

(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)



(10) 国際公開番号

WO 2014/068868 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/30 (2006.01) H01M 10/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006085
- (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 2012-239415 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 1 0 0 6 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.

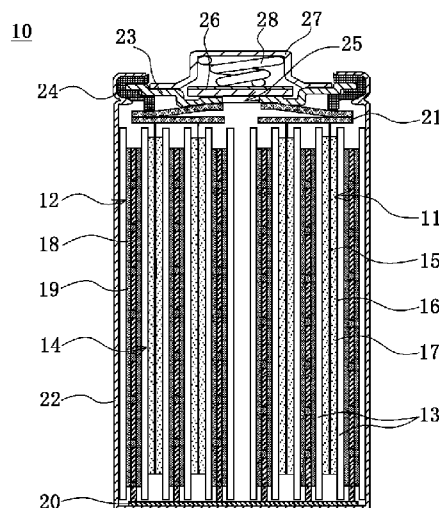
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシ ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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: NICKEL METAL HYDRIDE STORAGE BATTERY AND STORAGE BATTERY SYSTEM

(54) 発明の名称: ニッケル水素蓄電池及び蓄電池システム



(57) Abstract: Provided are: a nickel metal hydride storage battery having good durability in a high-temperature environment; and a storage battery system having this nickel metal hydride storage battery and a lead storage battery connected in parallel therein. This nickel metal hydride storage battery comprises: a nickel positive electrode having nickel hydroxide as the main positive electrode active substance therefor; a hydrogen-storing alloy negative electrode having a hydrogen-storing alloy as the negative electrode active substance therefor; a separator; and an alkaline electrolyte. The amount of alkaline electrolyte is 2.4-3.3 g/Ah, per unit positive electrode capacitance, and the alkaline electrolyte contains, per 1g alkaline electrolyte, at least one type selected from a tungsten compound, a molybdenum compound, and a niobium compound, in the amount of 20-50 mg in terms of tungsten, molybdenum, or niobium.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/068868 A1



高温環境下での耐久性が良好なニッケル水素蓄電池及びこのニッケル水素蓄電池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。本発明の一態様のニッケル水素蓄電池は、水酸化ニッケルを主正極活物質とするニッケル正極と、水素吸蔵合金を負極活物質とする水素吸蔵合金負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備え、アルカリ電解液の量は、単位正極容量当たり、 2.4 g/Ah 以上、 3.3 g/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種がアルカリ電解液1 g当たり、タングステン、モリブデンないしニオブ換算で 20 mg 以上、 50 mg 以下で含有されている。

明 細 書

発明の名称： ニッケル水素蓄電池及び蓄電池システム

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケル水素蓄電池及びこのニッケル水素蓄電池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、アイドリング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ーを停止して、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ー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、エンジンルームのような約85℃程度にもなる高温環境下に配置されている。鉛蓄電池と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ーとを並列接続して蓄電池システムを形成するには、サブバッテリーもエンジンルーム内に配置する必要がある。従来のサブバッテリーは、エンジンルームのような高温環境下で使用することが想定されていないため、電池温度の上昇に伴って劣化が著しく進行する。このような蓄電池システムを構成するには、サブバッテリーを高温環境下で放置した際の劣化を抑制し、また、充放電によるサブバッテリーの温度上昇を抑制する必要がある。

[0007] 本発明の一態様によれば、高温環境下で放置した際の劣化及び充放電による電池温度の上昇が少ないサブバッテリーとして好適なニッケル水素蓄電池、このニッケル水素蓄電池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

[0008] 本発明の一態様によれば、水酸化ニッケルを主正極活物質とするニッケル正極と、水素吸蔵合金を負極活物質とする水素吸蔵合金負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備え、前記アルカリ電解液の量は、単位正極容量当たり、2.4 g/Ah以上、3.3 g/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1 g当たり、20 mg以上、50 mg以下で含有されている、ニッケル水素蓄電池が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様のニッケル水素蓄電池によれば、高温環境下で放置した際の劣化が少なく、しかも、充放電時の電池温度の上昇も小さいニッケル水素蓄電池が得られる。加えて、係る態様のニッケル水素蓄電池と鉛蓄電池を並列に接続した蓄電池システムは、車両のエンジンルームのような高温となる環境下に配置されても、劣化が抑制された蓄電池システムとなる。

図面の簡単な説明

[0010] [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]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3]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

[0011] 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。

[0012] <鉛蓄電池>

各実験例及び参考例で使用する鉛蓄電池としては、電池工業会規格（S B A S O 1 0 1）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ピング電流 : 320A

充電受入性 : 6.0A

[0013] <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。多孔質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。

[0014] 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（ファイソンス インストルメンツ製 P a s c a l 140）で測定したところ、多孔度が85%であった。

[0015] 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℃ (8 mol/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。

[0016] 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。

[0017] 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、 $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{0.2}$ 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。

[0018] この後、得られた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25 μm であった。これを水素吸蔵合金粉末とした。

[0019] 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。

[0020] 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20mg（蓄電池モジュールB及びC）ないし50mg（蓄電池モジュールD及びE）となるよう添加したものをを用いた。また、アルカリ電解液量は、それぞれ2.0g/Ah（蓄電池モジュールA及びB）、2.4g/Ah（蓄電池モジュールC及びD）及び3.3g/Ah（蓄電池モジュールE）となるようにした。

[0021] 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/cm²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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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、1 It (= 6 A) の充電電流で SOC (State of Charge : 充電状態) のが 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、1 It の放電電流で電池電圧が 0.9 V 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。

[0029] [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	—	—	2.0g/Ah
蓄電池モジュール B	タングステン	20mg	2.0g/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

[0030] <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。

[0031] 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、0.2 It = 9.6 A の充電電流で、15 分ごとに測定した充電中の端子電圧、又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。

[0032] 蓄電池モジュールA～Eは、それぞれ1 I tの定電流で電池容量の110%まで充電した後、1 I t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、予めニッケル水素蓄電池からなる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。

[0033] <耐久評価>

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。

[0034] 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2に示した。図2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。

[0035] 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ー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、メインバッテリー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。

[0036] <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、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。

[0037] 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。

[0038] [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	鉛蓄電池+蓄電池モジュールA	—	—	2.0g/Ah	90	×
実験例2	鉛蓄電池+蓄電池モジュールB	タングステン	20mg	2.0g/Ah	100	×
実験例3	鉛蓄電池+蓄電池モジュールC	タングステン	20mg	2.4g/Ah	138	○
実験例4	鉛蓄電池+蓄電池モジュールD	タングステン	50mg	2.4g/Ah	163	○
実験例5	鉛蓄電池+蓄電池モジュールE	タングステン	50mg	3.3g/Ah	173	○

*:電解液1gあたり

[0039] 上記結果によれば、蓄電池モジュールAと鉛蓄電池を並列接続した実験例1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。また、蓄電池モジュールBと鉛蓄電池を並列接続した実験例2の場合、電解液にタングステン化合物を添加することで、実験例1の場合に対して耐久性の改善効果が確認された。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、充放電サイクルに伴う電池温度上昇を抑制することが可能となるためと考えられる。

[0040] 一般的に、ニッケル水素蓄電池では、充電時に正極から副反応として酸素が発生する。発生した酸素は、水素吸蔵合金である負極中の水素と反応するリコンビ反応によって、水となり電解液へ回収される。このリコンビ反応の発熱量が大きいため、電池温度上昇が促進される。実験例2で電解液にタングステン化合物を添加することで、正極充電効率が改善されるため、充電時の酸素発生量が抑制され、電池温度の上昇を抑制できると考えられる。

- [0041] 蓄電池モジュールC又は蓄電池モジュールDと鉛蓄電池を並列接続した実験例3及び4では、大幅な耐久性の向上が確認された。これは充分量のタングステン化合物が添加され、正極充電効率が改善されるとともに、電解液量を2.4 g/Ahと多くすることで、電解液の熱容量が大きくなり、電池温度の上昇を抑制できたものと考えられる。ただし、タングステン化合物の添加量をタングステン換算で50 mgよりも多く添加すると、液抵抗の増大により電池出力特性が低下することから、タングステン化合物の添加量は電解液1 g当たりタングステン換算で20 mg以上、50 mg以下が好ましい。
- [0042] さらに、蓄電池モジュールEと鉛蓄電池を並列接続した実験例5に示されるとおり、電池内に注液される電解液量が多いほど、寿命特性が改善される。しかしながら、電池内に注液される電解液量が3.3 g/Ahを超えると、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2.4 g/Ah以上、3.3 g/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1 g当たり、タングステン、モリブデンないしニオブ換算で20 mg以上、50 mg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 $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{0.2}$ 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 $\text{La}_x\text{Re}_y\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ni}_{n-a}\text{M}_a$ (Re

はL a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、用いた鉛蓄電池の公称電圧が $6 \times n$ V（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] なお、図3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nbr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、この時の再生エネルギーは鉛蓄電池54に充電される。

[0047] 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、サブバッテリーとしての蓄電池モジュール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 5 7、ニッケル水素蓄電池 5 6 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 5 8、蓄電池モジュール 5 6 A に流れる電流を測定するためのシャント抵抗 5 9 等が接続される場合もある。

[0048] なお、図 4 には、サブバッテリーとしてニッケル水素蓄電池 5 6 を 1 0 個直列に接続した蓄電池モジュール 5 6 A を用いた例を示したが、5 個直列に接続したモジュールを 2 個直列に接続した蓄電池モジュールを用いてもよい。さらに、より大容量のサブバッテリーが必要な場合には、これらのニッケル水素蓄電池を 1 0 個直列に接続した蓄電池モジュールや 5 個直列に接続したモジュールを 2 個直列に接続した蓄電池モジュールを複数並列に接続したものをを用いればよい。

[0049] このような蓄電池システム 5 0 を用いた車載用電源システム 5 0 A 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、サブバッテリーとしての蓄電池モジュール 5 6 A からの放電電流が鉛蓄電池 5 4 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 5 4 の充電電流は、過度的に蓄電池モジュール 5 6 A 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 5 6 A のものよりも小さくなる。これにより、鉛蓄電池 5 4 と複数個のニッケル水素蓄電池 5 6 からなる蓄電池モジュール 5 6 A とが並列に接続された蓄電池システム 5 0 では、充放電に際してはサブバッテリーである蓄電池モジュール 5 6 A が優先的に充放電を行うため、メインバッテリーである鉛蓄電池 5 4 は放電負荷が低減され、蓄電池システム 5 0 の長寿命化が可能となる。

符号の説明

- [0050] 1 0…ニッケル水素蓄電池
1 1…ニッケル正極
1 2…水素吸蔵合金負極
1 3…セパレータ
1 4…巻回電極体
1 5…正極芯体

- 1 6…多孔質ニッケル焼結体
- 1 7…正極活物質
- 1 8…負極芯体
- 1 9…負極合剤層
- 2 0…負極集電体
- 2 1…正極集電体
- 2 2…金属外装缶
- 2 3…封口体
- 2 4…ガasket
- 2 5…開口
- 2 6…弁体
- 2 7…正極キャップ
- 2 8…バネ
- 5 0…蓄電池システム
- 5 0 A…車載用電源システム
- 5 1…従来の車載用電源システム部
- 5 2…オルタネーター
- 5 3…スターター
- 5 4…鉛蓄電池
- 5 5…スイッチ
- 5 6…ニッケル水素蓄電池
- 5 6 A…蓄電池モジュール
- 5 7…制御回路
- 5 8…温度測定手段
- 5 9…シャント抵抗

請求の範囲

[請求項1] 水酸化ニッケルを主正極活物質とするニッケル正極と、水素吸蔵合金を負極活物質とする水素吸蔵合金負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備え、

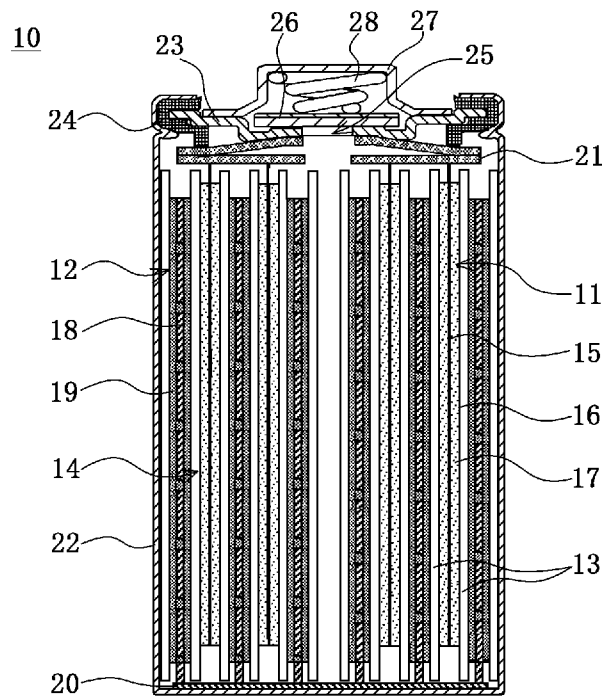
前記アルカリ電解液の量は、単位正極容量当たり、 $2.4 \text{ g} / \text{Ah}$ 以上、 $3.3 \text{ g} / \text{Ah}$ 以下であり、

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 1 g 当たり、 20 mg 以上、 50 mg 以下で含有されている、ニッケル水素蓄電池。

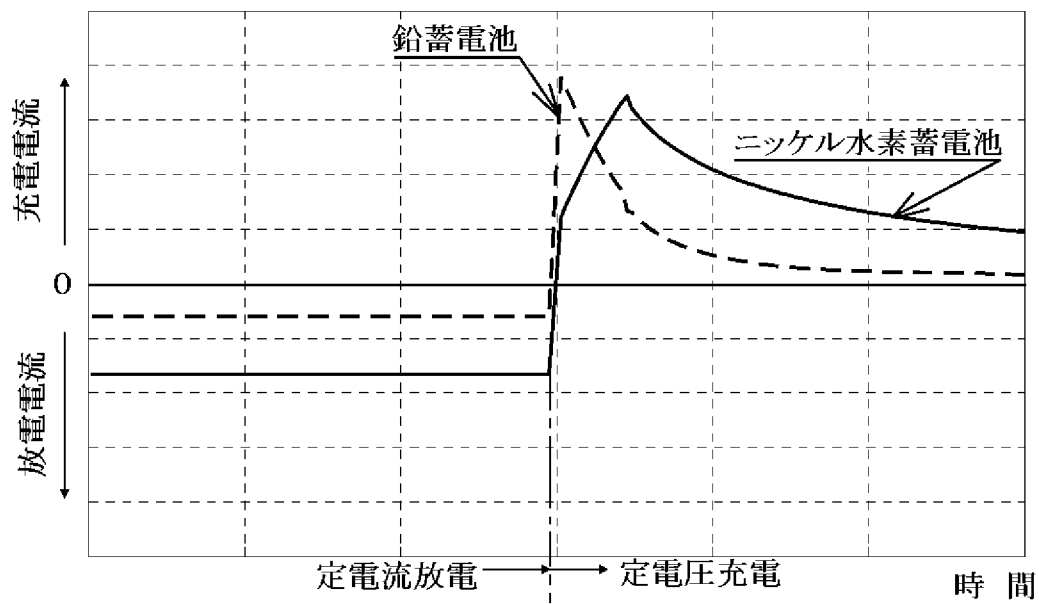
[請求項2] 複数個の請求項1に記載のニッケル水素蓄電池と、鉛蓄電池とが並列に接続されている、蓄電池システム。

[請求項3] 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2に記載の蓄電池システム。

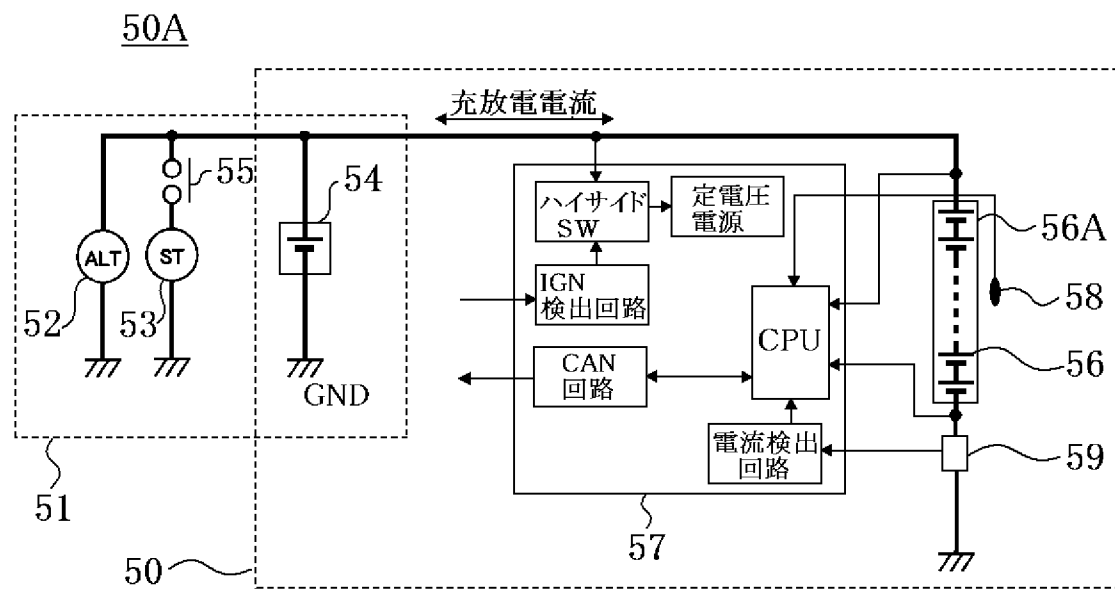
【図1】



【図2】



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER 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) 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)	1-3
A	JP 47-17936 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 11 September 1972 (11.09.1972), entire text; figures (Family: none)	1-3
A	JP 47-20635 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 30 September 1972 (30.09.1972), entire text; figures (Family: none)	1-3
☒ 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 07 November, 2013 (07.11.13)		Date of mailing of the international search report 26 November, 2013 (26.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006085

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)	1-3
A	JP 61-156639 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 July 1986 (16.07.1986), entire text; drawings (Family: none)	1-3
A	JP 8-88020 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 02 April 1996 (02.04.1996), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-3
A	JP 8-190931 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 23 July 1996 (23.07.1996), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-3
A	JP 9-283174 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 October 1997 (31.10.1997), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-3
A	JP 10-172558 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 26 June 1998 (26.06.1998), entire text; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-3
A	JP 2000-21439 A (Toshiba Corp.), 21 January 2000 (21.01.2000), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2001-217000 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 10 August 2001 (10.08.2001), entire text; fig. 1 & US 639247 B1 & EP 1032067 A2 & TW 492206 B & CN 1268782 A	1-3
A	JP 2004-235088 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 August 2004 (19.08.2004), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2004-281289 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 October 2004 (07.10.2004), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006085

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)	1-3
P, A	JP 2013-114888 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-3
P, X 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 2-3
A	JP 2005-108610 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 April 2005 (21.04.2005), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2003-197279 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 11 July 2003 (11.07.2003), paragraph [0005] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. 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（I P C）） Int.Cl. 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）	1-3
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）	1-3
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）	1-3
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07. 11. 2013	国際調査報告の発送日 26. 11. 2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 市川 篤 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9544

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, 全文, 第 1 - 2 図 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 61-156639 A (松下電器産業株式会社) 1986. 07. 16, 全文, 図面 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 8-88020 A (日立マクセル株式会社) 1996. 04. 02, 全文, 図 1 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 8-190931 A (日立マクセル株式会社) 1996. 07. 23, 全文, 図 1 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 9-283174 A (松下電器産業株式会社) 1997. 10. 31, 全文, 図 1 - 4 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 10-172558 A (日立マクセル株式会社) 1998. 06. 26, 全文, 図 1 - 7 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 2000-21439 A (株式会社東芝) 2000. 01. 21, 全文, 図 1 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 2001-217000 A (東芝電池株式会社) 2001. 08. 10, 全文, 図 1 & US 6399247 B1 & EP 1032067 A2 & TW 492206 B & CN 1268782 A	1 - 3
A	JP 2004-235088 A (三洋電機株式会社) 2004. 08. 19, 全文, 図 1 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 2004-281289 A (三洋電機株式会社) 2004. 10. 07, 全文, 図 1 (ファミリーなし)	1 - 3
P, A	JP 2012-238565 A (三洋電機株式会社) 2012. 12. 06, 全文, 図 1 (ファミリーなし)	1 - 3
P, A	JP 2013-114888 A (三洋電機株式会社) 2013. 06. 10, 全文, 図 1 - 2 (ファミリーなし)	1 - 3
P, X P, A	JP 2013-178883 A (三洋電機株式会社) 2013. 09. 09, 全文, 図 1 - 2 (ファミリーなし)	1 2 - 3
A	JP 2005-108610 A (三洋電機株式会社) 2005. 04. 21, 全文, 図 1 (ファミリーなし)	1 - 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2003-197279 A (古河電池株式会社) 2003. 07. 11, 段落【0005】 (ファミリーなし)	1 - 3