(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
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/068867 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 2/10* (2006.01) *H01M 10/44* (2006.01)
*H01M 10/30* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006084

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 11 日(11.10.2013)

(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 2012-239410 2012 年 10 月 30 日(30.10.2012) JP

(71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 坂谷 敏宏 (SAKATANI, Toshihiro). 杉井裕政 (SUGII, Hiromasa). 越智 誠 (OCHI, Makoto). 川瀬 龍二 (KAWASE, Ryuji).

(74) 代理人: 内藤 浩樹, 外 (NAITO, Hiroki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

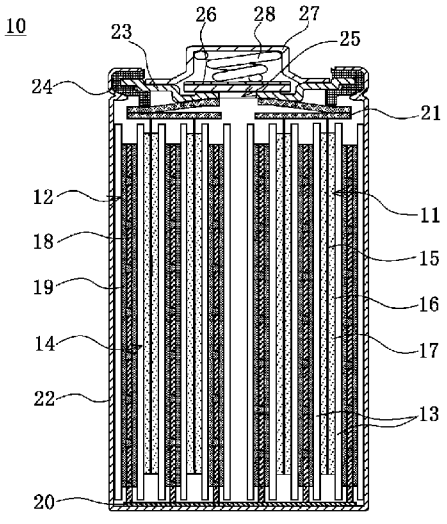
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: STORAGE BATTERY MODULE AND STORAGE BATTERY SYSTEM

(54) 発明の名称 : 蓄電池モジュール及び蓄電池システム




(57) **Abstract**: Provided are: a storage battery module having a plurality of nickel metal hydride storage batteries connected in series therein; and a storage battery system having this storage battery module and a lead storage battery connected in parallel therein. In this storage battery module: each of the plurality of adjacent nickel metal hydride storage batteries have a positive electrode terminal and a negative electrode terminal vertically inverted and connected in series; each of the plurality of nickel metal hydride storage batteries is wound in a state in which the positive and negative electrodes are mutually insulated via a separator, and each has an alkaline electrolyte and an electrode group having provided at both ends thereof, in the axial direction, a positive electrode collector and a negative electrode collector; the volume of alkaline electrolyte is 2.4-3.3 g/Ah per unit positive electrode capacitance; and the alkaline electrolyte contains, per 1 g alkaline electrolyte, 20-50 mg of at least one type selected from a tungsten compound, a molybdenum compound, and a niobium compound.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/068867 A1

複数個のニッケル水素蓄電池を直列接続した蓄電池モジュール及びこの蓄電池モジュールと鉛蓄電池と並列接続した蓄電池システムを提供する。　本発明の蓄電池モジュールは、隣接するそれぞれのニッケル水素蓄電池は、正極端子と負極端子とが互いに上下反転して直列に接続されており、複数個のニッケル水素蓄電池のそれぞれは、正極と負極とがセパレータを介して互いに絶縁された状態で巻回され、軸方向の両端にそれぞれ正極集電体及び負極集電体が設けられた電極群と、アルカリ電解液とを有し、アルカリ電解液の量は、単位正極容量当たり、２．４ｇ／Ａｈ以上、３．３ｇ／Ａｈ以下であり、アルカリ電解液中には、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物から選択された少なくとも１種が前記アルカリ電解液１ｇ当たり、２０ｍｇ以上、５０ｍｇ以下で含有されている。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 蓄電池モジュール及び蓄電池システム

## 技術分野

[0001] 本発明は、複数個のニッケル水素蓄電池を直列接続した蓄電池モジュール及びこの蓄電池モジュールと鉛蓄電池と並列接続した蓄電池システムに関する。

## 背景技術

[0002] 鉛蓄電池は、短時間の大電流放電や放電深度（ＤＯＤ：Depth of discharge）の浅い放電を行っても比較的安定した性能を有しており、ニッケル水素蓄電池やリチウムイオン二次電池に比べて安価であるが、満充電状態を維持しないと寿命が短くなるという性質を有している。現在、アイドルストップ用やエネルギー回生用の蓄電池には鉛蓄電池が多く用いられている。このような用途では、鉛蓄電池が放電している間に車両のオルタネータを停止して、エンジン負荷を低減することで燃費性能を向上しており、また、車両のブレーキエネルギーを回生エネルギーとして回収することも行われている。

[0003] しかしながら、鉛蓄電池をアイドルストップ機能や減速時のエネルギーを電気エネルギーとして回収する減速エネルギー回生システムを有する車両に使用すると、鉛蓄電池に対して頻繁な放電が行われるため、鉛蓄電池が早期に劣化する。鉛蓄電池をニッケル水素蓄電池やリチウムイオン二次電池に換えると、このような問題点を解決し得るが、非常にコストアップとなる。

[0004] そのため、鉛蓄電池に対してニッケル水素蓄電池やリチウムイオン二次電池からなるサブバッテリを並列接続した蓄電池システムが検討されている（下記特許文献１参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００７－０４６５０８号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 車載用の鉛蓄電池は、公称電圧６Ｖ（３直列）、１２Ｖ（６直列）及び２４Ｖ（１２直列）の製品が広く用いられている。それに対し、ニッケル水素蓄電池については鉛蓄電池と同様の公称電圧の製品は少ない。個々のニッケル水素蓄電池は、公称電圧が１．２Ｖであるため、５直列で６Ｖ、１０直列で１２Ｖ及び２０直列で２４Ｖとなり、容易に鉛蓄電池と同じ公称電圧とし得る。これに対し、リチウムイオン二次電池は使用されている正極活物質や負極活物質の種類によって公称電圧が種々異なっているので、個々のリチウムイオン二次電池を直列接続するのみで車載用として普通に使用されている鉛蓄電池の公称電圧に合わせることは容易ではない。そのため、通常、鉛蓄電池と並列接続するサブバッテリとしては、複数個のニッケル水素蓄電池を直列接続ないし直並列接続したものが選択されている。

[0007] ニッケル水素蓄電池及びそれを複数個直列接続した蓄電池モジュールは、電池内の空間部が上側を向くように縦置きもしくは横置きとなるようにして使用される。これは、電池内の空間部が下側を向くと、電解液が空間部に溜まるため、電極群が保持する電解液量が減少して耐久性が低下してしまうことがあるあるからである。しかしながら、用途によっては必ずしも電池内の空間部が上側を向くように縦置きあるいは横置きに載置できない場合がある。また、特にニッケル水素蓄電池を複数個直列接続した蓄電池モジュールでは、外周囲が外装体ないしケースによって覆われているため、外部から電池内の空間部が上側を向いているか否かを明確に確認できないことも多い。そのため、少なくとも蓄電池モジュールでは、載置方向によらず耐久性が低下し難いものが要求されている。

[0008] 本発明の一態様によれば、載置方向によらず、耐久性が良好な蓄電池モジュール及びこの蓄電池モジュールと鉛蓄電池とを並列接続した蓄電池システムを提供することができる。

## 課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一態様によれば、複数個のニッケル水素蓄電池が互いに直列接続

された蓄電池モジュールであって、

隣接するそれぞれの前記ニッケル水素蓄電池は、正極端子と負極端子とが互いに上下反転して直列に接続されており、

前記複数個のニッケル水素蓄電池のそれぞれは、

正極と負極とがセパレータを介して互いに絶縁された状態で巻回され、軸方向の両端にそれぞれ正極集電体及び負極集電体が設けられた電極群と、

前記電極群及びアルカリ電解液が収納され、一端が開口された外装体と、

前記外装体の開口を封止するように、前記外装体とは電気的に絶縁された状態で取り付けられた封口体と、を備え、

前記正極集電体及び前記負極集電体は、一方が前記封口体に電気的に接続され、他方が前記外装体に電気的に接続されており、

前記アルカリ電解液の量は、単位正極容量当たり、２．４ｇ／Ａｈ以上、３．３ｇ／Ａｈ以下であり、

前記アルカリ電解液中には、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物から選択された少なくとも１種がそれぞれの金属換算で前記アルカリ電解液１ｇ当たり、２０ｍｇ以上、５０ｍｇ以下で含有されている、蓄電池モジュールが提供される。

[0010] また、本発明の別態様によれば、上記ニッケル水素蓄電池モジュールと、鉛蓄電池とが並列に接続されている、蓄電池システムが提供される。

## 発明の効果

[0011] 本発明の一態様の蓄電池モジュールによれば、載置方向の如何にかかわらず、耐久性が良好な蓄電池モジュールが得られる。加えて、本発明の別態様の蓄電池システムによれば、車載用の蓄電池システムとして使用しても鉛蓄電池の劣化が抑制された蓄電池システムが得られる。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]各種実験例で使用したニッケル水素蓄電池の縦断面図である。

[図2]各種実験例で用いた１０直列の蓄電池モジュールの接続状態を示す図である。

[図3]鉛蓄電池とニッケル水素蓄電池とが並列に接続された蓄電池システムの充放電挙動を示す図である。

[図4]車載用の電源システムの概略回路図である。

## 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。ただし、以下に示す実施形態は、本発明の技術思想を理解するために例示するものであって、本発明をこの実施形態に特定することを意図するものではなく、本発明は特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

[0014] 〈ニッケル水素蓄電池〉

ニッケル正極は、基板となるニッケル焼結基板の多孔内に水酸化ニッケルを主成分とし、水酸化亜鉛、水酸化コバルトから選択したいずれかの化合物が添加された正極活物質が充填されたものを用いた。この場合、ニッケル焼結基板は以下のようにして作製したものを用いた。

[0015] ニッケル（Ｎｉ）粉末に、増粘剤となるメチルセルロース（ＭＣ）と、たとえば孔径が６０μｍ高分子中空微小球体と、水とを混合、混練してニッケルスラリーを作製した。次いで、ニッケルめっき鋼板からなるパンチングメタルの両面にニッケルスラリーを塗着した後、還元性雰囲気中１０００℃で加熱し、増粘剤及び高分子中空微小球体を消失させるとともに、ニッケル粉末同士を焼結することにより、多孔質ニッケル焼結基板を得た。なお、得られた多孔性ニッケル基板を水銀圧入式ポロシメータ（ファイソンズ　インスツルメンツ製　Ｐａｓｃａｌ　１４０）で測定したところ、多孔度が８５％であった。

[0016] 得られた多孔質ニッケル焼結基板を硝酸ニッケル（$Ni(NO_3)_2$）と硝酸亜鉛（$Zn(NO_3)_2$）ないし硝酸コバルト（$Co(NO_3)_2$）との混合水溶液からなる含浸液に浸漬した後に、８０℃（８ｍｏｌ／Ｌ）のアルカリ溶液（例えば水酸化ナトリウム水溶液）中に浸漬してアルカリ処理を行った。これにより、硝酸ニッケルと、硝酸亜鉛ないし硝酸コバルトとを水酸化ニ

ッケル（Ｎｉ（ＯＨ）$_2$）、水酸化亜鉛（Ｚｎ（ＯＨ）$_2$）ないし水酸化コバルト（Ｃｏ（ＯＨ）$_2$）に転換させた。この後、充分に水洗してアルカリ溶液を除去した後、乾燥させた。

[0017] このような、多孔質ニッケル焼結基板への含浸液の含浸、乾燥、アルカリ処理液への浸漬、水洗、および乾燥という一連の正極活物質の充填操作を７回繰り返すことにより、予め実験的に定めた量の正極活物質を多孔質ニッケル焼結基板に充填した。

[0018] 水素吸蔵合金負極は、以下のようにして、ニッケルメッキした軟鋼材製のパンチングメタルからなる負極芯体に水素吸蔵合金スラリーを充填することにより作製したものを用いた。たとえば、ランタン（Ｌａ）、ネオジム（Ｎｄ）、マグネシウム（Ｍｇ）、ニッケル（Ｎｉ）、アルミニウム（Ａｌ）を下記化学式のモル比となる割合で混合し、この混合物を高周波誘導炉で溶解させ、これを急冷して、$La_{0.4}Nd_{0.5}Mg_{0.1}Ni_{3.5}Al_{0.2}$で表される水素吸蔵合金のインゴットを作製した。得られた水素吸蔵合金のインゴットを、水素吸蔵合金の融点よりも３０℃だけ低い温度で、たとえば１０時間の熱処理を行った。

[0019] この後、得られた水素吸蔵合金のインゴットを粗粉砕した後、不活性雰囲気中で機械的に粉砕し、篩分けにより４００メッシュ～２００メッシュの間に残る水素吸蔵合金粉末を選別した。なお、得られた水素吸蔵合金粉末の平均粒径は、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置により粒度分布の測定値より求めると、質量積分５０％（Ｄ５０）にあたる平均粒径は２５μｍであった。これを水素吸蔵合金粉末とした。

[0020] 得られた水素吸蔵合金粉末１００質量部に対し、非水溶性高分子結着剤としてのＳＢＲ（スチレンブタジエンラテックス）を０．５質量部と、増粘剤としてＣＭＣ（カルボキシメチルセルロース）を０．０３質量部と、適量の純水を加えて混練して、水素吸蔵合金スラリーを調製した。そして、得られた水素吸蔵合金スラリーをパンチングメタル（ニッケルメッキ鋼板製）からなる負極芯体の両面に塗着した後、１００℃で乾燥させ、所定の充填密度に

なるように圧延した後、所定の寸法に裁断して、水素吸蔵合金負極を作製した。

[0021] アルカリ電解液は、水酸化カリウム（ＫＯＨ）、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）を所定のモル比となるよう調整した混合水溶液に適宜量のタングステン酸ナトリウムを添加したものを使用した。この場合、表１及び２に示したように、タングステン化合物無添加（蓄電池モジュールＡ）、タングステン化合物をタングステン換算でアルカリ電解液１ｇあたり１５ｍｇ（蓄電池モジュールＢ）、２０ｍｇ（蓄電池モジュールＣ）ないし５０ｍｇ（蓄電池モジュールＤ及びＥ）となるように添加したものを用いた。また、アルカリ電解液量は、それぞれ２．４ｇ／Ａｈ（蓄電池モジュールＡ～Ｄ）及び３．３ｇ／Ａｈ（蓄電池モジュールＥ）となるようにした。

[0022] 上記のようにして作製されたニッケル正極と水素吸蔵合金負極との間に、目付が５５ｇ／ｃｍ$^2$のポリオレフィン製不織布からなるセパレータを介在させ、巻回して渦巻状電極群を作製した。このとき、前記セパレータの少なくとも一方の面は、スルホン化処理を行うか又はアンモニア吸着能繊維とすることにより、アンモニア吸着能を有している。

[0023] この渦巻状電極群の上端面に露出した、ニッケル正極板の極板芯体端部に正極集電体を溶接した。一方、下端面に露出した水素吸蔵合金極板の極板芯体端部に、負極集電体を溶接した。この渦巻状電極体を外装缶に挿入し、負極集電体と缶底とを溶接し、上記電解液を前記外装缶に注液した。この後、集電リードに封口体を溶接し、封口部をカシメて封口し、それぞれ電池容量が６．０Ａｈの５種類の円筒状ニッケル水素蓄電池を作製した。

[0024] 上述のようにして作製された５種類の円筒状ニッケル水素蓄電池に共通する具体的構成を図１を用いて説明する。これらのニッケル水素蓄電池１０は、上述のようにして作製されたニッケル正極１１と、水素吸蔵合金負極１２とがセパレータ１３とを介して互いに絶縁された状態で巻き回された巻回電極体１４を有している。

[0025] ニッケル正極１１は、ニッケルめっき鋼板からなるパンチングメタルからなる正極芯体１５の両面に形成された多孔質ニッケル焼結体１６内に、水酸化ニッケルを主成分とし、水酸化亜鉛、水酸化コバルトから選択したいずれかの化合物が添加された正極活物質１７が充填された構成を有している。水素吸蔵合金負極１２は、ニッケルメッキした軟鋼材製のパンチングメタルからなる負極芯体１８の両面に負極活物質としての水素吸蔵合金粉末を有する負極合剤層１９が形成されている。

[0026] 巻回電極体１４の下部には負極芯体１８に負極集電体２０が抵抗溶接されており、巻回電極体１４の上部には正極芯体１５に正極集電体２１が抵抗溶接されている。巻回電極体１４は、鉄にニッケルメッキを施した有底円筒形の金属製の外装缶２２内に挿入されており、負極集電体２０と外装缶２２の底部との間はスポット溶接されている。

[0027] 外装缶２２の開放端側には、鉄にニッケルメッキを施した封口体２３が、ガスケット２４を介して外装缶２２とは電気的に絶縁された状態で、カシメ固定されている。正極集電体２１は、封口体２３に溶接されて電気的に接続されている。正極集電体２１の中央部には開口２５が設けられており、この開口２５には弁体２６が開口２５を塞ぐように配置されている。

[0028] また、封口体２３の上面には、開口２５の周囲を覆い、かつ、弁体２６とは一定距離だけ隔てた状態となるように、正極キャップ２７が設けられている。正極キャップ２７には、適宜ガス抜き孔（図示省略）が設けられている。正極キャップ２７の内面と弁体２６との間にはバネ２８が設けられており、弁体２６はバネ２８によって封口体２３の開口２５を塞ぐように押圧されている。この弁体２６は外装缶２２の内部の圧力が高くなった際に、内部の圧力を逃がす安全弁としての機能を有している。

[0029] 上述のようにして作製された５種類の円筒状ニッケル水素蓄電池を、それぞれ２５℃に維持された恒温槽中で、１Ｉｔ（＝６Ａ）の充電電流でＳＯＣ（State Of Charge：充電状態）１２０％まで充電し、１時間休止した。次いで、６０℃に維持された恒温槽中で２４時間放置した後、３０℃に維持され

た恒温槽中で、１Ｉｔの放電電流で電池電圧が０．９Ｖになるまで放電させた。この充放電サイクルを１サイクルとして２サイクル繰り返して、電池を活性化した。次いで、活性化された５種類の円筒状ニッケル水素蓄電池を図２に示したように、それぞれ１０個直列に接続し、下記表１に示す５種類の蓄電池モジュールＡ～Ｅを作製した。この際、１０個のニッケル水素蓄電池は、図２に示したように、２個ずつ直列にしたものを相互に上向き及び下向きとなるように配置し、隣り合うニッケル水素蓄電池が互いに上下反転して配置されている状態とした。

[0030] [表1]

| ニッケル水素蓄電池モジュール | 電解液 | | |
|---|---|---|---|
| | 添加剤 | 添加量* | 液量 |
| 蓄電池モジュールA | － | － | 2．4g／Ah |
| 蓄電池モジュールB | タングステン | 15mg | 2．4g／Ah |
| 蓄電池モジュールC | タングステン | 20mg | 2．4g／Ah |
| 蓄電池モジュールD | タングステン | 50mg | 2．4g／Ah |
| 蓄電池モジュールE | タングステン | 50mg | 3．3g／Ah |

＊：電解液1gあたり

[0031] 〈蓄電池システム〉

上記の鉛蓄電池と上記表１に示した５種類の各蓄電池モジュールＡ～Ｅを用い、それぞれ以下の処理を行ってから並列接続した。

[0032] 鉛蓄電池は、電池工業会規格（ＳＢＡ　Ｓ　０１０１）で定める充電条件、すなわち、０．２Ｉｔ（＝９．６Ａ）の充電電流で、１５分ごとに測定した充電中の端子電圧、または温度換算した電解液密度が３回連続して一定値を示すまで充電し、室温において２４時間放置後の開回路電圧を測定し、初期電圧として求めた。

[0033] 蓄電池モジュールＡ～Ｅは、それぞれ１Ｉｔの定電流で電池容量の１１０％まで充電した後、１Ｉｔでの定電流で予め実験的に定めた所定のＳＯＣとなるまで放電し、その状態で室温において２４時間放置後の開回路電圧を測定し、初期電圧として求めた。予め実験的に定めた所定のＳＯＣとは、予め蓄電池モジュールを室温で２４時間放置した後の開回路電圧とＳＯＣとの関

係を求めておき、蓄電池モジュールを室温において２４時間放置した後の開回路電圧が鉛蓄電池の初期電圧とほぼ等しくなるときのＳＯＣを示す。

[0034] 〈鉛蓄電池〉

各実験例及び比較例で使用する鉛蓄電池としては、電池工業会規格（ＳＢＡ　Ｓ　０１０１）で定める試験条件で、以下の性能を満たす鉛蓄電池を用いた。この鉛蓄電池の定格電圧は１２Ｖである。

５時間率容量　　：４８Ａｈ

定格コールドクランキング電流：３２０Ａ

充電受入性　　：６．０Ａ

前記方法により所定開始電圧に調整した鉛蓄電池と蓄電池モジュールＡ～Ｅのそれぞれを、それぞれの開回路電圧の差が０．１Ｖ以内であることを確認してから、並列に接続し、実験例１～５の蓄電池システムを作製した。

[0035] このような鉛蓄電池とニッケル水素蓄電池とが並列に接続された蓄電池システムにおいて、定電流放電から定電圧充電に切り替えた際の一般的な充放電挙動を図３に示した。図３の記載から以下のことが分かる。すなわち、充電時及び放電時とも、充電電流及び放電電流は両方の蓄電池に流れる。しかし、放電時にはニッケル水素蓄電池の放電電流が鉛蓄電池のものよりも大きく、充電時の鉛蓄電池の充電電流は、過度的にニッケル水素蓄電池のものよりも大きくなるが、すぐに低下してニッケル水素蓄電池のものよりも小さくなる。

[0036] このことから、鉛蓄電池とニッケル水素蓄電池とが並列に接続された蓄電池システムでは、充放電に際してはサブバッテリであるニッケル水素蓄電池が優先的に充放電を行うため、メインバッテリである鉛蓄電池は放電負荷が低減されて満充電に近い状態が維持され、蓄電池システムの長寿命化が可能となることが分かる。

[0037] 〈耐久試験〉

鉛蓄電池単独（参考例）及び実験例１～５のそれぞれの蓄電池システムについて、それぞれのニッケル水素蓄電池が上下方向に向くように垂直に立て

た状態とし、６０℃の恒温槽内で、１４Ｖで６０秒の充電と、４５Ａで５９秒の放電と、３００Ａで１秒の放電とを３６００回繰り返した後に、２日間放置する耐久試験を繰り返し行った。

[0038] 上記のようにして３００Ａで１秒放電した後の蓄電池システムの電圧が７．２Ｖを下回ったときの充放電の繰り返し回数を耐久性の指標として測定し、結果を、実験例２の繰り返し回数に対する比率Ｘとして求めた。結果をまとめて表２に示した。

[0039] [表2]

| | 構成 | 電解液 | | | X | 判定 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 添加剤 | 添加量* | 液量 | | |
| 参考例 | 鉛蓄電池 | － | － | － | 50 | × |
| 実験例1 | 鉛電池＋蓄電池モジュールA | － | － | 2．4g／Ah | 95 | × |
| 実験例2 | 鉛電池＋蓄電池モジュールB | タングステン | 15mg | 2．4g／Ah | 100 | × |
| 実験例3 | 鉛電池＋蓄電池モジュールC | タングステン | 20mg | 2．4g／Ah | 135 | ○ |
| 実験例4 | 鉛電池＋蓄電池モジュールD | タングステン | 50mg | 2．4g／Ah | 160 | ○ |
| 実験例5 | 鉛電池＋蓄電池モジュールE | タングステン | 50mg | 3．3g／Ah | 170 | ○ |

*:電解液1gあたり

[0040] 上記結果によれば、蓄電池モジュールＡと蓄電池モジュールＢを鉛蓄電池に並列接続した実験例１及び２の場合、鉛蓄電池単独の場合よりも耐久性が向上するが、その効果は十分でなかった。耐久試験後の蓄電池モジュールＡ及びＢを分解し、各電池の内部の抵抗値を確認したところ、正極端子が下側になるよう配置された電池の劣化が顕著であることが確認された。これは、電池内の空間部が下側を向くと、電解液が空間部に溜まるため、電極群が保持する電解液量が減少して、耐久性が低下してしまうからである。

[0041] また、蓄電池モジュールＣと蓄電池モジュールＤを鉛蓄電池に並列接続した実験例３及び４の場合、十分な耐久性を示すことが確認された。これは電解液中に充分量のタングステン化合物を添加することで、電極群の液保持性が向上したためと考えられる。特に実験例２～４の結果を対比すれば、電解液にタングステン化合物を添加すると、その添加量の増大に比例して耐久性の改善効果が向上していることが確認された。これは電解液中に充分量のタ

ングステン化合物を添加することで、電極群の液保持性が向上したためと考えられる。ただし、タングステン化合物を５０ｍｇよりも多く添加すると、液抵抗の増大により電池の出力特性が低下することから、添加量は、電解液１ｇ当たり２０ｍｇ以上、５０ｍｇ以下が好ましい。

[0042] 実験例４及び５の結果を対比すると、電池内に注液される電解液量が多いほど、耐久性が改善されることがわかる。ただし、電解液量が３．３ｇ／Ａｈより多いと、充電時の電池内圧上昇が大きくなり、場合によっては漏液するといった課題が発生するため、電解液量は２．４ｇ/Ａｈ以上、３．３ｇ／Ａｈ以下が好ましい。

[0043] なお、蓄電池モジュールＢ～Ｅでは、電解液中にタングステン源としてタングステン酸ナトリウムを添加した例を示したが、タングステン酸カリウム、タングステン酸リチウム等のタングステンの水溶性酸素酸塩や、タングステンの酸化物も同様に使用し得る。タングステン以外に、ニオブ化合物ないしモリブデン化合物を添加した場合においても同様の効果が奏される。この場合、ニオブの水溶性酸素酸塩や酸化物、モリブデンの水溶性酸素酸塩や酸化物として添加すればよい。これらのことから、電解液中に、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物から選択された少なくとも１種が、電解液１ｇ当たり、タングステン、モリブデンないしニオブ換算で２０ｍｇ以上、５０ｍｇ以下で含有されていることが好ましいことが分かる。

[0044] また、上記実験例では負極活物質として$La_{0.4}Nd_{0.5}Mg_{0.1}Ni_{3.5}Al_{0.2}$で表される水素吸蔵合金を用いたニッケル水素蓄電池を用いた例を示したが、他の組成の水素吸蔵合金を用いたニッケル水素蓄電池も使用し得る。例えば、負極活物質として一般式が$La_xRe_yMg_{1-x-y}Ni_{n-a}M_a$（ＲｅはＬａを除く希土類元素から選択される少なくとも１種の元素：Ｎｄ、Ｓｍ、Ｙ等、ＭはＡｌ、Ｚｎから選択される少なくとも１種の元素）で表される水素吸蔵合金を用いたニッケル水素蓄電池を用いることができる。

[0045] 上記実験例では鉛蓄電池として公称電圧１２Ｖのものを用いたため、蓄電池モジュールＡ～Ｅとしては、ニッケル水素蓄電池を１０直列したものを用

いた例を示した。ただし、鉛蓄電池は車載用として公称電圧６Ｖ（３直列）、１２Ｖ（６直列）及び２４Ｖ（１２直列）の製品が広く用いられており、個々のニッケル水素蓄電池は公称電圧が１．２Ｖであるため、ニッケル水素蓄電池が５直列で６Ｖ、１０直列で１２Ｖ及び２０直列で２４Ｖとなり、容易に鉛蓄電池と同じ公称電圧とし得る。すなわち、用いる鉛蓄電池の公称電圧が６×ｎＶ（ただし、ｎは正の整数）であるとき、この鉛蓄電池に対して５ｎ個のニッケル水素蓄電池を直列接続した蓄電池モジュールを並列に接続すればよい。

[0046] この場合においても、隣接するそれぞれのニッケル水素蓄電池は、正極端子と負極端子とが互いに上下反転して直列に接続されている状態とすればよい。すなわち、鉛蓄電池の公称電圧が１２Ｖのものであれば、ニッケル水素蓄電池を、

（１）１個ずつ互いに上下反転して直列接続する、

（２）２個直列接続したもの同士を互いに上下反転して直列接続する、

（３）５個直列接続したもの同士を互いに上下反転して直列接続する、

等の構成を採用し得る。

[0047] なお、図４に示したように、従来の車載用電源システム部５１は、オルタネーター５２と、スターター５３と、鉛蓄電池５４とが、適宜スイッチ５５を介して、互いに並列に接続された構成を備えている。スターター５３は、最初の始動時ないしアイドルストップ状態からの始動時のスイッチ５５がＯＮ状態とされた際に、エンジン（図示省略）を駆動させるためのモーターとして作動するものであり、この時の駆動電力は鉛蓄電池５４の放電によって供給される。オルタネーター５２は、エンジンの駆動時ないしエンジンブレーキとして機能させるための発電機として作動するものであり、この時の回生エネルギーは鉛蓄電池５４に充電される。

[0048] 本発明の一態様に係る蓄電池システム５０は、上述した車載用電源システム部５１における鉛蓄電池５４に対して、サブバッテリとしてニッケル水素蓄電池５６を複数個直列接続した蓄電池モジュール５６Ａを並列に接続した

ものに対応する。すなわち、オルタネーター５２と、スターター５３と、鉛蓄電池５４及び蓄電池モジュール５６Ａによって形成される蓄電池システム５０とによって、新たな車載用電源システム５０Ａが構成される。この場合、蓄電池モジュール５６Ａには、適宜制御回路５７、ニッケル水素蓄電池５６の温度を測定するためのサーミスタなどの温度測定手段５８、蓄電池モジュール５６Ａに流れる電流を測定するためのシャント抵抗５９等が接続される場合もある。

[0049] なお、図４には、サブバッテリとしての蓄電池モジュール５６Ａとしてニッケル水素蓄電池５６を１０直列したものを１個用いた例を示したが、より大容量のサブバッテリが必要な場合には、蓄電池モジュール５６Ａを複数個並列に接続すればよい。

[0050] このような蓄電池システム５０を用いた車載用電源システム５０Ａによれば、最初の始動時ないしアイドルストップ状態からの始動時、定常走行時などの場合には、サブバッテリとしての蓄電池モジュール５６Ａからの放電電流が鉛蓄電池５４のものよりも大きくなる。また、回生エネルギーによる充電時には、鉛蓄電池５４の充電電流は、過度的に蓄電池モジュール５６Ａからのものよりも大きくなるが、すぐに低下して蓄電池モジュール５６Ａのものよりも小さくなる。これにより、鉛蓄電池５４と複数個のニッケル水素蓄電池５６からなる蓄電池モジュール５６Ａとが並列に接続された蓄電池システム５０では、充放電に際してはサブバッテリである蓄電池モジュール５６Ａが優先的に充放電を行うため、メインバッテリである鉛蓄電池５４は放電負荷が低減され、蓄電池システム５０の長寿命化が可能となる。

## 符号の説明

[0051] １０…ニッケル水素蓄電池

１１…ニッケル正極

１２…水素吸蔵合金負極

１３…セパレータ

１４…巻回電極体

１５…正極芯体

１６…多孔質ニッケル焼結体

１７…正極活物質

１８…負極芯体

１９…負極合剤層

２０…負極集電体

２１…正極集電体

２２…外装缶

２３…封口体

２４…ガスケット

２５…開口

２６…弁体

２７…正極キャップ

２８…バネ

５０…蓄電池システム

５０Ａ…車載用電源システム

５１…従来の車載用電源システム部

５２…オルタネーター

５３…スターター

５４…鉛蓄電池

５５…スイッチ

５６…ニッケル水素蓄電池

５６Ａ…蓄電池モジュール

５７…制御回路

５８…温度測定手段

５９…シャント抵抗

# 請求の範囲

[請求項1] 複数個のニッケル水素蓄電池が互いに直列接続された蓄電池モジュールであって、

隣接するそれぞれの前記ニッケル水素蓄電池は、正極端子と負極端子とが互いに上下反転して直列に接続されており、

前記複数個のニッケル水素蓄電池のそれぞれは、

正極と負極とがセパレータを介して互いに絶縁された状態で巻回され、軸方向の両端にそれぞれ正極集電体及び負極集電体が設けられた電極群と、

前記電極群及びアルカリ電解液が収納され、一端が開口された外装体と、

前記外装体の開口を封止するように、前記外装体とは電気的に絶縁された状態で取り付けられた封口体と、を備え、

前記正極集電体又は前記負極集電体は前記封口体に電気的に接続され、

前記アルカリ電解液の量は、単位正極容量当たり、２．４ｇ／Ａｈ以上、３．３ｇ／Ａｈ以下であり、

前記アルカリ電解液中には、タングステン化合物、モリブデン化合物、ニオブ化合物から選択された少なくとも１種が前記アルカリ電解液１ｇ当たり、２０ｍｇ以上、５０ｍｇ以下で含有されている、蓄電池モジュール。

[請求項2] 前記複数個のニッケル水素蓄電池は、１個ずつ前記正極端子と前記負極端子とが互いに上下反転して直列に接続されている、請求項１に記載の蓄電池モジュール。

[請求項3] 前記複数個のニッケル水素蓄電池は、複数個が直列に接続されたもの同士が互いに上下反転して直列に接続されている、請求項１に記載の蓄電池モジュール。

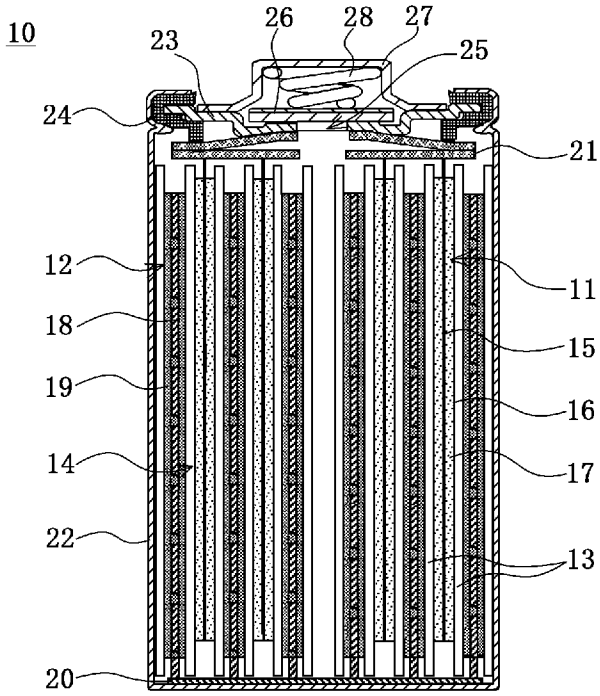
[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載のニッケル水素蓄電池モジュールと

、鉛蓄電池とが並列に接続されている、蓄電池システム。

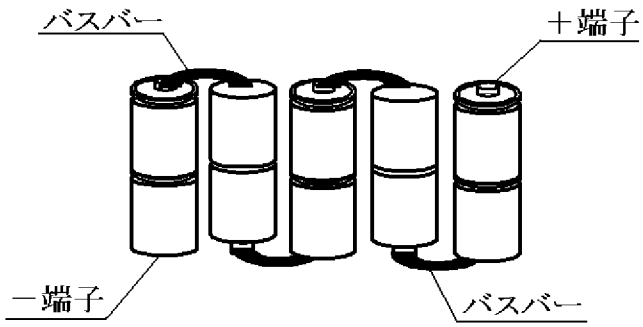
［請求項5］ 前記蓄電池システムは、車両のエンジンルームに設置されている、請求項４に記載の蓄電池システム。

WO 2014/068867 PCT/JP2013/006084

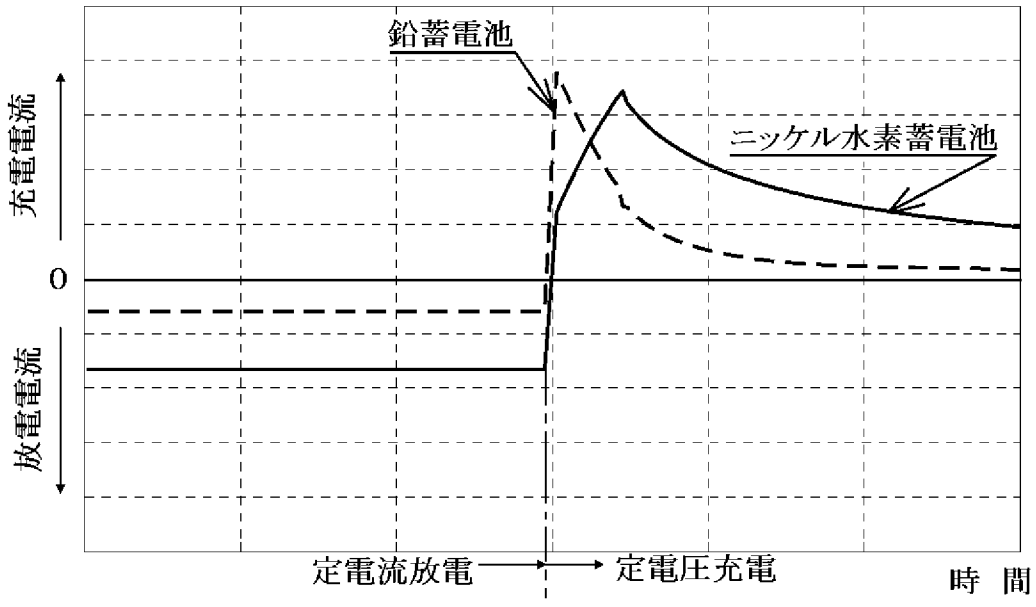
[図1]



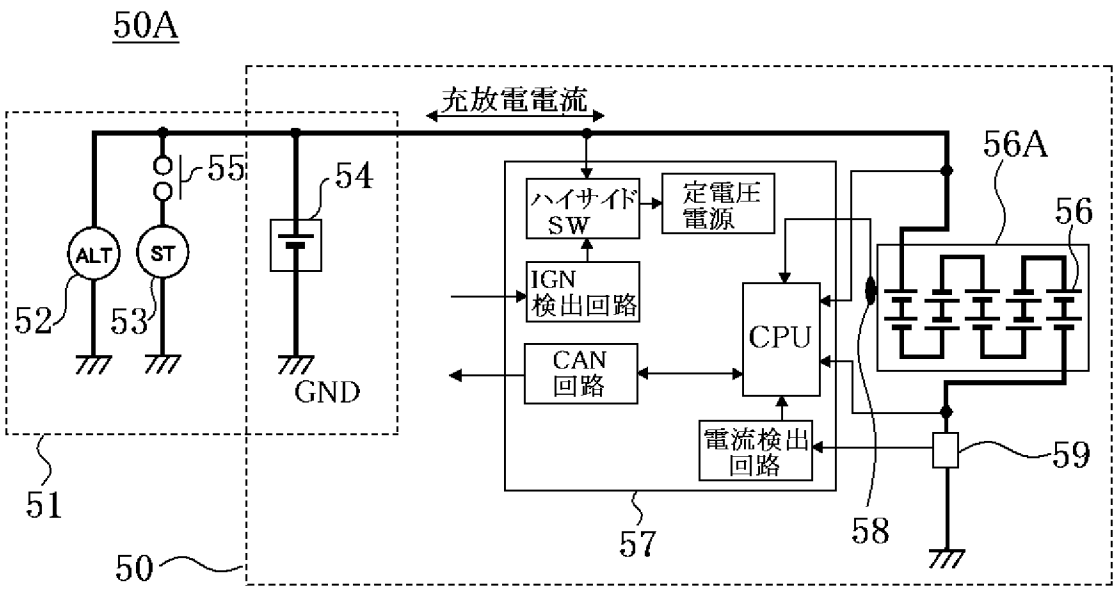

[図2]




[図3]



[図4]


50A
充放電電流
55
54
56A
56
ALT
ST
ハイサイド
SW
定電圧
電源
IGN
検出回路
CPU
CAN
回路
52
53
GND
電流検出
回路
59
51
57
58
50

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/006084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01M2/10*(2006.01)i, *H01M10/30*(2006.01)i, *H01M10/44*(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)
H01M2/10, H01M10/30, H01M10/44

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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 38-22178 B1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 October 1963 (21.10.1963), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 47-17936 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 11 September 1972 (11.09.1972), entire text; figures (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 47-20635 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 30 September 1972 (30.09.1972), entire text; figures (Family: none) | 1-5 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 08 November, 2013 (08.11.13) | 26 November, 2013 (26.11.13) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2013/006084

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 60-198066 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 October 1985 (07.10.1985), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 61-156639 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 July 1986 (16.07.1986), entire text; drawings (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 8-88020 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 02 April 1996 (02.04.1996), entire text; fig. 1 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 8-190931 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 23 July 1996 (23.07.1996), entire text; fig. 1 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 9-283174 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 October 1997 (31.10.1997), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 10-172558 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 26 June 1998 (26.06.1998), entire text; fig. 1 to 7 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2000-21439 A (Toshiba Corp.), 21 January 2000 (21.01.2000), entire text; fig. 1 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2001-217000 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 10 August 2001 (10.08.2001), entire text; fig. 1 & US 6399247 B1 & EP 1032067 A2 & TW 492206 B & CN 1268782 A | 1-5 |
| A | JP 2004-235088 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 August 2004 (19.08.2004), entire text; fig. 1 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2004-281289 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 October 2004 (07.10.2004), entire text; fig. 1 (Family: none) | 1-5 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2013/006084

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| P,A | JP 2012-238565 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), entire text; fig. 1 (Family: none) | 1-5 |
| P,A | JP 2013-114888 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none) | 1-5 |
| P,A | JP 2013-178883 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 09 September 2013 (09.09.2013), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2005-108610 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 April 2005 (21.04.2005), entire text; fig. 1 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2004-164981 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 10 June 2004 (10.06.2004), paragraph [0020]; fig. 2 (Family: none) | 1-5 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００６０８４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/10(2006.01)i, H01M10/30(2006.01)i, H01M10/44(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.　H01M2/10, H01M10/30, H01M10/44

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 | １９７１－２０１３年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１３年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１３年 |

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 38-22178 B1（松下電器産業株式会社）1963.10.21, 全文，第１－２図（ファミリーなし） | １－５ |
| A | JP 47-17936 A（日本電池株式会社）1972.09.11, 全文，図（ファミリーなし） | １－５ |
| A | JP 47-20635 A（日本電池株式会社）1972.09.30, 全文，図（ファミリーなし） | １－５ |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０８．１１．２０１３ | ２６．１１．２０１３ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９５４４
市川　篤
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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 |
|---|---|---|
| Ａ | JP 60-198066 A（松下電器産業株式会社）1985.10.07,<br>全文，第１－２図（ファミリーなし） | １－５ |
| Ａ | JP 61-156639 A（松下電器産業株式会社）1986.07.16，全文，図面<br>（ファミリーなし） | １－５ |
| Ａ | JP 8-88020 A（日立マクセル株式会社）1996.04.02，全文，図１<br>（ファミリーなし） | １－５ |
| Ａ | JP 8-190931 A（日立マクセル株式会社）1996.07.23，全文，図１<br>（ファミリーなし） | １－５ |
| Ａ | JP 9-283174 A（松下電器産業株式会社）1997.10.31,<br>全文，図１－４（ファミリーなし） | １－５ |
| Ａ | JP 10-172558 A（日立マクセル株式会社）1998.06.26,<br>全文，図１－７（ファミリーなし） | １－５ |
| Ａ | JP 2000-21439 A（株式会社東芝）2000.01.21,<br>全文，図１（ファミリーなし） | １－５ |
| Ａ | JP 2001-217000 A（東芝電池株式会社）2001.08.10，全文，図１<br>& US 6399247 B1 & EP 1032067 A2 & TW 492206 B & CN 1268782 A | １－５ |
| Ａ | JP 2004-235088 A（三洋電機株式会社）2004.08.19，全文，図１<br>（ファミリーなし） | １－５ |
| Ａ | JP 2004-281289 A（三洋電機株式会社）2004.10.07，全文，図１<br>（ファミリーなし） | １－５ |
| Ｐ，Ａ | JP 2012-238565 A（三洋電機株式会社）2012.12.06，全文，図１<br>（ファミリーなし） | １－５ |
| Ｐ，Ａ | JP 2013-114888 A（三洋電機株式会社）2013.06.10,<br>全文，図１－２（ファミリーなし） | １－５ |
| Ｐ，Ａ | JP 2013-178883 A（三洋電機株式会社）2013.09.09,<br>全文，図１－２（ファミリーなし） | １－５ |
| Ａ | JP 2005-108610 A（三洋電機株式会社）2005.04.21，全文，図１<br>（ファミリーなし） | １－５ |

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 |
|---|---|---|
| Ａ | JP 2004-164981 A（新神戸電機株式会社）2004.06.10,<br>段落【００２０】，図２（ファミリーなし） | １－５ |