低いためリチウムが析出しやすい領域である。領域(3)は、負極の OCV_{22} が低いが、 $DC-IR_{21}$ も小さいため比較的にリチウムが析出しにくい領域である。領域(4)は、負極の $DC-IR_{21}$ が大きくかつ負極の OCV_{22} も低いためリチウムが析出しやすい領域である。

[0032] これらの各領域の特徴をまとめると、領域(1)と(3)とは、比較的電流値が大きくてもリチウムが析出しにくい領域、領域(2)と(4)とは、電流値を小さく制限しないとリチウムが析出する領域と説明できる。

[0033] これらのことより、特許文献1に在るように、単純に負極 OCV に従って電流値を絞らなくても、(2)、(4)の領域のみで電流を制限さえすれば、(3)の領域で再び電流値を増加させる事が可能であり、電池にダメージを与えることなく、より効率的な急速充電を実施することが出来る。

[0034] そこで、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の充電方法は、リチウムイオン電池に定電流充電を行う。なお、定電流充電に引き続いて定電圧充電を行ってもよい。定電流充電は、少なくとも3回の連続された定電流充電段階からなる。

[0035] 定電流充電は、本実施形態では例えば、充電開始からSOCが40%になるまでの定電流充電段階(図2の領域(1)に対応)と、SOCが40%から60%になるまでの定電流充電段階(図2の領域(2)に対応)と、SOCが60%から80%になるまでの定電流充電段階(図2の領域(3)に対応)と、SOCが80%から充電電圧が4.2Vになるまでの定電流充電段

階（図2の領域（4）に対応）と、からなる。

[0036] SOCが40%から60%になるまでの定電流充電段階（第2充電段階の一例に相当）における設定電流値は、その前後の定電流充電段階、すなわち充電開始からSOCが40%になるまでの定電流充電段階（第1充電段階の一例に相当）と、SOCが60%から80%になるまでの定電流充電段階（第3充電段階の一例に相当）とにおける各設定電流値より低く設定されている。これにより、電池にダメージを与えることなく、最も早い時間で効率的に急速充電を行うことが出来る。

[0037] また一方で、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の充電方法は、リチウムイオン電池に定電力充電を行ってもよい。なお、定電力充電に引き続いて定電圧充電を行ってもよい。定電力充電は、少なくとも3回の連続された定電力充電段階からなる。

[0038] 定電力充電は、本実施形態では例えば、充電開始からSOCが40%になるまでの定電力充電段階（図2の領域（1）に対応）と、SOCが40%から60%になるまでの定電力充電段階（図2の領域（2）に対応）と、SOCが60%から80%になるまでの定電力充電段階（図2の領域（3）に対応）と、SOCが80%から充電電圧が4.2Vになるまでの定電力充電段階（図2の領域（4）に対応）と、からなる。

[0039] SOCが40%から60%になるまでの定電力充電段階（第2充電段階の一例に相当）における設定電力値は、その前後の定電力充電段階、すなわち充電開始からSOCが40%になるまでの定電力充電段階（第1充電段階の一例に相当）と、SOCが60%から80%になるまでの定電力充電段階（第3充電段階の一例に相当）とにおける各設定電力値より低く設定されている。これによっても、電池にダメージを与えることなく、最も早い時間で効率的に急速充電を行うことが出来る。

[0040] また、負極活物質として黒鉛材料を含むリチウムイオン二次電池に於いて、この第2充電段階が行なわれる領域（以下、領域Aと称す）は、リチウムイオン二次電池の負極に用いられている黒鉛材料の充電状態（結晶状態）が

2ndステージから1stステージに変化する時点を含む充電状態、すなわち図2の(2)の領域を含むことを特徴とする充電方式である。(2)の領域では、負極の $DC - IR$ が大きいため、充電電流を低減することにより電池へのダメージを抑制することが出来る。

[0041] さらに、この領域Aが、当該電池において放電状態から充電方向へ充電深度を変えて直流電流によって測定された電池の $DC - IR$ の値を基に、前記 $DC - IR$ 値が充電初期及び充電末期以外で大きくなる領域を含む。すなわち、領域Aは、正極及び負極の $DC - IR$ が共に大きくなる充電の初期および充電の末期ではなく、充電の中期で負極の充電状態（黒鉛の結晶状態）が2ndステージから1stステージに変化する領域であって、負極の抵抗（ $DC - IR$ ）のみが大きくなる前記(2)の領域を含むものである。このように、本実施形態では、定電流充電または定電力充電の中期において、負極の抵抗（ $DC - IR$ ）が増大するSOCにおける設定電流値または設定電力値を、その前後（SOCの低い側及び高い側）における設定電流値または設定電力値に比べて小さくしている。

[0042] 使用する電池を取り替えたり、電池が劣化したりすることにより、前記(2)の領域の位置が変化する事が想定される。何れかの理由により、充電器側が充電電流を減少させる領域Aと電池の負極 $DC - IR$ が増加する(2)の領域が一致しなくなった場合、急速充電の効率が低下するだけでなく、電池の劣化も加速される可能性がある。

[0043] このような問題を解決するため、定期的もしくは、不定期に $DC - IR$ 測定を行い、測定された $DC - IR$ 値、すなわち(2)の領域に合わせて、定電流値または定電力値を制限する領域Aの位置を調整して充電することが望ましい、これにより、電池の変化に合わせ、最も効率よく電池へのダメージが少ない充電制御方法を実現することが出来る。

[0044] 前記の $DC - IR$ の測定は、パルス充電におけるオンのパルス幅が5秒以上、オフのパルス幅が30秒程度、電流値が0.2から10Aの範囲で行うことにより、(2)の領域を精度良く確定することが出来る。

- [0045] EV、HEVや電動バイク等の車両に用いられる電池の場合は、車両の使用、すなわち電池の放電中に於いても、不規則かつ様々なレート（例えば放電時間に対する充電時間の比率）で充電が繰り返される。すなわち、電池の充電と放電とが任意のタイミングで切り替えられる。このような場合に於いても、前記した領域Aに於いて充電される電流値もしくは電力値の上限値が、この領域A以外の領域で充電される電流値もしくは電力値の上限値よりも低く設定されるようにしてもよい。これにより、電池へのダメージを抑制することが出来る。
- [0046] 前記の領域Aに於いて1回以上の休止が入ることによって、リチウムイオンの移動による遅れが追いつくため、電池へのダメージを抑制することが出来る。
- [0047] また、電池の内部抵抗は温度によって変化するため、前記した領域Aの電流値もしくは電力値を電池の温度もしくは、電池の周囲温度によって変更してもよい。これによって、より効率よく電池へのダメージが少ない充電制御方法を実現することが出来る。
- [0048] 上述した充電制御方法によって制御されることにより、リチウムイオン電池の寿命特性が飛躍的に向上し、当該リチウムイオン電池の搭載機器の長期にわたる性能や信頼性が格段に向上する。上述した充電制御方法により充電が制御されるリチウムイオン電池が搭載される電池搭載機器の事例としては、ノートPC、携帯電話などの小型情報端末、ハイブリッド自動車や電気自動車の様な動力車両、自然エネルギーなどにより生成された電力を蓄える蓄電装置などが挙げられる。
- [0049] 図3は、充電システムの構成を示すブロック図である。図3を用いて、たとえば、電気自動車で使用される充電システム400に関する好ましい実施形態が説明される。
- [0050] 充電システム400は、バッテリー405、チャージャ410、バッテリー管理システム（BMS）415、サブシステム420を含む。通信バス425はサブシステム420とBMS415とを結合する。通信バス430は

BMS 415とチャージャ410とを結合する。通信バス435はバッテリー405とサブシステム420とを結合する。

- [0051] バッテリー405は、直列接続された複数のリチウムイオン二次電池1を含む。リチウムイオン二次電池1は、例えば後述のように作製される。チャージャ410は、回生モータ440もしくは外部電源450に接続されている。チャージャ410は、回生モータ440もしくは外部電源450から電力の供給を受けて、バッテリー405に充電電流及び充電電圧を供給する。
- [0052] サブシステム420は、たとえば、電圧、SOC、温度、およびBMS 415によって使用されるその他の適用可能なデータなど、バッテリー405に関して上述した充電方法の実行に必要なデータを収集する。サブシステム420は、例えばバッテリー405の端子電圧を検出する。サブシステム420は、例えばバッテリー405に流れる電流を検出する。サブシステム420は、例えばバッテリー405の温度を検出する。サブシステム420は、例えばバッテリー405のSOCを算出する。サブシステム420は、通信バス425を介して、検出した電圧、電流、温度、算出したSOCを、BMS 415に出力する。
- [0053] BMS 415は、サブシステム420から出力されるデータを用いて、上記実施形態で説明された充電方法によって確立されたプロファイルに従って、チャージャ410による充電動作を制御する。すなわち、BMS 415は、サブシステム420から出力されるバッテリー405のSOCに基づいて、例えば、定電流充電を実行する。なお、BMS 415は、定電流充電に引き続いて定電圧充電を実行してもよい。
- [0054] BMS 415は、例えば定電流充電として、充電開始からSOCが40%になるまでの定電流充電段階と、SOCが40%から60%になるまでの定電流充電段階と、SOCが60%から80%になるまでの定電流充電段階と、SOCが80%から充電電圧が4.2Vになるまでの定電流充電段階と、に分けて、チャージャ410による充電動作を制御する。
- [0055] BMS 415は、SOCが40%から60%になるまでの定電流充電段階

(第2充電段階の一例に相当)における設定電流値は、その前後の定電流充電段階、すなわち充電開始からSOCが40%になるまでの定電流充電段階(第1充電段階の一例に相当)と、SOCが60%から80%になるまでの定電流充電段階(第3充電段階の一例に相当)とにおける各設定電流値より低く設定する。

[0056] あるいはまた、BMS 415は、サブシステム420から出力されるバッテリー405のSOCに基づいて、例えば、定電力充電を実行する。なお、BMS 415は、定電力充電に引き続いて定電圧充電を実行してもよい。

[0057] BMS 415は、例えば定電力充電として、充電開始からSOCが40%になるまでの定電力充電段階と、SOCが40%から60%になるまでの定電力充電段階と、SOCが60%から80%になるまでの定電力充電段階と、SOCが80%から充電電圧が4.2Vになるまでの定電力充電段階と、に分けて、チャージャ410による充電動作を制御する。

[0058] BMS 415は、SOCが40%から60%になるまでの定電力充電段階(第2充電段階の一例に相当)における設定電力値は、その前後の定電力充電段階、すなわち充電開始からSOCが40%になるまでの定電力充電段階(第1充電段階の一例に相当)と、SOCが60%から80%になるまでの定電力充電段階(第3充電段階の一例に相当)とにおける各設定電力値より低く設定する。

[0059] また、BMS 415は、サブシステム420から出力される温度に基づき、設定電流値または設定電力値を変更してもよい。例えば、BMS 415は、サブシステム420から出力される温度が上昇すると設定電流値または設定電力値を増大し、温度が低下すると設定電流値または設定電力値を低減してもよい。また、BMS 415は、SOCが40%から60%になるまでの定電流充電段階または定電力充電段階において、充電を休止する休止期間を1回以上設けてもよい。

[0060] また、BMS 415は、バッテリー405の放電中において、不規則に定電流充電を繰り返してもよい。この場合において、BMS 415は、SOC

が40%から60%になるまでの定電流充電段階における電流値の上限値を、その前後の定電流充電段階、すなわち充電開始からSOCが40%になるまでの定電流充電段階における電流値の上限値より低く設定し、SOCが60%から80%になるまでの定電流充電段階における電流値の上限値より低く設定してもよい。

[0061] また、BMS 415は、バッテリー405の放電中において、不規則に定電力充電を繰り返してもよい。この場合において、BMS 415は、SOCが40%から60%になるまでの定電力充電段階における電力値の上限値を、その前後の定電力充電段階、すなわち充電開始からSOCが40%になるまでの定電力充電段階における電力値の上限値より低く設定し、SOCが60%から80%になるまでの定電力充電段階における電力値の上限値より低く設定してもよい。図3に示される実施形態において、BMS 415は、充電制御部の一例に相当する。

[0062] なお、図3では、バッテリー405は、直列接続されたバッテリーセル群として示されているが、セルの配置は多数の異なる配置の直並列接続されたセルの組合せであってもよい。また、別の実施形態として、サブシステム420はBMS 415の一部であってもよい。さらに、別の実施形態として、BMS 415はチャージャ410の一部であってもよい。

[0063] 本実施形態に用いられるリチウムイオン電池の負極は、負極活物質として黒鉛粒子を含む。ここでは、黒鉛粒子とは、その内部に黒鉛構造を有する領域を含む粒子の総称である。よって、黒鉛粒子には、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン粒子などが含まれる。

[0064] 広角X線回折法で測定される黒鉛粒子の回折像は、(101)面に帰属されるピークと、(100)面に帰属されるピークとを有する。ここで、(101)面に帰属されるピークの強度 $I(101)$ と、(100)面に帰属されるピークの強度 $I(100)$ との比は、 $0.01 < I(101) / I(100) < 0.25$ を満たすことが好ましく、 $0.08 < I(101) / I(100) < 0.2$ を満たすことが更に好ましい。なお、ピークの強度とは、

ピークの高さを意味する。

[0065] 黒鉛粒子の平均粒径は、 $14 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、 $16 \sim 23 \mu\text{m}$ が更に好ましい。平均粒径が上記範囲に含まれる場合、負極合剤層における黒鉛粒子の滑り性が向上し、黒鉛粒子の充填状態が良好となり、黒鉛粒子間の接着強度の向上に有利である。なお、平均粒径とは、黒鉛粒子の体積粒度分布におけるメディアン径 (D_{50}) を意味する。黒鉛粒子の体積粒度分布は、例えば市販のレーザ回折式の粒度分布測定装置により測定することができる。

[0066] 黒鉛粒子の平均円形度は、 $0.9 \sim 0.95$ が好ましく、 $0.91 \sim 0.94$ が更に好ましい。平均円形度が上記範囲に含まれる場合、負極合剤層における黒鉛粒子の滑り性が向上し、黒鉛粒子の充填性の向上や、黒鉛粒子間の接着強度の向上に有利である。なお、平均円形度は、 $4\pi S/L^2$ (ただし、 S は黒鉛粒子の正投影像の面積、 L は正投影像の周囲長) で表される。例えば、任意の100個の黒鉛粒子の平均円形度が上記範囲であることが好ましい。

[0067] 黒鉛粒子の比表面積 S は、 $3 \sim 5 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $3.5 \sim 4.5 \text{m}^2/\text{g}$ が更に好ましい。比表面積が上記範囲に含まれる場合、負極合剤層における黒鉛粒子の滑り性が向上し、黒鉛粒子間の接着強度の向上に有利である。また、黒鉛粒子の表面を被覆する水溶性高分子の好適量を少なくすることができる。

[0068] 黒鉛粒子の表面を水溶性高分子で被覆するために、以下の製造方法で負極を製造することが望ましい。

[0069] 好ましい製造方法は、黒鉛粒子と、水と、水に溶解した水溶性高分子とを混合し、得られた混合物を乾燥させて、乾燥混合物とする工程 (工程 (i)) を含む。例えば、水溶性高分子を水中に溶解させて、水溶性高分子水溶液を調製する。得られた水溶性高分子水溶液と黒鉛粒子とを混合し、その後、水分を除去して、混合物を乾燥させる。このように、混合物を一旦乾燥させることにより、黒鉛粒子の表面に水溶性高分子が効率的に付着し、水溶性高

分子による黒鉛粒子表面の被覆率が高められる。

[0070] 水溶性高分子水溶液の粘度は、25℃において、1000～10000 mPa・sに制御することが好ましい。粘度は、B型粘度計を用い、周速度20 mm/sで、5 mmφのスピンドルを用いて測定する。また、水溶性高分子水溶液100重量部と混合する黒鉛粒子の量は、50～150重量部が好適である。

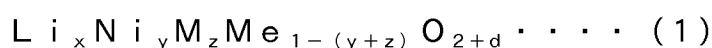
[0071] 正極は、非水電解質二次電池の正極として用いることのできるものであれば、特に限定されない。正極は、例えば、正極活物質と、カーボンブラックなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含む正極合剤スラリーを、アルミニウム箔などの正極芯材に塗布し、乾燥し、圧延することにより得られる。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましい。リチウム含有遷移金属複合酸化物の代表的な例としては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiMnO₂などを挙げることができる。

[0072] なかでも、高容量を確保しつつ、ガス発生を抑制する効果がより顕著に得られる点から、正極は、リチウムおよびニッケルを含む複合酸化物を含むことが好ましい。この場合、複合酸化物に含まれるニッケルのリチウムに対するモル比が、30～100モル%であることが好ましい。

[0073] 複合酸化物は、更に、マンガンおよびコバルトよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、リチウムに対するマンガンおよびコバルトの合計のモル比は70モル%以下であることが好ましい。

[0074] 複合酸化物は、更に、Li、Ni、Mn、CoおよびO以外の元素Mを含むことが好ましく、元素Mのリチウムに対するモル比は1～10モル%であることが好ましい。

[0075] 具体的なりチウムニッケル含有複合酸化物としては、例えば、一般式(1)：



(Mは、CoおよびMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Meは、Al、Cr、Fe、Mg、およびZnよりなる群から選ばれる

少なくとも1種の元素であり、 $0.98 \leq x \leq 1.1$ であり、 $0.3 \leq y \leq 1$ であり、 $0 \leq z \leq 0.7$ であり、 $0.9 \leq (y+z) \leq 1$ であり、 $-0.01 \leq d \leq 0.01$ である)で表されるものが挙げられる。

[0076] セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどからなる微多孔性フィルムが一般に用いられている。セパレータの厚みは、例えば10~30 μm である。

[0077] 本実施形態は、円筒型、扁平型、コイン型、角型など、様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能であり、電池の形状は特に限定されない。

実施例

[0078] 次に、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0079] 図4に示す電池3を、以下のようにして作製した。すなわち、正極板301は、アルミニウム箔集電体に正極合剤を塗着したものを、負極板303は、銅箔集電体に負極合剤を塗着したものを、また、セパレータ305の厚みを20 μm とした。正極リード集電体302と、アルミニウム箔集電体とはレーザー溶接した。また、負極リード集電体304と、銅箔集電体とは抵抗溶接した。正極板301と負極板303の間にセパレータ305を配置して捲回し、円筒状の極板群312を構成した後、上部絶縁板306と下部絶縁板307とともに金属製有底ケース308に挿入し、負極リード集電体304を金属製有底ケース308の底部と抵抗溶接により電氣的に接続した。正極リード集電体302は金属製有底ケース308の開放端314から防爆弁を有した封口板310の金属製フィルターにレーザー溶接により電氣的に接続した。金属製有底ケース308の開放端から非水電解液を注入した。金属製有底ケース308の開放端314には溝313を入れて座を形成し、正極リード集電体302を折り曲げ、金属製有底ケース308の溝313に樹脂製アウターガスケット309と封口板310と正極端子311を装着して、金属製有底ケース308の開放端314の全周囲を、かしめて封口した。

[0080] (1) 負極板303の作製

工程(i)

まず、水溶性高分子であるカルボキシメチルセルロース（以下、CMC、分子量40万）を水に溶解し、CMC濃度1重量%の水溶液を得た。天然黒鉛粒子（平均粒径 $20\mu\text{m}$ 、平均円形度0.92、比表面積 $4.2\text{m}^2/\text{g}$ ）100重量部と、CMC水溶液100重量部とを混合し、混合物の温度を 25°C に制御しながら攪拌した。その後、混合物を 120°C で5時間乾燥させ、乾燥混合物を得た。乾燥混合物において、黒鉛粒子100重量部あたりのCMC量は1重量部であった。

[0081] 工程(ii)

得られた乾燥混合物101重量部と、平均粒径 $0.12\mu\text{m}$ の粒子状であり、スチレン単位およびブタジエン単位を含み、ゴム弾性を有する結着剤（以下、SBR）0.6重量部と、0.9重量部のカルボキシメチルセルロースと、適量の水とを混合し、負極合剤スラリーを調製した。なお、SBRは水を分散媒とするエマルジョン（日本ゼオン（株）製のBM-400B（商品名）、SBR重量割合40重量%）の状態での成分と混合した。

[0082] 工程(iii)

得られた負極合剤スラリーを、負極芯材である電解銅箔（厚さ $12\mu\text{m}$ ）の両面にダイコートを用いて塗布し、塗膜を 120°C で乾燥させた。塗布した負極合剤の重量は、電池を4.2Vで充電したときに、黒鉛の結晶状態の1stステージと2ndステージとの切り替わり位置がSOC60%になるように設計して決定した。前記切り替わりの位置は、事前に負極極板を用い、対極にLi金属箔を用いた電池を作成し、その電池で充放電を行い、電圧と容量を測定し、その値を基に設計した。

[0083] その後、乾燥塗膜を圧延ローラで線圧 $0.25\text{トン}/\text{cm}$ で圧延して、厚さ $160\mu\text{m}$ 、黒鉛密度 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ の負極合剤層を形成した。負極合剤層を負極芯材とともに所定形状に裁断することにより、負極を得た。

[0084] (2) 正極板301の作製

正極活物質である100重量部の $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に対し、結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVDF）を4重量部添加し、適量のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）とともに混合し、正極合剤スラリーを調製した。得られた正極合剤スラリーを、正極芯材である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に、ダイコートを用いて塗布し、塗膜を乾燥させ、更に、圧延して、正極合剤層を形成した。正極合剤層を正極芯材とともに所定形状に裁断することにより、正極を得た。

[0085] (3) 非水電解質の調製

エチレンカーボネート（EC）と、エチルメチルカーボネート（EMC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、 $V_{\text{EC}} : V_{\text{EMC}} : V_{\text{DMC}} = 20 : 20 : 60$ の重量割合で含む混合溶媒に、1モル／リットルの濃度で LiPF_6 を溶解させ作成した。

[0086] (4) 密閉型非水電解質二次電池1の作製

正極板301と負極板303の間に厚み $20\mu\text{m}$ のセパレータ305を配置して捲回し、円筒状の極板群312を構成した後、上部絶縁板306と下部絶縁板307とともに金属製有底ケース308に挿入し、封口して電池3を完成させることで、密閉型非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池1（図3）を得た。この電池は直径 18mm 、高さ 65mm の円筒型電池で、電池の設計容量は 2750mAh であった。完成した電池3に電池缶絶縁体33として、厚み $80\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート製の熱収縮チューブを頂面外縁部まで覆い、 90°C の温風で熱収縮させ完成電池とした。

[0087] 〈電池の評価〉

(1) DC-IRの測定

密閉型非水電解質二次電池1に対し、放電状態から、 1.375A （ 0.5It ）の電流値で充電方向へパルス充電を行い、SOCの10%ごとにDC-IRを測定した。結果、図1に示すような抵抗プロファイルが得られた。縦軸がDC-IR、横軸がSOCを示している。測定は、 0.55A （ 0

、 2 It ）、 5.5 A （ 2 It ）でも行ったが、 1.375 A での測定とほぼ同様の値が得られた。

[0088] 前記測定により、図1に示されるように、SOCの30%以下、60%、90%以上でDC-IRの増加が確認された。特に、60%での増加は、パルス時間（オンのパルス幅）が10秒以上のパルス充電でのみ発生していることが判る。パルス時間（オンのパルス幅）が10秒以上のパルス充電でのみ発生していることから、比較的遅く発現する抵抗成分で在ることが判る。このことから、この抵抗成分は、電解液中のリチウムイオンの移動抵抗ではなく、活物質内での固相内でのリチウムイオンの移動抵抗であることが予想される。

[0089] また、密閉型非水電解質二次電池1は、黒鉛の結晶状態の1stステージと2ndステージとの切り替わり位置がSOC60%になるように設計した電池であるため、DC-IR値が充電初期及び充電末期以外で大きくなる領域は、黒鉛の結晶状態の1stステージと2ndステージとの切り替わり位置と一致することが確認された。

[0090] （2）サイクル容量維持率の評価

密閉型非水電解質二次電池1に対し、図5～図7に示す充電条件により電池の充放電サイクルを行った。図5～図7における電流値は、密閉型非水電解質二次電池1を放電したときに1時間で全容量を放電できる電流値を 1 It とした。すなわち、密閉型非水電解質二次電池1の場合、 $1\text{ It}=2.75\text{ A}$ 、 $0.5\text{ It}=1.375\text{ A}$ となる。

[0091] 図5～図7に示されるように、SOCの値によって4つの領域に分け、それぞれの領域に於いて電流もしくは電力を変化させて充電制御を行った。すなわち、SOCが0-40%の領域、40-60%の領域（領域A）、60-80%の領域、80%- 4.2 V の領域の4つの領域に分けられている。上記充電制御を行うSOCの領域の境界は、充電電流を時間で積分した電気量の値で決定した。また、この各SOC領域の電気量は、初期に確認した電池容量を100%として決定した。定電流（CC）充電もしくは定電力（C

W) 充電の後に行われる定電圧 (C V) 充電では、充電カット電流 5 0 m A まで 4. 2 V で定電圧充電を行った。

[0092] 初期の電池容量の確認は、以下のように行った。すなわち、1. 3 7 5 A の定電流で 4. 2 V まで定電流充電を行い、その後、4. 2 V の定電圧に保つようにして電流を制限し、制限電流が 0. 0 5 A まで減少した時点で定電圧充電を終了した。その後、2 0 分の休止を経て、0. 5 5 A で電池電圧が 2. 5 V になるまで放電を行い、このときの放電電気を初期の電池容量とした。

[0093] また、放電は、2. 7 5 A の定電流で放電し、2. 5 V で放電を終了する条件にて充放電サイクルを行った。充電と放電との終わりに各々 2 0 分間の休止を行った。

[0094] 3 サイクル目の放電容量を 1 0 0 % とみなし、1 0 0 サイクルを経過したときの放電容量をサイクル容量維持率 [%] とした。結果を図 5 ~ 図 7 に示す。

[0095] 図 5 は、比較例 1 ~ 3 及び実施例 1 ~ 1 0 を示す。図 5 に示される比較例 1, 2 より、密閉型非水電解質二次電池 1 は、充電電流が 0. 5 I t 以上では、寿命特性が極端に悪化することが判る。また、0. 3 I t では、非常に良好な寿命特性を示す。

[0096] また、図 5 に示される比較例 3 では、段階的に充電電流を低下させているが、充電時間の短縮がそれほど多くないにもかかわらず、サイクル寿命が悪化していることが確認される。

[0097] 図 5 に示される実施例 1 から 3 では、何れも領域 A の電流値を比較例でサイクル特性が良かった 0. 3 I t とし、それ以外の充電電流を大きく設定することによって、比較例 1 の 0. 5 I t とほぼ同じか、それよりも短い充電時間として充放電サイクルを行った。何れも、充電時間が比較例 1 よりも短いにもかかわらず、サイクル特性は良好な結果が得られた。

[0098] また、実施例 1 ~ 3 を比較すると、領域 A よりも充電側の領域 (つまり領域 A より S O C が高い領域) では、充電電流は小さい方がサイクル特性がよ

い傾向となることが分かる。また、実施例 3, 4 を比較して分かるように、領域 A よりも放電側の領域（つまり領域 A より SOC が低い領域）では、充電電流を小さくしても、あまりサイクル特性の改善が見られなかった。

[0099] このことから、充電電流は、領域 A の前の電流値（つまり SOC が低い充電初期の領域）を最も大きくして、領域 A では、最も小さい電流値とし、領域 A よりも充電側の領域（つまり SOC が高い領域）では、領域 A よりも大きく、かつ充電初期の電流よりも小さい電流値を設定することが好ましい。

[0100] 実施例 5 ~ 10 を実施例 1 ~ 4 と比較することにより、環境温度が変化すると領域 A で流すべき限界電流が変化することが確認できた。具体的には、高温ほど電流値を大きくしても良好なサイクル特性が確保でき、低温になれば、逆に電流値を下げる必要がある。そのため、環境温度もしくは、電池の温度によって、電流値を制御することが望ましい。

[0101] 図 6 は、比較例 4 及び実施例 11, 12 を示す。図 6 に示される比較例 4、及び実施例 11, 12 では、定電力による充電を行った。比較が容易となるように、平均電流値が、比較例 4 では、比較例 1 の 0.5 It 近傍となるように設定し、実施例 11, 12 では、それぞれ、実施例 2, 3 の近傍となるように設定した。

[0102] 定電力充電では、充電に伴い電池の電圧が増加すると、電力が一定になるように電流値を減少させる。このため、定電流充電よりも電池に負荷を与えない制御であるといえる。定電圧充電では、設定した電圧になると電流が急激に低下するため、狙った電流値での充電が困難である。これに対して、定電力充電の場合、電流の変化が緩やかであるため、電流値の制御が容易である。

[0103] 図 5、図 6 に示される結果より、定電力充電、定電流充電、ともに同様の傾向が得られた。ただし、定電力充電のほうが、定電流充電よりも劣化が抑制される傾向であることが分かった。

[0104] 図 7 は、実施例 2, 13 を示す。図 7 に示される実施例 13 では、実施例 2 と同じ条件で充放電サイクルを開始したが、500 サイクル時点での容量

が初期の70%であった。そこで、この時点で、再度DC-I Rの測定を行い、領域Aを含むSOCごとに電流値の設定を変更する場所（電流量）を再設定した。すると、再設定しない実施例2では、600サイクルでの容量維持率が急激に低下している。これに対して、実施例13では、500サイクル時点で領域Aを見直すことにより容量の急激な低下が抑制された。これは、実施例2では、電池容量の低下にともない、DC-I Rが高くなる（2）の領域（図2）が領域Aから外れてしまい、大きい電流値での充電が（2）の領域（図2）で実施されたためと考えられる。すなわち、領域Aは、電池の劣化状態に合わせて、再設定することが望ましい。

[0105] 領域Aを広く設定すれば、多少電池が劣化したとしても、（2）の領域が領域Aからはみ出すまで時間がかかり、再設定の頻度を落とすことが出来る。反面、領域Aが広すぎると充電時間がかかりすぎてしまう。領域Aの幅は、電池のDC-I Rを測定して領域Aを再設定できる頻度が実使用でどれだけ可能であるか、に合わせて、出来るだけ短く設定されることが好ましい。

[0106] なお、上述した具体的実施形態及び実施例には、以下の構成を有する発明が主に含まれている。

[0107] 本発明の一局面に係るリチウムイオン電池の充電方法は、リチウムイオン電池に定電流充電を行うリチウムイオン電池の充電方法において、前記定電流充電は、少なくとも3回の連続された充電段階からなり、前記少なくとも3回の連続された充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3充電段階が含まれ、前記第2充電段階は、前記第1および第3充電段階の設定電流値より低く設定された設定電流値を持つ。

[0108] この構成によれば、定電流充電は、少なくとも3回の連続された充電段階からなる。少なくとも3回の連続された充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3充電段階が含まれる。第2充電段階は、第1及び第3充電段階の設定電流値より低く設定された設定電流値を持つ。このように、第2充電段階の設定電流値が低く設定されているため、第2充電段階において、リチウムイオン電池が劣化する度合を低減することができる。

- [0109] 本発明の他の局面に係るリチウムイオン電池の充電方法は、リチウムイオン電池に定電力充電を行うリチウムイオン電池の充電方法において、前記定電力充電は、少なくとも3回の連続された充電段階からなり、前記少なくとも3回の連続された充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3充電段階が含まれ、前記第2充電段階は、前記第1および第3充電段階の設定電力値より低く設定された設定電力値を持つ。
- [0110] この構成によれば、定電力充電は、少なくとも3回の連続された充電段階からなる。少なくとも3回の連続された充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3充電段階が含まれる。第2充電段階は、第1及び第3充電段階の設定電力値より低く設定された設定電力値を持つ。このように、第2充電段階の設定電力値が低く設定されているため、第2充電段階において、リチウムイオン電池が劣化する度合を低減することができる。
- [0111] 上記のリチウムイオン電池の充電方法において、前記リチウムイオン電池の負極活物質は、黒鉛を含み、前記第2充電段階は、前記黒鉛の結晶状態が変化する充電状態において行なわれるとしてもよい。
- [0112] この構成によれば、リチウムイオン電池の負極活物質は、黒鉛を含む。第2充電段階は、黒鉛の結晶状態が変化する充電状態において行なわれる。ここで、第2充電段階の設定電流値は、第1及び第3充電段階の設定電流値より低く設定されている。また、第2充電段階の設定電力値は、第1及び第3充電段階の設定電力値より低く設定されている。このため、黒鉛の結晶状態が変化する充電状態において、リチウムイオン電池が劣化する度合を低減することができる。
- [0113] 上記のリチウムイオン電池の充電方法において、充電及び放電が不規則に繰り返される制御時に於いて、前記第2充電段階において充電される前記設定電流値もしくは前記設定電力値の上限値が、前記第1及び前記第3充電段階において充電される前記設定電流値もしくは前記設定電力値の上限値よりも低く設定されるとしてもよい。
- [0114] この構成によれば、充電及び放電が不規則に繰り返される制御時に於いて

、第2充電段階において充電される設定電流値の上限値が、第1及び前記第3充電段階において充電される設定電流値の上限値よりも低く設定される。また、充電及び放電が不規則に繰り返される制御時に於いて、第2充電段階において充電される設定電力値の上限値が、第1及び第3充電段階において充電される設定電力値の上限値よりも低く設定される。したがって、リチウムイオン電池が劣化する度合を低減することができる。

[0115] 上記のリチウムイオン電池の充電方法において、前記第2充電段階において1回以上の充電を休止する休止期間が設けられているとしてもよい。

[0116] この構成によれば、第2充電段階において1回以上の充電を休止する休止期間が設けられている。したがって、休止期間中にリチウムイオンの負極への移動が進む。このため、リチウムイオンの負極への移動の遅れによってリチウムイオン電池が劣化する度合を低減することができる。

[0117] 上記のリチウムイオン電池の充電方法において、前記設定電流値もしくは前記設定電力値は、前記リチウムイオン電池の温度もしくは、前記リチウムイオン電池の周囲温度によって変更されるとしてもよい。

[0118] この構成によれば、設定電流値もしくは設定電力値は、リチウムイオン電池の温度もしくは、リチウムイオン電池の周囲温度によって変更される。したがって、設定電流値もしくは設定電力値を、リチウムイオン電池の温度もしくはリチウムイオン電池の周囲温度に応じた適切な値に変更することができる。その結果、効率よくリチウムイオン電池を充電することが可能になる。

[0119] 本発明の一局面に係る電池搭載機器は、リチウムイオン電池と、上記のリチウムイオン電池の充電方法により前記リチウムイオン電池の充電制御を行う充電制御部と、を備える。この構成によれば、充電制御部によって、上記のリチウムイオン電池の充電方法によりリチウムイオン電池の充電制御が行われる。したがって、リチウムイオン電池が劣化する度合を低減することができる。その結果、電池搭載機器を長期にわたって使用することが可能になる。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明は、例えば、携帯電話、パソコン、デジタルスチルカメラ、ゲーム機器、携帯オーディオ機器などの電子機器類や、電気自動車、ハイブリッド自動車（HEV）などの車両の電源に使用される非水電解質二次電池において有用であるが、本発明の利用分野はこれらに限定されない。

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオン電池に定電流充電を行うリチウムイオン電池の充電方法において、
- 前記定電流充電は、少なくとも3回の連続された充電段階からなり、前記少なくとも3回の連続された充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3充電段階が含まれ、前記第2充電段階は、前記第1および第3充電段階の設定電流値より低く設定された設定電流値を持つことを特徴とするリチウムイオン電池の充電方法。
- [請求項2] リチウムイオン電池に定電力充電を行うリチウムイオン電池の充電方法において、
- 前記定電力充電は、少なくとも3回の連続された充電段階からなり、前記少なくとも3回の連続された充電段階のなかに、連続された第1、第2、第3充電段階が含まれ、前記第2充電段階は、前記第1および第3充電段階の設定電力値より低く設定された設定電力値を持つことを特徴とするリチウムイオン電池の充電方法。
- [請求項3] 前記リチウムイオン電池の負極活物質は、黒鉛を含み、前記第2充電段階は、前記黒鉛の結晶状態が変化する充電状態において行なわれることを特徴とする請求項1または2記載のリチウムイオン電池の充電方法。
- [請求項4] 充電及び放電が不規則に繰り返される制御時に於いて、前記第2充電段階において充電される前記設定電流値もしくは前記設定電力値の上限値が、前記第1及び前記第3充電段階において充電される前記設定電流値もしくは前記設定電力値の上限値よりも低く設定される請求項1ないし3のいずれかに記載のリチウムイオン電池の充電方法。
- [請求項5] 前記第2充電段階において1回以上の充電を休止する休止期間が設けられていることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のリチウムイオン電池の充電方法。
- [請求項6] 前記設定電流値もしくは前記設定電力値は、前記リチウムイオン電

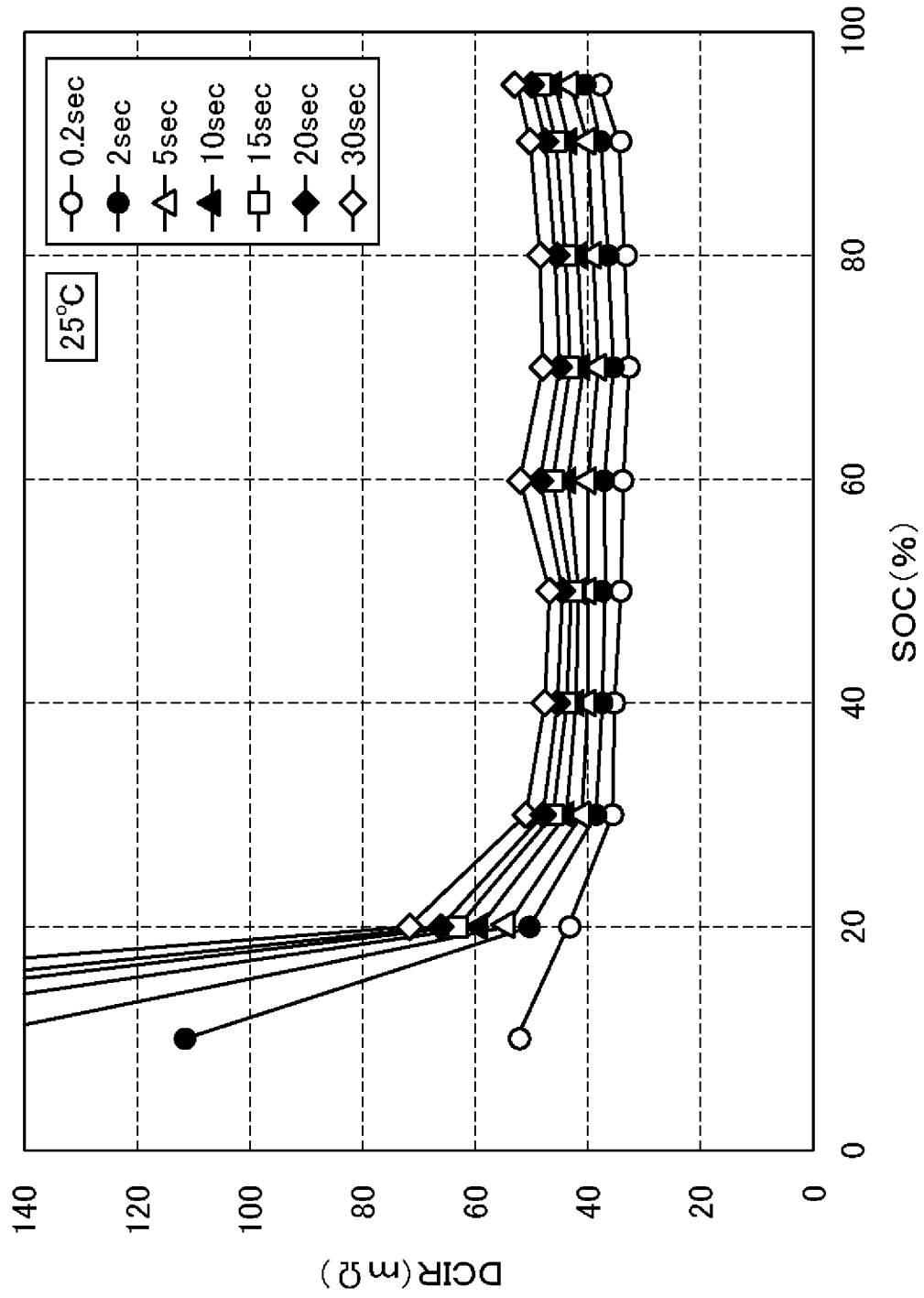
池の温度もしくは、前記リチウムイオン電池の周囲温度によって変更されることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のリチウムイオン電池の充電方法。

[請求項7]

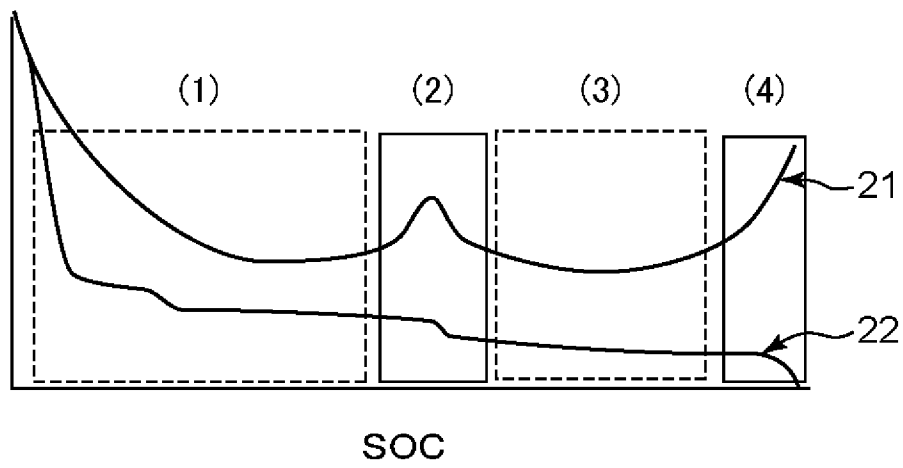
リチウムイオン電池と、

請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のリチウムイオン電池の充電方法により前記リチウムイオン電池の充電制御を行う充電制御部と、
を備えることを特徴とする電池搭載機器。

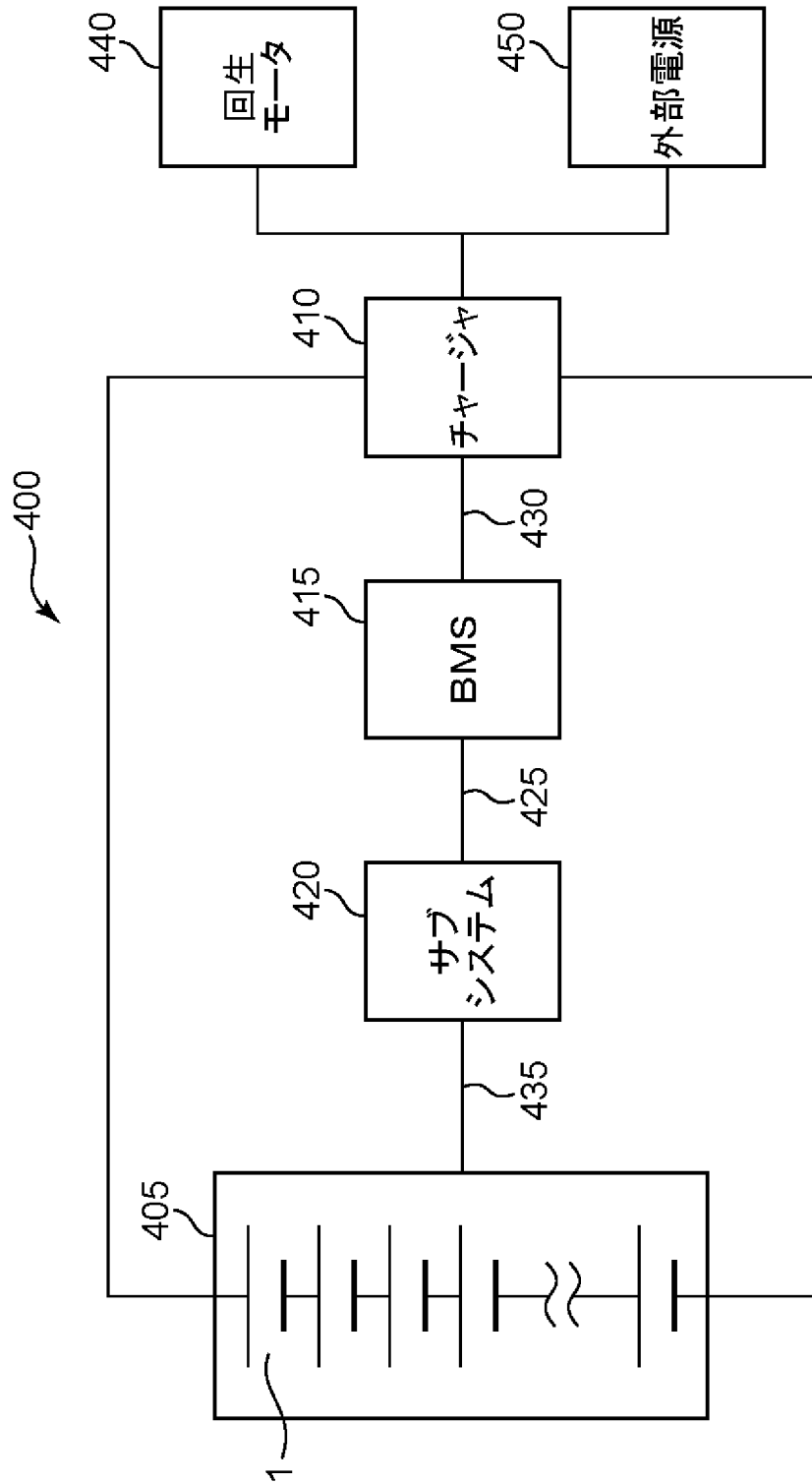
[図1]



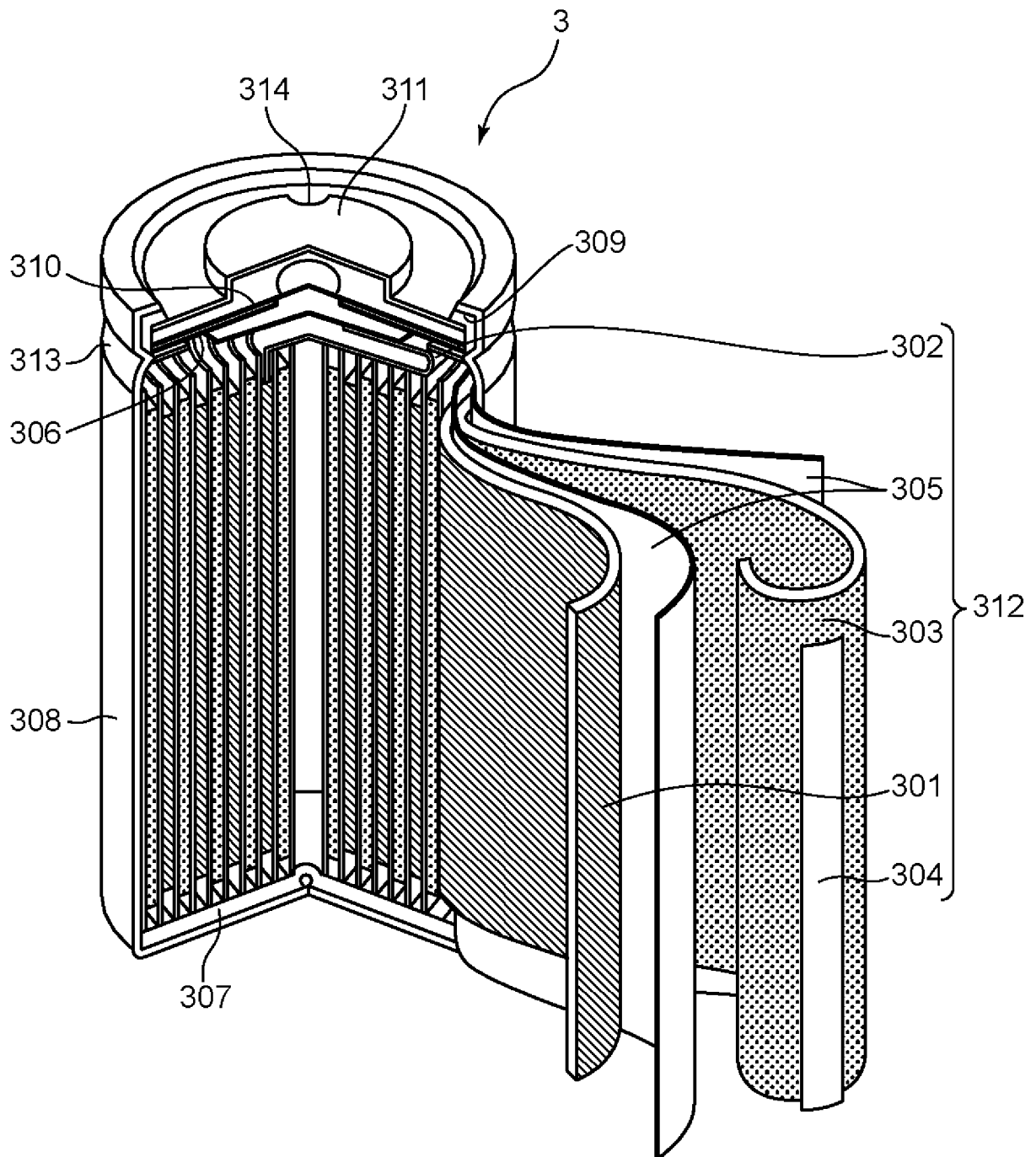
[図2]
負極



[図3]



[図4]



[図5]

| | 充電方式 | 温度 | SOC(%) | | | | total charge time | 500サイクル時点の容量維持率 |
|-------|------|------|--------|----------|-------|-----------|-------------------|-----------------|
| | | | 0-40 | 40-60領域A | 60-80 | 80-(4.2V) | | |
| 比較例1 | CC | 25°C | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 2.9h | 38% |
| 比較例2 | | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 4.0h | 85% |
| 比較例3 | | | 0.75 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 2.9h | 47% |
| 実施例1 | | | 0.75 | 0.3 | 0.75 | 0.75 | 2.8h | 68% |
| 実施例2 | | | 0.75 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | 2.9h | 71% |
| 実施例3 | | 45°C | 0.75 | 0.3 | 0.5 | 0.3 | 2.9h | 73% |
| 実施例4 | | | 0.5 | 0.3 | 0.5 | 0.3 | 3.2h | 74% |
| 実施例5 | | | 0.75 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | 2.7h | 80% |
| 実施例6 | | | 0.75 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 2.5h | 75% |
| 実施例7 | | | 0.75 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 2.4h | 59% |
| 実施例8 | 15°C | 0.75 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | 3.1h | 57% | |
| 実施例9 | | 0.75 | 0.2 | 0.5 | 0.5 | 3.4h | 68% | |
| 実施例10 | | 0.75 | 0.1 | 0.5 | 0.5 | 3.8h | 69% | |

[図6]

| | 充電方式 | 温度 | SOC(%) | | | | (4.2V) | 500サイクル 時点の 容量維持率 |
|-------|------|------|--------|--------------|-------|-----------|--------|-------------------------|
| | | | 0-40 | 40-60 領域A | 60-80 | 80-(4.2V) | | |
| 比較例4 | CW | 25°C | 0.5相当 | | | | CV | 41% |
| 実施例11 | | | 0.75 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | CV | 73% |
| 実施例12 | | | 0.75 | 0.3 | 0.5 | 0.3 | CV | 75% |

[図7]

| | 充電方式 | 温度 | SOC(%) | | | | (4.2V) | 600サイクル 時点の 容量維持率 |
|-------|------|------|--------|--------------|-------|-----------|--------|-------------------------|
| | | | 0-40 | 40-60 領域A | 60-80 | 80-(4.2V) | | |
| 実施例2 | CC | 25°C | 0.75 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | CV | 52% |
| 実施例13 | | | 0.75 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | CV | 62% |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/44(2006.01)i, B60L11/18(2006.01)i, H02J7/10(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)

H01M10/44, B60L11/18, H02J7/10

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

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2005-253210 A (Sony Corp.), 15 September 2005 (15.09.2005), paragraphs [0025] to [0045]; fig. 1 to 5 & US 2005/0194938 A1 & EP 1571747 A1 & KR 10-2006-0042025 A & CN 1665062 A & TWB 00I305963 | 1, 2, 4-7 |
| Y | JP 2008-519403 A (Medtronic, Inc.), 05 June 2008 (05.06.2008), paragraph [0057] & US 2006/0093894 A1 & EP 1805833 A & EP 2239804 A2 & WO 2006/050117 A2 & CN 101048897 A & KR 10-2007-0090881 A & AT 499714 T | 1, 2, 4-7 |

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
28 November, 2012 (28.11.12)

Date of mailing of the international search report
11 December, 2012 (11.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006184

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 11-329512 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 November 1999 (30.11.1999), paragraphs [0024] to [0025] (Family: none) | 6 |
| A | WO 2011/074199 A1 (Panasonic Corp.), 23 June 2011 (23.06.2011), entire text; all drawings & JP 4818491 B & CN 102473969 A | 1-7 |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M10/44(2006.01)i, B60L11/18(2006.01)i, H02J7/10(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. H01M10/44, B60L11/18, H02J7/10

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 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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 |
|-----------------|---|----------------|
| Y | JP 2005-253210 A（ソニー株式会社）2005.09.15, 段落【0025】 - 【0045】，第1-5図 & US 2005/0194938 A1 & EP 1571747 A1 & KR 10-2006-0042025 A & CN 1665062 A & TWB 00I305963 | 1, 2, 4-7 |

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 28. 11. 2012 | 国際調査報告の発送日 11. 12. 2012 | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 松尾 俊介 | 5 T | 9 7 4 9 |
| | 電話番号 03-3581-1101 内線 3568 | | |

| C (続き) . 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 |
| Y | JP 2008-519403 A (メドトロニック・インコーポレーテッド) 2008.06.05, 段落【0057】 & US 2006/0093894 A1 & EP 1805833 A & EP 2239804 A2 & WO 2006/050117 A2 & CN 101048897 A & KR 10-2007-0090881 A & AT 499714 T | 1, 2, 4-7 |
| Y | JP 11-329512 A (富士写真フイルム株式会社) 1999.11.30, 段落 【0024】 - 【0025】 (ファミリーなし) | 6 |
| A | WO 2011/074199 A1 (パナソニック株式会社) 2011.06.23, 全文, 全 図 & JP 4818491 B & CN 102473969 A | 1-7 |