

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6834416号
(P6834416)

(45) 発行日 令和3年2月24日 (2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月8日 (2021.2.8)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 R 31/367 (2019.01)

GO 1 R 31/367

GO 1 R 31/382 (2019.01)

GO 1 R 31/382

GO 1 R 31/387 (2019.01)

GO 1 R 31/387

HO 1 M 10/48 (2006.01)

HO 1 M 10/48

P

HO 2 J 7/00 (2006.01)

HO 2 J 7/00

X

請求項の数 7 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2016-231931 (P2016-231931)

(22) 出願日 平成28年11月30日 (2016.11.30)

(65) 公開番号 特開2018-87785 (P2018-87785A)

(43) 公開日 平成30年6月7日 (2018.6.7)

審査請求日 令和1年6月17日 (2019.6.17)

(73) 特許権者 000003207

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 高橋 賢司

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 山内 智子

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 小川 浩史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸化ニッケルを正極活物質として含むアルカリ二次電池と、

前記アルカリ二次電池の正極電位および負極電位を用いて前記アルカリ二次電池の充放電を制御する制御装置とを備え、

前記制御装置は、演算周期毎に電位算出処理を実行し、

前記電位算出処理は、

前記アルカリ二次電池の端子間電圧および前記アルカリ二次電池の入出力電流のうちのいずれか一方を入力として含む、前記アルカリ二次電池の内部挙動を推定するための電池モデルを用いて、各々前回の演算周期で算出された前記アルカリ二次電池の正極開放電位および負極開放電位ならびに前記正極活物質の内部における水素濃度から、水素濃度を算出するとともに、前回の演算周期で算出された水素濃度から前記正極開放電位の初期電位を算出し、

前記水素濃度から、前記初期電位からのメモリ効果による電位変化量であるメモリ量を算出し、

前記初期電位と前記メモリ量とを用いて前記正極開放電位を算出し、算出された正極開放電位に基づいて前記正極電位を算出する処理を含む、電池システム。

【請求項2】

前記正極活物質は、前記電池モデルにおいて球状と仮定されるとともに、径方向に複数の領域に仮想的に分割され、

前記制御装置は、

前記複数の領域における水素濃度の分布から、前記複数の領域の各々の局所的な前記水素濃度である局所水素量の分布を算出し、

前記正極活物質の表面を含む領域における前記局所水素量である表面水素量から前記初期電位を算出し、

前記複数の領域における前記局所水素量の平均量である平均水素量から前記メモリ量を算出する、請求項 1 に記載の電池システム。

【請求項 3】

前記正極開放電位の前記メモリ効果による所定時間での電位変化量である微小メモリ量と、前記アルカリ二次電池が使用されているときの前記平均水素量である使用水素量との関係が、前記平均水素量の複数の範囲毎に特定されたデータを記憶する記憶装置をさらに備え、

10

前記制御装置は、前記データを参照することによって、前記使用水素量から前記微小メモリ量を前記複数の範囲毎に逐次算出し、前記微小メモリ量を前記複数の範囲毎に積算することによって前記メモリ量を算出する、請求項 2 に記載の電池システム。

【請求項 4】

前記制御装置は、

前記複数の範囲のうち前記使用水素量よりも前記平均水素量が多い範囲では、前記正極開放電位が減少する方向に前記微小メモリ量を積算し、前記使用水素量が増加した場合、増加後の前記使用水素量よりも前記平均水素量が少ない範囲では、前記減少する方向に積算された前記微小メモリ量を 0 に設定し、

20

前記複数の範囲のうち前記使用水素量よりも前記平均水素量が少ない範囲では、前記正極開放電位が増加する方向に前記微小メモリ量を積算し、前記使用水素量が減少した場合、減少後の前記使用水素量よりも前記平均水素量が多い範囲では、前記増加する方向に積算された前記微小メモリ量を 0 に設定する、請求項 3 に記載の電池システム。

【請求項 5】

前記制御装置は、

前記正極電位が所定の上限正極電位よりも高いとの第 1 の条件と、前記負極電位が所定の下限負極電位よりも低いとの第 2 の条件とのうちの少なくとも一方が成立した場合には、前記第 1 および第 2 の条件がいずれも成立していない場合と比べて、前記アルカリ二次電池の充電電力上限値を小さく設定するとともに、

30

前記負極電位が所定の上限負極電位よりも高いとの第 3 の条件と、前記正極電位が所定の下限正極電位よりも低いとの第 4 の条件とのうちの少なくとも一方が成立した場合には、前記第 3 および第 4 の条件がいずれも成立していない場合と比べて、前記アルカリ二次電池の放電電力上限値を小さく設定する、請求項 1 に記載の電池システム。

【請求項 6】

前記アルカリ二次電池は、水素吸蔵合金を負極活物質として含むニッケル水素電池であり、

前記制御装置は、

前記負極活物質の交換電流密度に基づいて前記入出力電流を算出し、

40

前記入出力電流に基づいて、前記正極活物質の単位体積当たりの水素生成速度に相当する正極反応電流密度と、前記負極活物質の単位体積当たりの水素生成速度に相当する負極反応電流密度とを算出し、

前記正極反応電流密度および前記負極反応電流密度に基づいて、前記正極活物質の内部における水素濃度および前記負極活物質の内部における水素濃度を算出するように構成され、

前記制御装置は、前記ニッケル水素電池に入出力される電流、および前記ニッケル水素電池の温度から、前記負極活物質に生じるクラック量に関連する指標値を算出し、前記指標値を用いて前記交換電流密度を算出する、請求項 1 に記載の電池システム。

【請求項 7】

50

前記アルカリ二次電池の負極活物質は、前記電池モデルにおいて球状と仮定されるとともに、径方向に複数の領域に仮想的に分割され、

前記制御装置は、

前記電池モデルを用いて算出された、前記負極活物質の表面を含む領域における水素濃度から、前記負極開放電位を算出し、

前記正極開放電位および前記負極開放電位から、前記アルカリ二次電池の満充電容量を算出する、請求項 1 に記載の電池システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本開示は、電池システムに関し、より特定的には、水酸化ニッケルを正極活物質として含むアルカリ二次電池を備えた電池システムに関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池の正極電位が所定の下限電位よりも低くなったり所定の上限電位よりも高くなったりした場合には、正極での副反応が起こり、正極が劣化し得る。負極についても同様に、負極電位が所定の電位範囲外になることで劣化する可能性がある。よって、正極および負極の劣化抑制を目的に、正極電位および負極電位の各々を算出（監視）する技術が提案されている。たとえば国際公開第 2013/105140 号（特許文献 1）には、正極開放電位および負極開放電位から正極電位および負極電位がそれぞれ算出され、正極電位および負極電位の各々が所定の電位範囲内で変化するように二次電池の充放電が制御される技術が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】 国際公開第 2013/105140 号

【特許文献 2】 特開 2016-103449 号公報

【特許文献 3】 特開 2016-91978 号公報

【特許文献 4】 特開 2013-72659 号公報

【特許文献 5】 特開 2008-243373 号公報

30

【特許文献 6】 特開 2010-60384 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、水酸化ニッケルを正極活物質として含むアルカリ二次電池の一種であるニッケル水素電池が、車載用などの各種用途に広く普及している。ニッケル水素電池等のアルカリ二次電池ではメモリ効果が生じ得ることが知られている。メモリ効果とは、アルカリ二次電池に蓄えられた電力が十分に消費されていない状態での充電（いわゆる継ぎ足し充電）が繰り返された場合に、放電電圧が初期状態（メモリ効果が生じていない状態）と比べて低くなる現象である。メモリ効果はアルカリ二次電池の充電側においても生じる可能性があり、メモリ効果によって充電電圧が初期状態と比べて高くなる。より詳細には、メモリ効果が生じると、放電時には正極開放電位が初期状態と比べて低くなり、その結果、放電電圧が低下する。一方、充電時には正極開放電位が初期状態と比べて高くなり、その結果、充電電圧が上昇する。

40

【0005】

特許文献 1 に開示された正極電位および負極電位の算出手法は、主にリチウムイオン二次電池に適用されるものである。リチウムイオン二次電池では顕著なメモリ効果は生じないので、特許文献 1 に開示の手法では、メモリ効果について何ら考慮されていないので、アルカリ二次電池の正極電位の算出精度に改善の余地が存在する。

【0006】

50

本開示は上記課題を解決するためになされたものであり、その目的は、アルカリ二次電池を備えた電池システムにおいて、メモリ効果を考慮して正極電位の算出精度を向上可能な技術を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示のある局面に従う電池システムは、水酸化ニッケルを正極活物質として含むアルカリ二次電池と、アルカリ二次電池の正極電位および負極電位を用いてアルカリ二次電池の充放電を制御する制御装置とを備える。制御装置は、アルカリ二次電池の端子間電圧および前記アルカリ二次電池の入出力電流のうちの少なくとも一方を入力として含む、アルカリ二次電池の内部挙動を推定するための電池モデルを用いて、アルカリ二次電池の正極開放電位および負極開放電位から正極活物質の内部における水素濃度を算出する。制御装置は、水素濃度から、正極開放電位の初期電位からのメモリ効果による電位変化量である「メモリ量」を算出し、初期電位とメモリ量とを用いて正極開放電位を算出する。

10

【0008】

好ましくは、正極活物質は、電池モデルにおいて球状と仮定されるとともに、径方向に複数の領域に仮想的に分割される。制御装置は、複数の領域における水素濃度の分布から、複数の領域の各々の局所的な水素濃度である「局所水素量」の分布を算出する。制御装置は、正極活物質の表面を含む領域における局所水素量である「表面水素量」から初期電位を算出し、複数の領域における局所水素量の平均量である「平均水素量」からメモリ量を算出する。

20

【0009】

好ましくは、電池システムは、記憶装置をさらに備える。記憶装置は、正極開放電位のメモリ効果による所定時間での電位変化量である「微小メモリ量」と、アルカリ二次電池が使用されているときの平均水素量である「使用水素量」との関係が、平均水素量の複数の範囲毎に特定されたデータを記憶する。制御装置は、データを参照することによって、使用水素量から微小メモリ量を複数の範囲毎に逐次算出し、微小メモリ量を複数の範囲毎に積算することによってメモリ量を算出する。

【0010】

好ましくは、制御装置は、複数の範囲のうち使用水素量よりも平均水素量が多い範囲では、正極開放電位が減少する方向に微小メモリ量を積算し、使用水素量が増加した場合、増加後の使用水素量よりも平均水素量が少ない範囲では、上記減少する方向に積算された微小メモリ量を0に設定する。制御装置は、複数の範囲のうち使用水素量よりも平均水素量が少ない範囲では、正極開放電位が増加する方向に微小メモリ量を積算し、使用水素量が減少した場合、減少後の使用水素量よりも平均水素量が多い範囲では、上記増加する方向に積算された微小メモリ量を0に設定する。

30

【0011】

上記構成によれば、局所水素量（より具体的には平均水素量）からメモリ量が算出され、正極開放電位の初期電位とメモリ量とを用いて正極開放電位が算出される。さらに、正極電位は、たとえば正極開放電位と過電圧との和（すなわち、初期電位＋メモリ量＋過電圧）から算出することができる。このように、メモリ効果を考慮した上で正極開放電位を算出することにより、正極開放電位の算出精度が向上するので、正極電位の算出精度を向上させることができる。

40

【0012】

好ましくは、使用水素量は、アルカリ二次電池の過去の使用履歴を用いて算出される。

アルカリ二次電池の正極では、メモリ効果とは別に、アルカリ二次電池の過去の使用履歴（ヒステリシス）に応じて正極開放電位が変化する現象が知られている。上記構成によれば、ヒステリシスの影響を考慮して使用水素量が算出されるので、ヒステリシスによる電位変化量を正極開放電位に反映させることができる。したがって、正極電位の算出精度をさらに向上させることができる。

【0013】

50

好ましくは、制御装置は、正極電位が所定の上限正極電位よりも高いとの第1の条件と、負極電位が所定の下限負極電位よりも低いとの第2の条件とのうちの少なくとも一方が成立した場合には、第1および第2の条件がいずれも成立していない場合と比べて、アルカリ二次電池の充電電力上限値を小さく設定する。制御装置は、負極電位が所定の上限負極電位よりも高いとの第3の条件と、正極電位が所定の下限正極電位よりも低いとの第4の条件とのうちの少なくとも一方が成立した場合には、第3および第4の条件がいずれも成立していない場合と比べて、アルカリ二次電池の放電電力上限値を小さく設定する。

【0014】

上限正極電位および下限正極電位は、それらの間の電位範囲内であれば正極の劣化につながる副反応（劣化反応）が起こらないように定められる、したがって、上記構成によれば、第1または第4の条件成立による正極での劣化反応の発生を抑制することができる。同様に、上限負極電位および下限負極電位は、それらの間の電位範囲内であれば負極の劣化につながる副反応（劣化反応）が起こらないように定められるので、第2または第3の条件成立による負極での劣化反応の発生についても抑制することができる。

10

【0015】

好ましくは、アルカリ二次電池は、水素吸蔵合金を負極活物質として含むニッケル水素電池である。正極電位および負極電位は、負極活物質の交換電流密度を用いて算出される。制御装置は、ニッケル水素電池に入出力される電流、およびニッケル水素電池の温度から、負極活物質に生じるクラック量に関連する指標値（クラック指標値）を算出し、指標値を用いて交換電流密度を算出する。

20

【0016】

ニッケル水素電池の充放電または温度変化に伴い負極活物質にクラックが生じると、負極活物質に新たな表面が露出して反応表面積が増加する。これにより、負極の反応抵抗が低下し、負極活物質の交換電流密度が増加する。上記構成によれば、クラック指標値が算出され、このクラック指標値を用いて負極活物質の交換電流密度が算出される。そして、負極活物質の交換電流密度を用いて正極電位および負極電位が算出される。このように、クラックの発生に伴う負極活物質の交換電流密度を考慮することで、正極電位および負極電位の算出精度をさらに向上させることができる。

【0017】

好ましくは、アルカリ二次電池の負極活物質は、電池モデルにおいて球状と仮定されるとともに、径方向に複数の領域に仮想的に分割される。制御装置は、電池モデルを用いて算出された、負極活物質の表面を含む領域における水素濃度から、負極開放電位を算出し、正極開放電位および負極開放電位から、アルカリ二次電池の満充電容量を算出する。

30

【0018】

上記構成によれば、メモリ効果を考慮して正極開放電位および負極開放電位が高精度に算出され、高精度に算出された正極開放電位および負極開放電位からアルカリ二次電池の満充電容量がさらに算出される。したがって、満充電容量についても算出精度を向上させることができる。

【発明の効果】

【0019】

本開示によれば、アルカリ二次電池を備えた電池システムにおいて、メモリ効果を考慮して正極電位の算出精度を向上させることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本実施の形態に係る電池システムが搭載された車両の全体構成を概略的に示すブロック図である。

【図2】単電池の構成を示す図である。

【図3】単電池の充電時の制御を示すフローチャートである。

【図4】単電池の放電時の制御を示すフローチャートである。

【図5】本実施の形態における電池モデルの概念図である。

50

【図 6】電池モデルに使用されるパラメータを説明するための図である。
【図 7】正極活物質の内部における水素濃度分布の算出手法を説明するための図である。
【図 8】開放電位と局所水素量との関係を示す図である。
【図 9】メモリ効果による正極開放電位の変化の一例を示す図である。
【図 10】単電池の使用に伴いメモリ量Mが増加する様子を示す図である。
【図 11】微小メモリ量の積算を説明するための図である。
【図 12】メモリ効果発生後の充放電曲線の算出手法を概念的に説明するための図である。

【図 13】本実施の形態におけるマップの概念図である。
【図 14】使用水素量を考慮した微小メモリ量の積算法を説明するための図である。
【図 15】本実施の形態における電位算出処理に関する ECU の機能ブロック図である。
【図 16】メモリ量算出部のより詳細な構成を示す機能ブロック図である。
【図 17】本実施の形態における電位算出処理を示すフローチャートである。
【図 18】変形例 1 における正極開放電位の算出手法を説明するための図である。
【図 19】変形例 2 における電位算出処理を示すフローチャートである。
【図 20】負極活物質に生じるクラックを説明するための模式図である。
【図 21】クラック指標値の算出処理を説明するための図である。
【図 22】クラック指標値と負極活物質の交換電流密度との関係を示す図である。
【発明を実施するための形態】

【0021】

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。

【0022】

以下では、本開示の実施の形態に係る電池システムが車両に搭載された構成を例に説明する。しかし、電池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。

【0023】

[実施の形態]

<電池システムの構成>

図 1 は、本実施の形態に係る電池システムが搭載された車両の全体構成を概略的に示すブロック図である。車両 100 は、車両（ハイブリッド自動車、電気自動車または燃料電池車）であって、モータジェネレータ（MG：Motor Generator）1 と、動力伝達ギア 2 と、駆動輪 3 と、電力制御ユニット（PCU：Power Control Unit）4 と、システムメインリレー（SMR：System Main Relay）5 と、電池システム 200 とを備える。電池システム 200 は、組電池 10 と、電圧センサ 21 と、電流センサ 22 と、温度センサ 23 と、電子制御ユニット（ECU：Electronic Control Unit）30 とを備える。

【0024】

MG 1 は、たとえば三相交流回転電機である。MG 1 の出力トルクは、減速機および動力分割機構を含んで構成された動力伝達ギア 2 を介して駆動輪 3 に伝達される。MG 1 は、車両 100 の回生制動動作時には、駆動輪 3 の回転力によって発電することも可能である。MG 1 に加えてエンジン（図示せず）が搭載されたハイブリッド自動車では、エンジンおよび MG 1 を協調的に動作させることによって必要な車両駆動力を発生させる。なお、図 1 では MG が 1 つだけ設けられる構成が示されるが、MG の数はこれに限定されず、MG を複数（たとえば 2 つ）設ける構成としてもよい。

【0025】

PCU 4 は、いずれも図示しないが、インバータとコンバータとを含む。組電池 10 の放電時には、コンバータは、組電池 10 から供給された電圧を昇圧してインバータに供給する。インバータは、コンバータから供給された直流電力を交流電力に変換して MG 1 を駆動する。一方、組電池 10 の充電時には、インバータは、MG 1 によって発電された交流電力を直流電力に変換してコンバータに供給する。コンバータは、インバータから供給

された電圧を降圧して組電池 10 に供給する。

【0026】

SMR5は、組電池10とPCU4とを結ぶ電力線に電氣的に接続されている。SMR5がECU30からの制御信号に応じて閉成されている場合、組電池10とPCU4との間で電力の授受が行なわれ得る。

【0027】

組電池10は、複数（たとえば数個）の電池ブロック（図示せず）を含んで構成され、各電池ブロックは、複数（たとえば数個～数十個）の単電池11を含んで構成される。複数の単電池11の各々は、アルカリ二次電池である。本実施の形態では、上記アルカリ二次電池としてニッケル水素電池を用いた構成を例に説明する。

10

【0028】

電圧センサ21は、各単電池11の電圧Vbを検出する。電流センサ22は、組電池10に入出力される電流Ibを検出する。温度センサ23は、電池ブロックの温度Tbを検出する。各センサは、その検出結果をECU30に出力する。なお、電圧センサ21は、電池ブロックの電圧を検出してもよい。電圧ブロックの電圧を単電池数で割ることにより、単電池11の電圧Vbを算出することができる。また、温度センサ23は、各単電池11の温度を検出してもよいし、組電池10全体の温度を検出してもよい。

【0029】

ECU30は、CPU (Central Processing Unit) 31と、メモリ (ROM (Read Only Memory) およびRAM (Random Access Memory)) 32と、入出力バッファ（図示せず）とを含んで構成される。ECU30は、各センサから受ける信号ならびにメモリ32に記憶されたマップおよびプログラムに基づいて、車両100および電池システム200が所望の状態となるように各機器を制御する。ECU30により実行される主要な処理として、単電池11の正極電位V₁および負極電位V₂を算出する「電位算出処理」が挙げられるが、この処理については後述する。

20

【0030】

図2は、単電池11の構成を示す図である。各単電池11の構成は共通であるため、図2では1つの単電池11のみを代表的に示す。単電池11は、たとえば角形密閉式のセルであり、ケース12と、ケース12に設けられた安全弁13と、ケース12内に收容された電極体14および電解液（図示せず）とを含む。なお、図2ではケース12の一部を透視して電極体14を示している。

30

【0031】

ケース12は、いずれも金属からなるケース本体121および蓋体122を含み、ケース本体121に設けられた開口上で蓋体122が全周溶接されることにより密閉されている。安全弁13は、ケース12内部の圧力が所定値を超えると、ケース12内部のガス（水素ガス等）の一部を外部に排出する。電極体14は、正極141と、負極142と、セパレータ143とを含む。正極141は袋状のセパレータ143内に挿入されており、セパレータ143内に挿入された正極141と、負極142とが交互に積層されている。正極141および負極142は、図示しない正極端子および負極端子にそれぞれ電氣的に接続されている。

40

【0032】

電極体14および電解液の材料としては従来公知の各種材料を用いることができる。本実施の形態においては、一例として、正極141には、水酸化ニッケル（水酸化ニッケル（II）（Ni(OH)₂）またはオキシ水酸化ニッケル（III）（NiOOH））を含む正極活物質層と、発泡ニッケルなどの活物質支持体とを含む電極板が用いられる。負極142には、水素吸蔵合金を含む電極板が用いられる。セパレータ143には、親水化処理された合成繊維からなる不織布が用いられる。電解液には、水酸化カリウム（KOH）または水酸化ナトリウム（NaOH）を含むアルカリ水溶液が用いられる。

【0033】

<充放電制御>

50

電池システム 200 においては、単電池 11 の正極電位 V_1 および負極電位 V_2 の各々が電位算出処理により算出される。正極電位 V_1 とは、単電池 11 が通電状態にあるときの単電池 11 の正極 141 の電位である。負極電位 V_2 とは、単電池 11 が通電状態にあるときの単電池 11 の負極 142 の電位である。一方、単電池 11 が非通電状態（無負荷状態）にあるとき、単電池 11 の正極 141 の電位を正極開放電位 U_1 と言い、負極 142 の電位を負極開放電位 U_2 と言う。

【0034】

メモリ効果が生じると、その発生度合いに応じて正極開放電位 U_1 が変化する。この場合、正極開放電位 U_1 は、メモリ効果が生じていない初期状態での正極開放電位である「初期電位」 E_1 と、正極開放電位 U_1 の初期電位 E_1 からのメモリ効果による電位変化量である「メモリ量」 M との和により表される。また、単電池 11 の充放電時には、単電池 11 の抵抗成分に応じた電位変化量である「過電圧」 η_1 についても考慮しなくてはならない（後述の式（10）参照）。したがって、下記式（1）に示すように、正極電位 V_1 は、初期電位 E_1 と、メモリ量 M と、過電圧 η_1 との和により表される。

【数 1】

$$V_1 = U_1 + \eta_1 = (E_1 + M) + \eta_1 \quad \dots(1)$$

【0035】

一方、単電池 11 の負極 142 ではメモリ効果については特に考慮しなくてよい。したがって、下記式（2）に示すように、負極電位 V_2 は、負極開放電位 U_2 と、過電圧 η_2 との和により表される。

【数 2】

$$V_2 = U_2 + \eta_2 \quad \dots(2)$$

【0036】

単電池 11 の充電時には、正極電位 V_1 が正極開放電位 U_1 よりも過電圧 η_1 だけ高くなり、負極電位 V_2 が負極開放電位 U_2 よりも過電圧 η_2 だけ低くなる。一方、単電池 11 の放電時には、正極電位 V_1 が正極開放電位 U_1 よりも過電圧 η_1 だけ低くなり、負極電位 V_2 が負極開放電位 U_2 よりも過電圧 η_2 だけ高くなる。電池システム 200 では、正極電位 V_1 および負極電位 V_2 のうちの少なくとも一方が過度に低くなったり高くなったりした場合に、電極劣化を抑制するために単電池 11 の充放電が通常時と比べて抑制される。

【0037】

図 3 は、単電池 11 の充電時の制御を示すフローチャートである。図 3 および後述する図 4 に示すフローチャートの処理は、所定の条件が成立する度または所定の演算周期毎にメインルーチン（図示せず）から呼び出されて実行される。これらのフローチャートに含まれる各ステップ（以下「S」と略す）は、基本的には ECU 30 によるソフトウェア処理によって実現されるが、その一部または全部が ECU 30 内に作製されたハードウェア（電気回路）によって実現されてもよい。

【0038】

S11 において、ECU 30 は、電位算出処理を実行することにより、単電池 11 の正極電位 V_1 および負極電位 V_2 を算出する。電位算出処理については後に詳細に説明する。

【0039】

S12 において、ECU 30 は、正極電位 V_1 が所定の上限電位 UL_1 よりも高いか否かを判定する。正極電位 V_1 が過度に高くなると、 Ni_2O_3H の生成等の劣化反応が生じ得る。上限電位 UL_1 とは、そのような劣化反応が生じないように実験等により予め定められた電位である。

【0040】

正極電位 V_1 が上限電位 UL_1 以下の場合（S12 において NO）、ECU 30 は、処

10

20

30

40

50

理をS 1 3に進め、負極電位 V_2 が所定の下限電位 LL_2 未満であるか否かをさらに判定する。下限電位 LL_2 とは、単電池1 1の負極での劣化反応が生じないように実験等により予め定められた電位である。

【0041】

正極電位 V_1 が上限電位 UL_1 以下であり（S 1 2においてNO）、かつ負極電位 V_2 が下限電位 LL_2 以上である場合（S 1 3においてNO）、ECU 30は、処理をメインルーチンへと戻す。

【0042】

これに対し、正極電位 V_1 が上限電位 UL_1 よりも高い場合（S 1 2においてYES）または負極電位 V_2 が下限電位 LL_2 未満である場合（S 1 3においてYES）には、ECU 30は、通常の充電時（正極電位 V_1 が上限電位 UL_1 以下であり、かつ負極電位 V_2 が下限電位 LL_2 以上である場合）と比べて、単電池1 1の充電を抑制する。具体的には、ECU 30は、通常の充電時と比べて、単電池1 1の充電を許容する充電電力上限値 Win （の大きさ）を小さく設定する（S 1 4）。

【0043】

充電電力上限値 Win が低く設定されることにより、過電圧 η_1 、 η_2 の大きさが小さくなるので、正極電位 V_1 の過度の上昇が抑制されるとともに、負極電位 V_2 の過度の低下が抑制される。これにより、正極電位 V_1 が上限電位 UL_1 以下であり、かつ負極電位 V_2 が下限電位 LL_2 以上である状態（通常の充電時の状態）が実現される。よって、正極1 4 1および負極1 4 2での劣化反応の発生を抑制することができる。

【0044】

図4は、単電池1 1の放電時の制御を示すフローチャートである。S 2 1において、ECU 30は、電位算出処理により、単電池1 1の正極電位 V_1 および負極電位 V_2 を算出する。この処理は、単電池1 1の充電時におけるS 1 1の処理（図3参照）と同等である。

【0045】

S 2 2において、ECU 30は、負極電位 V_2 が所定の上限電位 UL_2 よりも高いか否かを判定する。負極電位 V_2 が過度に高くなると、負極活物質の劣化反応が生じ得る。上限電位 UL_2 とは、そのような劣化反応が生じないように実験等により予め定められた電位である。

【0046】

負極電位 V_2 が上限電位 UL_2 以下の場合（S 2 2においてNO）、ECU 30は、処理をS 2 3に進め、正極電位 V_1 が所定の下限電位 LL_1 未満であるか否かをさらに判定する。正極電位 V_1 が過度に低くなると、正極1 4 1に含まれる材料（たとえばコバルト等）の劣化反応（溶出など）が生じ得る。下限電位 LL_1 とは、そのような劣化反応が生じないように実験等により予め定められた電位である。

【0047】

負極電位 V_2 が上限電位 UL_2 以下であり（S 2 2においてNO）、かつ正極電位 V_1 が下限電位 LL_1 以上である場合（S 2 3においてNO）、ECU 30は、処理をメインルーチンへと戻す。

【0048】

これに対し、負極電位 V_2 が上限電位 UL_2 よりも高い場合（S 2 2においてYES）または正極電位 V_1 が下限電位 LL_1 未満である場合（S 2 3においてYES）には、ECU 30は、通常の放電時（負極電位 V_2 が上限電位 UL_2 以下であり、かつ正極電位 V_1 が下限電位 LL_1 以上である場合）と比べて、単電池1 1の放電を抑制する。具体的には、ECU 30は、通常の放電時と比べて、単電池1 1の放電を許容する放電電力上限値 $Wout$ （の大きさ）を小さく設定する（S 2 4）。

【0049】

放電電力上限値 $Wout$ が低く設定されることにより、過電圧 η_1 、 η_2 の大きさが小さくなるので、正極電位 V_1 の過度の低下が抑制されるとともに、負極電位 V_2 の過度の

10

20

30

40

50

上昇が抑制される。これにより、負極電位 V_2 が上限電位 U_{L2} 以下であり、かつ正極電位 V_1 が下限電位 L_{L1} 以上である状態（通常の放電時の状態）が実現される。よって、正極 141 および負極 142 での劣化反応の発生を抑制することができる。

【0050】

＜電池モデル＞

次に、正極電位 V_1 および負極電位 V_2 の算出に用いられる電池モデルについて詳細に説明する。

【0051】

図5は、本実施の形態における電池モデルの概念図である。ニッケル水素電池の正極は、球状の正極活物質の集合体を含み、負極は、球状の負極活物質の集合体を含む。ニッケル水素電池の放電時には、負極活物質と電解液との界面では水素イオン（プロトン、 H^+ で示す）および電子（ e^- で示す）が放出される一方で、正極活物質と電解液との界面では水素イオンおよび電子が吸収される。ニッケル水素電池の充電時には、水素イオンおよび電子の放出／吸収に関し、上記反応とは逆の反応が起こる。

【0052】

一般に、車載用の ECU の演算能力は、研究開発用の演算装置の演算能力と比べると低いので、車載用である電池システム 200 においては、ECU 30 の演算負荷を低減することが求められる。したがって、本実施の形態においては、以下のように電池モデルが単純化される。すなわち、正極 141 には多数の正極活物質が含まれるところ、各正極活物質における電気化学反応が均一であるとの仮定の下に、多数の正極活物質を単一の正極活物質（正極活物質モデル）151 で代表させる。同様に、負極 142 に含まれる多数の負極活物質における電気化学反応が均一であるとの仮定の下に、多数の負極活物質を単一の負極活物質（負極活物質モデル）152 で代表させる。このように単純化された活物質モデルを採用した上で、正極活物質 151 の内部における水素濃度分布と、負極活物質 152 の内部における水素濃度分布とが算出される。

【0053】

図6は、電池モデルに使用されるパラメータ（変数および定数）を説明するための図である。以下に説明するパラメータでは、特許文献1等と同様に、添字 e が付されたものは電解液中の値であることを意味し、添字 s が付されたものは活物質中の値であることを意味する。添字 j は、正極および負極を区別するためのものであり、 $j = 1$ の場合には正極活物質 151 における値であることを意味し、 $j = 2$ の場合には負極活物質 152 における値であることを意味する。添字 j が省略された場合には、は正極活物質 151 および負極活物質 152 における値を包括的に表している。

【0054】

図7は、正極活物質 151 の内部における水素濃度分布の算出手法を説明するための図である。本電池モデルにおいては、球状の正極活物質 151 の内部にて、極座標の周方向の水素濃度分布は一律と仮定され、径方向の水素濃度分布のみが考慮される。言い換えると、正極活物質 151 は、水素の移動方向を径方向に限定した 1 次元モデルである。

【0055】

正極活物質 151 は、その径方向に N 個（N：2 以上の自然数）の領域に仮想的に分割され、各領域が添字 k（ $k = 1 \sim N$ ）により区別される。領域 k における水素濃度 c_{s1k} は、正極活物質 151 の径方向における領域 k の位置 r_{1k} と、時間 t との関数として表される（下記式（3）参照）。

【数3】

$$c_{s1k} = c_{s1}(r_{1k}, t) \quad \dots (3)$$

【0056】

詳細な手法については後述するが、本実施の形態では、各領域 k について、水素濃度 c_{s1k} が算出され（すなわち濃度分布が算出され）、さらに、算出された水素濃度 c_{s1k} が規格化される。具体的には、下記式（4）に示すように、水素の最大濃度（限界水素

濃度) $c_{s1, max}$ に対する、領域 k における水素濃度 c_{s1k} の比率が算出される。
 なお、限界水素濃度 $c_{s1, max}$ は既知であるとする。

【数 4】

$$\theta_{1k} = \frac{c_{s1k}}{c_{s1k, max}} \quad \cdots (4)$$

【0057】

以下では、規格化後の値である θ_{1k} を領域 k の「局所水素量」と称する。局所水素量 θ_{1k} は、規格化された値であり、正極活物質 151 の領域 k に存在する水素の量に依りて 0～1 の範囲内で変化し得る。

10

【0058】

また、 $k = N$ である最外周領域 N (すなわち正極活物質 151 の表面) における局所水素量 θ_{1N} を「表面水素量」と称する。さらに、下記式 (5) に示すように、全領域 k ($k = 1 \sim N$) の局所水素量 θ_{1k} の平均量を「平均水素量」と称し、 $\theta_{1, ave}$ で表す。

【数 5】

$$\theta_{1, ave} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \theta_{1k} \quad \cdots (5)$$

【0059】

20

図 7 では正極活物質 151 を例に説明したが、負極活物質 152 の内部における水素濃度 (の分布) c_{s2k} および局所水素量 (の分布) θ_{2k} の算出手法についても同等である。なお、正極活物質 151 と負極活物質 152 とでは領域の分割数が異なってもよいが、本実施の形態では説明の簡易化のため、分割数がいずれも N であるとする。

【0060】

図 8 は、開放電位と局所水素量との関係を示す図である。図 8 (A) には、正極活物質 151 の表面水素量 θ_{1N} と、正極開放電位の初期電位 E_1 (メモリ効果が生じていない状態での正極開放電位 U_1) との関係を示す。図 8 (B) には、負極活物質 152 の表面水素量 θ_{2N} と、負極開放電位 U_2 との関係を示す。

【0061】

30

図 8 (A) および図 (B) に示すように、初期電位 E_1 および負極開放電位 U_2 は、表面水素量 θ_{1N} および表面水素量 θ_{2N} にそれぞれ依存して変化する特性を有する。そのため、単電池 11 の初期状態 (たとえば製造直後の状態) において、表面水素量 θ_{1N} と初期電位 E_1 との関係、および表面水素量 θ_{2N} と負極開放電位 U_2 との関係を測定することにより、表面水素量 θ_{1N} の変化に対する初期電位 E_1 の変化特性、および表面水素量 θ_{2N} の変化に対する負極開放電位 U_2 の変化特性を規定したマップ MP1 を作成し、メモリ 32 に記憶させておく。ECU 30 は、マップ MP1 を参照することによって、表面水素量 θ_{1N} 、 θ_{2N} から初期電位 E_1 および負極開放電位 U_2 をそれぞれ算出することができる。なお、マップ MP1 に代えて、データテーブルまたは関数を用いてもよい。

【0062】

40

<ニッケル水素電池のメモリ効果>

図 8 に示したマップ MP1 (特に図 8 (A) 参照) にはメモリ効果の影響が反映されていないので、正極開放電位 U_1 にメモリ効果の影響を反映させるための手法について以下に詳細に説明する。

【0063】

図 9 は、メモリ効果による正極開放電位 U_1 の変化の一例を示す図である。メモリ効果が生じていない状態 (初期状態) における正極開放電位 U_1 (= 初期電位 E_1) を 1 点鎖線で表し、メモリ効果が生じた状態における正極開放電位 U_1 を実線で表す。

【0064】

図 9 (A) において、横軸は単電池 11 の SOC を示し、縦軸は電位を示す。単電池 1

50

1がある程度の期間、放置された後に放電された場合、正極開放電位 U_1 は、放電側のメモリ効果によって初期電位 E_1 よりも低くなる。この放電側のメモリ効果による電位差（放電曲線間の電位差）を「放電メモリ量」 Mdc と称する。

【0065】

図示しないが、単電池11の充電時には、充電側のメモリ効果によって、正極開放電位 U_1 が初期電位 E_1 よりも高くなる。この充電側のメモリ効果による電位差（充電曲線間の電位差）を「充電メモリ量」 Mch と称する。式（1）にて説明したメモリ量 M とは、放電メモリ量 Mdc および充電メモリ量 Mch を包括的に表すものである。

【0066】

図9（A）は、メモリ効果による正極開放電位 U_1 の変化をSOCに対して示す図である。これに対し、本実施の形態では、図9（B）に示すように、横軸がSOCから正極活物質151の平均水素量 $\theta_{1,ave}$ へと変更される。このように、メモリ効果の影響を考慮する際の視点（切り口）をSOCから平均水素量 $\theta_{1,ave}$ へと変えることにより、水素濃度分布（局所水素量分布）とメモリ量 M との橋渡しが可能になるためである。

【0067】

なお、単電池11の放電時には、正極活物質151内の水素濃度 c_{s1} が高くなるので（図5参照）、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ が増加する。つまり、SOCの変化方向と平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の変化方向とは、逆である。

【0068】

単電池11が使用されているときの平均水素量（ここでは放電開始前の平均水素量）を「使用水素量」 θ_0 と称する。放電側のメモリ効果は、使用水素量 θ_0 よりも高い平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲で生じる。放電メモリ量 Mdc の大きさは、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ （使用水素量 θ_0 よりも多い平均水素量）によって異なる。図示しないが、充電メモリ量 Mch の大きさも同様に、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ （使用水素量 θ_0 よりも少ない平均水素量）によって異なる。よって、以下、各平均水素量 $\theta_{1,ave}$ におけるメモリ量 M （ Mdc 、 Mch ）の具体的な算出手法について説明する。

【0069】

<微小メモリ量の積算>

図10は、単電池11の使用に伴いメモリ量 M が増加する様子を示す図である。図10において、横軸は単電池11の初期状態からの経過時間を示し、縦軸はメモリ量 M （の大きさ）を示す。

【0070】

本発明者らは、様々な使用条件下（たとえば温度 Tb 等が異なる条件下）で使用された単電池11に生じたメモリ量を評価する各種評価試験を実施し、単電池11の使用条件毎にメモリ量 M と経過時間との関係を示すデータを取得した。図10および後述する図11では、理解を容易にするため、3種類の使用条件A～Cにそれぞれ対応する曲線 $L_A \sim L_C$ が取得された例について説明するが、実際には、より多くの使用条件について同様の曲線が取得される。上記評価試験の結果から、本発明者らは、ある期間が経過する間に生じたメモリ量 M は、たとえば所定の演算周期 Δt 毎に、 Δt の間に生じたメモリ量である「微小メモリ量」 ΔM を逐次算出し、微小メモリ量 ΔM を積算することによって算出可能であることを見出した。また、本発明者らは、途中で変わっても微小メモリ量 ΔM の積算が可能であることを見出した。

【0071】

図11は、微小メモリ量 ΔM の積算を説明するための図である。図11において、横軸は、単電池11の初期状態からの経過時間を示す。縦軸は、上から順に、単電池11の使用条件（たとえば温度 Tb ）およびメモリ量 M の大きさを示す。ここでは、上図に示すように、演算周期 Δt が経過する度に使用条件が判定され、使用条件がA、B、Cの順に変化した場合について説明する。

【0072】

まず、使用条件A下では曲線 L_A が参照され、演算周期 Δt 毎に微小メモリ量 ΔM が算

10

20

30

40

50

出され、さらに積算される。その結果、使用条件A下で生じたメモリ量Mは、 M_A となる。

【0073】

次に、時刻 t_b において使用条件がAからBに変化すると、曲線 L_B （図10に示した曲線 L_B を時間軸方向に平行移動した曲線）においてメモリ量 $M=M_A$ の点から曲線 L_B が参照される。そして、演算周期 Δt 毎に微小メモリ量 ΔM が算出され、さらに積算される。使用条件B下で生じたメモリ量Mが M_B である場合、使用条件Bの終了時点でのメモリ量Mは、 M_A と M_B との和（ $M_A + M_B$ ）となる。

【0074】

さらに、時刻 t_c において使用条件がBからCに変化すると、曲線 L_C （図10に示した曲線 L_C を時間軸方向に平行移動した曲線）においてメモリ量 $M=(M_B + M_C)$ の点から曲線 L_C が参照される。そして、演算周期 Δt 毎に微小メモリ量 ΔM が算出され、さらに積算される。使用条件C下で生じたメモリ量Mが M_C である場合、全期間で生じたメモリ量Mは、 M_A と M_B と M_C との和（ $M_A + M_B + M_C$ ）となる。

【0075】

このように、本実施の形態では、単電池11の使用条件が変化した場合に、微小メモリ量 ΔM を算出するために参照する曲線を、ある曲線から他の曲線へと切り替える。切替前の曲線に従って算出されたメモリ量Mは、切替後にも引き継ぐことが可能である。そして、切替時点からは、切替後の曲線に従って微小メモリ量 ΔM が算出され、切替前から引き継がれたメモリ量Mに積算されていく。なお、このような積算（曲線の引き継ぎ）が可能であるのは、ある曲線に従って算出されたメモリ量Mと、他の曲線に従って算出されたメモリ量Mとが等しい場合には、正極活物質151の状態が同じと考えられるためである。

【0076】

<平均水素量の範囲>

図9（B）にて説明したように、単電池11が使用されているときの使用水素量 θ_0 から単電池11が充電された場合、使用水素量 θ_0 よりも少ない平均水素量 $\theta_{1, ave}$ の範囲において、正極開放電位 U_1 が初期状態と比べて充電メモリ量 M_{ch} だけ高くなる。一方、単電池11が放電された場合には、使用水素量 θ_0 よりも多い平均水素量 $\theta_{1, ave}$ の範囲において、正極開放電位 U_1 が初期状態と比べて放電メモリ量 M_{dc} だけ低くなる。

【0077】

このように、メモリ効果発生後の単電池11の充放電時に正極開放電位 U_1 がどのように変化するかを算出するためには、使用水素量 θ_0 を始点（基準点）とする充放電曲線を算出することを要する（たとえば図9（B）の実線参照）。この充放電曲線は、以下に説明するように、使用水素量 θ_0 よりも多い平均水素量 $\theta_{1, ave}$ の範囲内の各値での放電メモリ量 M_{dc} を算出するとともに、使用水素量 θ_0 よりも少ない平均水素量 $\theta_{1, ave}$ の範囲内の各値での充電メモリ量 M_{ch} を算出することにより求めることができる。

【0078】

図12は、メモリ効果発生後の充放電曲線の算出手法を概念的に説明するための図である。図12において、横軸は正極活物質151の平均水素量 $\theta_{1, ave}$ を示し、縦軸は電位を示す。

【0079】

上述のように、メモリ量Mは平均水素量 $\theta_{1, ave}$ によって異なる。そのため、本実施の形態では、平均水素量 θ_1 の範囲（0～1の範囲）が、たとえば0.05ずつ20個の範囲に分割される。そして、20個の範囲毎に、所定の演算周期 Δt が経過する度に単電池11の使用条件に応じて微小メモリ量 ΔM が逐次算出され、算出された微小メモリ量 Δt が積算されることによって、各範囲におけるメモリ量Mが算出される。

【0080】

単電池11の使用条件とは、より具体的には、演算周期 Δt が経過する間の平均水素量 $\theta_{1, ave}$ と単電池11の絶対温度Tとの組合せ（ $\theta_{1, ave}$, T）により定まる条件で

ある。単電池 11 の使用条件 ($\theta_{1,ave}$, T) 毎に評価試験を予め行なうことにより、マップ MP2 を予め準備することができる。

【0081】

図 13 は、本実施の形態におけるマップ MP2 の概念図である。マップ MP2 では、20 個の平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲毎に別個に、単電池 11 の使用条件 ($\theta_{1,ave}$, T) と、その使用条件 ($\theta_{1,ave}$, T) 下で演算周期 Δt が経過する間に生じる微小メモリ量 ΔM との対応関係を示すデータ（たとえば図 10 の曲線 $L_A \sim L_C$ 参照）が規定されている。なお、データ形式は特に限定されず、データテーブルまたは関数（関係式）であってもよい。

【0082】

ECU30 は、20 個の平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲毎に、演算周期 Δt の間の単電池 11 の使用条件 ($\theta_{1,ave}$, T) に応じたデータ（曲線）を参照することで、演算周期 Δt の間に新たに生じた微小メモリ量 ΔM を算出する。さらに、ECU30 は、20 個の範囲毎に、それまでの全期間の微小メモリ量 ΔM を積算することによってメモリ量 M を算出する。上述のように、途中で使用条件が変わった場合であっても微小メモリ量 ΔM の積算が可能である。

【0083】

なお、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲の分割数（上述の例では 20 個）および各範囲内での使用条件数に関し、できるだけ大きな値を用いることで、より詳細な評価試験結果をマップ MP2 に反映させることが可能になるので、メモリ量 M の算出精度が向上する。その一方で、分割数が過度に多くなったり使用条件数が過度に多くなったりすると、マップサイズ（マップ MP2 のデータ量）が増大し、メモリ 32 に必要な容量が大きくなるとともに CPU31 の演算負荷が大きくなり得る。したがって、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲の分割数および各範囲内での使用条件数は、メモリ量 M の算出精度と ECU30 の処理能力とのバランスが取れるように決定することが望ましい。

【0084】

<メモリ効果の解消>

単電池 11 の充放電が行なわれると、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の使用水素量 θ_0 が変化する可能性がある。このような場合には、以下のようにすることで、使用水素量 θ_0 の変化を微小メモリ量 ΔM の積算結果に反映させることができる。

【0085】

図 14 は、使用水素量 θ_0 を考慮した微小メモリ量 ΔM の積算手法を説明するための図である。図 14 において、横軸は平均水素量 $\theta_{1,ave}$ を示し、縦軸はメモリ量 M を示す。ここでは、時刻 t_1 から時刻 t_2 までの期間には単電池 11 が放電され、その後、時刻 t_2 から時刻 t_3 までの期間には単電池 11 が充電された場合を例に説明する。

【0086】

時刻 t_1 までの微小メモリ量 Δt の積算結果を図 14 上部に示す。放電側のメモリ効果は、使用水素量 θ_0 よりも少ない平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲では生じず、使用水素量 θ_0 よりも多い平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲でのみ生じる。したがって、放電メモリ量 M_{dc} は、使用水素量 θ_0 よりも多い平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲でのみ微小メモリ量 ΔM を積算することによって算出される。一方、充電側のメモリ効果は、使用水素量 θ_0 よりも多い平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲では生じず、使用水素量 θ_0 よりも少ない平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲でのみ生じる。したがって、充電メモリ量 M_{ch} は、使用水素量 θ_0 よりも少ない低い平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲でのみ微小メモリ量 ΔM を積算することによって算出される。

【0087】

時刻 t_1 から時刻 t_2 までの期間に単電池 11 が放電されると、使用水素量 θ_0 が増加する。そうすると、増加後の使用水素量 θ_0 よりも少ない平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲では、放電側のメモリ効果が解消され、放電メモリ量 M_{dc} が 0 になる。ただし、増加後の使用水素量 θ_0 における放電メモリ量 M_{dc} は、直ちには解消されずに残る。これによ

10

20

30

40

50

り、たとえば図9（B）において、時刻 t_1 における放電曲線が実線で示した曲線であった場合に、時刻 t_2 においては、点線で示す（ $L(t=t_2)$ で示す）ように放電曲線形状が変化する。

【0088】

逆に、時刻 t_2 から時刻 t_3 までの期間に単電池11が充電されると、使用水素量 θ_0 が減少する。そうすると、減少後の使用水素量 θ_0 よりも多い平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲では、充電側のメモリ効果が解消され、充電メモリ量 Mch が0になる。ただし、減少後の使用水素量 θ_0 における充電メモリ量 Mch は、直ちには解消されずに残る。

【0089】

このように、本実施の形態では、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の20個の範囲毎に、単電池11の使用条件（ $\theta_{1,ave}$, T ）に応じた微小メモリ量 ΔM を逐次算出し、算出された微小メモリ量 ΔM を積算する処理が繰り返し実行される。この積算の際には、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の使用水素量 θ_0 がどのように変化したかに応じて、それまでの積算量が0にリセットされる。

【0090】

<機能ブロック>

図15は、本実施の形態における電位算出処理に関するECU30の機能ブロック図である。ECU30は、電池パラメータ決定部310と、電流密度算出部320と、過電圧算出部330と、濃度分布算出部340と、水素量算出部350と、開放電位算出部360と、メモリ量算出部370と、電位算出部380を含む。

【0091】

電池パラメータ決定部310は、電圧センサ21から単電池11の電圧 V_b を受けるとともに、温度センサ23から電池ブロック（図示せず）の温度 T_b を受ける。電池パラメータ決定部310は、電圧 V_b を単電池11の端子間電圧 V として設定するとともに、温度 T_b を絶対温度 T （単位：ケルビン）に換算する。また、電池パラメータ決定部310は、後述する電池モデル式中の他のパラメータを絶対温度 T 等に応じて決定する。より具体的には、電池パラメータ決定部310は、交換電流密度 $i_{0,j}$ 、活物質の拡散係数 D_s 、反応抵抗 R_r 、直流抵抗 R_d 等のパラメータを絶対温度 T 等に応じて決定する。

【0092】

より具体的には、交換電流密度 $i_{0,1}$ とは、正極活物質151における酸化電流密度（アノード電流密度）と還元電流とが等しくなるときの電流密度である。交換電流密度 $i_{0,1}$ は、表面水素量 θ_{1N} および絶対温度 T に依存して変化する特性を有する。したがって、交換電流密度 $i_{0,1}$ と表面水素量 θ_{1N} および絶対温度 T との対応関係を規定した特性マップ（図示せず）を予め準備しておくことにより、水素量算出部350により算出される表面水素量 θ_{1N} （後述）と、絶対温度 T とから、交換電流密度 $i_{0,1}$ を算出することができる。交換電流密度 $i_{0,2}$ についても同様であるため、詳細な説明は繰り返さない。

【0093】

反応抵抗 R_r とは、正極活物質151および負極活物質152の表面において電荷の授受が行われるときの抵抗成分である。反応抵抗 R_r は、下記式（6）に従って、絶対温度 T および交換電流密度 $i_{0,j}$ （ $j=1, 2$ ）から算出することができる。

【数6】

$$R_r = \frac{RT}{2\alpha_{a1}F} \left\{ \frac{1}{L_1 a_{s1} i_{01}} + \frac{1}{L_2 a_{s2} i_{02}} \right\} \quad \cdots(6)$$

【0094】

直流抵抗 R_d とは、水素イオンおよび電子が正極活物質151と負極活物質152との間を移動するときの抵抗成分である。直流抵抗 R_d は、絶対温度 T に依存して変化する特性を有する。したがって、直流抵抗 R_d の測定結果に基づき、直流抵抗 R_d と絶対温度 T との対応関係を規定した特性マップ（図示せず）を予め準備しておくことにより、絶対温度 T から直流抵抗 R_d を算出することができる。

【0095】

活物質の拡散係数 $D_{s,j}$ についても同様に、表面水素量 θ_1 、 θ_2 および絶対温度 T に対する依存性を有するため、予め準備されたマップ（図示せず）を用いて算出することができる。なお、表面水素量 θ_{1N} 、 θ_{2N} および絶対温度 T の両方を上述の各マップの引数とすることは必須ではなく、精度は低下し得るものの、いずれか一方のみ（たとえば絶対温度 T のみ）を引数としてもよい。電池パラメータ決定部 310 により決定された各パラメータは、他の機能ブロックに適宜出力される。

【0096】

電流密度算出部 320 は、電池パラメータ決定部 310 から端子間電圧 V 、交換電流密度 $i_{0,j}$ および直流抵抗 R_d 等のパラメータを受けるとともに、電位算出部 380 から正極開放電位 U_1 および負極開放電位 U_2 を受ける。電流密度算出部 320 は、下記式（7）に従って電流密度 I を算出する。式（7）における正極開放電位 U_1 および負極開放電位 U_2 としては、前回の演算周期での算出結果が代入される。

【数7】

$$V = (U_1 - U_2) + \frac{RT}{\alpha_{a1}F} \left\{ \arcsin h \left(\frac{-I}{2L_1 a_{s1} i_{01}} \right) - \arcsin h \left(\frac{I}{2L_2 a_{s2} i_{02}} \right) \right\} - R_d \cdot I \quad \dots(7)$$

【0097】

式（7）は非線形方程式である。式（7）から電流密度 I を算出するには、ニュートン法等の反復法が用いられる。すなわち、電流密度 I の初期値を仮定した上で、絶対温度 T などを引数として、交換電流密度 $i_{0,j}$ 等の各パラメータを代入して端子間電圧 V の現在値を算出する。このようにして算出された端子間電圧 V と、電圧センサ 21 により検出された端子間電圧 V とが所定誤差内に収束するまで反復計算を行なうことにより、式（7）から電流密度 I を求めることができる。なお、ここでは電圧入力の場合を説明したが、電流入力、すなわち電流センサ 22 による検出値から電流密度 I を算出してもよく、電流入力の場合には収束演算は不要になる。

【0098】

なお、電流密度算出部 320 は、式（7）に代えて下記式（8）を用いて電流密度 I を算出してもよい。式（8）は、式（7）の簡易式である。具体的には、式（8）は、式（7）において、 $\arcsinh$ 項を線形近似し、さらに式（7）に含まれる上記式（6）の右辺のパラメータを反応抵抗 R_r に置換したものである。

【数8】

$$V = (U_1 - U_2) - R_r \cdot I - R_d \cdot I \quad \dots(8)$$

【0099】

さらに、電流密度算出部 320 は、電流密度 I から反応電流密度 j_j を算出し、過電圧算出部 330 および濃度分布算出部 340 に出力する。反応電流密度 j_j とは、活物質の単位体積当たりの水素生成速度に相当する。電流密度 I と反応電流密度 j_j との間には下記式（9）が成立するため、電流密度 I を反応電流密度 j_j に換算することができる。

【数9】

$$I = -j_1 L_1 = j_2 L_2 \quad \dots(9)$$

【0100】

過電圧算出部 330 は、電池パラメータ決定部 310 から絶対温度 T および交換電流密度 $i_{0,j}$ を受けるとともに、電流密度算出部 320 から反応電流密度 j_j を受ける。過電圧算出部 330 は、バトラー・ボルマー（Butler-Volmer）の関係式から導かれる下記式（10）（詳細については特許文献 1 参照）に従って、正極側の過電圧 η_1 および負極側の過電圧 η_2 を算出し、電位算出部 380 に出力する。

【数 1 0】

$$\eta_j = \frac{RT}{\alpha_{aj}F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{j_j}{2a_{sj}i_{0j}} \right) \quad \cdots(10)$$

【0 1 0 1】

濃度分布算出部 3 4 0 は、電池パラメータ決定部 3 1 0 から活物質の拡散係数 D_{sj} を受けるとともに、電流密度算出部 3 2 0 から反応電流密度 j_j を受ける。詳細は特許文献 1 等に記載されているが、下記式 (1 1) は、極座標系の拡散方程式である。式 (1 1) の境界条件は、下記式 (1 2) および式 (1 3) のように設定することができる。濃度分布算出部 3 4 0 は、式 (1 1) ~ (1 3) に従って、正極活物質 1 5 1 の内部の水素濃度分布 c_{s1k} ($k = 1 \sim N$) と、負極活物質 1 5 2 の内部の水素濃度分布 c_{s2k} とを算出し、水素量算出部 3 5 0 に出力する。

10

【数 1 1】

$$\frac{\partial c_{sj}}{\partial t} = D_{sj} \left[\frac{\partial^2 c_{sj}}{\partial r_j^2} + \frac{2}{r_j} \frac{\partial c_{sj}}{\partial r_j} \right] \quad \cdots(11)$$

$$\left. \frac{\partial c_{sj}}{\partial r} \right|_{r_j=0} = 0 \quad \cdots(12)$$

20

$$\left. \frac{\partial c_{sj}}{\partial r} \right|_{r_j=r_{sj}} = -\frac{j_j}{a_{sj}D_{sj}F} \quad \cdots(13)$$

【0 1 0 2】

水素量算出部 3 5 0 は、濃度分布算出部 3 4 0 から水素濃度分布 c_{sjk} ($j = 1, 2$) を受ける。水素量算出部 3 5 0 は、水素濃度分布 c_{s1k} に基づき正極活物質 1 5 1 の表面局所量 θ_{1N} を算出するとともに、水素濃度分布 c_{s2k} に基づき負極活物質 1 5 2 の表面水素量 θ_{2N} を算出し、開放電位算出部 3 6 0 に出力する (上記式 (4) 参照)。さらに、水素量算出部 3 5 0 は、上記式 (5) に従って、水素濃度分布 c_{s1k} から平均水素量 $\theta_{1,ave}$ (より具体的には使用水素量 θ_0) を算出し、メモリ量算出部 3 7 0 に出力する。

30

【0 1 0 3】

開放電位算出部 3 6 0 は、電池パラメータ決定部 3 1 0 から絶対温度 T を受けるとともに、水素量算出部 3 5 0 から表面水素量 θ_{1N} , θ_{2N} を受ける。開放電位算出部 3 6 0 は、図 8 に示したマップ MP 1 を参照することによって、表面水素量 θ_{1N} から初期電位 E_1 を算出するとともに、表面水素量 θ_{2N} から負極開放電位 U_2 を算出する。算出された初期電位 E_1 および負極開放電位 U_2 は、電位算出部 3 8 0 に出力される。

【0 1 0 4】

40

メモリ量算出部 3 7 0 は、以下のようにすることで、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の各範囲について、メモリ量 M を算出する。

【0 1 0 5】

図 1 6 は、メモリ量算出部 3 7 0 のより詳細な構成を示す機能ブロック図である。メモリ量算出部 3 7 0 は、使用条件設定部 3 7 1 と、微小メモリ量算出部 3 7 2 と、積算部 3 7 3 とを含む。

【0 1 0 6】

使用条件設定部 3 7 1 は、電池パラメータ決定部 3 1 0 から絶対温度 T を受けるとともに、水素量算出部 3 5 0 から使用水素量 θ_0 を受ける。使用条件設定部 3 7 1 は、図 1 3 に示したマップ MP 2 を参照することによって、単電池 1 1 の使用条件 ($\theta_{1,ave}$, T)

50

に応じた曲線を平均水素量 $\theta_{1, ave}$ の範囲毎に選択し、微小メモリ量算出部 372 に出力する。

【0107】

微小メモリ量算出部 372 は、使用条件設定部 371 からの曲線を用いて、所定の演算周期 Δt の間に新たに生じた微小メモリ量 ΔM を平均水素量 $\theta_{1, ave}$ の範囲毎に算出し、積算部 373 に出力する。

【0108】

積算部 373 は、微小メモリ量算出部 372 からの微小メモリ量 ΔM を平均水素量 $\theta_{1, ave}$ の範囲毎に積算する。使用水素量 θ_0 が変化した場合には、図 14 にて説明したように、それまでの積算量を適宜リセットする（0 に設定する）。平均水素量 $\theta_{1, ave}$ の各範囲のメモリ量 M は、電位算出部 380 に出力される。

【0109】

図 15 に戻り、電位算出部 380 は、開放電位算出部 360 から初期電位 E_1 および負極開放電位 U_2 を受け、メモリ量算出部 370 からメモリ量 M を受け、過電圧算出部 330 から過電圧 η_1 、 η_2 を受ける。電位算出部 380 は、正極開放電位 U_1 および負極開放電位 U_2 を電流密度算出部 320 に出力する。さらに、電位算出部 380 は、上記式 (1) に従って正極電位 V_1 を算出するとともに ($V_1 = E_1 + M + \eta_1$)、上記式 (2) に従って負極電位 V_2 を算出する ($V_2 = U_2 + \eta_2$)。電位算出部 380 により算出された正極電位 V_1 および負極電位 V_2 は、図示しない充放電制御部に出力され、この充放電制御部により、図 3 および図 4 にて説明した充放電制御が実行される。

【0110】

＜電位算出処理の処理フロー＞

図 17 は、本実施の形態における電位算出処理（図 3 の S11 および図 4 の S21 の処理）を示すフローチャートである。図 17 および後述する図 19 に示すフローチャートは、所定の演算周期 Δt （たとえば $\Delta t = 100 \text{ ms}$ ）毎にメインルーチン（図示せず）から呼び出されて実行される。これらのフローチャートに含まれる各ステップは、基本的には ECU30 によるソフトウェア処理によって実現されるが、その一部または全部が ECU30 内に作製されたハードウェア（電気回路）によって実現されてもよい。

【0111】

S101 において、ECU30 は、電圧センサ 21 から単電池 11 の電圧 V_b を取得するとともに、電流センサ 22 から電池ブロック（図示せず）の温度 T_b を取得する。ECU30 は、以降の処理において、電圧 V_b を端子間電圧 V として使用するとともに、温度 T_b を絶対温度 T に換算する。

【0112】

ECU30 のメモリ 32 には、前回の演算周期で算出された、正極活物質 151 の内部における水素濃度分布 c_{s1k} ($k = 1 \sim N$) と、負極活物質 152 の内部における水素濃度分布 c_{s2k} とが記憶されている。ECU30 は、前回の演算周期で算出された水素濃度分布 c_{sjk} ($j = 1, 2$) を読み出す。なお、車両 100 のスタートスイッチ（図示せず）が押された（たとえばイグニッションオン）後の最初の演算周期では、車両 100 のイグニッションオフ直前の演算周期でメモリ 32 に記憶された水素濃度分布 c_{sjk} が読み出される。ECU30 は、正極活物質 151 の最外周領域の水素濃度 c_{s1N} から表面水素量 θ_{1N} を算出するとともに、負極活物質 152 の最外周領域 N の水素濃度 c_{s2N} から表面水素量 θ_{2N} を算出する（上記式 (4) 参照）（S102）。

【0113】

S103 において、ECU30 は、図 8 に示したマップ MP1 を参照することによって、表面水素量 θ_{1N} から初期電位 E_1 を算出するとともに、表面水素量 θ_{2N} から負極開放電位 U_2 を算出する。

【0114】

S104 において、ECU30 は、交換電流密度 i_{0j} 、反応抵抗 R_r 、直流抵抗 R_d 、および活物質の拡散係数 D_{sj} の各パラメータを算出する。この算出手法については、

図 15 にて詳細に説明したため、説明は繰り返さない。

【0115】

S105において、ECU30は、上記式(7)および式(8)のいずれか一方に従って、正極開放電位 U_1 、負極開放電位 U_2 、交換電流密度 $i_{0,j}$ および絶対温度 T から電流密度 I を算出する。さらに、ECU30は、上記式(9)に従って、電流密度 I を反応電流密度 j_j ($j = 1, 2$)に換算する。

【0116】

S106において、ECU30は、上記式(10)に従って、絶対温度 T 、反応電流密度 j_j および交換電流密度 $i_{0,j}$ から過電圧 η_j ($j = 1, 2$)を算出する。

【0117】

S107において、ECU30は、上記式(11)～式(13)に従って、正極活物質151の内部の水素濃度分布 c_{s1k} ($k = 1 \sim N$)と、負極活物質152の内部の水素濃度分布 c_{s2k} とを算出する。水素濃度分布 c_{sjk} ($j = 1, 2$)の算出結果は、次の演算周期でのS102の処理に備えてメモリ32に記憶される。

【0118】

S108において、ECU30は、S107にて算出された正極活物質151の内部の水素濃度分布 c_{s1k} から、上記式(4)に従って局所水素量分布 θ_{1k} ($k = 1 \sim N$)を算出する。

【0119】

S109において、ECU30は、S108にて算出された局所水素量分布 θ_{1k} から、全領域 k の平均量である平均水素量 $\theta_{1,ave}$ を算出する(上記式(5)参照)。この平均水素量 $\theta_{1,ave}$ が使用水素量 θ_0 として用いられる。

【0120】

S110において、ECU30は、20個の平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲毎に、今回の演算周期における微小メモリ量 ΔM を算出する。この算出手法については、図12および図13にて詳細に説明したため、説明は繰り返さない。

【0121】

S111において、ECU30は、上記20個の範囲毎に、S110にて算出された微小メモリ量 ΔM を積算することによってメモリ量 M を算出する。単電池11の充放電に伴い、前回の演算周期から使用水素量 θ_0 が変化した場合には、変化前の使用水素量 θ_0 と変化後の使用水素量 θ_0 との間の範囲において、それまでの積算量が適宜リセットされる。この積算およびリセットの手法についても図14にて詳細に説明したため、説明は繰り返さない。

【0122】

S112において、ECU30は、S103にて算出された初期電位 E_1 と、S106にて算出された過電圧 η_1 と、S111にて算出されたメモリ量 M とを用いて、正極電位 V_1 を算出する(式(1)参照)。この正極開放電位 U_1 に、S106にて算出された過電圧 η_1 を加算することにより、正極電位 V_1 が算出される。なお、上記20個の範囲毎に初期電位 E_1 とメモリ量 M とを加算した場合、隣接する範囲間で正極開放電位 U_1 が滑らかにつながらない可能性がある。そのため、ある範囲と、その範囲に隣接する範囲との間を適切な関数(たとえば線形関数)を用いて補完することができる。これにより、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ に関して滑らかな正極開放電位 U_1 を取得することができる。

【0123】

さらに、ECU30は、S103にて算出された負極開放電位 U_2 と、S106にて算出された過電圧 η_2 とを用いて、上記20個の範囲毎に負極電位 V_2 を算出する(式(2)参照)。

【0124】

以上のように、本実施の形態によれば、予め準備されたマップMP2(図13参照)を参照することによって、平均水素量 $\theta_{1,ave}$ の範囲毎に、単電池11の使用条件($\theta_{1,ave}$, T)に応じた微小メモリ量 ΔM が逐次算出され、さらに積算される。このように

10

20

30

40

50

して算出されたメモリ量 M が、マップ $MP1$ （図8参照）を参照することによって表面水素量 θ_{1N} から算出された初期電位 E_1 に加算される。これにより、正極141に生じたメモリ効果の影響を正極開放電位 U_1 に反映させることができるので、正極電位 V_1 の算出精度を向上させることができる。

【0125】

また、図17に示したフローチャートのS105にて説明したように、電流密度 I を算出する際には、前回の演算周期での正極開放電位 U_1 および負極開放電位 U_2 の算出結果が用いられる。この正極開放電位 U_1 はメモリ効果の影響を考慮した上で高精度に算出されたものであるため、電流密度 I についても、メモリ効果の影響を考慮されていない場合と比べて、高精度に算出することができる。これにより、負極活物質152の反応電流密度 j_2 および過電圧 η_2 も高精度に算出されることになる（式（10）参照）。その結果、S112にて、今回の演算周期における負極電位 V_2 の算出精度についても向上させることができる（式（2）参照）。

10

【0126】

さらに、本実施の形態では、充放電制御の一例として、充電時に正極電位 V_1 が上限電位 UL_1 よりも高くなった場合（図3のS12においてYES）には、通常時と比べて、充電電力上限値 Win が小さく設定される（S14）。また、放電時に正極電位 V_1 が下限電位 LL_1 よりも低くなった場合（図4のS23においてYES）には、通常時と比べて、放電電力上限値 $Wout$ が小さく設定される（S24）。本実施の形態によれば、正極電位 V_1 を高精度に算出可能であるため、正極電位 V_1 に基づく上記判定を適切に行なうことができる。その結果、副反応による劣化から正極141を保護することができる。詳細な説明は繰り返さないが、負極142についても同様に、副反応による劣化から保護することができる。

20

【0127】

なお、本実施の形態では、アルカリ二次電池の一例としてニッケル水素電池を用いた場合について説明したが、本実施の形態で説明した手法が適用可能なアルカリ二次電池はこれに限定されるものではない。本実施の形態の手法は、水酸化ニッケルを正極活物質として含み、メモリ効果が発生する他のアルカリ二次電池（たとえばニッケルカドミウム電池またはニッケル亜鉛電池）にも適用することができる。

【0128】

30

[変形例1]

ニッケル水素電池の正極では、メモリ効果とは別に、単電池11の過去の使用履歴（ヒステリシス）に応じて正極開放電位 U_1 が変化する現象が知られている。したがって、この現象も考慮した上で正極開放電位 U_1 を算出することが好ましい。変形例1では、ヒステリシスをさらに考慮した上で正極開放電位 U_1 を算出する手法について説明する。

【0129】

図18は、変形例1における正極開放電位 U_1 の算出手法を説明するための図である。図18において、横軸は平均局所水素量 $\theta_{1,ave}$ を示し、縦軸は電位を示す。

【0130】

変形例1では、ヒステリシスを考慮するために、上述の実施の形態で用いた使用水素量 θ_0 に代えて、所定期間における使用水素量 θ_0 の時間平均である「平均使用水素量」 $\theta_{0,mean}$ が用いられる。また、ヒステリシスは、所定期間において使用水素量 θ_0 が変化した範囲内で生じる。したがって、上記所定期間における使用水素量 θ_0 の最大値である「最大使用水素量」を $\theta_{0,max}$ と表し、使用水素量 θ_0 の最小値である「最小使用水素量」を $\theta_{0,min}$ と表す。

40

【0131】

平均水素量 $\theta_{1,ave}$ が最大使用水素量 $\theta_{0,max}$ 以上の範囲では、ヒステリシスの影響を特に考慮しなくてよいため、隣接する2つの正極開放電位 U_1 の間（隣接する2点間）が線形補完される。平均水素量 $\theta_{1,ave}$ が最小使用水素量 $\theta_{0,min}$ 以下の範囲についても同様に、隣接する2つの正極開放電位 U_1 の間が線形補完される。

50

【0132】

これに対し、平均水素量 $\theta_{1, ave}$ が平均使用水素量 $\theta_{0, mean}$ と最大使用水素量 $\theta_{0, max}$ との間の範囲では、ヒステリシスの影響が生じ得る。しかし、平均使用水素量 $\theta_{0, mean}$ では、図9（B）にて説明したように初期電位 E_1 に近い電位となるため、ヒステリシスの影響が相対的に小さいと考えられる。

【0133】

したがって、変形例1では、図17に示したフローチャートのS112にて説明した補完手法（隣接する全範囲をたとえば線形補完する手法）に代えて、平均使用水素量 $\theta_{0, mean}$ での正極開放電位 U_1 と、最大使用水素量 $\theta_{0, max}$ での正極開放電位 U_1 とを結ぶように補完が行なわれる。一例として、下記式（14）に示すように、自然数 n をべき指数とする、べき関数による補完を行なうことができる。なお、自然数 n は、実験等により予め定められる。

10

【数12】

$$U_1(\theta_{1, ave}) = U_1(\theta_{0, mean}) - \sqrt[n]{\frac{|U_1(\theta_{0, max})^n|}{\theta_{0, max} - \theta_{0, mean}}} (\theta_{1, ave} - \theta_{0, mean}) \quad \dots(14)$$

【0134】

一方、平均水素量 $\theta_{1, ave}$ が最小使用水素量 $\theta_{0, min}$ と平均使用水素量 $\theta =$ との間の範囲では、下記式（15）に示す、べき関数による補完が行なわれる。

20

【数13】

$$U_1(\theta_{1, ave}) = U_1(\theta_{0, mean}) + \sqrt[n]{-\frac{|U_1(\theta_{0, min})^n|}{\theta_{0, mean} - \theta_{0, min}}} (\theta_{1, ave} - \theta_{0, mean}) \quad \dots(15)$$

【0135】

以上のように、変形例1によれば、メモリ効果に加えて、単電池11のヒステリシスの影響を正極開放電位 U_1 に反映させることができるので、正極開放電位 U_1 の算出精度を向上させ、ひいては正極電位 V_1 の算出精度を向上させることができる。

【0136】

30

[変形例2]

電解液中では、反応物質である水酸化物イオン (OH^-) の濃度 c_e が時間の経過とともに変化し、濃度勾配が生じ得る。その結果、正極活物質151と負極活物質152との間で濃度勾配に起因する濃度過電圧 $\Delta\phi_e$ が生じ、正極電位 V_1 および負極電位 V_2 が影響を受ける可能性がある。変形例2においては、メモリ効果に加えて、濃度過電圧 $\Delta\phi_e$ をさらに考慮することによって、正極電位 V_1 および負極電位 V_2 の算出精度を一層向上させる手法について説明する。

【0137】

図19は、変形例2における電位算出処理を示すフローチャートである。このフローチャートは、S206A、S206Bの処理をさらに含む点において、実施の形態のフローチャート（図17参照）と異なる。

40

【0138】

S206Aにおいて、ECU30は、正極活物質151と負極活物質152との間の反応物質の濃度差 Δc_e を算出する。反応物質の濃度差 Δc_e は、電解液の実効拡散係数 D_{eff} 、電解液の体積分率 ε_e および、水酸化物イオン (OH^-) の輸率 t_{-}^o に依存するため、たとえば下記式（16）～式（18）に従って算出することができる（詳細については特許文献4参照）。なお、式（16）において、 (t) が付されたパラメータは前回の演算周期のものであることを示し、 $(t + \Delta t)$ が付されたパラメータは今回の演算周期のものであることを示す。

【数 1 4】

$$\Delta c_e(t + \Delta t) = \Delta c_e(t) - \alpha \Delta c_e(t) + \beta I(t) \quad \dots(16)$$

$$\alpha = \frac{2\Delta t D_e^{eff}}{\varepsilon_e \Delta x^2} \quad \dots(17)$$

$$\beta = \frac{t_-^0 - 1}{F} \frac{\Delta t}{\varepsilon_e \Delta x} \quad \dots(18)$$

【0 1 3 9】

10

S 2 0 6 Bにおいて、E C U 3 0は、S 2 0 6 Aにて算出された反応物質の濃度差 Δc_e から濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ を算出する。具体的には、濃度差 Δc_e と濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ との対応関係を事前の評価実験により求めマップ（図示せず）として準備しておくことで、濃度差 Δc_e から濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ を算出することができる。

【0 1 4 0】

実施の形態では、図 1 7 に示したフローチャートの S 1 0 5 において、上記式（7）または式（8）に従って電流密度 I が算出されると説明した。これに対し、変形例 2 においては、電流密度 I の算出に下記式（19）または式（20）が用いられる（S 2 0 5）。これにより、前回の演算周期で算出された初期電位 E_1 および負極開放電位 U_2 に加えて、前回の演算周期で算出された濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ をさらに用いて電流密度 I が算出されることになるので、濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ の影響を電流密度 I に反映させることができる。

20

【数 1 5】

$$V = (U_1 - U_2) + \frac{RT}{\alpha_{a1} F} \left\{ \arcsin h \left(\frac{-I}{2L_1 \alpha_{s1} i_{01}} \right) - \arcsin h \left(\frac{I}{2L_2 \alpha_{s2} i_{02}} \right) \right\} - Rd \cdot I + \Delta \phi_e \quad \dots(19)$$

$$V = (U_1 - U_2) - Rr \cdot I - Rd \cdot I + \Delta \phi_e \quad \dots(20)$$

【0 1 4 1】

30

なお、残りの S 2 0 1 ~ S 2 0 4, S 2 0 6, S 2 0 7 ~ S 2 1 2 の処理は、実施の形態のフローチャートにおける S 1 0 1 ~ S 1 0 4, S 1 0 6 ~ S 1 1 2 の処理とそれぞれ同等であるため、説明は繰り返さない。

【0 1 4 2】

以上のように、変形例 2 によれば、電解液中の反応物質の濃度分布に起因する濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ を考慮した上で電流密度 I が算出される。これにより、電流密度 I の算出精度が向上するため、ひいては正極電位 V_1 および負極電位 V_2 の算出精度を一層向上させることができる。

【0 1 4 3】

[変形例 3]

40

変形例 2 では、予め準備されたマップを参照することによって、反応物質の濃度差 Δc_e から濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ が算出される例を説明した。しかし、濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ の算出手法はマップを用いた手法に限られず、以下に説明する算出式を用いることもできる。

【0 1 4 4】

電解液の電位 ϕ_e と、反応物質の濃度 c_e と、反応電流密度 j_j との間には下記式（21）が成立する。式（21）において、電解液の実効イオン導電率を κ_e^{eff} で表し、電解液の実効拡散導電率を κ_D^{eff} で表す。

【数 1 6】

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_D^{\text{eff}} \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \right) + j_j = 0 \quad \dots(21)$$

【0 1 4 5】

まず、電解液中における直流抵抗 R_d による電圧降下と濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ とが互いに独立であるとみなすと、上記式 (21) の差分式である下記式 (22) が導かれる。

【数 1 7】

$$\frac{1}{\Delta x} \left(\kappa^{\text{eff}} \frac{\Delta \phi_e}{\Delta x} + \kappa_D^{\text{eff}} \frac{\Delta \ln c_e}{\Delta x} \right) = 0 \quad \dots(22) \quad 10$$

【0 1 4 6】

上記式 (22) の左辺の括弧内は 0 になるので、式 (22) から下記式 (23) がさらに導かれる。

【数 1 8】

$$\kappa^{\text{eff}} \Delta \phi_e + \kappa_D^{\text{eff}} \Delta \ln c_e = 0 \quad \dots(23)$$

【0 1 4 7】

下記式 (24) に示すように、上記式 (23) から濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ を反応物質の濃度 c_e の関数として表すことができる。なお、係数 γ は下記式 (25) を意味する。式 (25) において、塩濃度変化量 (c_e) と平均活量係数 ($f_{\pm}$) の変化量との相関関係を予め実験等により求め、マップまたは関数として保持しておくことで、塩濃度変化量に対する平均活量係数の変化量を算出することができる。 20

【数 1 9】

$$\Delta \phi_e = -\gamma \Delta \ln c_e \quad \dots(24)$$

$$\gamma = \frac{2RT}{F} (1 - t_-^0) \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_e} \right) \quad \dots(25)$$

【0 1 4 8】

上記式 (24) をさらに変形すると、下記式 (26) が得られる。式 (26) では、正極における反応物質の濃度および負極における反応物質の濃度を c_{e1} , c_{e2} でそれぞれ表す。また、濃度勾配が生じる前の反応物質の濃度 (初期濃度) を $c_{e, ini}$ で表す。この初期濃度 $c_{e, ini}$ は既知の値である。 30

【数 2 0】

$$\Delta \phi_e = -\gamma \ln \frac{c_{e1}}{c_{e2}} = -\gamma \ln \frac{c_{e, ini} + \Delta c_e}{c_{e, ini} - \Delta c_e} \quad \dots(26)$$

【0 1 4 9】

式 (26) は対数を含むため、線形近似することで下記の近似式 (27) が得られる。 40

【数 2 1】

$$\Delta \phi_e = -2\gamma \frac{\Delta c_e}{c_{e, ini}} \quad \dots(27)$$

【0 1 5 0】

式 (27) は、濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ を濃度差 Δc_e の一次式として表したものである。したがって、図 19 に示したフローチャートの S206B において、たとえば ECU30 が高度な演算処理能力および大容量のメモリを有していなくても、濃度差 Δc_e から濃度過電圧 $\Delta \phi_e$ を容易に算出することができる。

【0 1 5 1】

〔変形例 4〕

水素吸蔵合金の負極活物質 1 5 2 の内部における水素濃度分布 c_{s2k} に偏りが生じると、負極活物質 1 5 2 の領域 k ($k = 1 \sim N$) 毎に局所的な体積変化量が異なることになり、水素吸蔵合金の結晶格子内に歪みが生じ得る。この歪みにより負極活物質 1 5 2 内に応力が発生し、発生した応力が負極活物質 1 5 2 の機械的な限界強度を超過すると、負極活物質 1 5 2 にクラックが生じ得る。

【0152】

図 20 は、負極活物質 1 5 2 に生じるクラックを説明するための模式図である。図 20 に示すように、負極活物質 1 5 2 にクラック 1 5 3 が生じることで新たな表面が露出する。たとえばリチウムイオン二次電池では負極活物質にクラックが生じた場合に、負極活物質と電解液との反応により露出表面に被膜が形成され、負極の反応抵抗が増加するところ、ニッケル水素電池である単電池 1 1 においては、そのような被膜形成の影響は極めて小さい。単電池 1 1 では、電池反応に寄与し得る負極活物質 1 5 2 の反応表面積が単に増加することになる。したがって、負極（負極活物質 1 5 2）の反応抵抗が減少し、それにより負極の交換電流密度 i_{o2} が増加する。その結果、電流密度 I および反応電流密度 j_j が変化することになるので、正極開放電位 U_1 および負極開放電位 U_2 が変化する可能性がある（上記式（7）～式（10）参照）。よって、単電池 1 1 においては、時間が経過するに従って、クラック 1 5 3 の発生により負極活物質 1 5 2 の交換電流密度 i_{o2} が増加する影響についても考慮することが好ましい。

【0153】

負極活物質 1 5 2 に生じたクラック 1 5 3 の量（クラック量）は、以下に説明するように、クラック指標値 X を用いて表すことができる。なお、クラック量とは、クラック 1 5 3 の数およびクラック 1 5 3 の深さの両方を含み得る指標値である。

【0154】

図 21 は、クラック指標値 X の算出処理を説明するための図である。図 21 において、横軸は経過時間を示し、縦軸は負極活物質 1 5 2 内に作用する応力 F_s を示す。

【0155】

応力 F_s が負極活物質 1 5 2 の機械的な限界強度（典型的には引っ張り限界強度） F_{lim} を上回るとクラック 1 5 3 が発生する。したがって、斜線を付して示すように、応力 F_s が限界強度 F_{lim} を上回った量である超過量（言い換えるとダメージ量） ΔF の時間積分を行なうことにより、所定期間内でのクラックによるダメージの進行度合いを算出することができる。

【0156】

より具体的には、下記式（28）に示すように、時刻 t_1 から期間 Δt だけ経過した時刻 t_2 におけるクラック指標値 $X(t_2)$ は、 Δt の間のクラック指標値の増加量 ΔX を時刻 t_1 におけるクラック指標値 $X(t_1)$ に加算することによって算出される。

【数 2 2】

$$X(t_2) = X(t_1) + \Delta X \quad \dots(28)$$

【0157】

式（28）において、クラック指標値の増加量 ΔX は、時刻 t_2 （または時刻 t_1 ）における応力の超過量 ΔF に基づく単位時間当たりの「クラック発生係数 δ 」に期間 Δt を乗算することにより算出される（下記式（29）参照）。

【数 2 3】

$$\Delta X = \delta \times \Delta t \quad \dots(29)$$

【0158】

応力の超過量 ΔF とクラック発生係数 δ との関係は、単電池 1 1 を流れる電流 I_b と温度 T_b との組合せ（ I_b , T_b ）が異なる様々な条件下で単電池 1 1 の耐久試験を事前に実施することにより定量化することができる。具体的には、以下のような定量化手法を採

用することができる。

【0159】

様々な上記条件下での耐久試験の実施後に単電池11を解体し、負極活物質152をSEM (Scanning Electron Microscope) により観察したり種々の画像処理を施したりすることによって、条件の組合せ(Ib, Tb)に応じたクラック発生量を定量化することができる。一方で、各組合せ(Ib, Tb)での耐久試験中に負極活物質152内に発生した応力Fsは、たとえば拡散方程式(11)を用いた水素濃度分布演算(図17のS107参照)にフックの法則による応力計算をさらに盛り込むことによって算出可能である。したがって、クラック発生が確認される条件(クラックが発生し出す条件)をSEM観察等により特定し、その条件下での応力Fsを算出することにより、限界強度Flimを規定することができる。これにより、応力Fsが限界強度Flimを超過することによるクラック指標値の増加量ΔXと、応力Fsが限界強度Flimを超過した時間とを算出することが可能になるので、クラック発生係数δを事前に規定することができる。このようにしてクラック発生係数δを条件の組合せ(Ib, Tb)毎にマップ(図示せず)として予め準備し、メモリ32に記憶しておくことができる。

10

【0160】

図22は、クラック指標値Xと負極活物質152の交換電流密度 $i_{o,2}$ との関係を示す図である。図22において、横軸は経過時間を示す。縦軸は、上から順にクラック指標値X、負極活物質152の反応抵抗、および負極活物質152の交換電流密度 $i_{o,2}$ (上方が増加方向である)を示す。

20

【0161】

図22に示すように、クラック指標値Xが増加するに従って、負極活物質152の反応抵抗が減少し、それにより負極活物質152の交換電流密度 $i_{o,2}$ は増加する。図22に一例を示すような関係がマップとしてECU30のメモリ32に記憶される。

【0162】

ECU30は、上記式(28)および式(29)に従って、図示しない別ルーチンにより増加量ΔXを逐次積算し、クラック指標値Xを算出する。そして、ECU30は、電位算出処理において交換電流密度 $i_{o,2}$ を算出する際に(図17のS104参照)、図22に示すマップを用いてクラック指標値Xから交換電流密度 $i_{o,2}$ を算出する。これにより、負極活物質152にクラック153が発生することによる交換電流密度 $i_{o,2}$ の増加を反映させることができ、その結果、正極電位 V_1 および負極電位 V_2 の算出精度を一層向上させることができる。

30

【0163】

[変形例5]

ニッケル水素電池では、自己放電により正極活物質に水素イオンが挿入されることで、正極活物質内部の水素濃度が変化し得る。一般に、ニッケル水素電池における自己放電の影響は、リチウムイオン二次電池等における自己放電の影響よりも大きい。したがって、変形例5においては、自己放電に関する支配方程式をさらに考慮する構成について説明する。

【0164】

自己放電による電流の密度(自己放電電流密度 i_{1}^{side})は、たとえばターフェル(Tafel)の関係式またはバトラー・ボルマーの関係式を用いて表すことができる。下記式(30)は、ターフェルの関係式により自己放電電流密度 i_{1}^{side} を表したものである。なお、式(30)では、自己放電が発生する基準電位を U_{eq} で表している。

40

【数24】

$$i_1^{side} = -i_{0,1}^{side} \exp \left\{ \frac{\alpha F}{RT} (U_1 + \eta_1 - U_{eq}) \right\} \quad \cdots (30)$$

【0165】

自己放電電流密度 i_{1}^{side} は、絶対温度Tの関数であるとともに、正極活物質15

50

1の表面水素量 θ_{1N} の関数でもある。よって、自己放電交換電流密度 $i_{0,1}^{side}$ の絶対温度 T および表面水素量 θ_{1N} に対する依存性を事前の評価試験により求め、マップ（図示せず）を予め作成することで、自己放電電流密度 i_1^{side} を算出することができる。

【0166】

式（30）を電池モデルにさらに盛り込むことで、正極開放電位 U_1 に自己放電の影響がさらに反映される。これにより、正極開放電位 U_1 の算出精度を向上させ、ひいては正極電位 V_1 の算出精度を一層向上させることができる。

【0167】

[変形例6]

単電池11の正極では Ni_2O_3H が生成することにより正極の単極容量が減少する劣化が生じ、負極では負極酸化により負極活物質が不活性化することにより負極の単極容量が減少する劣化が生じ得る。さらに、正極と負極との間で組成対応ずれ（いわゆる負極充電リザーブずれ、または放電リザーブずれ）が生じやすい。その結果、単電池11の満充電容量が減少する（満充電容量の減少の詳細については特許文献1参照）。変形例6においては、3つの劣化パラメータ（ k_1 、 k_2 、 ΔQ_s ）を用いて、劣化後の単電池11の満充電容量 Q_d を算出する手法について説明する（たとえば特許文献1、6参照）。

【0168】

劣化後の単電池11の正極容量 Q_1 は、正極容量維持率 k_1 と初期状態での正極容量 $Q_{1,ini}$ との積により表される（ $Q_1 = k_1 \times Q_{1,ini}$ ）。同様に、劣化後の単電池11の負極容量 Q_2 は、負極容量維持率 k_2 と初期状態での負極容量 $Q_{2,ini}$ との積により表される（ $Q_2 = k_2 \times Q_{2,ini}$ ）。一方、正極と負極との間における組成対応ずれ容量 ΔQ_s は、 $\Delta Q_s = k_2 \times Q_{2,ini} \times \Delta \theta_2$ により表される。ここで、 $\Delta \theta_2$ とは、正極組成軸に対する負極組成軸のずれ量である。

【0169】

上記各劣化パラメータ k_1 、 k_2 、 ΔQ_s は、たとえば特許文献6に記載されているような公知の手法を用いて、正極開放電位 U_1 および負極開放電位 U_2 から算出することができる。そして、正極開放電位 U_1 および負極開放電位 U_2 から算出された劣化パラメータを用いることで、下記式（31）に従って単電池11の満充電容量 Q_d を算出することができる。

【数25】

$$Q_d = \frac{(\theta_{10} - \theta_{1100}) \times c_{s1N,max} L_1 \varepsilon_{s1} F}{3600} \times S \quad \dots(31)$$

【0170】

式（31）では、正極141の厚さ L_1 および正極活物質151の体積分率 ε_{s1} に劣化パラメータ k_1 の影響が反映されている（ $L_1 = L_{10} \times \sqrt{k_1}$ 、 $\varepsilon_{s1} = \varepsilon_{s10} \times \sqrt{k_1}$ 、ただし、 L_{10} および ε_{s10} は劣化前の初期値を表す）。極板面積を S で表す。

【0171】

また、式（31）では、単電池11のSOCが100%に相当する場合の局所水素量 θ_{1N} を θ_{1100} で表し、SOCが0%に相当する場合の局所水素量 θ_{1N} を θ_{10} で表す。これらの値 θ_{1100} および θ_{10} には、実施の形態にて説明した手法によりメモリ効果の影響が反映されている。

【0172】

以上のように、変形例6によれば、メモリ効果を考慮して正極開放電位 U_1 が算出され、高精度に算出された正極開放電位 U_1 と、負極開放電位 U_2 とを用いて単電池11の満充電容量 Q_d がさらに算出される。したがって、満充電容量 Q_d についても算出精度を向上させることができる。

【0173】

なお、上述の実施の形態および各変形例では、 0.05 刻みの使用水素量 θ_0 の範囲毎にメモリ量を積算する手法を説明した。しかし、使用水素量 θ_0 への依存が小さく、ほぼ一律にメモリ効果が生じる系では、使用水素量 θ_0 にかかわらずメモリ量を積算してもよい。この場合、ECU 30 の演算負荷を低減できるため、車載用途により適した構成となる。

【0174】

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。本発明の範囲は、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。

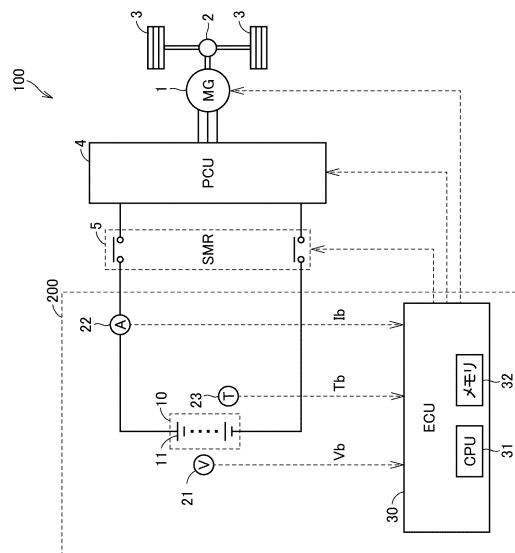
【符号の説明】

【0175】

1 モータジェネレータ (MG)、2 動力伝達ギア、3 駆動輪、4 電力制御ユニット (PCU)、5 システムメインリレー (SMR)、10 組電池、11 単電池、12 ケース、13 安全弁、14 電極体、21 電圧センサ、22 電流センサ、23 温度センサ、30 電子制御ユニット (ECU)、31 CPU、32 メモリ、100 車両、121 ケース本体、122 蓋体、141 正極、142 負極、143 セパレータ、151 正極活物質、152 負極活物質、153 クラック、200 電池システム、310 電池パラメータ決定部、320 電流密度算出部、330 過電圧算出部、340 濃度分布算出部、350 水素量算出部、360 開放電位算出部、370 メモリ量算出部、371 使用条件設定部、372 微小メモリ量算出部、373 積算部、380 電位算出部。

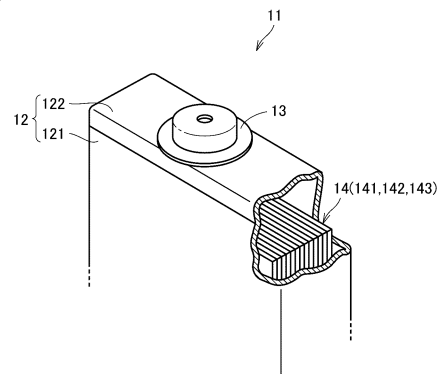
【図 1】

図1



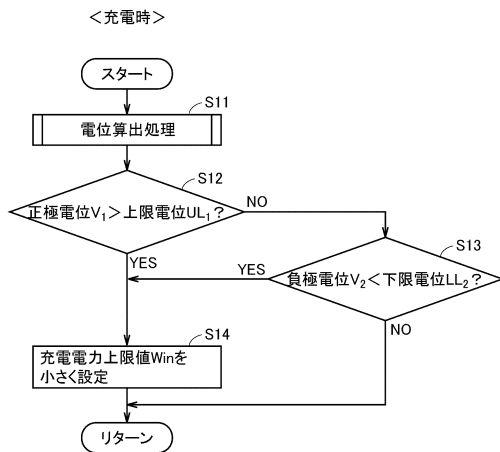
【図 2】

図2



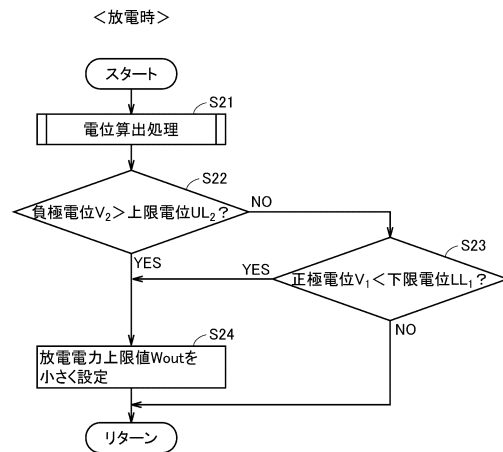
【図 3】

図3



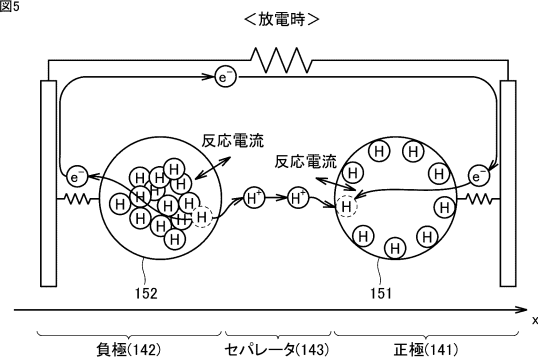
【図 4】

図4



【図 5】

図5



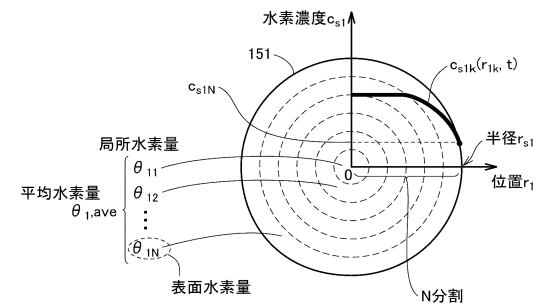
【図 6】

図6

c_e	電解液中における反応物質濃度
c_{sjk}	活物質内の領域kの水素イオン濃度
$c_{sj,max}$	限界水素濃度
T	絶対温度
I	電流密度
i_{oj}	交換電流密度
i_j	反応電流密度
α_{sj}	電極反応の移動係数(酸化反応)
α_{ej}	電極反応の移動係数(還元反応)
R	気体定数
F	ファラデー定数
η_j	過電圧
V_j	正極電位、負極電位
U_j	正極開放電位、負極開放電位
E_1	初期電位(初期状態での正極開放電位)
θ_{jk}	領域kにおける局所水素量
θ_{jN}	表面水素量(最外周領域の局所水素量)
$\theta_{1,ave}$	平均水素量(正極活物質の全領域の局所水素量の平均量)
$\Delta\phi_e$	濃度過電圧
R_r	反応抵抗
R_d	直流抵抗
D_{sj}	活物質の拡散係数
D_e^{eff}	電解液の実効拡散係数
a_{sj}	電極の単位体積当たりの活物質の表面積
r_{sj}	活物質の半径
ϵ_{sj}	活物質の体積分率
ϵ_e	電解液の体積分率
κ_e^{eff}	電解液の実効イオン導電率
κ_D^{eff}	電解液の実効拡散導電率
σ_j^{eff}	活物質の実効導電率
t_-^0	水酸化物イオンの輸率
L_j	電極の厚さ

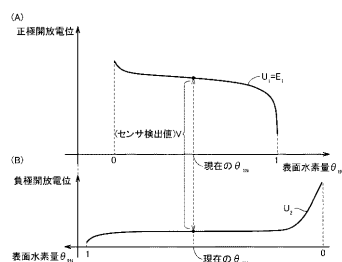
【図 7】

図7



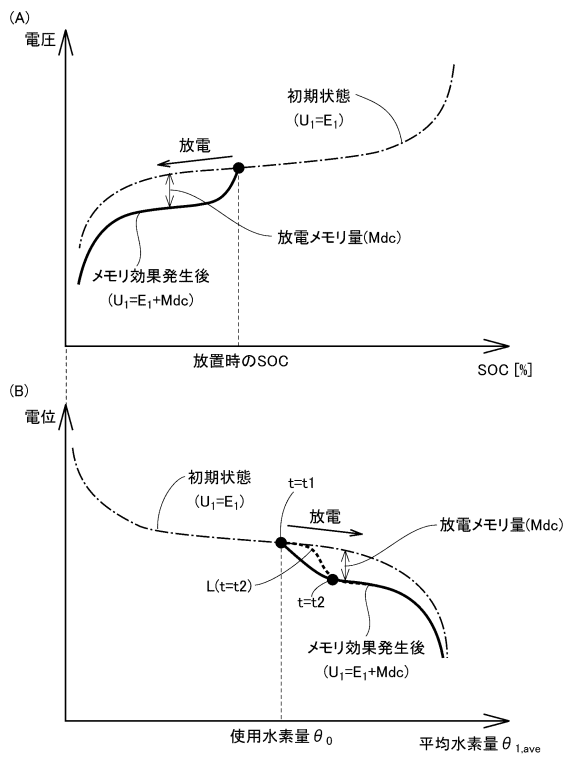
【図 8】

図8



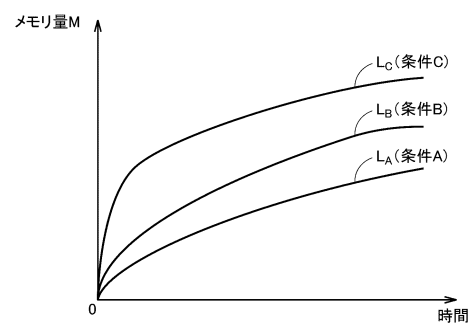
【図 9】

図9



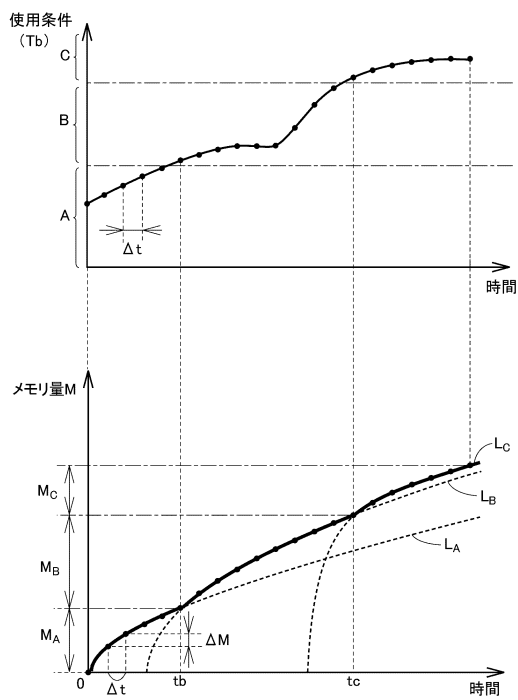
【図 10】

図10



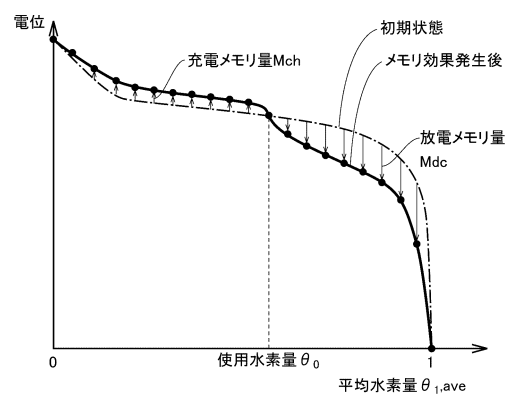
【図 11】

図11



【図 12】

図12



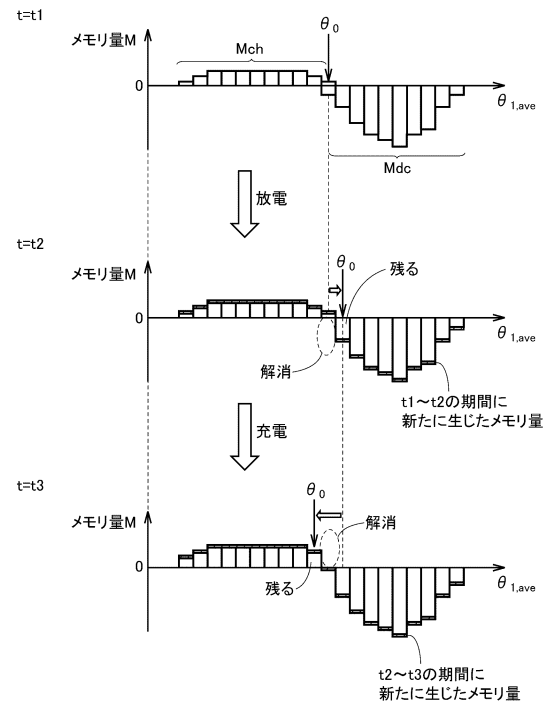
【図 13】

図13

$\theta_{1,ave}$ の範囲	温度T	曲線
$0 \leq \theta_{1,ave} < 0.05$	使用条件A	
	使用条件B	
	使用条件C	
	⋮	⋮
$0.05 \leq \theta_{1,ave} < 0.1$	使用条件A	
	使用条件B	
	使用条件C	
	⋮	⋮
$0.9 \leq \theta_{1,ave} < 0.95$	使用条件A	
	使用条件B	
	使用条件C	
	⋮	⋮
$0.95 \leq \theta_1 \leq 1$	使用条件A	
	使用条件B	
	使用条件C	
	⋮	⋮

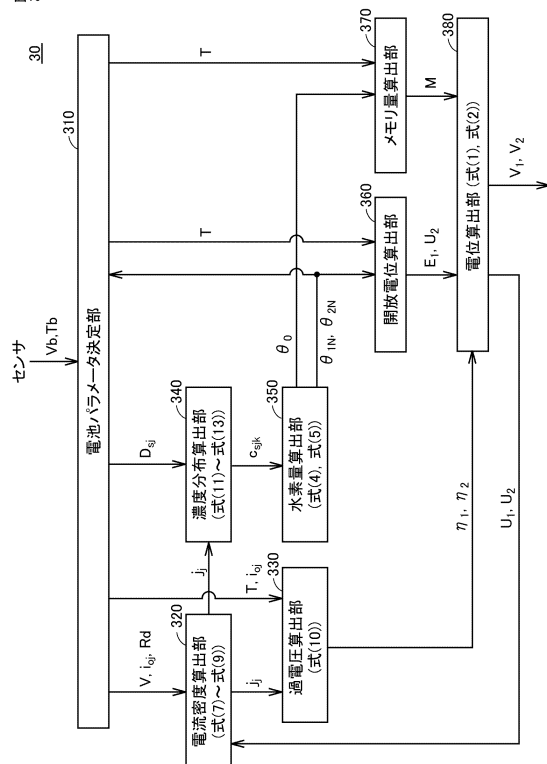
【図 14】

図14



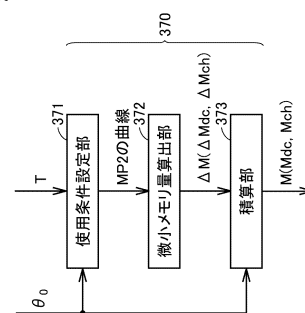
【図 15】

図15



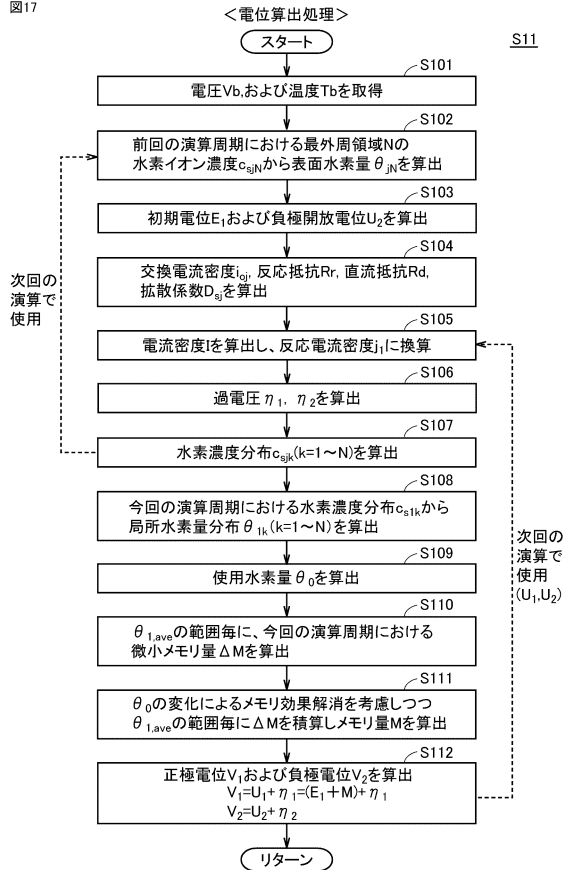
【図 16】

図16



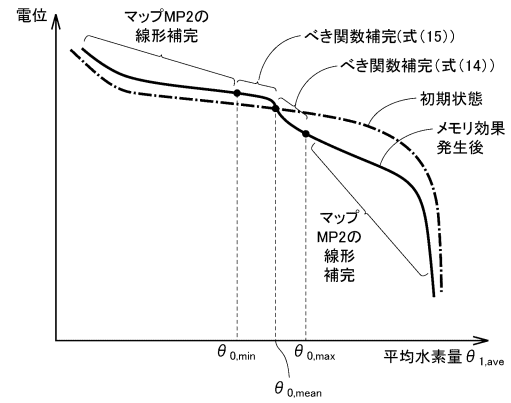
【図 17】

図17



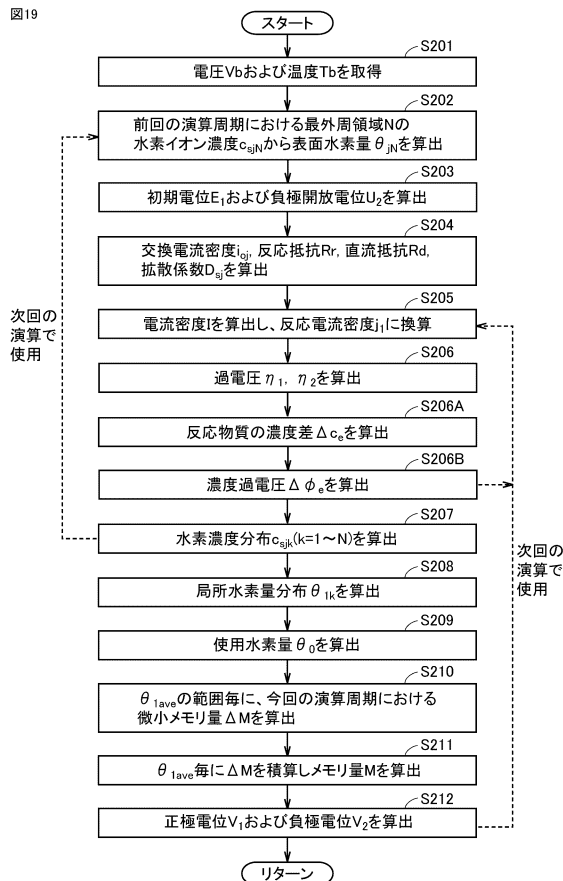
【図 18】

図18



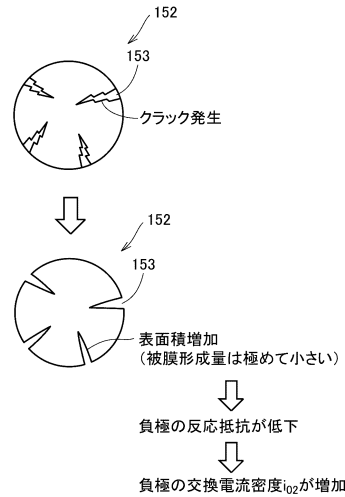
【図 19】

図19



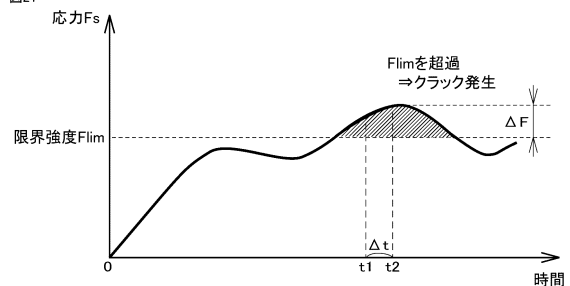
【図 20】

図20



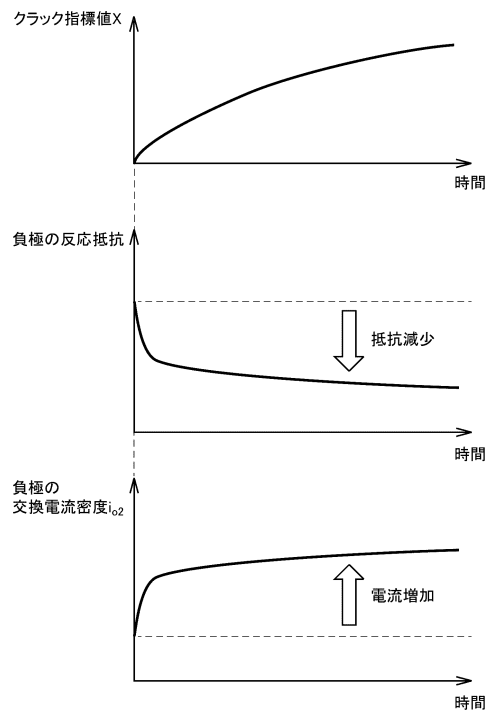
【図 21】

図21



【図 2 2】

図22



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2016-103449 (JP, A)
特開2016-91978 (JP, A)
国際公開第2013/105140 (WO, A1)
特開2006-194789 (JP, A)
特開2007-333447 (JP, A)
特開2004-22322 (JP, A)
特開2000-147075 (JP, A)
米国特許出願公開第2016/0023568 (US, A1)
特許第6481661 (JP, B2)
特許第6699390 (JP, B2)
特開2018-7410 (JP, A)
特開2018-87784 (JP, A)
特許第6772791 (JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01R 31/36-31/396
H01M 10/48
H02J 7/00