

(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2016-12946
(P2016-12946A)

(43) 公開日 平成28年1月21日(2016.1.21)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
B60L	11/18	(2006.01)	B60L	11/18	ZHVZ	3D202	
H01M	10/30	(2006.01)	H01M	10/30	Z	5H028	
B60K	6/28	(2007.10)	B60K	6/28		5H125	
B60K	6/40	(2007.10)	B60K	6/40			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2012-239412 (P2012-239412)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成24年10月30日 (2012.10.30)		三洋電機株式会社
			大阪府大東市三洋町1番1号
		(74) 代理人	110000039
			特許業務法人アイ・ピー・ウィン
		(72) 発明者	坂谷 敏宏
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	杉井 裕政
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	越智 誠
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		最終頁に続く	

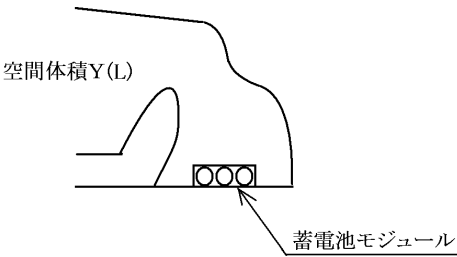
(54) 【発明の名称】 蓄電池モジュールを搭載した車両

(57) 【要約】

【課題】 多数のニッケル水素蓄電池を備える蓄電池モジュールが配置されている空間に排気ダクトや排気ファンを設けなくても、その空間の水素濃度が爆発限界を超えることがなく、安全なニッケル水素蓄電池を備える車両を提供する。

【解決手段】 本発明の一態様の車両は、複数個のニッケル水素蓄電池が直列接続された蓄電池モジュールが車内に搭載され、前記ニッケル水素蓄電池の容量をX (Ah)、その固数をN (個) としたとき、前記車内の空間体積Y (L) を $Y \geq X \times N \times 41.0$ の関係を満たすようにされている。これにより、車内の水素濃度は3vol%を超えることがなくなる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のニッケル水素蓄電池が直列接続された蓄電池モジュールが車内に搭載され、前記ニッケル水素蓄電池の容量を X (Ah)、その固数を N (個) としたとき、前記車内の空間体積 Y (L) は、

$$Y \geq X \times N \times 41.0$$

の関係を満たしている、ニッケル水素蓄電池を搭載した車両。

【請求項 2】

前記車内には、強制的に車内の空気を外部に排出する機構を備えていない、請求項 1 に記載のニッケル水素蓄電池を搭載した車両。

10

【請求項 3】

前記車両は、請求項 1 又は 2 に記載のニッケル水素蓄電池及び鉛蓄電池とが並列に接続されている蓄電池システムを搭載した車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多数のニッケル水素蓄電池を備える蓄電池モジュールを搭載した車両に関する。

【背景技術】

【0002】

20

ハイブリッド電気自動車 (HEV: Hybrid Electric Vehicle)、プラグインハイブリッド電気自動車 (PHEV: Plug-in Hybrid Electric Vehicle)、電気自動車 (EV: Electric Vehicle) 等の大電流充放電を要する用途、又は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では、一般的な車両用の電源として汎用されている鉛蓄電池と共に、ニッケル水素蓄電池やリチウム二次電池が多く使用されている。このうち、ニッケル水素蓄電池は、リチウム二次電池に比すると、単位質量当たりのエネルギー密度は小さいが、安全性に優れ、しかも安価であるという利点を有している。

【0003】

個々のニッケル水素蓄電池は公称電圧が 1.2 V であるため、車両搭載時には、数十～数百個のニッケル水素蓄電池が直列ないし直並列に接続された蓄電池モジュールが使用されている。このように多数のニッケル水素蓄電池を備える蓄電池モジュールを使用していると、特定の電池に電流が集中したり、内部短絡、過充電、過放電等が起こり、ニッケル水素蓄電池に備えられている安全弁が作動したり、外装体が破損して漏液する可能性がある。

30

【0004】

また、ニッケル水素蓄電池は、過充電や過放電が行われると、水素ガスが発生する。この水素ガスの発生量はニッケル水素蓄電池の数に比例するので、多数のニッケル水素蓄電池を備える蓄電池モジュールでは過充電時や過放電時の水素ガスの発生量も多くなる。そのため、多数のニッケル水素蓄電池を備える蓄電池モジュールが配置されている車両においては、室内の水素濃度が爆発限界以下に維持されるようにすることが要望されている。

40

【0005】

このような事態に対処するため等の目的で、多数のニッケル水素蓄電池を備える蓄電池モジュールを使用した HEV、PHEV、EV 等の車両においては、例えば、下記特許文献 1 及び 2 にも示されているように、蓄電池モジュールが配置されている空間に排気ダクトや排気ファンを設けることが行われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2011-253817 号公報

50

【特許文献2】特開2003-100272号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

多数のニッケル水素蓄電池を備える蓄電池モジュールが配置されている空間に排気ダクトや排気ファンを設ければ、その空間における水素濃度が増大することを避けることができ、水素が車内に充満して爆発限界である4vol%以上に達する可能性が低下する。しかしながら、これらの構成を備えていると、場合によっては水素ガス検出器や制御手段も必要となり、コスト高となってしまう。

【0008】

本発明の一態様によれば、多数のニッケル水素蓄電池を備える蓄電池モジュールが配置されている空間に排気ダクトや排気ファンを設けなくても、その空間の水素濃度が爆発限界を超えることがなく、安全なニッケル水素蓄電池を備える車両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直列接続された蓄電池モジュールが車内に搭載され、

前記ニッケル水素蓄電池の容量をX(Ah)、その固数をN(個)としたとき、

前記車内の空間体積Y(L)は、

$$Y \geq X \times N \times 41.0$$

の関係を満たしている、ニッケル水素蓄電池を搭載した車両が提供される。

【0010】

なお、本発明においては、容量XAhのニッケル水素蓄電池をN個直列接続したモジュールをM組並列接続した蓄電池モジュールについては、(M×X)Ahのニッケル水素蓄電池をN個直列接続したものとすればよい。

【発明の効果】

【0011】

本発明の一態様のニッケル水素蓄電池を搭載した車両によれば、ニッケル水素蓄電池の満充電の3倍、すなわち、3X(Ah)までの過充電が行われたとしても、車両の車内の空気中の水素濃度は爆発限界である4vol%より少ない3vol%以下にしかないので、安全性に優れた、ニッケル水素蓄電池を搭載した車両が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実験例の蓄電池モジュールで使用した円筒状のニッケル水素蓄電池の縦断面図である。

【図2】実験例の蓄電池モジュールを使用した車両の後部座席付近の概略構成を示す図である。

【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】

[ニッケル正極の作製]

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

10

20

30

40

50

【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 $60\text{ }\mu\text{m}$ 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°C 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نز インストルメンツ製 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 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) と硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) ないし硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) との混合水溶液からなる含浸液に浸漬した後に、 80°C (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 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、水酸化亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) ないし水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) に転換させた。この後、十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】

[水素吸蔵合金の調製]

実験例の水素吸蔵合金は次のようにして調製した。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、 $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{0.2}$ 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に対し、 40°C 、 $H/M=0.5$ における水素吸蔵圧が 0.020MPa 以上 0.055MPa 以下となるように、水素吸蔵合金の融点よりも 30°C だけ低い温度で10時間の熱処理を行なった。

【0019】

なお、水素吸蔵合金は、組成が同一でも結晶構造等の影響により平衡水素圧は変化し、また、熱処理温度及び熱処理時間によって内部の結晶構造が変化するので平衡水素圧も変化する。そのため、水素吸蔵合金の組成に応じて所定の水素吸蔵圧が得られる熱処理温度及び熱処理時間は変化する。

【0020】

この後、得られた実験例の水素吸蔵合金のインゴットを粗粉碎した後、不活性雰囲気中で機械的に粉碎し、篩分けにより $400\text{メッシュ} \sim 200\text{メッシュ}$ 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 $25\text{ }\mu\text{m}$ であった。これを実験例の水素吸蔵合金粉末とした。

【0021】

[水素吸蔵合金負極の作製]

上述のようにして調製された実験例の水素吸蔵合金粉末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°C 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、実験例の水素吸蔵合金負極を作製した。

【0022】

〔アルカリ電解液の調製〕

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タングステン酸ナトリウムをタングステン換算でアルカリ電解液 1 g あたり 20 mg となるように添加したものを使用した。

【0023】

〔ニッケル水素蓄電池の作製〕

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 55 g/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

10

【0024】

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 6.0 Ah の 4 種類の円筒状ニッケル水素蓄電池を作製した。

【0025】

上述のようにして作製された円筒状ニッケル水素蓄電池の具体的構成を図 1 を用いて説明する。こ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 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。

20

【0026】

ニッケル正極 11 は、ニッケルめっき銅板製の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。

【0027】

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 と金属外装缶 22 の底部との間はスポット溶接されている。

30

【0028】

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 とは電氣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 に溶接されて電氣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。

40

【0029】

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。

【0030】

このような構成を備えている実験例のニッケル水素蓄電池を 100 個用い、20 個直列に接続したものを 5 組並列に接続することにより、公称電圧 24 V、30 Ah の蓄電池モ

50

ジュールを作製した。H E V、P H E V、E V等においては、図 2 に示したように、蓄電池モジュールは後部トランクに載置されることが多いので、後部トランクの容積をも考慮した長さ 2 m × 幅 1.5 m × 高さ 1.2 m の 3.6 m³ (= 3 6 0 0 L) の容積を有する密閉されたモデル室を作製し、このモデル室内に実施形態の蓄電池モジュールを据え付けた。

【0031】

なお、上記の実施形態の蓄電池モジュールとしては、鉛蓄電池と並列に接続されている蓄電池システムを構成したものを使用するのが好ましい。このような構成の蓄電池システムは、蓄電池モジュールに使用するニッケル水素蓄電池の本数を削減することができ、上記関係を効果的に実現することが可能となり、より安全性を高めることができる。

10

【0032】

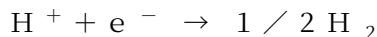
前記モジュールを 30 A の定電流で満充電状態の 3 倍となるまで、すなわち積算充電量が $3 \times 30 = 90 \text{ Ah}$ となるまで充電を継続し、そのときのモデル室内の水素濃度を測定したところ、3 vol % 未満であった。水素ガスの爆発限界は、4 vol % 上であるから、モデル室内の空気の排気を行わなくても水素濃度が爆発限界以下となることが確認された。

【0033】

本発明の原理を理論的に検討すると次のとおりとなる。過放電時の水素発生量は過充電時より少ないので、以下においては過充電時の状態について検討する。過充電時の水素発生は以下の反応式に基づく。

20

反応式：



満充電状態の 3 倍まで過充電した充電容量 $3X \text{ (Ah)}$ が全て上記反応に消費されるとすると、1 個のニッケル水素蓄電池当りの水素発生量は以下の計算式により算出される。

流れた電気量：

$$\begin{aligned} 3X \text{ (Ah)} &= 3 \times 3600 X \text{ (As)} \\ &= 10800 X \text{ (C)} \end{aligned}$$

対応モル数：

$$\begin{aligned} 10800 X \text{ (C)} / 96485 \text{ (C/mol)} \\ = 0.11 X \text{ (mol)} \end{aligned}$$

30

対応体積：

$$\begin{aligned} 0.11 X \text{ (mol)} / 2 \times 22.4 \text{ (L)} \\ = 1.23 X \text{ (L)} \end{aligned}$$

蓄電池モジュール当たりの水素発生量：

$$\begin{aligned} 1.23 X \text{ (L)} \times N \\ = 1.23 X \times N \text{ (L)} \end{aligned}$$

水素ガスの爆発限界は一般的に 4 vol % 以上であるから、安全を見込んで許容限界を 3 vol % とすると、必要な空間体積 $Y \text{ (L)}$ は以下の式で表される。

$$1.23 X \times N \text{ (L)} / Y \text{ (L)} \times 100 \leq 3 \text{ (vol \%)}$$

$$\therefore Y \geq X \times N \times 41.0 \text{ (L)}$$

40

【0034】

実際には、過充電時に流れた電流は全てが上記反応式に基づく水素生成に用いられているものではないので、上記 Y の数値は過大に見積もられている。しかしながら、 $3X \text{ (Ah)}$ 以上となる過充電を継続しても、終いにはニッケル水素蓄電池の電解液が枯渇してしまうために、実際の水素発生量は上記検討結果で示された量よりも大幅に少なくなる。そのため、少なくとも Y の値が上記関係を満たしている限りは、強制的に車両の室内の空気を外部に排出する機構を備えていなくても、室内の空気中の水素ガス濃度は 3 vol % 以下に維持されるから、過充電及び過放電に際する安全性が十分に確保されることは明らかである。

【符号の説明】

50

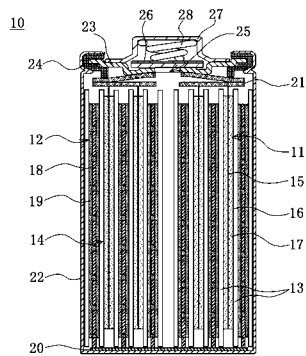
【 0 0 3 5 】

1 0 … ニッケル水素蓄電池
 1 3 … セパレータ
 1 6 … 多孔質ニッケル焼結体
 1 9 … 負極合剤層
 2 2 … 金属外装缶
 2 5 … 開口
 2 8 … バネ

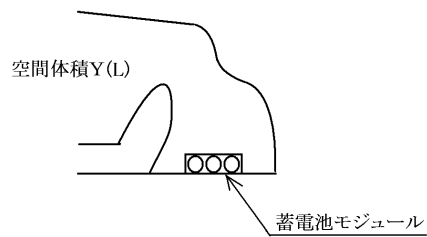
1 1 … ニッケル正極
 1 4 … 巻回電極体
 1 7 … 正極活物質
 2 0 … 負極集電体
 2 3 … 封口体
 2 6 … 弁体

1 2 … 水素吸蔵合金負極
 1 5 … 正極芯体
 1 8 … 負極芯体
 2 1 … 正極集電体
 2 4 … ガasket
 2 7 … 正極キャップ

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 川瀬 龍二

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 3D202 AA10 EE03 EE20

5H028 AA10 BB10 CC04 CC08 HH05

5H125 AA01 AC12 FF04