

(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2016-207467

(P2016-207467A)

(43) 公開日 平成28年12月8日(2016.12.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/44 (2006.01)	HO 1 M 10/44 P	5 G 5 0 3
HO 2 J 7/00 (2006.01)	HO 2 J 7/00 B	5 H 0 2 8
HO 1 M 10/48 (2006.01)	HO 2 J 7/00 N	5 H 0 3 0
HO 1 M 10/30 (2006.01)	HO 2 J 7/00 3 O 2 D	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 10/48 P	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-87865 (P2015-87865)
 (22) 出願日 平成27年4月22日 (2015. 4. 22)

(71) 出願人 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 100129838
 弁理士 山本 典輝
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (72) 発明者 松永 朋也
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 Fターム(参考) 5G503 AA01 BA01 BB01 DA02 EA06
 5H028 AA01 AA05
 5H030 AA01 AS08 BB21 BB27 FF44
 最終頁に続く

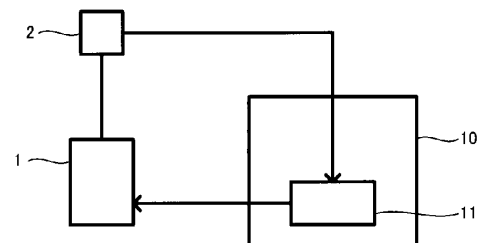
(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池の制御装置

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性を向上させることが可能な、アルカリ蓄電池の制御装置を提供する。

【解決手段】 Ti 及び V を含有する BCC 構造の水素吸蔵合金、並びに、該水素吸蔵合金の表面を被覆する、モル比で Ti : Pd = 1 : 1 の Ti 及び Pd を含有する TiPd 相を主体とする層、を有する複合合金を備える負極と、正極と、これらの間に充填された、アルカリ性の水溶液を用いたイオン伝導体層と、を有するアルカリ蓄電池の放電中に、その電圧が所定電圧未満であるか否かを判断する制御部を有し、電圧が所定電圧以上である場合にはそのまま放電を継続し、電圧が所定電圧未満である場合には放電を停止するように、制御部を用いてアルカリ蓄電池を制御し、所定電圧は 1 V 以上である、アルカリ蓄電池の制御装置とする。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極及び負極と、これらの間に充填された、アルカリ性の水溶液を用いたイオン伝導体層と、を有するアルカリ蓄電池を制御する装置であって、

前記負極は、T i 及び V を含有する B C C 構造の水素吸蔵合金と、該水素吸蔵合金の表面を被覆する、モル比で T i : P d = 1 : 1 の T i 及び P d を含有する T i P d 相を主体とする層と、を有する複合合金を備え、

前記装置は、前記アルカリ蓄電池の放電を制御する制御部を有し、

放電中に検出された前記アルカリ蓄電池の電圧が所定電圧未満であるか否かが、前記制御部で判断され、

前記電圧が前記所定電圧以上である場合にはそのまま放電を継続し、前記電圧が前記所定電圧未満である場合には放電を停止するように、前記制御部を用いて前記アルカリ蓄電池を制御し、

前記所定電圧は 1 V 以上である、アルカリ蓄電池の制御装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ蓄電池の制御装置に関する。

【背景技術】

【0002】

水素吸蔵合金は、アルカリ電池の電極等に利用されている。このような水素吸蔵合金に関する技術として、例えば特許文献 1 には、水素吸蔵粉体と、その表面に形成された、N i、P d、P t の少なくともいずれかを含有する被覆層と、を有する二次電池用電極の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2004-277862 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献 1 に開示されている方法で表面に P d を被覆した水素吸蔵合金を、アルカリ蓄電池の電極に用いて充放電を行うと、サイクル特性が低下する場合があることが分かった。

【0005】

そこで本発明は、サイクル特性を向上させることが可能な、アルカリ蓄電池の制御装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、鋭意検討の結果、T i 及び V を含有する B C C 構造の水素吸蔵合金と、該水素吸蔵合金の表面を被覆する、モル比で T i : P d = 1 : 1 の T i 及び P d を含有する T i P d 相を主体とする層と、を有する複合合金を負極に用いたアルカリ蓄電池を放電させる際に、その電圧が 1 V 未満にならないようにすることにより、アルカリ蓄電池のサイクル特性を向上させることが可能になることを知見した。本発明は、当該知見に基づいて完成させた。

【0007】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明は、正極及び負極と、これらの間に充填された、アルカリ性の水溶液を用いたイオン伝導体層と、を有するアルカリ蓄電池を制御する装置であって、負極は、T i 及び V を含有する B C C 構造の水素吸蔵合金と、該水素吸蔵合金の表面を被覆する、モル比で T

10

20

30

40

50

i : Pd = 1 : 1 の Ti 及び Pd を含有する Ti Pd 相を主体とする層と、を有する複合金を備え、上記装置は、アルカリ蓄電池の放電を制御する制御部を有し、放電中に検出されたアルカリ蓄電池の電圧が所定電圧未満であるか否かが制御部で判断され、電圧が上記所定電圧以上である場合にはそのまま放電を継続し、電圧が上記所定電圧未満である場合には放電を停止するように、上記制御部を用いてアルカリ蓄電池を制御し、上記所定電圧は 1 V 以上である、アルカリ蓄電池の制御装置である。

【0008】

ここで、「モル比で Ti : Pd = 1 : 1 である Ti 及び Pd を含有する Ti Pd 相を主体とする」とは、モル比で Ti : Pd = 1 : 1 である Ti 及び Pd を含有する Ti Pd 相が被覆層に占める割合が、50 mol % 以上であることを言う。Ti 及び V を含有する BCC 構造の水素吸蔵合金と、該水素吸蔵合金の表面を被覆する、モル比で Ti : Pd = 1 : 1 の Ti 及び Pd を含有する Ti Pd 相を主体とする層と、を有する複合金を負極に用いたアルカリ蓄電池（単電池）は、電池電圧が 1 V 未満になるまで放電させると、本来の放電反応に加えて副反応が進行しやすくなり、複合金の表面が改質される。その結果、充放電サイクル特性が低下する。そこで、上記アルカリ蓄電池の放電時に、電池電圧を検出し、電池電圧が所定電圧未満の電池は放電を停止する（ただし、「所定電圧」は 1 V 以上。以下において同じ。）。これにより、複合金の表面が改質され難くなるので、充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。したがって、このような形態にすることにより、アルカリ蓄電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能になる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、サイクル特性を向上させることが可能な、アルカリ蓄電池の制御装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】本発明のアルカリ蓄電池の制御装置 10 を説明する図である。

【図 2】アルカリ蓄電池 1 を説明する図である。

【図 3】複合金 3 を説明する図である。

【図 4】アルカリ蓄電池の制御形態例を説明する図である。

【図 5】アルカリ蓄電池の他の制御形態例を説明する図である。

【図 6】実施例 1 の試料の EDX 分析結果を示す図である。

【図 7】放電挙動に及ぼす Pd の影響を説明する図である。

【図 8 A】実施例 1 の試料の SEM 観察による反射電子像を示す図である。

【図 8 B】比較例 1 の試料の SEM 観察による反射電子像を示す図である。

【図 8 C】比較例 6 の試料の SEM 観察による反射電子像を示す図である。

【図 9 A】EDX 分析を行った比較例 1 の試料の部位を説明する図である。

【図 9 B】比較例 1 の試料の粒子表面の EDX 分析結果を示す図である。

【図 9 C】比較例 1 の試料の粒子内部の EDX 分析結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、図面を参照しつつ、本発明について説明する。以下の説明では、自動車に用いられているアルカリ蓄電池を制御する方法について言及するが、当該形態は本発明の例示であり、本発明は以下に示す形態に限定されない。

【0012】

図 1 は、本発明のアルカリ蓄電池の制御装置 10 を説明する図である。図 1 では、アルカリ蓄電池 1、電圧計 2、及び、制御装置 10 を簡略化して示している。

図 1 に示したように、制御装置 10 は、制御部 11 を有している。アルカリ蓄電池 1 は、放電中にその電圧が電圧計 2 によって測定され、この測定結果が制御部 11 へと送られる。このようにして測定結果を受けた制御部 11 では、アルカリ蓄電池 1 の電圧が所定電圧未満であるか否かが判断される。制御部 11 で、電圧が所定電圧以上であると判断され

た場合、アルカリ蓄電池 1 の放電はそのまま継続される。これに対し、制御部 11 で、電圧が所定電圧未満であると判断された場合、電圧が所定電圧未満であったアルカリ蓄電池 1 の放電は停止される。

【0013】

図 2 に、アルカリ蓄電池 1 を簡略化して示す。図 2 に示したように、アルカリ蓄電池 1 は、正極 1a 及び負極 1b と、これらの間に充填されたイオン伝導体層 1c と、を有し、正極 1a、負極 1b、及び、イオン伝導体層 1c が、容器 1d に収容されている。負極 1b は、Ti 及び V を含有する BCC 構造の水素吸蔵合金と、該水素吸蔵合金の表面を被覆する、モル比で Ti : Pd = 1 : 1 の Ti 及び Pd を含有する TiPd 相を主体とする層と、を有する複合合金を有し、イオン伝導体層 1c には、アルカリ性の水溶液を含浸させたセパレータが用いられている。イオン伝導体層 1c は、正極 1a 及び負極 1b とそれぞれ接触しており、アルカリ蓄電池 1 の作動時には、イオン伝導体層 1c を介して、正極 1a と負極 1b との間をイオンが移動する。

10

【0014】

制御部 11 を用いて、上述の形態でアルカリ蓄電池 1 の放電を制御することにより、負極 1b に用いられている複合合金の表面が改質され難くなるので、充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。したがって、アルカリ蓄電池の制御装置 10 によれば、アルカリ蓄電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能になる。

【0015】

本発明の制御装置 10 によって制御されるアルカリ蓄電池 1 に備えられる正極 1a 及び容器 1d は、アルカリ蓄電池 1 の形態に応じて適宜変更することができる。アルカリ蓄電池 1 は、例えば、ニッケル水素電池であっても良く、空気電池であっても良く、他の形態であっても良い。アルカリ蓄電池 1 がニッケル水素電池である場合、正極 1a には、例えば、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) を用いることができる。これに対し、アルカリ蓄電池 1 が空気電池である場合、正極 1a には、例えば、 LaNiO_3 のようなペロブスカイト構造をもつ酸化物等を用いることができる。

20

【0016】

イオン伝導体層 1c に用いるアルカリ性の水溶液としては、アルカリ蓄電池に使用可能なアルカリ性の水溶液を適宜用いることができる。そのようなアルカリ性の水溶液としては、水酸化カリウム水溶液等を例示することができる。また、イオン伝導体層 1c に使用可能な、アルカリ性の水溶液を含浸させるセパレータとしては、ポリプロピレン系の不織布等を例示することができる。

30

【0017】

容器 1d としては、イオン伝導体層 1c に用いるアルカリ性の水溶液と反応しない物質を適宜用いることができる。そのような物質としては、アクリル樹脂等を例示することができる。

【0018】

負極 1b は、上記複合合金を有していれば良く、この複合合金に加えて、他の物質が含まれている形態とすることも可能である。負極 1b に含まれ得る他の物質としては、導電性を高める目的で用いられる導電助剤のほか、複合合金と導電助剤とを結着させる目的で用いられるバインダー等を例示することができる。導電助剤としては、アルカリ蓄電池の使用環境に耐え得る導電性材料を用いることができ、例えば、Ni 等の金属粒子を用いることができる。また、バインダーとしては、カルボキシメチルセルロース (CMC) やポリビニルアルコール (PVA) 等を用いることができる。複合合金と、導電助剤と、バインダーとを用いて負極 1b を作製する方法としては、複合合金と、導電助剤と、バインダーとが所定の重量比になるように秤量した後、これらを混練することにより作製したペースト状の組成物を、多孔質の導電性部材に塗布し、続いて乾燥させた後、これを所定の圧力でプレスする等の方法を例示することができる。

40

【0019】

図 3 は、複合合金 3 の形態を説明する図である。図 3 では複合合金 3 を簡略化して示し

50

ている。図 3 に示した複合金 3 は、Ti 及び V を含有する BCC 構造の水素吸蔵合金 3a と、該水素吸蔵合金 3a の表面を被覆している被覆層 3b（モル比で Ti : Pd = 1 : 1 である Ti 及び Pd を含有する TiPd 相を主体とする層 3b）とを有している。このような複合金 3 は、例えば、Ti 及び V を含有する BCC 構造の水素吸蔵合金 3a の表面に純度が 80% 以上である純 Pd を付着させた後、所定の温度で熱処理をする等の過程を経て製造することができる。本発明において、複合金 3 の表面全体に占める、TiPd 相を主体とする層 3b によって被覆されている箇所の割合は、特に限定されない。TiPd 相を主体とする層 3b は、複合金 3 の表面の少なくとも一部を被覆していれば良い。ただし、放電容量を高めやすい形態のアルカリ蓄電池 1 にする観点からは、複合金 3 の表面全体が TiPd 相を主体とする層 3b によって被覆されていることが好ましい。

10

【0020】

本発明において、TiPd 相を主体とする層 3b の厚さは、特に限定されない。TiPd 相を主体とする層 3b は、複合金 3 の表面を被覆していれば良く、数 nm 程度の厚さであっても、放電容量を高めることが可能と考えられる。同様に、厚さが厚くても放電容量を高めることが可能と考えられるが、厚さがあまりに厚くなると重量当たりの容量が低減する。それゆえ、重量当たりの容量が低減し過ぎないようにする観点から、TiPd 相を主体とする層 3b の厚さは、10 μ m 以下にすることが好ましい。

【0021】

アルカリ蓄電池 1 を作製する際に、負極 1b は、例えば、上述した方法によって作製することができる。一方、正極 1a は、例えば、水酸化ニッケルと、酸化コバルトと、バインダーとが所定の重量比になるように秤量した後、これらを混練することにより作製したペースト状の組成物を、多孔質の導電性部材に塗布し、続いて乾燥させた後、これを所定の圧力でプレスする等の方法により、作製することができる。その後、所定の濃度になるように調整したアルカリ性の水溶液を容器 1d に入れ、さらに、アルカリ性の水溶液を入れた容器 1d へ、正極 1a 及び負極 1b を入れる過程を経ることにより、アルカリ蓄電池 1 を作製することができる。

20

【0022】

本発明において、電圧計 2 は、アルカリ蓄電池 1 の電圧を測定可能であり、且つ、その結果を制御部 11 へと送ることが可能であれば、その形態は特に限定されない。

【0023】

上述のように、本発明では、制御部 11 で、電圧が所定電圧以上であると判断された場合、アルカリ蓄電池 1 の放電はそのまま継続され、電圧が所定電圧未満であると判断された場合、電圧が所定電圧未満であったアルカリ蓄電池 1 の放電は停止される。本発明のアルカリ蓄電池の制御装置は、このような制御を実施可能な制御部を有していれば、その形態は特に限定されない。本発明のアルカリ蓄電池の制御装置 10 を用いたアルカリ蓄電池の具体的な制御形態例を、以下に説明する。

30

【0024】

1. 第 1 実施形態

図 4 は、第 1 実施形態にかかるアルカリ蓄電池の制御方法 S10 を説明する図である。図 4 を参照しつつ、制御形態例について説明する。図 4 に示した制御方法 S10 は、出力要求確認工程 S11 と、電圧検出工程 S12 と、電圧判断工程 S13 と、出力工程 S14 と、出力停止工程 S15 と、を有している。

40

【0025】

1. 1. 出力要求確認工程 S11

出力要求工程 S11（以下において、「S11」と称することがある。）は、自動車の駆動を制御する制御装置からアルカリ蓄電池へ向けて所定の出力が要求されているか否かを確認する工程である。制御方法 S10 は、アルカリ蓄電池が使用されるときにのみ実施される。そのため、出力要求がなされていない場合には、以後の工程が行われず、出力要求がなされている場合にのみ、次の工程へと進む。

【0026】

50

1. 2. 電圧検出工程 S 1 2

電圧検出工程 S 1 2（以下において、「S 1 2」と称することがある。）は、S 1 1の後に、アルカリ蓄電池の電圧を検出する工程である。S 1 2は、アルカリ蓄電池の電圧をセル（単電池）毎に検出する工程であっても良く、複数のアルカリ蓄電池セルを備えたモジュール毎に電圧を検出する工程であっても良い。また、一般に、自動車に搭載されている複数のアルカリ蓄電池セルは、車内の温度分布等に応じて放電性能に差が生じる場合があり、この場合には、放電性能によって複数のグループに分類することが可能である。このようにして、複数のアルカリ蓄電池セルを複数のグループに分類可能な場合、S 1 2は、各グループを代表する一部のアルカリ蓄電池セル又はモジュールの電圧を検出する工程、とすることも可能である。

10

【0027】

1. 3. 電圧判断工程 S 1 3

電圧判断工程 S 1 3（以下において、「S 1 3」と称することがある。）は、S 1 2で検出された電圧が閾値以上であるか否かを制御部 1 1で判断する工程である。S 1 2が、セル毎にアルカリ蓄電池の電圧を検出する工程である場合、S 1 3は、S 1 2で検出された電圧が所定電圧未満であるか否かを制御部 1 1で判断する工程である。電圧が所定電圧以上（例えば 1 V 以上）である場合には、S 1 3に続いて出力工程 S 1 4が行われ、電圧が所定電圧未満（例えば 1 V 未満）である場合には、S 1 3に続いて出力停止工程 S 1 5が行われる。

20

これに対し、S 1 2が、モジュール毎にアルカリ蓄電池の電圧を検出する工程である場合、電圧が検出されたモジュールに含まれているアルカリ蓄電池セルの数を n （ n は 2 以上の整数）とするとき、S 1 3は、S 1 2で検出された電圧が上記所定電圧の n 倍（例えば n V）未満であるか否かを制御部 1 1で判断する工程である。電圧が n V 以上である場合には、S 1 3に続いて出力工程 S 1 4が行われ、電圧が n V 未満である場合には、S 1 3に続いて出力停止工程 S 1 5が行われる。

【0028】

1. 4. 出力工程 S 1 4

出力工程 S 1 4（以下において、「S 1 4」と称することがある。）は、S 1 3で電圧が閾値以上であると判断された場合に行われる工程であり、自動車の駆動を制御する制御装置から要求された出力が得られるようにアルカリ蓄電池をそのまま放電させる工程である。S 1 3で電圧が閾値以上であると判断された場合には、後述するように、アルカリ蓄電池の負極に用いられている、複合合金の表面が改質され難いので、充放電サイクル特性が低下し難い。それゆえ、S 1 3で電圧が閾値以上であると判断された場合には、自動車の駆動を制御する制御装置から要求された出力が得られるように、アルカリ蓄電池をそのまま放電させる。

30

【0029】

1. 5. 出力停止工程 S 1 5

出力停止工程 S 1 5（以下において、「S 1 5」と称することがある。）は、S 1 3で電圧が閾値未満であると判断された場合に行われる工程であり、アルカリ蓄電池の放電を停止する工程である。S 1 3で電圧が閾値未満であると判断された場合には、後述するように、アルカリ蓄電池の負極に用いられている、上記複合合金の表面が改質されて充放電サイクル特性が低下する虞がある。そこで、充放電サイクル特性の低下を抑制するために、S 1 3で電圧が閾値未満であると判断された場合には、S 1 5でアルカリ蓄電池の放電を停止する。

40

【0030】

S 1 1乃至 S 1 5を有する制御方法 S 1 0では、電圧が閾値以上の場合にはアルカリ蓄電池の放電がそのまま継続されるのに対し、電圧が閾値未満の場合にはアルカリ蓄電池の放電が停止される。電圧が閾値未満である、上記複合合金を用いたアルカリ蓄電池の放電を継続すると、充放電サイクル特性が低下する。そのため、電圧が閾値未満である、上記複合合金を用いたアルカリ蓄電池の放電が継続される場合と比較して、本発明によれば、

50

充放電サイクル特性を向上させることが可能になる。

【0031】

2. 第2実施形態

図5は、第2実施形態にかかるアルカリ蓄電池の制御方法S20を説明する図である。図5を参照しつつ、制御形態例について説明する。図5に示した制御方法S20は、出力要求工程S21と、電圧検出工程S22と、電圧判断工程S23と、出力工程S24と、回路変更工程S25と、出力工程S26と、を有している。

【0032】

2. 1. 出力要求確認工程S21

出力要求工程S21（以下において、「S21」と称することがある。）は、自動車の駆動を制御する制御装置からアルカリ蓄電池へ向けて所定の出力が要求されているか否かを確認する工程である。制御方法S20は、アルカリ蓄電池が使用されるときにのみ実施される。そのため、出力要求がなされていない場合には、以後の工程が行われず、出力要求がなされている場合にのみ、次の工程へと進む。

【0033】

2. 2. 電圧検出工程S22

電圧検出工程S22（以下において、「S22」と称することがある。）は、S21の後に、アルカリ蓄電池の電圧を検出する工程である。S22は上記S12と同様の工程であるため、ここでは説明を省略する。

【0034】

2. 3. 電圧判断工程S23

電圧判断工程S23（以下において、「S23」と称することがある。）は、S22で検出された電圧が閾値以上であるか否かを制御部11で判断する工程である。S23は上記S13と同様の工程であるため、ここでは説明を省略する。

【0035】

2. 4. 出力工程S24

出力工程S24（以下において、「S24」と称することがある。）は、S23で電圧が閾値以上であると判断された場合に行われる工程であり、自動車の駆動を制御する制御装置から要求された出力が得られるようにアルカリ蓄電池をそのまま放電させる工程である。S23で電圧が閾値以上であると判断された場合には、後述するように、アルカリ蓄電池の負極に用いられている、複合金の表面が改質され難いので、充放電サイクル特性が低下し難い。それゆえ、S23で電圧が閾値以上であると判断された場合には、自動車の駆動を制御する制御装置から要求された出力が得られるように、アルカリ蓄電池をそのまま放電させる。

【0036】

2. 5. 回路変更工程S25

回路変更工程S25（以下において、「S25」と称することがある。）は、S23で電圧が閾値未満であると判断された場合に行われる工程であり、S23で電圧が閾値未満であったアルカリ蓄電池セル又はモジュールを迂回するバイパス回路に電流が流れるように、回路を変更する工程である。S25を行うためには、制御方法S20が用いられるアルカリ蓄電池システムが、アルカリ蓄電池の電圧が閾値以上である場合にはアルカリ蓄電池に電流が流れるように構成され、且つ、アルカリ蓄電池の電圧が閾値未満である場合には、電圧が閾値未満であったアルカリ蓄電池を回路から切り離し、当該アルカリ蓄電池を迂回するバイパス回路に電流が流れるように、構成されている必要がある。S25では、S23で電圧が閾値未満であると判断されたアルカリ蓄電池へ電流が流れないようにすることにより、当該アルカリ蓄電池の放電を停止する。これにより、アルカリ蓄電池の負極に用いられている、上記複合金の表面の改質を抑制することができるので、当該改質が抑制されない場合と比較して、アルカリ蓄電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能になる。

【0037】

2. 6. 出力工程 S 2 6

出力工程 S 2 6（以下において、「S 2 6」と称することがある。）は、S 2 5の後に
行われる工程であり、自動車の駆動を制御する制御装置から要求された出力が得られるよ
うに、又は、自動車の駆動を制御する制御装置から要求された出力よりも出力を抑制する
ように、アルカリ蓄電池を放電させる工程である。S 2 6では、自動車の駆動を制御する
制御装置からの要求通りに出力するか、又は、当該要求よりも抑制して出力するかが判断
される。この判断は、例えば、S 2 5で回路から切り離されたアルカリ蓄電池セル（又は
モジュール）以外のアルカリ蓄電池セル（又はモジュール）に過度の負荷をかけずに、こ
れらのアルカリ蓄電池セル（又はモジュール）を放電させることによって、自動車の駆動
を制御する制御装置からの出力要求を満たすことが可能であるか否かを判断することによ
り、行われる。過度の負荷をかけずに上記出力要求を満たすことが可能であるか否かは、
回路から切り離されたアルカリ蓄電池セル（又はモジュール）の数に応じて判断すること
ができる。上記出力要求よりも抑制して出力すると判断された場合に、どの程度抑制する
かは、回路に接続されているアルカリ蓄電池が過度に放電しなくても済む出力を見積もっ
て決定する。

10

【0038】

S 2 1乃至 S 2 6を有する制御方法 S 2 0では、電圧が閾値以上の場合にはアルカリ蓄
電池の放電がそのまま継続されるのに対し、電圧が閾値未満の場合には、電圧が閾値未満
であったアルカリ蓄電池の放電が停止され、電圧が閾値以上のアルカリ蓄電池のみを放電
させる。電圧が閾値未満である、上記複合合金を用いたアルカリ蓄電池の放電を継続する
と、充放電サイクル特性が低下する。そのため、電圧が閾値未満である、上記複合合金を
用いたアルカリ蓄電池の放電がそのまま継続される場合と比較して、本発明によれば、充
放電サイクル特性を向上させることが可能になる。

20

【0039】

上述のように、制御方法 S 2 0は、制御方法 S 1 0と比較して、電圧が閾値以上である
アルカリ蓄電池を、使用可能な範囲で最大限の使用を試みる方法である。それゆえ、制御
方法 S 2 0によれば、アルカリ蓄電池の使用可能範囲を増大させやすい。一方、制御方法
S 1 0が適用されるアルカリ蓄電池システムは、制御方法 S 2 0が適用されるアルカリ蓄
電池システムよりもシステム構成を簡素化しやすく、また、制御も簡素化しやすい。

30

【実施例】

【0040】

水素吸蔵合金及びその表面に備えられる被覆層の組成と、放電停止電圧との関係を調査
した結果を示すことにより、本発明で、電池電圧が所定電圧未満であるか否かによって放
電を停止するか否かを判断することにした理由を、以下に説明する。

【0041】

（1）アルカリ蓄電池の作製

<合金材料の作製>

純 T i（純度 99.9%、株式会社高純度化学研究所製）、純 C r（純度 99.9%、
株式会社高純度化学研究所製）、純 V（純度 99.9%、株式会社高純度化学研究所製）
、純 N i（純度 99.9%、株式会社高純度化学研究所製）、及び、純 P d（純度 99.9%、
株式会社高純度化学研究所製）を適宜アーク溶解で溶かした。これにより、（a）
組成比がモル比で T i : C r : V = 20 : 10 : 70である B C C構造の T i C r V合金
、（b）組成比がモル比で T i : C r : V : P d = 26 : 8 : 56 : 10である B C C構
造の T i C r V P d合金、又は、（c）組成比がモル比で T i : C r : V : N i = 26 :
8 : 56 : 10である B C C構造の T i C r V N i合金を作製した。

40

次に、作製した合金の表面に吸着しているガスを除去するために、250℃、1Pa以
下の減圧下にて、2時間に亘って真空引きを行った。その後、合金を粉碎しやすくするた
め、水素化処理を実施した。水素化処理は、常温にて30MPaの水素ガス圧を印加する
ことにより水素化する水素化工程と、当該水素化工程に続いて、1Pa以下まで減圧する
ことにより水素を放出させる放出工程と、からなり、水素化工程及び放出工程を2回ずつ

50

繰り返し実施した（１回目の水素化工程及び放出工程を行った後、続いて、２回目の水素化工程及び放出工程を行った。）。

水素化処理実施後の試料（水素化工程及び放出工程を２回ずつ実施した試料）を、さらに機械粉碎しながら分級することにより、粒径が $150 \sim 300 \mu\text{m}$ である水素吸蔵合金粉末を得た。

【0042】

＜水素吸蔵合金粉末表面への被覆処理＞

純Pd（純度99mol%以上）、又は、純Ni（純度99mol%以上）のターゲットを用いて、スパッタ法により、上記TiCrV合金の表面へ、純Pd、又は、純Niの被覆層を形成した。TiCrV合金の表面へできるだけ均一に被覆層を形成するために、水素吸蔵合金粉末を保持する部分は円筒形のドラムが回転するような構造の装置を用い、水素吸蔵合金粉末を均一に攪拌しながらコート処理を実施することにより、水素吸蔵合金粉末に対して0.18wt%の重量比である被覆層を形成した。

10

【0043】

＜熱処理＞

被覆層を形成した水素吸蔵合金粉末に対して、熱処理を実施した。まず、5gの粉末をアルミナ製のボートに入れ、これを電気炉に設置した。続いて、ロータリーポンプにて電気炉内の圧力が1Pa以下になるまで減圧した後、 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 690°C まで昇温した。 690°C に到達してから2時間に亘って保持した後、電気炉の加熱のための出力を停止し、減圧後の上記圧力を維持したまま電気炉内の温度が 50°C 以下になるまで炉冷した。電気炉内の温度が 50°C 以下になったことを確認した後、電気炉内に空気を導入することにより電気炉内の圧力を大気圧へと戻し、その後、試料を取り出した。

20

【0044】

＜アルカリ蓄電池用電極（負極）の作製＞

上記TiCrVPd合金、若しくは、上記TiCrVNi合金、又は、電気炉から取り出した試料（以下において、これらをまとめて「水素吸蔵合金粒子」と称することがある。）と、導電助剤のNi（福田金属箔粉工業株式会社製）と、２種類のバインダー（カルボキシメチルセルロース（CMC、第一工業製薬株式会社製）及びポリビニルアルコール（PVA、和光純薬工業株式会社製））とを、重量比が、水素吸蔵合金粒子：導電助剤：CMC：PVA＝49：49：1：1となるように加え、これを混練することにより、ペースト状の組成物を作製した。このペースト状の組成物を多孔質ニッケル（富山住友電工株式会社製）に塗布し、続いて、 80°C で乾燥させた後、490MPaで加圧するロールプレスを行うことにより、アルカリ蓄電池用電極（負極）を作製した。

30

【0045】

＜アルカリ蓄電池の作製＞

水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、株式会社田中化学研究所製）と、酸化コバルト（ CoO 、Sigma-Aldrich社製）と、２種類のバインダー（カルボキシメチルセルロース（CMC、第一工業製薬株式会社製）及びポリビニルアルコール（PVA、和光純薬工業株式会社製））とを、重量比が、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ： CoO ：CMC：PVA＝88：10：1：1となるように加え、これを混練することにより、ペースト状の組成物を作製した。このペースト状の組成物を多孔質ニッケル（富山住友電工株式会社製）に塗布し、続いて、 80°C で乾燥させた後、490MPaで加圧するロールプレスを行うことにより、正極を作製した。

40

電解液は、ナカライテスク社製の試薬KOHに純水を混合することにより、KOHの濃度が7.15mol/Lとなるように調製したものをを用いた。

アクリル製の容器に、上記電解液を90ml入れ、作製したアルカリ蓄電池用電極及び正極を用いてアルカリ蓄電池を作製した。

【0046】

＜充電試験＞

Bio-Logic社製の充放電サイクル試験機VMP3を用い、電池評価環境温度2

50

5℃、電流レート50mA/gにて充放電試験を実施し、初回充放電後及び20サイクル充放電後の放電容量を求めた。その際の放電終止電圧は、0.9V又は1.0Vとした。そして、「100×20サイクル充放電後の放電容量／初回充放電後の放電容量」により、容量維持率(%)を算出した。得られた結果を、水素吸蔵合金粒子の組成とともに、表1に示す。

【0047】

【表1】

	試料	放電終止電圧 [V]	初回容量 [mAh/g]	20サイクル後容量 [mAh/g]	容量維持率
実施例1	TiCrV合金+Pdコート	1.0	479	467	97%
実施例2	TiCrVPd合金	1.0	471	456	97%
比較例1	TiCrV合金+Pdコート	0.9	533	238	45%
比較例2	TiCrVPd合金	0.9	501	267	53%
比較例3	TiCrV合金+Niコート	1.0	313	304	97%
比較例4	TiCrVNi合金	1.0	357	350	98%
比較例5	TiCrV合金+Niコート	0.9	318	305	96%
比較例6	TiCrVNi合金	0.9	361	349	97%

10

【0048】

20

Pdを含む試料を用いた、実施例1及び2の結果と比較例1及び2の結果とを比較すると、水素吸蔵合金の表面にPdの被覆層を形成した試料であるか、又は、Pdを含む水素吸蔵合金を用いた試料であるかに関わらず、放電終止電圧を1.0Vとした実施例1及び2では、容量維持率が97%であったのに対し、放電終止電圧を0.9Vとした比較例1及び2では、容量維持率が50%前後(比較例1:45%、比較例2:53%)へと大きく減少した。ここで、一例として実施例1の試料についての分析結果について後述するように、実施例1及び2の試料では、水素吸蔵合金の表面が、モル比でTi:Pd=1:1のTi及びPdを含有するTiPd相を主体とする被覆層によって被覆されていた。この結果から、Ti及びVを含有するBCC構造の水素吸蔵合金と、該水素吸蔵合金の表面を被覆する、モル比でTi:Pd=1:1のTi及びPdを含有するTiPd相を主体とする層と、を有する複合合金を負極に用いたアルカリ蓄電池は、放電終止電圧を0.9Vにすると充放電サイクル特性が低下するが、放電終止電圧を1.0Vにすると充放電サイクル特性を向上させることが可能であることが分かった。

30

一方、Pdを含まない試料を用いた、比較例3乃至6は、放電終止電圧が0.9Vであっても1.0Vであっても、容量維持率は同程度であり、充放電サイクル特性はほとんど変わらなかった。

【0049】

＜被覆層の組成分析＞

実施例1の試料(TiCrV合金の表面へPdの被覆層を形成した後に熱処理をした試料。以下において同じ。)を樹脂埋めした後、FIB(集束イオンビーム)にて厚さ100nm程度の薄片に加工した。そして、走査透過電子顕微鏡(HD-2700、株式会社日立ハイテクノロジーズ社製)、及び、エネルギー分散型X線分光法(EDX)分析装置(GenesiS、EDAX社製)を用いて薄片を分析することにより、表面状態を調査した。実施例1の試料の分析結果を図6に示す。

40

【0050】

図6に示したEDXライン分析の結果、実施例1の試料の最表面には、モル比でTi:Pd=1:1であるTi及びPdを含有する合金(TiPd相)が存在していることが確認できた。このTiPd相は、水素吸蔵合金粉体に含まれていたTiと、その表面に付着させたPdとが結合した結果、形成したと考えられる。なお、本発明者による調査によれば、実施例2の試料の表面にも、モル比でTi:Pd=1:1であるTi及びPdを含有

50

する合金（TiPd相）が存在していた。

【0051】

＜放電挙動に及ぼすPdの影響評価＞

実施例1の試料を用いたアルカリ蓄電池、及び、比較例4の試料を用いたアルカリ蓄電池について、電流レート50mA/gで充電した後に、電流レート10mA/gで放電することにより、表1に示した終止条件よりも負極電位が高くなるまで放電を継続させたときの結果を、図7に示す。

【0052】

図7に示したように、Pdを含まない比較例4の試料を用いたアルカリ蓄電池は、水素吸蔵合金活物質からの水素放出による放電反応が終了した時点（放電容量が約400mAh/gの時点）で電池電圧が急激に低下し、それ以降は電流がほとんど流れなかった。これに対し、Pdを含む実施例1の試料を用いたアルカリ蓄電池は、電池電圧が1.0V未満の領域において、もう1段の放電電流カーブが確認された。当該もう1段の放電電流カーブは、放電反応とは異なる副反応の進行によるものであると推測される。放電終止電圧を0.9Vにした上記比較例1及び2で容量維持率が大きく低下したのは、この副反応が進行していたためであると考えられる。これに対し、Pdを含まない水素吸蔵合金を用いた場合には、このような副反応が進行しないため、容量維持率が低下し難いと考えられる。

10

【0053】

＜副反応に関する調査＞

副反応についてさらに詳しく調査するため、20サイクル充放電試験後の実施例1、比較例1、及び、比較例6の試料について、走査型電子顕微鏡（ULTRA55、Zeiss社製）を用いて形態観察を行った。この結果（SEM観察による反射電子像）を図8A乃至図8Cに示す。図8Aは実施例1の試料の反射電子像であり、図8Bは比較例1の反射電子像であり、図8Cは比較例6の反射電子像である。図8A乃至図8Cの拡大倍率は、何れも5000倍であった。

20

【0054】

図8A及び図8Cに示した反射電子像は、コントラストが同じであった。そのため、実施例1の試料及び比較例6の試料は、粒子内が略均一組成であると考えられる。これに対し、図8Bに示した反射電子像は、粒子表面と粒子内部とで濃淡が確認された。反射電子像においては、ある画像の中で色が濃く見える部分は薄く見える部分と比較して、相対的に原子量が小さいことを示している。すなわち、比較例1の試料は、粒子表面の組成が粒子内とは異なっていた。

30

【0055】

図8Bに示した、色が濃く見える部分、及び、色が薄く見える部分のそれぞれについて、さらに、エネルギー分散型X線分光法（EDX）分析装置（Genesis、EDAX社製）を用いて分析した。実際に分析した箇所を図9Aに、図9Aに「1」と示した箇所のEDX分析の結果を図9Bに、図9Aに「2」と示した箇所のEDX分析の結果を図9Cに、それぞれ示す。粒子表面の分析結果を示した図9Bでは、4.5keV付近のTiのピークの高さが、5.0keV付近のVTiのピークよりも高い。これに対し、粒子内部の分析結果を示した図9Cでは、5.0keV付近のVTiのピークの高さが、4.5keV付近のTiのピークよりも高い。この結果から、比較例1の試料では、粒子内部に比べて粒子表面はバナジウム濃度が低いことが確認できた。また、図9Bでは0.5keV付近にOのピークが確認されたが、図9Cではこのピークが確認されなかった。この結果から、比較例1の試料では、粒子内部に比べて粒子表面は酸素濃度が高いことが確認できた。これらの結果は、充放電サイクルにより、比較例1の試料の表面から合金が酸化し、又は、バナジウムが一部溶け出していることを示唆している。

40

【0056】

図8A乃至図9Cに示した結果から、図7に示した電池電圧が1.0V未満の領域で確認された副反応は、水素吸蔵合金の酸化、及び／又は、バナジウムの溶出であると考えら

50

れる。この反応は、実施例 1 や比較例 6 では生じないものの、比較例 1 の条件では大きく進行したと考えられる。また、比較例 1 及び 2 で良好な充放電サイクル特性が得られなかったのは、この副反応によって水素吸蔵合金の表面が改質されたために、初期の反応活性が得られなくなったためであると考えられる。

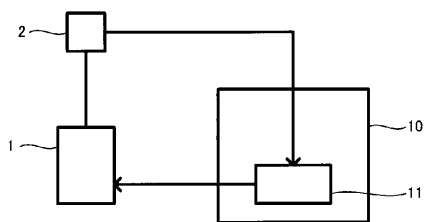
【符号の説明】

【0057】

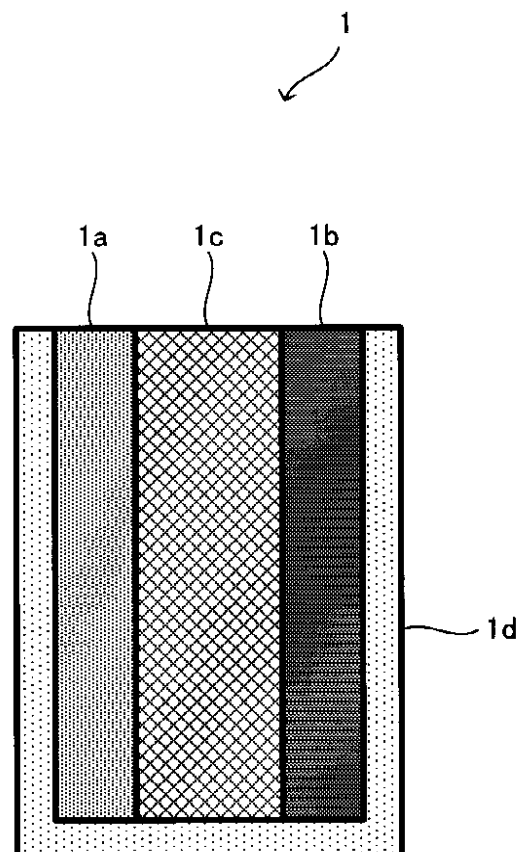
- 1 … アルカリ蓄電池
- 1 a … 正極
- 1 b … 負極
- 1 c … イオン伝導体層
- 1 d … 容器
- 2 … 電圧計
- 3 … 複合合金
- 3 a … 水素吸蔵合金
- 3 b … T i P d 相を主体とする層
- 1 0 … アルカリ蓄電池の制御装置
- 1 1 … 制御部

10

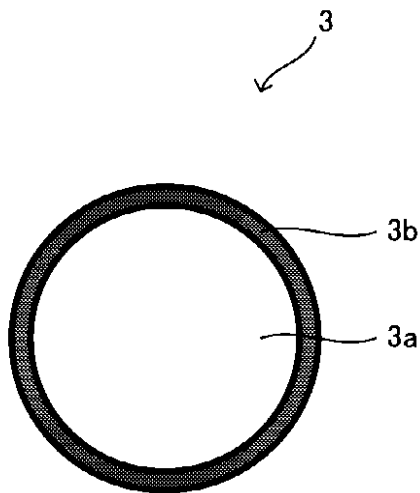
【図 1】



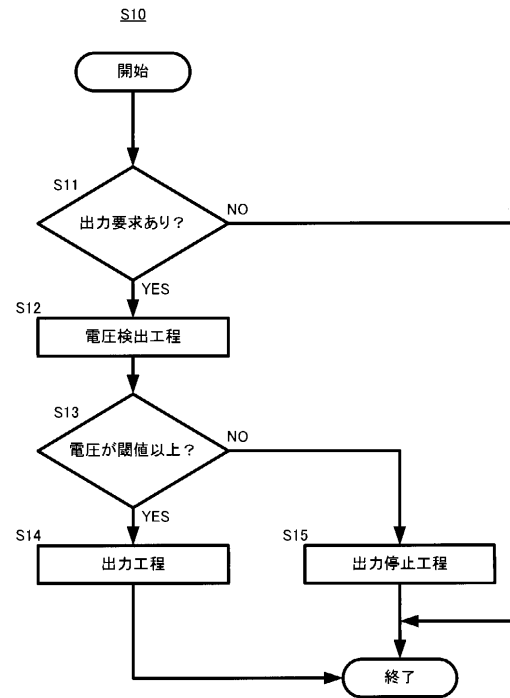
【図 2】



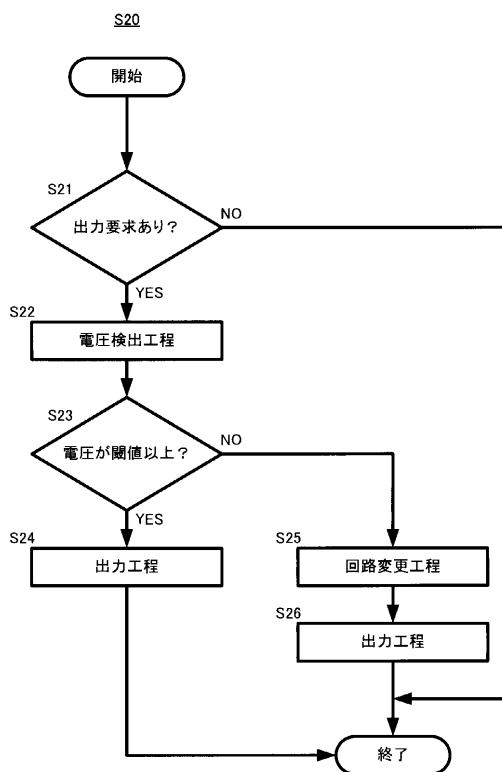
【図 3】



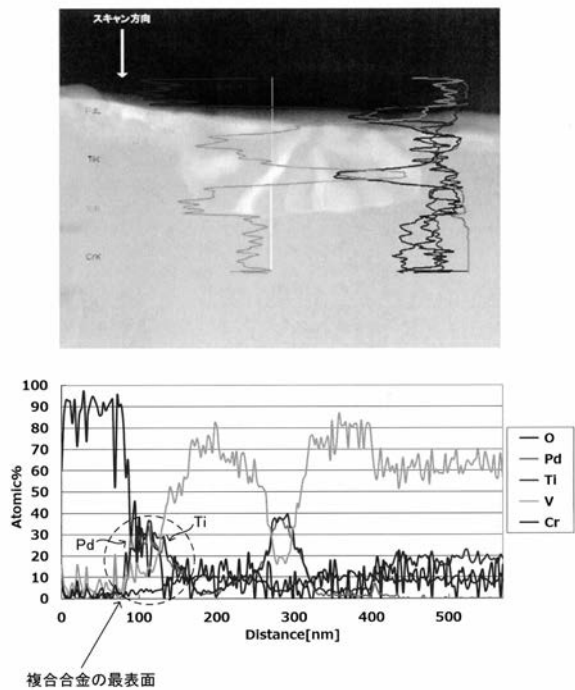
【図 4】



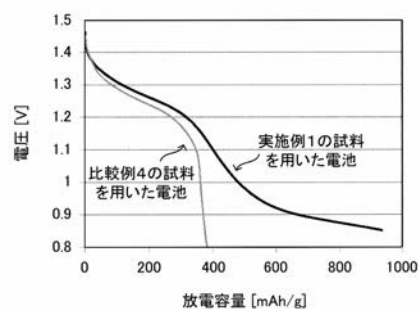
【図 5】



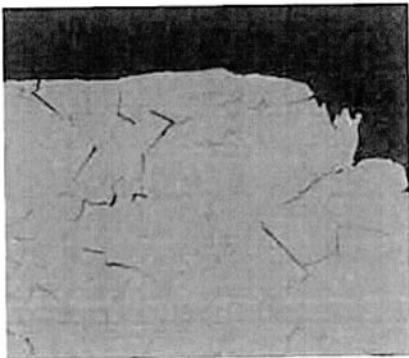
【図 6】



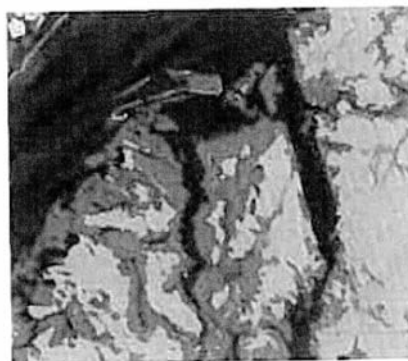
【図 7】



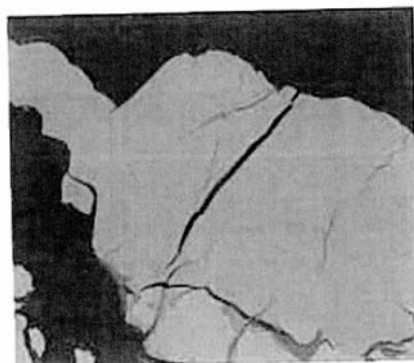
【図 8 A】



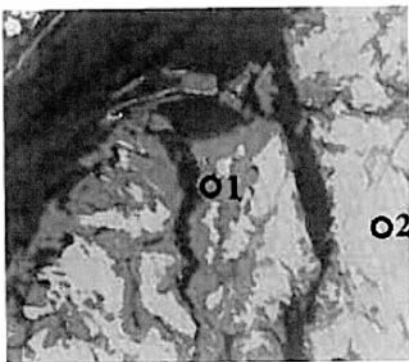
【図 8 B】



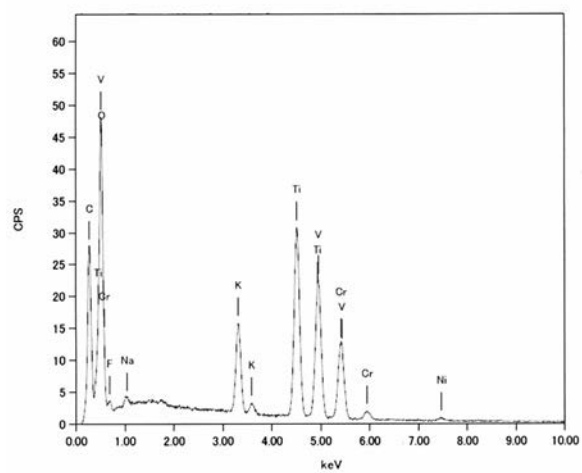
【図 8 C】



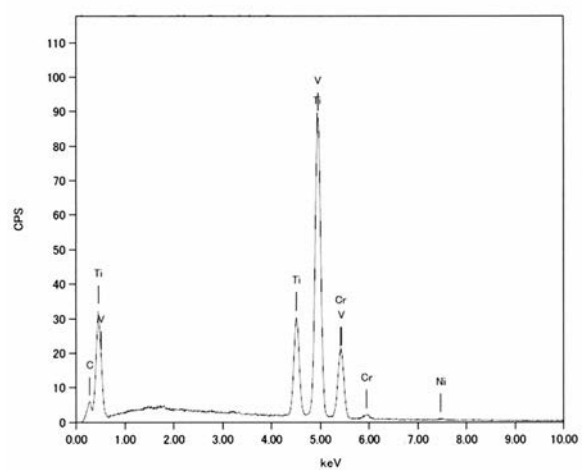
【図 9 A】



【図 9 B】



【図 9 C】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
C 2 2 C	27/02	(2006.01)	H 0 1 M	10/30		Z
C 2 2 C	14/00	(2006.01)	H 0 1 M	4/38		A
C 2 2 C	5/04	(2006.01)	C 2 2 C	27/02	1 0 1	Z
C 2 2 C	1/00	(2006.01)	C 2 2 C	14/00		Z
			C 2 2 C	5/04		
			C 2 2 C	1/00		N

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA14 CA03 CA04 CB18 EA02 FA18 HA02 HA18