

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-82425

(P2021-82425A)

(43) 公開日 令和3年5月27日 (2021.5.27)

|                   |                  |            |   |             |
|-------------------|------------------|------------|---|-------------|
| (51) Int.Cl.      |                  | F I        |   | テーマコード (参考) |
| <b>H01M 10/44</b> | <b>(2006.01)</b> | H01M 10/44 | Q | 5G503       |
| <b>H02J 7/02</b>  | <b>(2016.01)</b> | H02J 7/02  | B | 5H030       |
| <b>H01M 10/48</b> | <b>(2006.01)</b> | H01M 10/48 | P |             |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

|           |                              |           |                                |
|-----------|------------------------------|-----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2019-207256 (P2019-207256) | (71) 出願人  | 000003207                      |
| (22) 出願日  | 令和1年11月15日 (2019.11.15)      |           | トヨタ自動車株式会社                     |
|           |                              |           | 愛知県豊田市トヨタ町1番地                  |
|           |                              | (74) 代理人  | 110001195                      |
|           |                              |           | 特許業務法人深見特許事務所                  |
|           |                              | (72) 発明者  | 永井 裕喜                          |
|           |                              |           | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内      |
|           |                              | (72) 発明者  | 金田 亮                           |
|           |                              |           | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内      |
|           |                              | Fターム (参考) | 5G503 AA01 BA01 BB02 CA08 CA20 |
|           |                              |           | CB09 CB10 FA06 GB03 GB06       |
|           |                              |           | GD02 GD03 GD04 GD06            |
|           |                              |           | 5H030 AA02 AA10 AS08 BB01 FF22 |
|           |                              |           | FF41 FF42 FF43 FF44 FF52       |

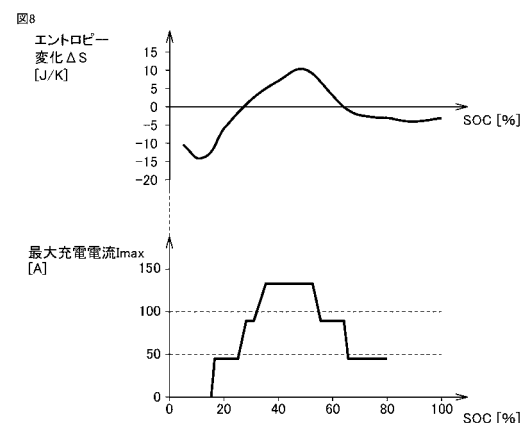
(54) 【発明の名称】 電池の充電方法および充電システム

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池の充電に伴う劣化を抑制する。

【解決手段】 非水電解液二次電池であるバッテリー2の充電方法は、第1および第2のステップを含む。第1のステップは、バッテリー2の電圧VBおよび電流IBのうちの少なくとも一方に基づいてバッテリー2のSOCを推定するステップである。第2のステップは、第2のステップは、バッテリー2のSOCとエントロピー変化 $\Delta S$ との間の関係に基づき、バッテリー2のエントロピー変化が大きいほどバッテリー2への最大充電電流Imaxが大きくなるように、最大充電電流Imaxをバッテリー2のSOCに応じて決定するステップである。

【選択図】 図8



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

非水電解液二次電池である電池の充電方法であって、

前記電池の電圧および電流のうちの少なくとも一方に基づいて前記電池のSOCを推定するステップと、

前記電池のSOCと前記電池の電池反応のエントロピー変化との間の関係に基づき、前記電池のエントロピー変化が大きいほど前記電池への充電電流が大きくなるように、前記充電電流を前記電池のSOCに応じて決定するステップとを含む、電池の充電方法。

**【請求項 2】**

前記決定するステップは、前記電池のエントロピー変化が正であるSOC領域では、前記電池のエントロピー変化が負であるSOC領域と比べて、前記充電電流を大きくするステップを含む、請求項 1 に記載の電池の充電方法。

10

**【請求項 3】**

前記電池のエントロピー変化は、第 1 のSOC領域では負であり、前記第 1 のSOC領域よりも高い第 2 のSOC領域では正であり、前記第 2 のSOC領域よりもさらに高い第 3 のSOC領域では負であり、

前記決定するステップは、前記電池のSOCが前記第 2 のSOC領域に含まれる場合には、前記電池のSOCが前記第 1 および第 3 のSOC領域のうちのいずれかに含まれる場合と比べて、前記充電電流を大きくするステップを含む、請求項 1 または 2 に記載の電池の充電方法。

20

**【請求項 4】**

前記決定するステップは、

前記電池のエントロピー変化が正であるSOC領域では、前記充電電流のCレートを1.5C以上にし、かつ、

前記電池のエントロピー変化が正であるSOC領域における前記充電電流を、前記電池のエントロピー変化が負であるSOC領域における前記充電電流の1.25倍以上にするステップを含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の電池の充電方法。

**【請求項 5】**

非水電解液二次電池である電池の充電方法であって、

前記電池の電圧および電流のうちの少なくとも一方に基づいて前記電池のSOCを推定するステップと、

30

前記電池のSOCと前記電池の電池反応のエントロピー変化との間の関係に基づき、前記電池への充電電流を前記電池のSOCに応じて決定するステップとを含み、

前記電池のエントロピー変化が第 1 の値である場合における前記電池への充電電流は、前記電池のエントロピー変化が前記第 1 の値よりも小さな第 2 の値である場合における前記充電電流よりも大きい、電池の充電方法。

**【請求項 6】**

非水電解液二次電池である電池と、

前記電池を充電するように構成された充電装置と、

前記電池への充電電流を制御する制御装置とを備え、

前記制御装置は、

40

前記電池の電圧および電流のうちの少なくとも一方に基づいて前記電池のSOCを推定し、

前記電池のSOCと前記電池の電池反応のエントロピー変化との間の関係に基づき、前記電池のエントロピー変化が大きいほど前記充電電流が大きくなるように、前記充電電流を前記電池のSOCに応じて決定する、充電システム。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は、電池の充電方法および充電システムに関し、より特定的には、非水電解液二

50

次電池の充電電流の制御技術に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、非水電解液二次電池（リチウムイオン二次電池であり、以下、「電池」と略す場合がある）が走行用バッテリーとして搭載された車両の普及が進んでいる。その中で、電池容量を増大させることが検討されている。容量を増大させることで、車両のEV走行距離（電池に蓄えられた電力により車両が走行可能な距離）を長くすることができる。その一方で、電池の充電に要する時間も長くなり、ユーザの利便性が低下し得る。そこで、充電時間を短縮すべく、電池を大電流で充電する「急速充電」の開発が進められている。

【0003】

急速充電時には電池の劣化が特に進行しやすいことが知られている。そのため、急速充電時の電池劣化を抑制するための技術が提案されている。たとえば特開2011-024412号公報（特許文献1）は、サイクル寿命への急速充電の影響を抑制／排除しながら電池の充電時間を短縮する充電システムを開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-024412号公報

【特許文献2】特開2011-113688号公報

【特許文献3】特開2017-10882号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

電池の寿命を延ばすため、電池の充電に伴う劣化を抑制する技術に対する要望が常に存在する（たとえば特許文献1参照）。本発明者らは、鋭意検討の結果、電池の充電に伴う劣化を効果的に抑制可能な手法を見出した。

【0006】

本開示は、かかる課題を解決するためになされたものであり、本開示の目的は、非水電解液二次電池の充電に伴う劣化を抑制することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

（1）本開示のある局面に従う電池の充電方法は、非水電解液二次電池である電池の充電方法である。電池の充電方法は、第1および第2のステップを含む。第1のステップは、電池の電圧および電流のうちの少なくとも一方に基づいて電池のSOCを推定するステップである。第2のステップは、電池のSOCと電池の電池反応のエントロピー変化との間の関係に基づき、電池のエントロピー変化が大きいほど電池への充電電流が大きくなるように、充電電流を電池のSOCに応じて決定するステップである。

【0008】

（2）決定するステップ（第2のステップ）は、電池のエントロピー変化が正であるSOC領域では、電池のエントロピー変化が負であるSOC領域と比べて、充電電流を大きくするステップを含む。

【0009】

（3）電池のエントロピー変化は、第1のSOC領域では負であり、第1のSOC領域よりも高い第2のSOC領域では正であり、第2のSOC領域よりもさらに高い第3のSOC領域では負である。決定するステップ（第2のステップ）は、電池のSOCが第2のSOC領域に含まれる場合には、電池のSOCが第1および第3のSOC領域のうちのいずれかに含まれる場合と比べて、充電電流を大きくするステップを含む。

【0010】

詳細は後述するが、電池のエントロピー変化が大きく、電池のエントロピー変化が正であるSOC領域では、電池のエントロピー変化が負であるSOC領域と比べて、電池の充

10

20

30

40

50

電に伴う劣化が進みにくい。そのため、電池のエントロピー変化が正であるSOC領域では、最大充電電流を相対的に大きくしたとしても、電池の劣化（具体的には電池の内部抵抗の上昇）の進行速度を許容範囲内に収めることができる。したがって、上記（１）～（３）の方法によれば、非水電解液二次電池の充電に伴う劣化を抑制できる。

#### 【0011】

（４）充電電流を大きくするステップは、電池のエントロピー変化が正であるSOC領域では、充電電流のCレートを1.5C以上にし、かつ、電池のエントロピー変化が正であるSOC領域における充電電流を、電池のエントロピー変化が負であるSOC領域における充電電流の1.25倍以上にするステップを含む。

#### 【0012】

上記（４）の方法によれば、本発明者の評価試験の結果（図13参照）に基づき、最大充電電流のCレートの数値範囲を1.5C超か1.5C未満かで規定するとともに、SOC領域間の充電電流の比率の数値範囲を規定する。これにより、非水電解液二次電池の充電に伴う劣化をより好適に抑制できる。

#### 【0013】

（５）本開示の他の局面に従う電池の充電方法は、非水電解液二次電池である電池の充電方法である。電池の充電方法は、第1および第2のステップを含む。第1のステップは、電池の電圧および電流のうちの少なくとも一方に基づいて電池のSOCを推定するステップである。第2のステップは、電池のSOCと電池の電池反応のエントロピー変化との間の関係に基づき、電池への充電電流を電池のSOCに応じて決定するステップである。電池のエントロピー変化が第1の値である場合における電池への充電電流は、電池のエントロピー変化が第1の値よりも小さな第2の値である場合における充電電流よりも大きい。

#### 【0014】

上記（５）の方法によれば、上記（１）の方法と同様に、非水電解液二次電池の充電に伴う劣化を抑制できる。

#### 【0015】

（６）本開示のさらに他の局面に従う充電システムは、非水電解液二次電池である電池と、電池を充電するように構成された充電装置と、電池への充電電流を制御する制御装置とを備える。制御装置は、電池の電圧および電流のうちの少なくとも一方に基づいて電池のSOCを推定する。電池のSOCと電池の電池反応のエントロピー変化との間の関係に基づき、電池のエントロピー変化が大きいほど充電電流が大きくなるように、充電電流を電池のSOCに応じて決定する。

#### 【0016】

上記（６）の構成によれば、上記（１）または（５）の方法と同様に、非水電解液二次電池の充電に伴う劣化を抑制できる。

#### 【発明の効果】

#### 【0017】

本開示によれば、非水電解液二次電池の充電に伴う劣化を抑制できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0018】

【図1】本開示の実施の形態に係る充電システムの全体構成を概略的に示す図である。

【図2】本実施の形態に係る車両および充電設備の構成を概略的に示す図である。

【図3】セルの構成をより詳細に説明するための図である。

【図4】バッテリーのエントロピー変化の測定方法を示すフローチャートである。

【図5】SOC=15%における対象セルの絶対温度とOCVとの間の関係を示す図である。

【図6】SOC=50%における対象セルの絶対温度とOCVとの間の関係を示す図である。

【図7】バッテリーのエントロピー変化のSOC依存性の一例を示す図である。

10

20

30

40

50

【図 8】 バッテリへの最大充電電流とバッテリーの S O C との間の関係を示す図である。

【図 9】 本実施の形態におけるバッテリーの充電方法を示すフローチャートである。

【図 10】 評価試験に使用した充電電流パターンを示すタイムチャートである。

【図 11】 図 10 にて説明した充電電流パターンに従って充電を繰り返した場合のバッテリーの抵抗変化率の評価結果の一例を示す図である。

【図 12】 評価試験の条件を説明するための図である。

【図 13】 評価試験の結果をまとめた図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本開示の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、図中同一または相当部分には同一符号を付して、その説明は繰り返さない。 10

【0020】

以下の実施の形態では、本開示に係る充電システムにより、車載の非水電解液二次電池が充電される。ただし、本開示に係る充電システムの用途は、車両用に限定されるものではなく、たとえば定置用であってもよい。

【0021】

〔実施の形態〕

＜車両構成＞

図 1 は、本開示の実施の形態に係る充電システムの全体構成を概略的に示す図である。図 1 を参照して、充電システム 1 は、車両 100 と、車両 100 の外部に設けられた充電設備（充電スタンドなど）900 とを備える。 20

【0022】

車両 100 は、代表的にはプラグインハイブリッド車両（P H V : Plug-in Hybrid Vehicle）である。車両 100 は、充電設備 900 から充電ケーブル 99 を介して供給される電力により車載のバッテリー 2（図 2 参照）を充電する「プラグイン充電」が可能に構成されている。しかし、車両 100 は、プラグインハイブリッド車両に限らず、プラグイン充電が可能な他の種類の電動車両であってもよい。具体的に、車両 100 は、電気自動車（E V : Electric Vehicle）であってもよいし、プラグイン燃料電池車（P F C V : Plug-in Fuel Cell Vehicle）であってもよい。

【0023】

図 2 は、本実施の形態に係る車両 100 および充電設備 900 の構成を概略的に示す図である。本実施の形態において、充電設備 900 は、D C（Direct Current）充電が可能な充電器であり、いわゆる「急速充電」に対応している。充電設備 900 は、電源系統（図示せず）から供給される交流電力を車両 100 に充電可能な高電圧の直流電力に変換する。充電設備 900 は、電力線 A C L と、A C / D C 変換器 91 と、給電線 P L 9、N L 9 と、制御回路 92 とを備える。 30

【0024】

電力線 A C L は、電源系統に電氣的に接続されている。電力線 A C L は、電源系統からの交流電力を A C / D C 変換器 91 へ伝送する。

【0025】

A C / D C 変換器 91 は、電力線 A C L 上の交流電力を、車両 100 に搭載されたバッテリー 2 を充電するための直流電力に変換する。A C / D C 変換器 91 による電力変換は、力率改善のための A C / D C 変換と、電圧レベル調整のための D C / D C 変換との組み合わせによって実行されてもよい。A C / D C 変換器 91 から出力された直流電力は、正極側の給電線 P L 9 と負極側の給電線 N L 9 とに供給される。なお、A C / D C 変換器 91 は、本開示に係る「充電装置」に相当する。 40

【0026】

制御回路 92 は、プロセッサと、メモリと、入出力ポート（いずれも図示せず）を含む。制御回路 92 は、給電線 P L 9 と給電線 N L 9 との間の電圧、車両 100 との通信、ならびに、メモリに記憶されたマップおよびプログラムに基づいて、A C / D C 変換器 9 50

1 による電力変換動作を制御する。

【0027】

車両100は、インレット11と、充電線PL1、NL1と、電圧センサ12と、電流センサ13と、充電リレー14と、バッテリー2と、監視ユニット3と、システムメインリレー（SMR：System Main Relay）4と、電力制御装置（PCU：Power Control Unit）5と、モータジェネレータ61、62と、エンジン7と、動力分割装置81と、駆動軸82と、駆動輪83と、電子制御装置（ECU：Electronic Control Unit）10とを備える。

【0028】

インレット11は、充電ケーブル99の先端に設けられたコネクタ991が接続されるように構成されている。より詳細には、コネクタ991が嵌合等の機械的な連結を伴ってインレット11に挿入されることにより、充電ケーブル99の給電線PL9とインレット11の正極側の接点との間の電氣的な接続が確保されるとともに、給電線NL9とインレット11の負極側の接点との間の電氣的な接続が確保される。さらに、充電ケーブル99がインレット11に接続されることで、車両100のECU10と充電設備900の制御回路92とが各種信号、指令およびデータを相互に送受信することが可能になる。この双方向通信には、CAN（Controller Area Network）等の所定の通信規格に従う通信、または、アナログ制御線を介したアナログ信号による通信を採用できる。

【0029】

充電線PL1、NL1は、インレット11とバッテリー2との間に設けられ、インレット11からの直流電力をバッテリー2に伝送する。

【0030】

電圧センサ12は、インレット11と充電リレー14との間において、充電線PL1と充電線NL1との間に電氣的に接続されている。電圧センサ12は、充電線PL1と充電線NL1との間の電圧を検出し、その検出結果をECU10に出力する。電流センサ13は、インレット11と充電リレー14との間において、充電線PL1に電氣的に接続されている。電流センサ13は、充電線PL1を流れる電流を検出し、その検出結果をECU10に出力する。ECU10は、電圧センサ12および電流センサ13による検出結果に基づいて、充電設備900から車両100への供給電力（供給電流を含む）を算出できる。

【0031】

充電リレー14は、充電線PL1、NL1に電氣的に接続されている。充電リレー14は、ECU10からの制御指令に応じて開放／閉成される。充電リレー14が閉成されることで、インレット11からバッテリー2への電力伝送が可能となる。

【0032】

バッテリー2は、複数のセル21を含む組電池である。各セル21は、非水電解液二次電池、すなわちリチウムイオン電池である。バッテリー2は、モータジェネレータ61、62を駆動するための電力を蓄え、PCU5を通じてモータジェネレータ61、62へ電力を供給する。さらに、バッテリー2は、車両100のプラグイン充電時に充電設備900からの供給電力により充電される。また、バッテリー2は、モータジェネレータ61、62の発電時にPCU5を通じて発電電力を受けて充電される。

【0033】

監視ユニット3は、電圧センサ31と、電流センサ32と、温度センサ33とを含む。電圧センサ31は、複数のセル21の各々の電圧VBを測定する。電流センサ32は、バッテリー2に入出力される電流IBを測定する。温度センサ33は、複数のセル21からなるブロック（モジュール）毎の温度TBを測定する。各センサは、その測定結果を示す信号をECU10に出力する。ECU10は、電圧センサ31からの信号および／または電流センサ32からの信号に基づいて、バッテリー2の残存容量（SOC：State Of Charge）を推定する。

【0034】

10

20

30

40

50

なお、監視ユニット 3 内の各センサの監視単位は特に限定されない。監視単位は、たとえばセル単位であってもよいし、ブロック単位であってもよい。以下では理解を容易にするため、バッテリー 2 の内部構成を特に考慮せず、バッテリー 2 全体を監視単位として説明する。

#### 【0035】

SMR 4 は、バッテリー 2 と PCU 5 とを結ぶ電力線に電氣的に接続されている。SMR 4 は、ECU 10 からの制御指令に応じて、バッテリー 2 と PCU 5 との間での電力の供給と遮断とを切り替える。

#### 【0036】

PCU 5 は、ECU 10 からの制御指令に従って、バッテリー 2 とモータジェネレータ 6 1, 6 2 との間で双方向の電力変換を実行する。PCU 5 は、モータジェネレータ 6 1, 6 2 の状態を別々に制御可能に構成されている。PCU 5 は、たとえば、2 つのインバータと、コンバータ（いずれも図示せず）を含む。2 つのインバータは、モータジェネレータ 6 1, 6 2 に対応して設けられる。コンバータは、各インバータに供給される直流電圧をバッテリー 2 の出力電圧以上に昇圧する。

#### 【0037】

モータジェネレータ 6 1, 6 2 の各々は、交流回転電機であり、たとえば、ロータに永久磁石（図示せず）が埋設された三相交流同期電動機である。モータジェネレータ 6 1 は、主として、動力分割装置 8 1 を経由してエンジン 7 により駆動される発電機として用いられる。モータジェネレータ 6 1 が発電した電力は、PCU 5 を介してモータジェネレータ 6 2 またはバッテリー 2 に供給される。モータジェネレータ 6 2 は、主として電動機として動作する。モータジェネレータ 6 2 は、バッテリー 2 からの電力およびモータジェネレータ 6 1 の発電電力の少なくとも一方を受けて駆動され、モータジェネレータ 6 2 の駆動力は駆動軸 8 2 に伝達される。一方、車両 100 の制動時または下り斜面での加速度低減時には、モータジェネレータ 6 2 は、発電機として動作して回生発電を行う。モータジェネレータ 6 2 が発電した電力は、PCU 5 を介してバッテリー 2 に供給される。

#### 【0038】

エンジン 7 は、たとえば、ガソリンエンジンまたはディーゼルエンジンである。エンジン 7 は、空気と燃料との混合気を燃焼させたときに生じる燃焼エネルギーをピストンおよびロータなどの運動子の運動エネルギーに変換することによって動力を出力する。

#### 【0039】

動力分割装置 8 1 は、たとえば、サンギヤ、キャリア、リングギヤの 3 つの回転軸を有する遊星歯車機構（図示せず）を含む。動力分割装置 8 1 は、エンジン 7 から出力される動力を、モータジェネレータ 6 1 を駆動する動力と、駆動輪 8 3 を駆動する動力とに分割する。

#### 【0040】

ECU 10 は、充電設備 900 の制御回路 9 2 と同様に、CPU（Central Processing Unit）などのプロセッサ 10 1 と、ROM（Read Only Memory）および RAM（Random Access Memory）などのメモリ 10 2 と、各種信号を入出力するための入出力ポート（図示せず）を含む。ECU 10 は、各センサから受ける信号ならびにメモリ 10 2 に記憶されたプログラムおよびマップに基づいて、車両 100 を所望の状態に制御するための各種処理を実行する。

#### 【0041】

より具体的には、ECU 10 は、車両 100 のプラグイン充電時には、充電ケーブル 9 9 を介して充電設備 900 の制御回路 9 2 と通信を行って充電設備 900 から車両 100 への電力供給を調整する。これにより、バッテリー 2 の充電制御が実現される。また、ECU 10 は、車両 100 の走行時には、PCU 5 およびエンジン 7 に制御指令を出力することでバッテリー 2 の充放電を制御する。バッテリー 2 の充電制御の詳細については後述する。

#### 【0042】

なお、ECU 10 は、機能毎に複数の ECU に分割されていてもよい。たとえば、バッ

10

20

30

40

50

テリ 2 の状態を監視する電池 ECU と、PCU 5 を制御する HVECU と、エンジン 7 を制御するエンジン ECU（いずれも図示せず）とに ECU 10 を分割することができる。

#### 【0043】

また、ECU 10 は、本開示に係る「制御装置」に相当する。しかし、充電設備 900 側の制御回路 92 が本開示に係る「制御装置」であってもよい。また、ECU 10 および制御回路 92 の両方を本開示に係る「制御装置」としてもよい。

#### 【0044】

なお、本開示に係る「充電システム」の構成は、図 2 に示した構成例に限定されるものではない。たとえば、車両 100 が AC 充電（いわゆる普通充電）に対応する車両である場合、AC/DC 変換を行う充電器が充電設備 900 に代えて車両 100 に設けられていてもよい。

#### 【0045】

##### <セル構成>

図 3 は、セル 21 の構成をより詳細に説明するための図である。図 3 におけるセル 21 は、その内部を透視して図示されている。

#### 【0046】

図 3 を参照して、セル 21 は、たとえば角型（略直方体形状）の電池ケース 211 を有する。電池ケース 211 の上面は、蓋体 212 によって封止されている。正極端子 213 および負極端子 214 の各々の一方端は、蓋体 212 から外部に突出している。正極端子 213 および負極端子 214 の他方端は、電池ケース 211 の内部において、内部正極端子および内部負極端子（いずれも図示せず）にそれぞれ接続されている。電池ケース 211 の内部には電極体 215 が収容されている。電極体 215 は、正極と負極とがセパレータを介して積層され、その積層体が捲回されることにより形成されている。正極、負極およびセパレータには電解液が保持されている。

#### 【0047】

正極、セパレータおよび電解液には、リチウムイオン二次電池の正極、セパレータおよび電解液として従来公知の構成および材料を用いることができる。一例として、正極には、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) の一部がニッケルおよびマンガンにより置換された三元系 ( $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ ) の材料を用いることができる。

#### 【0048】

負極には炭素系材料（黒鉛またはグラファイト等）を用いることができる。また、炭素系材料とシリコン系材料 ( $\text{Si}$  または  $\text{SiO}$ ) との複合電極を負極に採用してもよい。その場合には、炭素系材料（具体的には黒鉛）の含有率が 80 [wt%] 以上であることが好ましい。

#### 【0049】

セパレータには、ポリオレフィン（たとえばポリエチレンまたはポリプロピレン）を用いることができる。電解液は、有機溶媒（たとえば DMC (dimethyl carbonate) と EMC (ethyl methyl carbonate) と EC (ethylene carbonate) との混合溶媒）と、リチウム塩（たとえば  $\text{LiPF}_6$ ）と、添加剤（たとえば  $\text{LiBOB}$  (lithium bis(oxalate)borate) または  $\text{Li}[\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ）等を含む。

#### 【0050】

なお、セルの構成は上記の例示に限定されるものではない。たとえば、電極体が捲回構造ではなく積層構造を有するものであってもよい。また、角型の電池ケースに限らず、円筒型またはラミネート型の電池ケースも採用可能である。

#### 【0051】

以上のように構成された充電システム 1 において、バッテリー 2 の充電に伴う劣化を抑制することが要望される。バッテリー 2 の劣化抑制を重視するのであれば、プラグイン充電時におけるバッテリー 2 への充電電流を十分に小さくすればよい。しかし、その場合、充電時間が長くなり、ユーザの利便性が低下してしまう可能性がある。一方で、充電時間の短縮を重視するあまり充電電流を過度に大きくすると、バッテリー 2 の内部抵抗の上昇レート（

10

20

30

40

50



上昇度合い)が速くなり過ぎ、バッテリー2の劣化が進んでしまう可能性がある。本発明者は、検討の結果、バッテリー2への充電電流をバッテリー2のエントロピー変化 $\Delta S$ に応じて決定することにより、バッテリー2の劣化を好適に抑制できることを見出した。以下、この充電制御技術について詳細に説明する。

#### 【0052】

＜エントロピー変化の測定＞

一般に、ギブスエネルギー $G$ は、エンタルピー $H$ 、エントロピー $S$ および温度（絶対温度 $T$ ）を用いて下記式（1）のように表される。なお、リチウムイオン電池におけるエントロピー $S$ は、電池反応（インターカレーション反応）におけるリチウムイオンと電極材料内のサイト（空孔）との配置の自由度に関連するパラメータである。

$$G = H - TS \quad \dots (1)$$

#### 【0053】

上記式（1）の両辺を全微分することで下記式（2）が得られる。

$$dG = dH - (T dS + S dT) \quad \dots (2)$$

#### 【0054】

エンタルピー $H (= U + PV)$ （ $P$ ：圧力、 $V$ ：体積）に関し、 $dH = T dS + T dP$ との関係が成立するので、この関係を上記式（2）に代入する。そうすると、下記式（3）が導かれる。

$$dG = V dP - S dT \quad \dots (3)$$

#### 【0055】

上記式（3）を圧力 $P$ 一定の下、温度 $T$ で微分すると、下記式（4）のように表すことができる。

$$(\partial G / \partial T)_P = -S \quad \dots (4)$$

#### 【0056】

上記式（4）の式変形により下記式（5）が得られる。

$$\Delta S = -d(\Delta G) / dT \quad \dots (5)$$

#### 【0057】

また、電池の起電力 $E_{emP}$ と反応ギブスエネルギー $\Delta G$ の間には、下記式（6）が成立する。式（6）において、電池反応に関与する電荷数を $n$ で表す。リチウムイオン電池の電荷移動反応は一電子反応であるため、 $n = 1$ である。ファラデー定数 $F$ は、 $F = 96485 [C/mol (= s \cdot A/mol)]$ とすることができる。

$$\Delta G = -nFE_{emP} \quad \dots (6)$$

#### 【0058】

上記式（5）および式（6）より、リチウムイオン電池のエントロピー変化 $\Delta S$ は、下記式（7）のように表すことができる。なお、電池の起電力 $E_{emP}$ は、リチウムイオン電池の開回路電圧（OCV：Open Circuit Voltage）と読み替えることができる。

$$\Delta S = nF(dE_{emP} / dT) \quad \dots (7)$$

#### 【0059】

図4は、バッテリー2のエントロピー変化 $\Delta S$ の測定方法を示すフローチャートである。ここでは、バッテリー2を構成する複数のセル21のうちの1つのセルを用いて、当該セル（以下、「対象セル」と呼ぶ）のエントロピー変化 $\Delta S$ を測定した具体的手順について説明する。なお、バッテリー2に含まれるセルの個数またはセル間の接続関係などを考慮することで、対象セルのエントロピー変化 $\Delta S$ からバッテリー2のエントロピー変化 $\Delta S$ を算出できる。

#### 【0060】

図4を参照して、まず、室温（25℃）に維持された恒温槽の内部に対象セルを設置する。さらに、対象セルのSOCを予め定められた値（図5および図6にて説明する例では、それぞれSOC = 15%, 50%）に調整する（S101）。

#### 【0061】

次に、対象セルを恒温槽の内部に設置したまま恒温槽の温度を-35℃に低下させる（

10

20

30

40

50

S 1 0 2)。そして、恒温槽の温度が $-35^{\circ}\text{C}$ に到達後に約3.5時間～4時間が経過するまでの期間中、所定時間毎（たとえば5分毎）に対象セルの電圧を測定する。測定された電圧の平均値を $-35^{\circ}\text{C}$ における対象セルのOCVとする（S 1 0 3）。

#### 【0062】

続いて、対象セルを恒温槽の内部に設置したまま恒温槽の温度を $0^{\circ}\text{C}$ に上昇させる（S 1 0 4）。恒温槽の温度が $0^{\circ}\text{C}$ に到達後、3.5時間～4時間が経過するまでの期間中、5分毎に対象セルの電圧を測定する。測定された電圧の平均値を $0^{\circ}\text{C}$ における対象セルのOCVとする（S 1 0 5）。

#### 【0063】

同様に、対象セルを恒温槽の内部に設置したまま恒温槽の温度を $25^{\circ}\text{C}$ に上昇させる（S 1 0 6）。恒温槽の温度が $25^{\circ}\text{C}$ に到達後、3.5時間～4時間が経過するまでの期間中、5分毎に対象セルの電圧を測定する。測定された電圧の平均値を $25^{\circ}\text{C}$ における対象セルのOCVとする（S 1 0 7）。

#### 【0064】

対象セルを恒温槽の内部に設置したまま恒温槽の温度を $60^{\circ}\text{C}$ に上昇させる（S 1 0 8）。恒温槽の温度が $60^{\circ}\text{C}$ に到達後、3.5時間～4時間が経過するまでの期間中、5分毎に対象セルの電圧を測定する。測定された電圧の平均値を $60^{\circ}\text{C}$ における対象セルのOCVとする（S 1 0 9）。

#### 【0065】

S 1 1 0において、横軸を対象セルの温度とし、縦軸を対象セルのOCVとしたグラフ上に、上記異なる4つの温度におけるOCVの測定結果をプロットする。

#### 【0066】

図5は、SOC = 15%における対象セルの絶対温度TとOCVとの間の関係を示す図である。図6は、SOC = 50%における対象セルの絶対温度TとOCVとの間の関係を示す図である。図5および図6において、横軸は対象セルの絶対温度Tを表し、縦軸は対象セルのOCVを表す。図5および図6に示すように、S 1 0 2～S 1 0 9にて測定したデータ（対象セルの絶対温度TとOCVとの組合せ）をプロットすると、データは直線状に分布する。

#### 【0067】

図4を再び参照して、S 1 1 1において、S 1 1 0にてプロットしたデータを直線で近似し、近似直線Lの傾きを算出する。近似直線Lの傾き（ $= dE_{emp} / dT$ ）は、上記式（7）より、 $\Delta S / nF$ と等しい。したがって、近似直線Lの傾きからエントロピー変化 $\Delta S$ を算出できる。

#### 【0068】

ファラデー定数Fは正值であるので、近似直線Lの傾きの正負と、エントロピー変化 $\Delta S$ の符号とは一致する。SOC = 15%の場合（図5参照）、近似直線Lの傾きは負であり、このときのエントロピー変化 $\Delta S$ も負である。一方、SOC = 50%の場合（図6参照）、近似直線Lの傾きは正であり、このときのエントロピー変化 $\Delta S$ も正である。

#### 【0069】

図5および図6では、2通りのSOCにおけるエントロピー変化 $\Delta S$ の算出結果しか例示していない。しかし、様々なSOCに対しても同様に絶対温度TとOCVとの間の相関関係を測定し、その測定結果をグラフ上にプロットすることで、エントロピー変化 $\Delta S$ のSOC依存性を求めることができる。

#### 【0070】

図7は、バッテリー2のエントロピー変化 $\Delta S$ のSOC依存性の一例を示す図である。図7において、横軸はバッテリー2のSOCを表し、縦軸はバッテリー2のエントロピー変化 $\Delta S$ を表す。バッテリー2のSOCが $S_L$ または $S_H$ （ただし、 $S_L < S_H$ ）ある場合に、バッテリー2のエントロピー変化 $\Delta S$ が0になる。図7に示す例では、 $S_L$  = 約25%であり、 $S_H$  = 約65%である。

#### 【0071】

10

20

30

40

50

バッテリー 2 の  $SOC$  が中  $SOC$  領域 ( $S_L$  以上かつ  $S_H$  以下の  $SOC$  領域) ではエントロピー変化  $\Delta S$  は正である。一方、バッテリー 2 の  $SOC$  が低  $SOC$  領域 ( $S_L$  未満の  $SOC$  領域) または高  $SOC$  領域 ( $S_H$  超の  $SOC$  領域) である場合にはエントロピー変化  $\Delta S$  は負である。なお、低  $SOC$  領域、中  $SOC$  領域および高  $SOC$  領域は、本開示に係る「第 1 の  $SOC$  領域」～「第 3 の  $SOC$  領域」にそれぞれ相当する。

#### 【0072】

##### <充電電流の制御>

本実施の形態においては、バッテリー 2 に充電可能な最大電流 (以下、「最大充電電流」とも称する)  $I_{max}$  がバッテリー 2 のエントロピー変化  $\Delta S$  に応じて定められる。図 4 ～ 図 7 にて説明したように、バッテリー 2 のエントロピー変化  $\Delta S$  と  $SOC$  との間の関係を予め求めることが可能である。したがって、バッテリー 2 の  $SOC$  に応じてバッテリー 2 への最大充電電流  $I_{max}$  を決定できる。

10

#### 【0073】

図 8 は、バッテリー 2 への最大充電電流  $I_{max}$  とバッテリー 2 の  $SOC$  との間の関係を示す図である。図 8 (および後述する図 12) において、横軸はバッテリー 2 の  $SOC$  [%] を表す。上の縦軸は、バッテリー 2 のエントロピー変化  $\Delta S$  を表す。これは、図 7 にて説明済みのグラフを見易さのため再度示したものである。下の縦軸は、バッテリー 2 への最大充電電流  $I_{max}$  [A] を表す。なお、バッテリー 2 に入出力される電流  $I$  の符号に関しては、バッテリー 2 への充電方向を正と定めている。

#### 【0074】

20

本実施の形態においては図 8 に示すように、バッテリー 2 のエントロピー変化  $\Delta S$  が大きいほど最大充電電流  $I_{max}$  が大きく決定される。たとえば、バッテリー 2 の  $SOC = 50\%$  付近であって、エントロピー変化  $\Delta S$  が約  $10$  [J/K] (第 1 の値) である場合における最大充電電流  $I_{max}$  は、バッテリー 2 の  $SOC = 20\%$  付近であってバッテリー 2 のエントロピー変化  $\Delta S$  が約  $-5$  [J/K] (第 2 の値) である場合における最大充電電流  $I_{max}$  よりも大きい。また、エントロピー変化  $\Delta S$  が正である  $SOC$  領域 (中  $SOC$  領域) では、エントロピー変化  $\Delta S$  が負である  $SOC$  領域 (低  $SOC$  領域または高  $SOC$  領域) と比べて、最大充電電流  $I_{max}$  が大きい。図 8 に示すような関係が予め規定され、ECU 10 のメモリ 102 に格納されている。

#### 【0075】

30

上記式 (5) に表されるように、エントロピー変化  $\Delta S$  と反応ギブスエネルギー  $\Delta G$  の温度微分とは、異符号である。また、バッテリー 2 の充電時には基本的に、バッテリー 2 の発熱に伴いバッテリー 2 の温度  $T_B$  が上昇する ( $dT > 0$ )。この場合、エントロピー変化  $\Delta S$  と反応ギブスエネルギー  $\Delta G$  の変化 ( $d(\Delta G)$ ) とは、異符号になる。よって、エントロピー変化  $\Delta S$  が正である場合、反応ギブスエネルギー  $\Delta G$  は減少する。一般に、反応ギブスエネルギー  $\Delta G$  が減少する反応は、自発的に起こりやすい。この例では具体的に、電解液中のリチウムイオンが負極内に取り込まれやすくなる。その結果、バッテリー 2 の内部抵抗が上昇しにくくなると考えられる。

#### 【0076】

このように、エントロピー変化  $\Delta S$  が正である  $SOC$  領域においては、エントロピー変化  $\Delta S$  が負である  $SOC$  領域と比べて、バッテリー 2 の内部抵抗が上昇しにくい。したがって、エントロピー変化  $\Delta S$  が正である  $SOC$  領域では、最大充電電流  $I_{max}$  を相対的に大きくしたとしても、バッテリー 2 の内部抵抗の上昇レートを許容範囲内に収めることができる。よって、本実施の形態によれば、充電時間の短縮とバッテリー 2 の充電に伴う劣化の抑制とを両立できる。

40

#### 【0077】

##### <充電制御フロー>

図 9 は、本実施の形態におけるバッテリー 2 の充電方法を示すフローチャートである。このフローチャートは、規定の制御周期が経過する度にメインルーチン (図示せず) から呼び出されて実行される。各ステップは、基本的には ECU 10 によるソフトウェア処理に

50

よって実現されるが、ECU10内に作製された電子回路によるハードウェア処理によって実現されてもよい。以下ではステップを「S」と略す。

【0078】

S201において、ECU10は、バッテリー2のプラグイン充電を行うかどうかを判定する。具体的には、充電ケーブル99がインレット11に接続されている場合（プラグイン充電の開始直前である場合または既にプラグイン充電中である場合）に、ECU10は、S201にてYESと判定できる。バッテリー2のプラグイン充電を行わない場合（S201においてNO）、ECU10は、以降の処理をスキップして処理をメインルーチンに戻す。

【0079】

S202において、ECU10は、バッテリー2に充電すべき電流Iを算出する。より詳細には、ECU10は、充電設備900の制御回路92との交渉により、バッテリー2に充電する電流パターンを決定する。決定した電流パターンに基づき、ECU10は、現時刻の充電電流I（これから充電すべき電流）を算出する。

【0080】

S203において、ECU10は、バッテリー2の電圧VBおよび電流IBのうちの少なくとも一方に基づいて、バッテリー2のSOCを推定する。SOCの推定手法としては、予め求められたSOC-OCV特性曲線を用いる手法、または、バッテリー2に入出力される電流を積算する手法などの公知の手法を採用できる。

【0081】

S204において、ECU10は、バッテリー2のSOCと最大充電電流Imaxとの間の関係を示すマップ（たとえば図8の下図参照）を参照することで、バッテリー2のSOCからバッテリー2への最大充電電流Imaxを決定する。これにより、バッテリー2への最大充電電流Imaxがバッテリー2のエントロピー変化ΔSに応じて決定されることとなる。

【0082】

S205において、ECU10は、バッテリー2への充電電流Iを最大充電電流Imaxにより制限する。具体的には、ECU10は、バッテリー2への充電電流I（S202にて算出した値）が最大充電電流Imax以上である場合には、バッテリー2への充電電流Iを最大充電電流Imaxに置き換える（ $I = I_{max}$ ）。一方、ECU10は、バッテリー2への充電電流Iが最大充電電流Imax未満である場合には、バッテリー2への充電電流Iをそのまま用いる。

【0083】

S206において、ECU10は、S25にて制限した充電電流Iがバッテリー2に充電されるように、バッテリー2のプラグイン充電制御を実行する。たとえば車両100のプラグイン充電時には、バッテリー2の充電条件に関するパラメータが車両100と充電設備900との間で授受される。この際に、ECU10は、充電設備900から車両100に供給を要求する電流値（または受け取り可能な最大電流値）をS205にて算出した値に設定する。その後、処理がメインルーチンに戻されることで、規定の制御周期毎に一連の処理が繰り返される。

【0084】

＜評価試験の結果＞

続いて、本実施の形態に係るバッテリー2の充電方法を評価するために実施した試験結果について説明する。この評価試験では、SOCを規定値（この例では10%）に調整したバッテリー2を2つ準備した。一方のバッテリー2を一般的な充電パターン（比較例）で繰り返し充電し、もう一方のバッテリー2を本実施の形態における充電パターンで繰り返し充電した。充電の繰り返し数（サイクル数）は100回とした。そして、充電に伴うバッテリー2の劣化の進行度合いをバッテリー2の内部抵抗の変化率（抵抗変化率）によって定量的に評価した。

【0085】

図10は、評価試験に使用した充電電流パターンを示すタイムチャートである。図10

10

20

30

40

50

において、横軸は、バッテリー 2 の充電を開始してからの経過時間を表す。上の縦軸は比較例におけるバッテリー 2 への充電電流  $I$  を表し、下の縦軸は本実施の形態におけるバッテリー 2 への充電電流  $I$  を表す。この例では、各セル 2 1 に充電される値が充電電流  $I$  として示されている。

#### 【0086】

図 9 を参照して、比較例では、バッテリー 2 への充電電流  $I$  が充電開始時に最も大きかった。バッテリー 2 の充電が進むに従って充電電流  $I$  を次第に（この例では段階的に）減少させた。

#### 【0087】

これに対し、本実施の形態においては、充電開始時にはバッテリー 2 への充電電流  $I$  を相対的に小さな値（50 A 以下）に制限した。この制限された状態での充電を約 7 分間継続してから充電電流  $I$  を増大させた。本実施の形態におけるバッテリーに充電した電流の最大値は、比較例における最大値と等しかった（約 130 A）。その後、バッテリー 2 の充電が進むと、比較例と同様に充電電流  $I$  を減少させた。

#### 【0088】

図 11 は、図 10 にて説明した充電電流パターンに従って充電を繰り返した場合のバッテリー 2 の抵抗変化率の評価結果の一例を示す図である。図 11 において、横軸は充電サイクル数を表す。縦軸は、バッテリー 2 の抵抗変化率を表す。なお、抵抗変化率とは、充電開始前の内部抵抗に対する充電開始後の内部抵抗の比率 [%] である。

#### 【0089】

図 11 を参照して、充電サイクル数が同じ条件同士で比較すると、比較例におけるバッテリー 2 の抵抗変化率の上昇量に対して本実施の形態におけるバッテリー 2 の抵抗変化率の上昇量が有意に小さいことが分かる。以下に説明するように、図 10 および図 11 に示した結果以外にも様々な評価試験を実施した。

#### 【0090】

図 12 は、評価試験の条件を説明するための図である。図 12 を参照して、この評価試験では、バッテリー 2 への充電電流（充電電流＝最大充電電流  $I_{max}$ ）を SOC 領域毎に 1 通りに設定した。図中、低 SOC 領域における充電電流を  $I_L$  と記載し、中 SOC 領域における充電電流を  $I_M$  と記載し、高 SOC 領域における充電電流を  $I_H$  と記載している。そのため、充電に伴いバッテリー 2 の SOC が増加するに従って充電電流がステップ的に増加する。しかし、充電電流をステップ的に増加させることは必須ではなく、充電電流を滑らかに（連続的に）変化させてもよい。

#### 【0091】

図 13 は、評価試験の結果をまとめた図である。図 13 には、本実施の形態における 5 つの実施例 1～5 と、2 つの比較例 1, 2 について、バッテリー 2 に印可された電流パターンと、それによるバッテリー 2 の抵抗変化率の測定結果とがまとめられている。なお、図 13 における充電電流とは、バッテリー 2 への充電電流（図 12 の縦軸参照）を C レートに換算した値である。

#### 【0092】

図 13 を参照して、比較例 1, 2 では、バッテリー 2 のエントロピー変化  $\Delta S$  が負である場合（バッテリー 2 の SOC が低 SOC 領域または高 SOC 領域に含まれる場合）に、バッテリー 2 への充電電流を大きくしたため、100 回の充電サイクル後のバッテリー 2 の抵抗変化率が大きく上昇した。具体的に、バッテリー 2 への充電電流  $I$  が 2.0 C 以上であるときには、バッテリー 2 の抵抗変化率の上昇量が特に大きくなり、約 250 %（243 %または 264 %）に至った。

#### 【0093】

これに対し、実施例 1～5 においては、バッテリー 2 のエントロピー変化  $\Delta S$  が正である場合（バッテリー 2 の SOC が中 SOC 領域に含まれる場合）、バッテリー 2 への充電電流（＝最大充電電流  $I_{max}$ ）の C レートを 1.5 C 以上に設定した。さらに、エントロピー変化  $\Delta S$  が正である場合のバッテリー 2 への充電電流を、エントロピー変化  $\Delta S$  が負である

10

20

30

40

50

場合のバッテリー 2 への充電電流の 1.25 倍以上に設定した。これにより、充電時間を短縮しつつ、バッテリー 2 の抵抗変化率を 110 % 程度に抑えることが可能であった。

【0094】

以上のように、本実施の形態においては、バッテリー 2 への最大充電電流  $I_{max}$  をバッテリー 2 の SOC に応じて決定する。バッテリー 2 の SOC とエントロピー変化  $\Delta S$  との間の関係（図 7 参照）が予め求められているので、最大充電電流  $I_{max}$  をバッテリー 2 の SOC に応じて決定することは、最大充電電流  $I_{max}$  をバッテリー 2 のエントロピー変化  $\Delta S$  に応じて決定することを意味する。エントロピー変化  $\Delta$  が正である場合には、反応ギブスエネルギー  $\Delta G$  が負になる（上記式（5）参照）。そのため、エントロピー変化  $\Delta$  が正である SOC 領域においては、インターカレーション反応が進行しやすく、バッテリー 2 の内部抵抗が上昇しにくい。したがって、バッテリー 2 のエントロピー変化  $\Delta S$  が正である SOC 領域（中 SOC 領域）では、バッテリー 2 のエントロピー変化  $\Delta S$  が負である SOC 領域（低 SOC 領域または高 SOC 領域）と比べて、バッテリー 2 への最大充電電流  $I_{max}$  を大きくしても、バッテリー 2 の劣化を好適に抑制できる。

10

【0095】

今回開示された実施の形態は、すべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本開示の範囲は、上記した実施の形態の説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【符号の説明】

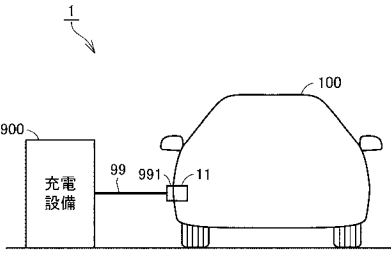
20

【0096】

1 充電システム、100 車両、11 インレット、12 電圧センサ、13 電流センサ、14 充電リレー、2 バッテリー、21 セル、211 電池ケース、212 蓋体、213 正極端子、214 負極端子、215 電極体、3 監視ユニット、31 電圧センサ、32 電流センサ、33 温度センサ、4 SMR、5 PCU、61, 62 モータジェネレータ、7 エンジン、81 動力分割装置、82 駆動軸、83 駆動輪、10 ECU、101 プロセッサ、102 メモリ、900 充電設備、91 AC/DC 変換器、92 制御回路、99 充電ケーブル、991 コネクタ、ACL 電力線、NL1, PL1 充電線、NL9, PL9 給電線。

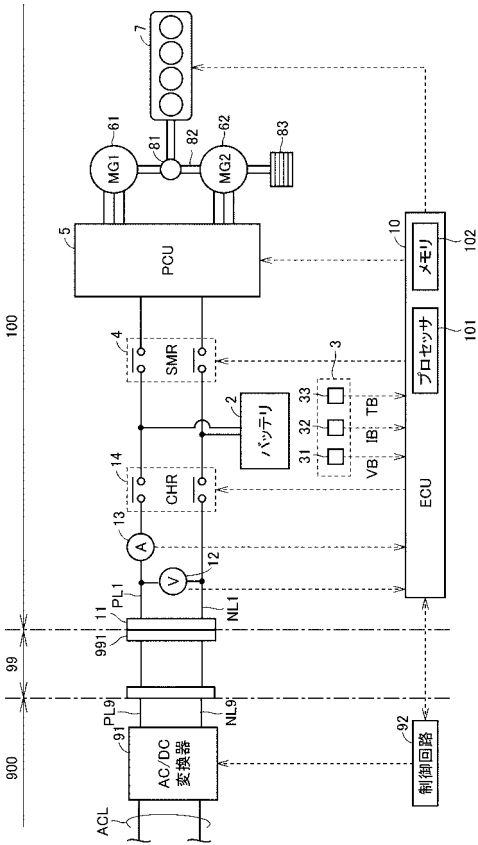
【図 1】

図1



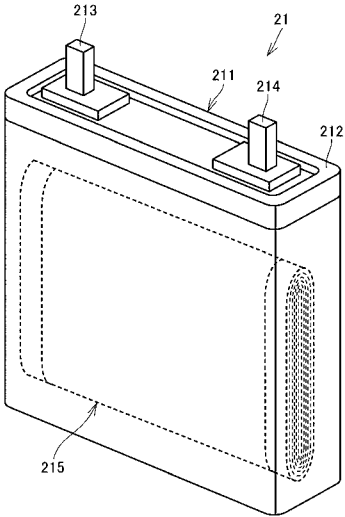
【図 2】

図2



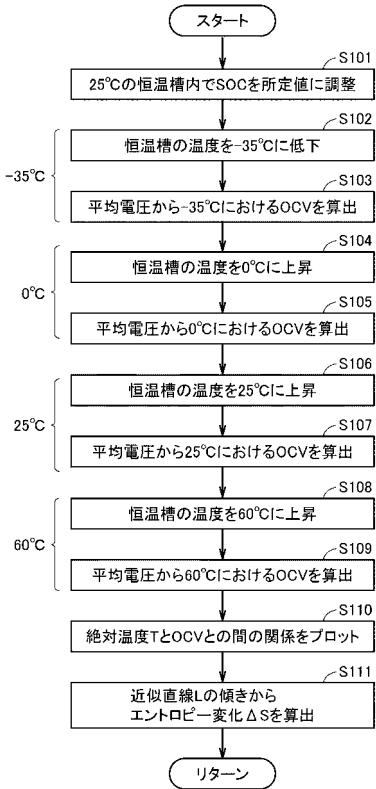
【図 3】

図3

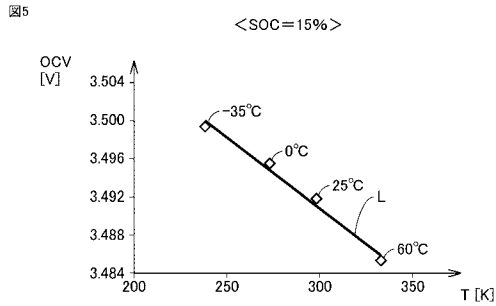


【図 4】

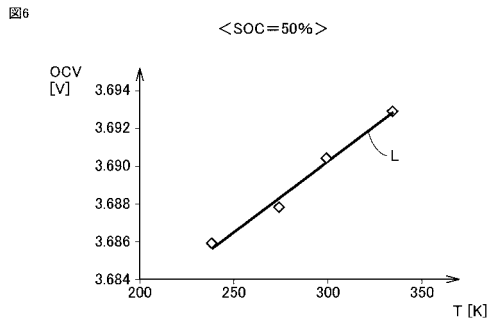
図4



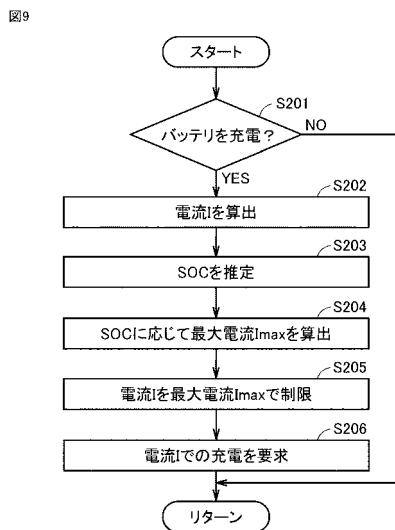
【図 5】



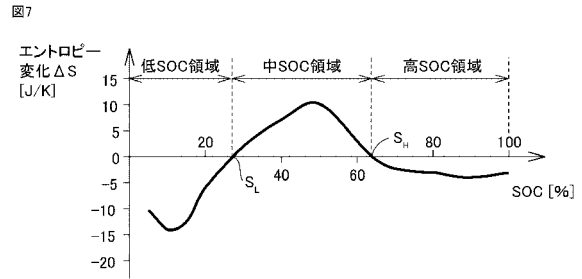
【図 6】



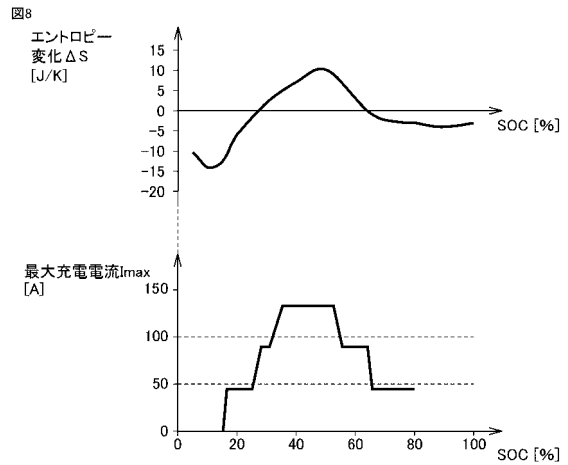
【図 9】



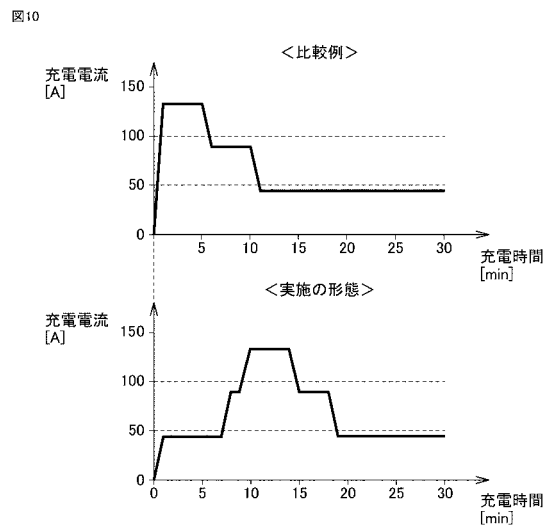
【図 7】



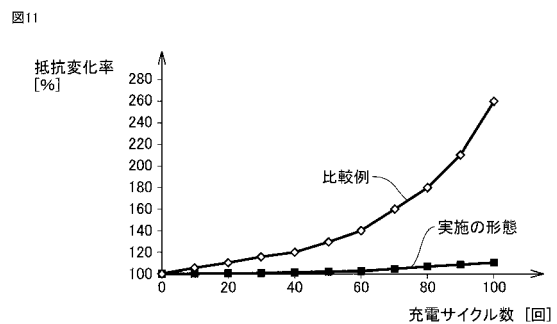
【図 8】



【図 10】



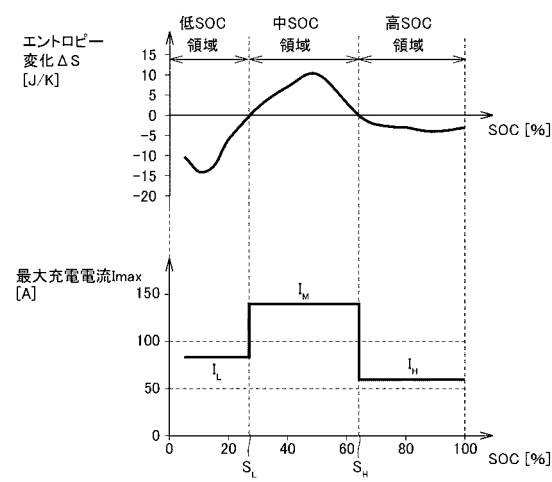
【図 11】





【図 1 2】

図12



【図 1 3】

図13

|                 | SOC領域      | 低SOC領域 | 中SOC領域 | 高SOC領域 | 抵抗変化率<br>[%] |
|-----------------|------------|--------|--------|--------|--------------|
|                 | $\Delta S$ | 負      | 正      | 負      |              |
| 充電<br>電流<br>[C] |            | $I_L$  | $I_M$  | $I_H$  |              |
|                 | 実施例1       | 1.5    | 2.0    | 1.0    | 110          |
|                 | 実施例2       | 1.5    | 2.0    | 1.5    | 112          |
|                 | 実施例3       | 1.5    | 2.0    | 1.2    | 111          |
|                 | 実施例4       | 1.2    | 2.3    | 1.2    | 113          |
|                 | 実施例5       | 1.2    | 1.5    | 1.2    | 110          |
|                 | 比較例1       | 2.0    | 1.2    | 1.5    | 264          |
|                 | 比較例2       | 2.3    | 1.5    | 1.0    | 243          |