

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5514594号
(P5514594)

(45) 発行日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日(2014.4.4)

(51) Int.Cl.

HO 1 M 10/44 (2006.01)
HO 2 J 7/34 (2006.01)

F 1

HO 1 M 10/44
HO 2 J 7/34Q
D

請求項の数 11 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2010-62379 (P2010-62379)
 (22) 出願日 平成22年3月18日 (2010.3.18)
 (65) 公開番号 特開2011-198549 (P2011-198549A)
 (43) 公開日 平成23年10月6日 (2011.10.6)
 審査請求日 平成25年3月8日 (2013.3.8)

(73) 特許権者 000000974
 川崎重工業株式会社
 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号
 (74) 代理人 100085291
 弁理士 烏巣 実
 (74) 代理人 100117798
 弁理士 中嶋 慎一
 (72) 発明者 堤 香津雄
 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業
 株式会社 明石工場内
 (72) 発明者 西村 和也
 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業
 株式会社 明石工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ニッケル水素電池のフロート充電システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負荷設備に接続され、該負荷設備に直流電力を供給する電池のフロート充電システムであつて、

交流電源から電力の供給を受けて直流電力に変換して出力する電源装置と、
 水素吸蔵合金を負極材料として含む負極と、正極と、を備えたニッケル水素電池ユニットを複数機積層してなり、前記電源装置に接続され、前記負荷設備に接続されたニッケル水素電池と、

前記ニッケル水素電池に取り付けられ、該ニッケル水素電池の温度を検出する温度計および電流値を検出する電流計を有し、該温度および該電流値を含む前記ニッケル水素電池の状態を検出して、前記ニッケル水素電池の状態を示す状態信号を出力する状態信号出力装置と、

前記ニッケル水素電池の電流値に基づいて、前記ニッケル水素電池が満充電状態であるか否かを判別し、満充電状態であると判別したときは、前記ニッケル水素電池の温度と、値域が0.01°C以下である前記ニッケル水素電池の温度に対する所定の減少関数と、に基づいて求めた前記ニッケル水素電池の充電電流とするよう、前記電源装置の出力を制御する充電制御装置とを有する、ニッケル水素電池のフロート充電システム。

【請求項 2】

前記ニッケル水素電池と直列に接続され、前記ニッケル水素電池の充電電流を調節する充電電流調節手段をさらに有する、請求項1に記載のニッケル水素電池のフロート充電シ

ステム。

【請求項 3】

前記充電電流調節手段は、

前記ニッケル水素電池の放電時に電流の流れを阻止する向きに前記ニッケル水素電池と直列に接続されたダイオードと、

前記ダイオードと並列に接続された可変抵抗器とを有する、請求項2に記載のニッケル水素電池のフロート充電システム。

【請求項 4】

前記負極の負極材料の水素吸蔵合金はミッショメタルを含まない、請求項 1 から請求項3のいずれか 1 項に記載のニッケル水素電池のフロート充電システム。 10

【請求項 5】

前記負極の負極材料の水素吸蔵合金が LaNi₅ 型合金であり、その組成が MmNi_aCobMncAl_d であり、Mm は La, Ce, Pr, Nd の混合物からなり、 $3.7 < a < 3.8$ 、 $0.7 < b < 0.75$ 、 $0.3 < c < 0.4$ 、 $0.3 < d < 0.35$ 、であり、 $4.9 < a + b + c + d < 5.3$ である、請求項 1 から請求項3のいずれか 1 項に記載のニッケル水素電池のフロート充電システム。

【請求項 6】

前記ニッケル水素電池ユニットは、

前記正極に接続されてなる導電性の正極集電体と、該正極集電体に対面し前記負極に接続されてなる導電性の負極集電体と、をさらに備え、 20

前記ニッケル水素電池は、

隣り合う 2 機の前記ニッケル水素電池ユニットの一方のユニットの正極集電体ともう一方のユニットの負極集電体との間に、気体または液体からなる伝熱媒体の流通経路が設けられてなる、請求項 1 から請求項5のいずれか 1 項に記載のニッケル水素電池のフロート充電システム。

【請求項 7】

前記ニッケル水素電池ユニットは、

前記正極に接続されてなる導電性の正極集電体と、該正極集電体に対面し前記負極に接続されてなる導電性の負極集電体と、をさらに備え、

前記ニッケル水素電池は、 30

隣り合う 2 機の前記ニッケル水素電池ユニットの一方のユニットの正極集電体ともう一方のユニットの負極集電体との間に、両集電体に接するように挿入されてなる、気体または液体からなる伝熱媒体の流通経路を備えた伝熱板をさらに有する、請求項 1 から請求項5のいずれか 1 項に記載のニッケル水素電池のフロート充電システム。

【請求項 8】

前記ニッケル水素電池が密閉構造である、請求項 1 から請求項7のいずれか 1 項に記載のニッケル水素電池のフロート充電システム。

【請求項 9】

前記ニッケル水素電池が開放構造である、請求項 1 から請求項7のいずれか 1 項に記載のニッケル水素電池のフロート充電システム。 40

【請求項 10】

前記ニッケル水素電池の出力側に電力調整装置を介さずに前記負荷設備に接続される、請求項 1 から請求項9のいずれか 1 項に記載のニッケル水素電池のフロート充電システム。

【請求項 11】

負極材料としてミッショメタルを含まない負極と、正極と、前記負極に接触する導電性の負極集電体と、該負極集電体に対面し前記正極に接触する導電性の正極集電体が設けられてなるニッケル水素電池ユニットを複数機積層して、隣り合う 2 機の前記ニッケル水素電池ユニットの一方のユニットの正極集電体ともう一方のユニットの負極集電体との間に、両集電体に接するように挿入されてなる、気体または液体からなる伝熱媒体の流通経路 50

を備えた伝熱板を有するニッケル水素電池のフロート充電方法において、

前記ニッケル水素電池の温度および電流値を含む前記ニッケル水素電池の状態を検出する状態検出ステップと、

前記ニッケル水素電池の電流値に基づいて、前記ニッケル水素電池が満充電状態であるか否かを判別する満充電判別ステップと、

前記ニッケル水素電池が満充電状態であると判別されたときは、前記ニッケル水素電池の温度と、値域が0.01°C以下である前記ニッケル水素電池の温度に対する所定の減少関数と、に基づいて求めた前記ニッケル水素電池の充電電流とするよう、交流電源からの電力を直流電力に変換して前記ニッケル水素電池に充電を行う充電ステップとを備えた、ニッケル水素電池のフロート充電方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケル水素電池の利用技術に関するものであり、より具体的には負荷と並列に接続されたニッケル水素電池の充電システムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

二次電池は自己放電があるため、満充電にして放置しておくと充電量が減り、停電時などの非常時に充分な電力を取り出せない。このため、満充電状態を保持する方法が必要である。このような充電方式としては、トリクル充電やフロート充電がある。

20

【0003】

トリクル充電は、機器を商用電源で稼動させる一方、非常電源用の二次電池を機器からは切り離し、微小な電流で充電し、満充電状態を保持する。商用電源が停電により途絶えた場合には、二次電池に接続し直して機器の運用の継続を図る方式である。

【0004】

フロート充電は、機器と電源に並列に二次電池が接続されており、電源は機器の動作と二次電池の充電の両方に使用される。満充電状態でも二次電池には常に電圧が掛かっており、自己放電による充電量減少を感じると、二次電池に電流が流れ再び充電されるため、電池は常に満充電状態に保持される。

【0005】

30

前者では、機器と二次電池が切り離されており、商用電源から電池への切り替え時に停電が生じるが、後者では電源と並列に二次電池が接続されており、電源停止と同時に、二次電池から機器へ電力供給されるので、瞬時といえども停電をすることがない。電源の切り替え時の停電（瞬停）が問題になる場合には、フロート充電を採用する必要がある。

【0006】

従来はフロート充電に使用できる二次電池は鉛蓄電池などに限られていた。その理由としては、これらの電池は充電が進むと内部抵抗が増加することから、満充電状態において一定電圧で充電し続けたとしても、ほとんど電池へは電流が流れないとある。したがって、過充電による寿命の低下の影響は小さく、長期間満充電状態を保持し続けることが可能である。

40

【0007】

一方、ニッケル水素電池は、鉛蓄電池と比べて体積当たりのエネルギー密度が2倍も大きく、コンパクトで軽量な電池システムを構成することができる。また、過充電により発生した酸素を負極で処理して水に戻すことができるので、密閉構造とすることによりメンテナンスフリー化できるといった利点がある。

【0008】

下記の特許文献1に開示された無停電電源装置において、通常は商用電源からの電力で機器の運用が図られて、停電が生じたときに、二次電池の電力がインバータを介して機器に供給される。この場合、二次電池は定常的に電源には接続されない。

【0009】

50

また、下記の特許文献 2 にはフロート充電についての技術が開示されている。商用電源からの整流器を介して、二次電池と負荷に並列に供給されており、二次電池は充電が必要とするときに整流器に接続され、定常的には充電がなされない構成となっている。

【 0 0 1 0 】

さらに、下記の特許文献 2、3 には電源が二次電池と機器に並列に接続された技術が開示されているが、同技術では二次電池には消費した電流分だけ充電される。そして、特許文献 2 および特許文献 3 において、二次電池が常時充電されることを回避して、電極の劣化による電池寿命の低下の防止を図っている。

【 0 0 1 1 】

図 15 に従来技術からなる二次電池を用いた電力供給システムの構成例を示す。図 15 (1) は特許文献 1 に開示された構成例であり、図 15 (2) は二次電池をフロート充電しながら機器に直流電力を供給する構成例である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 2 】

【特許文献 1】特開 2003 - 070184 号公報

【特許文献 2】特開平 5 - 83879 号公報

【特許文献 3】特開 2009 - 165203 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

図 15 (2) に示すように、電源に二次電池と機器が並列に接続されている場合は、二次電池は定常的に電源に接続され充電状態にある。かかる場合は過充電されることによる電極の劣化に伴い二次電池の寿命が低下するといわれている。

【 0 0 1 4 】

図 9 に二次電池の充電状態に対する内部抵抗の変化の状況を示す。図 9 から分かるように、鉛蓄電池等は充電が進むにつれて満充電 (S O C (S t a t e o f Charge) = 100 %) までは電池の内部抵抗が増加して、満充電後は高い内部抵抗値を保持している。一方、ニッケル水素電池においては充電が進むにつれて電池の内部抵抗は増加するが、満充電後は逆に内部抵抗が低下する。このことから、鉛蓄電池等はフロート充電により過充電状態となつてもその内部抵抗が増大するので充電電流は制限され、いわば自己安定状態となる。一方、ニッケル水素電池は過充電状態になると内部抵抗が減少するので、充電電流は増加してさらに充電が進むことになる。過充電が進めば電池寿命に悪影響を及ぼす。

【 0 0 1 5 】

二次電池をフロート充電せずに、通常時は電源から電力供給を行い、停電時に二次電池から電力の供給を行なう図 15 (1) のシステムにおいては、停電発生から二次電池の電源に切り換わるまでの間一時的に停電が生じる。このような瞬時停電 (瞬停) が発生すれば機器の動作に悪影響を及ぼすこととなり好ましくない。

【 0 0 1 6 】

電源に機器と並列に開閉スイッチを介して二次電池を接続して、常時は開閉スイッチを開にして、二次電池に充電が必要なときに開閉スイッチを閉じて充電を行なう特許文献 2、3 に開示の構成においては、二次電池は過充電されるおそれがなく、また、電源の切換えに伴う瞬停が発生しない。しかしながら、このような構成例においては、交流電源においては二次電池の出力にインバータ装置を必要とし、直流電源においては放電電圧調節装置を必要とする。いずれも高価な装置である。

【 0 0 1 7 】

さらには、ニッケル正極を有しアルカリ水溶液を電解液とする二次電池には、ニッケル水素電池以外にもニッケル-カドミウム電池、ニッケル鉄電池、ニッケル亜鉛電池がある。これらの電池もニッケル水素電池と同様に、過充電により正極から酸素発生し、負極か

10

20

30

40

50

ら水素発生する。酸素は負極表面で結合して水に戻るが、カドミウム、鉄、亜鉛などの負極は水素吸蔵合金のように多量の水素を吸蔵しないため、一旦水素ガスになって脱離してしまうと電解液には戻らず、電池容器内に充満して内圧上昇を引き起こす。このため密閉化が行えないので、メンテナンスフリーとすることができなかった。

【0018】

本発明はかかる課題を解決するためになされたものであり、ニッケル水素電池をフロート充電することにより停電発生時に瞬停を生じることなく、機器に電気の供給を可能にして二次電池が過充電によりその寿命に悪影響を与えることがなく、安価な電源システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0019】

上記の目的を達成するために本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムは、負荷設備に接続され、該負荷設備に直流電力を供給する電池のフロート充電システムであって、交流電源から電力の供給を受けて直流電力に変換して出力する電源装置と、水素吸蔵合金を負極材料として含む負極と、正極と、を備えたニッケル水素電池ユニットを複数機積層してなり、前記電源装置に接続され、前記負荷設備に接続されたニッケル水素電池と、前記ニッケル水素電池に取り付けられ、該ニッケル水素電池の状態を検出して、該ニッケル水素電池の状態を示す状態信号を出力する状態信号出力装置と、前記状態信号に基づいて、前記ニッケル水素電池が満充電状態であるか否かを判別し、満充電状態であると判別したときは、前記ニッケル水素電池の充電電流を0.01C以下とするよう、前記電源装置の出力を制御する充電制御装置とを有する。

20

【0023】

ここで、本発明の説明において状態信号出力装置とは、ニッケル水素電池の状態としての信号を出力する装置であって、例えば、電流計であり、温度計であり、電池監視回路であり、またはこれらを含む装置である。

【0024】

なお、本発明の説明においてフロート充電とは、直流電源である充電器と負荷設備との間に二次電池を接続して、二次電池が常に充電器から充電され得ることであり、充電器の出力電圧が二次電池の出力電圧より高ければ二次電池は充電されることになる。

30

【0025】

また、前記状態信号出力装置は、前記ニッケル水素電池の状態としての温度を検出する温度計を有する。

【0026】

この構成によれば、ニッケル水素電池が満充電状態であるか否かの判別に、ニッケル水素電池の状態としての温度を用いることができる。

【0027】

なお、充電器と負荷設備とを結ぶ直流母線とニッケル水素電池の間に電流計が接続されている。

【0028】

また、前記状態信号出力装置は、前記ニッケル水素電池の状態としての電流値を検出する電流計をさらに有し、前記充電制御装置は、前記ニッケル水素電池の電流値に基づいて、前記ニッケル水素電池が満充電状態であるか否かを判別し、満充電状態であると判別したときは、前記ニッケル水素電池の温度と、値域が0.01C以下である前記ニッケル水素電池の温度に対する所定の減少関数と、に基づいて求めた前記ニッケル水素電池の充電電流とするよう、前記電源装置の出力を制御する。

40

【0029】

この構成によれば、ニッケル水素電池が満充電状態であるか否かの判別に、ニッケル水素電池の状態としての電流値を用いることができる。なお、電流計は、例えば充電器と負荷設備とを結ぶ直流母線とニッケル水素電池の間に接続される。

【0032】

50

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムは、前記ニッケル水素電池と直列に接続され、前記ニッケル水素電池の充電電流を調節する充電電流調節手段をさらに有してもよい。

【0033】

この構成によれば、充電電流調節手段により、ニッケル水素電池の充電電流を任意に調節できる。

【0034】

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムにおいて、前記充電電流調節手段は、前記ニッケル水素電池の放電時に電流の流れを阻止する向きに前記ニッケル水素電池と直列に接続されたダイオードと、前記ダイオードと並列に接続された可変抵抗器とを有してもよい。
10

【0035】

この構成によれば、充電電流調節手段が、ダイオードと可変抵抗器とを含む。可変抵抗器にメモリと調節つまみを設け、調節つまみの操作により、ニッケル水素電池の充電電流を調節可能としてもよい。

【0036】

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムに用いるニッケル水素電池は、前記負極の負極材料の水素吸蔵合金はミッショメタルを含まないことが好ましい。

【0037】

この構成によれば、未精製の希土類金属（La, Ce, Pr, Ndなど）の混合物であるミッショメタル（Mm）を負極材料として含まない。
20

【0038】

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムに用いるニッケル水素電池は、前記負極の負極材料の水素吸蔵合金がLaNi₅型合金であり、その組成がMmNi_aC_bMn_cAl_dであり、MmはLa, Ce, Pr, Ndの混合物からなり、3.7 < a < 3.8、0.7 < b < 0.75、0.3 < c < 0.4、0.3 < d < 0.35、であり、4.9 < a + b + c + d < 5.3であることが好ましい。

【0039】

一般に、ニッケル水素電池では、良好な急速充放電特性を示すMmNi_aC_bMn_cAl_d系合金が用いられる。Mmを純粋なLaで置き換えるためには、Mmを精製してLaとほかの希土類元素に分離する必要があり、コストがかかる。このため、通常は安価なMmが採用される。ただし、MmNi₅のままでは平衡水素解離圧が高く、水素吸蔵が困難であるから、ニッケル水素電池用負極として十分に機能しない。これを改善するためにはNiの一部をMn、Al、Coで置換することが有効である。Co置換は充放電時の合金の体積膨張、収縮の変化を少なくして、合金の割れを抑制する効果がある。Al置換は合金表面に酸化物などの保護膜を形成し、耐久性を向上させるとともに、平衡解離圧を低減させる効果もある。Mn置換はAl置換と比べて合金の水素吸蔵容量を減らすことなく平衡水素解離圧を低減させることができる。しかし、充放電の繰り返しによって、電解液中に溶出しやすく、サイクル寿命を低下させる。電池の出力特性、水素吸蔵量、サイクル寿命など、用途に応じて上記a、b、c、dのようにCo、Al、Mnなどの添加量を調整しつつ、用いることが好ましい。
30
40

【0040】

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムに用いるニッケル水素電池は、前記ニッケル水素電池ユニットは、前記正極に接続されてなる導電性の正極集電体と、該正極集電体に対面し前記負極に接続されてなる導電性の負極集電体と、をさらに備え、前記ニッケル水素電池は、隣り合う2機の前記ニッケル水素電池ユニットの一方のユニットの正極集電体ともう一方のユニットの負極集電体との間に、気体または液体からなる伝熱媒体の流通経路が設けられてもよい。

【0041】

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムに用いるニッケル水素電池は、前記ニッケル水素電池ユニットは、前記正極に接続されてなる導電性の正極集電体と、該正極集電体に対面し前記負極に接続されてなる導電性の負極集電体と、をさらに備え、前記ニッケル水素電池は、隣り合う2機の前記ニッケル水素電池ユニットの一方のユニットの正極集電体ともう一方のユニットの負極集電体との間に、両集電体に接するように挿入されてなる、気体または液体からなる伝熱媒体の流通経路を備えた伝熱板をさらに有してもよい。

【0042】

この構成によれば、伝熱媒体としては、例えば、空気、水または油を用いることができるが、これに限定されるものではなく、一般的に伝熱媒体として知られている気体または液体からなるすべての伝熱媒体を用いることができる。 10

【0043】

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムに用いるニッケル水素電池は、前記ニッケル水素電池が密閉構造であってもよい。

【0044】

この構成によれば、好ましくはニッケル水素電池ユニットが密閉構造を備えており、かつ、耐圧構造を備えている。

【0045】

具体的には、好ましくは負極容量と正極容量の比が2～4である。また好ましくは、枠部材と蓋部材の間にアスファルトピッチ系のシール剤を介在させてシール性を確保して、正極規制とすることによりガスの発生を抑制して密閉化を可能にしてもよい。 20

【0046】

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムに用いるニッケル水素電池においては、前記ニッケル水素電池が開放構造であってもよい。

【0047】

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムにおいては、前記ニッケル水素電池の出力側に電力調整装置を介さずに前記負荷設備に接続されてもよい。

【0048】

この構成によれば、ニッケル水素電池の出力側と直流母線との間に、ニッケル水素電池の出力電圧または出力電流を制御する電力調節装置を設けない。これによりシステムを安価に構成することができる。 30

【0049】

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電方法においては、負極材料としてミッショメタルを含まない負極と、正極と、前記負極に接触する導電性の負極集電体と、該負極集電体に対面し前記正極に接触する導電性の正極集電体が設けられてなるニッケル水素電池ユニットを複数機積層して、隣り合う2機の前記ニッケル水素電池ユニットの一方のユニットの正極集電体ともう一方のユニットの負極集電体との間に、両集電体に接するよう挿入されてなる、気体または液体からなる伝熱媒体の流通経路を備えた伝熱板を有するニッケル水素電池のフロート充電方法において、

前記ニッケル水素電池の状態を検出する状態検出ステップと、前記検出したニッケル水素電池の状態に基づいて、前記ニッケル水素電池が満充電状態であるか否かを判別する満充電判別ステップと、前記ニッケル水素電池が満充電状態であると判別されたときは、前記ニッケル水素電池の充電電流を0.01C以下とするよう、交流電源からの電力を直流電力に変換して前記ニッケル水素電池に充電を行う充電ステップとを備える。 40

【0050】

また、本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電方法において、前記状態検出ステップは、前記ニッケル水素電池の状態としての温度を検出する。

【0051】

また、本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電方法において、前記状態検出ステップは、前記ニッケル水素電池の状態としての電流値を、さらに検出し、前記満充電判別 50

ステップは、前記ニッケル水素電池の電流値に基づいて、前記ニッケル水素電池が満充電状態であるか否かを判別し、前記充電制御ステップは、前記ニッケル水素電池が満充電状態であると判別されたときは、前記ニッケル水素電池の温度と、値域が0.01°C以下である前記ニッケル水素電池の温度に対する所定の減少関数と、に基づいて求めた前記ニッケル水素電池の充電電流とするよう、交流電源からの電力を直流電力に変換して前記ニッケル水素電池に充電を行う。

【発明の効果】

【0052】

本発明に係るニッケル水素電池のフロート充電システムを採用することにより、停電発生時に即時に放電を開始することができ、瞬停を生じることなく負荷となる機器に電気を供給し続けて稼働を維持することを可能にする。また、ニッケル水素電池が過充電によりその寿命に悪影響を与えることもない。また、密閉構造とすることによりメンテナンスフリー化できるといった利点がある。

10

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】本発明の一実施形態に係る電池モジュールを示す部分破断側面図である。

【図2】ニッケル水素電池を構成する単位電池の一構成例の構造を示す断面図である。

【図3】図2に示す単位電池の枠形部材、第1蓋部材および第2蓋部材の構造を示す斜視図である。

20

【図4】電池モジュールの一構成例を示す横断面図である。

【図5】図4と同じ構成例の電池モジュールの一部斜視図である。本斜視図では、伝熱板内の空気の流れ方向を示している。

【図6】一構成例の電池モジュールに用いられる伝熱板の斜視図である。

【図7】伝熱構造を有する電池ユニット積層体を、強制冷却を行うファンと風洞により冷却を行う構成を示した斜視図である。

【図8】(1)は伝熱構造を有する電池ユニット積層体の一実施例の縦断面図である。(2)は(1)の正極板および負極板の正面図である。

【図9】各種電池のSOCに対する電池の内部抵抗の変化を示す内部抵抗特性図である。

【図10】各種電池のSOCに対する電圧変化を示すSOC特性図である。

30

【図11】本発明に係るフロート充電システムの第一の実施形態を示す系統図である。

【図12】本発明に係るフロート充電システムの第二の実施形態を示す系統図である。

【図13】本発明に係るフロート充電システムの第三の実施形態を示す系統図である。

【図14】本発明に係るフロート充電システムの第一の実施形態の変形例を示す系統図である。

【図15】(1)は従来技術からなる二次電池を用いた電力供給システムの構成例である。(2)は従来技術よりなるフロート充電を示す系統図である。

【発明を実施するための形態】

【0054】

1. ニッケル水素電池について

40

以下、第1の実施の形態に係るニッケル水素電池のフロート充電システムに使用されるニッケル水素電池10について詳細に説明する。

【0055】

ニッケル水素電池10は、複数の単位電池が直列接続されてなる電池モジュールによって構成されており、単数の電池モジュールで構成されていてもよいし、複数の電池モジュールが直列接続された直列電池モジュールで構成されていてもよい。あるいは、上記単数の電池モジュールまたは上記直列電池モジュールが並列接続されて構成されていてもよい。並列接続すれば電池容量が大きくなるとともに、等価的な内部抵抗は低下する。電池モジュールBの直列数および並列数は、ニッケル水素電池10の電圧仕様および貯蔵電気量仕様に応じて決められる。

50

【0056】

図1は、本発明の一実施形態に係る電池モジュールBの構造を示す部分破断側面図である。この電池モジュールBは、例えば、地上蓄電設備に使用されるものであって、密閉式の角形電池である単位電池Cを、単位電池Cの厚み方向に複数個（例えば本実施形態では30個）積層して構成される。電池モジュールBの構造については後述する。

【0057】

〔単位電池の一構成例〕

図2および図3は、上述の単位電池の一構成例を説明するための図である。

【0058】

図2は、上記単位電池Cの構造を示す断面図である。単位電池Cは、セパレータ61、正極を構成する正極板62、および負極を構成する負極板63を含む電極体65と、電極体65を電解液と共に収容する空間を形成する矩形の枠形部材67と、第1蓋部材69と、第2蓋部材71とを備えている。なお、図2に示す単位電池Cは、水酸化ニッケルを主要な正極活物質とし、水素吸蔵合金を主要な負極活物質とし、アルカリ系水溶液を電解液とする、繰り返し充放電が可能なニッケル水素二次電池として構成している。図3に示すように、第1蓋部材69は、枠形部材67の一方の開口67aを覆う平板状の本体部69aを有しており、本体部69aの4つの各辺において一体に形成された縁部が、枠形部材67の4つの各辺67bにほぼ沿うように折り曲げられて、枠形部材67の外周面の一部を覆う側部69bを形成している。第2蓋部材71も、第1蓋部材69と同様に、本体部71aおよび側部71bを有しており、枠形部材67の他方の開口67cを覆っている。

10

【0059】

電極体65は、図2に示すように、正極板62と負極板63とが、セパレータ61を介して所定の方向に交互に積層されて対向する積層構造を有している。より具体的にはプリーツ状に折り曲げられたセパレータを介して、正極板62と負極板63とが交互に積層されて対向するプリーツ構造を有している。図2および図3に示す単位電池Cにおいて、電極体65は、枠形部材67の、図3の左右方向に向かい合う一組の辺67b、67bの一方から他方に向かう方向Yに積層されている。

20

【0060】

〔電池の密閉構造の一実施形態〕

本実施形態に係る単位電池Cによれば、以下の効果が得られる。単位電池C内部のガス圧が上昇した場合、その圧力は、第1および第2蓋部材69、71の本体部69a、71aを外側に向けて本体部に垂直な方向に押しつけると同時に、第1および第2蓋部材69、71の側部69b、71bを、枠形部材67の撓みを介して外側に、つまり本体部69a、71aに平行な方向に押しつける。本体部69a、71aから折り曲げられた側部69b、71bが存在しない場合には、本体部69a、71aが外側に大きく撓んで電池Cが膨張するが、本実施形態においては、側部69b、71bにかかる力が本体部69a、71aに対する引張り力として作用するので、本体部69a、71aの撓みによる単位電池Cの側面方向、つまり単位電池C同士の積層方向Xの膨張は大幅に抑制される。

30

【0061】

さらに、本実施形態のように、積層構造を有する電極体65を使用している場合には、繰り返し充放電に伴って電極体65が積層方向Yに膨張する傾向にあるので、枠形部材67は、ガス圧力を加えて、積層方向Yに沿って電極体65からの力を受ける。しかしながら、積層方向Yに対向する位置に側部69b、71bが設けられているため、単位電池Cの積層方向の膨張が抑制されると同時に、電極体の膨張による力もやはり、本体部69a、71aに対する引っ張り力として作用する。したがって、大型の角形電池における、生産性や電解液の浸透性といった積層構造電極体65の利点を得ながら、単位電池Cの膨張が一層効果的に抑制される。

40

【0062】

この構成によれば、第1および第2蓋部材69、71の肉厚を薄くして電池の重量および体積を低減することも可能となるので体積あたりのエネルギー密度が高くなる。

50

【0063】

また図2において、第1および第2蓋部材69, 71と枠形部材67との接合面にはアスファルトピッチ系のシール剤が介在しており、単位電池C内部の電解液が単位電池Cの外部に漏出するのを防止して密閉を確保している。

電池の構成として、正極よりも負極の方が多く活性物質が充填されており、いわゆる正極規制となっている。具体的には負極-正極容量比(N/P)は2から4の範囲にあり、好ましくはN/P=2.3~2.8、さらに好ましくは2.5である。

【0064】

水素吸蔵合金は水素吸蔵(充電)・放出(放電)反応を繰り返すことで、合金粒子が割れて微粉化するため、その都度、新しい表面が露出して、徐々に腐食が進み、水素吸蔵能も充放電サイクルを経ると徐々に低下する。一般に、充放電サイクルによる劣化速度は正極よりも負極の方が速い。負極には合金腐食や過充電の影響による水素が未放出のまま残留するようになることもあり、一般的に、電池構成の際には負極容量を正極容量よりも大きくする正極容量規制を行なう。N/Pを2~4とするが、定電流により充放電を行う場合、ドライアウトなどの影響がなければ、数100~1000回以上の充放電が可能であるところ、N/P=2を下回ると、充分なリザーブ領域を確保できず、サイクル寿命の低下も早い。一方、N/P=4を上回ると、電池特性は良好であるが、負極の電池容積に占める割合が増大するため、相対的に組み込むことのできる正極の量および電池容量が減少する。

【0065】

正極規制することにより、たとえば過充電等により正極において酸素が発生してもこの発生酸素は負極の水素吸蔵合金に蓄えられている水素と反応して水となる。これにより、電池内部の圧力上昇は抑えられるとともに、電解液が減少することがないので、メンテナンスフリーとなり、電池の密閉化が可能となる。

【0066】

〔電池モジュールの一実施形態と耐圧閉構造〕

本発明に係る電池モジュールBは、上記の角形電池を単位電池として、複数の単位電池Cを、隣接し合う単位電池Cの一方の第1蓋部材69と他方の第2蓋部材71とが対向する方向に積層してなり、単位電池Cの間に伝熱板56を介在させて、ほぼ直方体形状の電池積層体51を構成する。

【0067】

さらに電池モジュールBは、電池積層体51の積層方向の両側面に沿ってそれぞれ延びる1組の側面補強部材である側面板52と、1組の側面板52の、電池積層体の積層方向の前端部および後端部にそれぞれ固定され、電池積層体の前部および後部をそれぞれ覆う板状の圧縮部材である圧縮板53と、この前後の圧縮板53に支持されて、電池積層体を積層方向の前後からそれぞれ締め付ける締め付けボルト54とを備えている。

【0068】

なお、本実施形態において、1つの単位電池Cに1つの伝熱板56が対応しているが、これに限定せず、2つの単位電池Cに1つの伝熱板56が対応する場合等もある。

【0069】

このように構成することにより、電池積層体の積層方向の圧力を、電池積層体の側面に配置する側面補強部材、例えば、電池積層体の側面を覆う側面板によって確保することができる。換言すれば、電池積層体の側面を保護する部材とは別に、電池積層体を積層方向に締め付ける部材を設ける必要がないので、電池モジュールの小型化および軽量化が可能となる。

【0070】

〔電池モジュールの一実施形態と冷却構造〕

図4は、一実施形態の電池モジュールの横断面図である。図5は、図4の電池モジュールの一部斜視図であって、電池モジュールにおける伝熱板内の空気の流れ方向を示している(但し、図4(1)に示される絶縁板107、108が省略されている)。図6は、

10

20

30

40

50

図4、図5の電池モジュールに用いられている伝熱板96の斜視図である。

【0071】

この電池モジュールは、複数の単位電池Cと伝熱板96を積層してなる電池積層体81を有している。単位電池Cは、対向して設けられた正極集電体99と負極集電体100の間に、アルカリ電解液中で腐食など変質せず、蛇腹状のセパレータ101が交互に両集電体に近接するように配置される。さらに各単位電池では、蛇腹状のセパレータ101と正極集電体99とで区画される空間に電解質溶液102とともに正極活性物質を含有する正極シート103が配置され、蛇腹状のセパレータ101と負極集電体100とで区画される空間に電解質溶液102とともに負極活性物質を含有する負極シート104が配置され、正極シート103と負極シート104がセパレータ101を挟んで交互に組み込まれている。
10 単位電池はセパレータ101を蛇腹状とすることにより、正極シート103、負極シート104を、多数セルとして単位電池の中に積層することができる。このことにより、単位電池の静電容量の大容量化が容易になる。また、このことにより電極面積が大きくなり、隣り合うセル間を非常に小さな抵抗で繋ぐことができるためセル間を繋ぐケーブルが必要となり、電池が全体としてコンパクトになる。

【0072】

また、正極シート103は正極集電体99に接し、負極シート104は負極集電体100に接している。そして、隣り合う2個の単位電池の間には、一方の単位電池の正極集電体99ともう一方の単位電池の負極集電体100に接するように図6に示す伝熱板96が挿入されている。この伝熱板96の空気通流孔97の向きは、正極シート103と負極シート104の上下方向に一致している。各単位電池の正極集電体99と負極集電体100との間は、セパレータ101によって正極セルと負極セルとに2分割され、セパレータ101と正極集電体99とで区画され正極シート103が配置される領域が正極セルとなり、セパレータ101と負極集電体100とで区画され負極シート104が配置される領域が負極セルとなる。
20

【0073】

図4に示すように、導電性に優れるとともに熱伝導性のよい金属で構成された正極集電体99と負極集電体100が、それぞれ正極シート103および負極シート104と直接接触し、その上、各集電体99、100が、電気的に正極集電体99と負極集電体100をつなぐ役割を果たす伝熱板96と接触している。このことにより、図5の矢印で示す方向に沿って伝熱板96の空気通流孔97を流通する空気に対して、電池反応の結果発生した熱は、効率的に伝達されて外部に放出される。このようにして、単位電池Cの温度は、電池反応をスムーズに実行することができる適正な範囲に維持される。
30

【0074】

図4に示すように、正極の端部には統括正極集電体105が設けられ、負極の端部には統括負極集電体106が設けられている。電池積層体81の側部には、絶縁板107、108が設けられている。統括正極集電体105の中央部に接続用の正極端子(図示せず)が取り付けられ、統括負極集電体106の中央部に接続用の負極端子(図示せず)が取り付けられる。
40

【0075】

正極シート103は、例えば、正極活性物質と導電性フィラーと樹脂に溶剤を加えてペースト状にしたものに基板上に塗布して板状に成形し、硬化させたものであり、負極シート104は、例えば、負極活性物質と導電性フィラーと樹脂に溶剤を加えてペースト状にしたものに基板上に塗布して板状に成形し、硬化させたものである。導電性フィラーとしては、炭素繊維、炭素繊維にニッケルメッキしたもの、炭素粒子、炭素粒子にニッケルメッキしたもの、有機繊維にニッケルメッキしたもの、纖維状ニッケル、ニッケル粒子、若しくはニッケル箔を、単独で、若しくは組み合わせて用いることができる。このほか、正極の導電性フィラーとしてはオキシ水酸化コバルトなども使用可能である。樹脂としては、軟化温度120までの熱可塑性樹脂、硬化温度が常温から120までの樹脂、蒸発温度120以下の溶剤に溶解する樹脂、水に可溶な溶剤に溶解する樹脂、若しくは、アルコ
50

ールに可溶な溶剤に溶解する樹脂などを用いることができる。基板としては、ニッケル板などの電気伝導性のある金属板を用いることができる。さらに、高温では一般的に水酸化ニッケルの充電効率が低下し、酸素発生しやすくなる。これを改善して酸素発生量を抑えるためには、イットリウム(Y)、カルシウム(Ca)や希土類元素の酸化物または水酸化物を 0.5 ~ 3 重量% 程度添加することが効果的であり、これにより 40 ~ 60 の高温でも 90 % 程度の利用率を保持することが可能になる。

【 0076 】

〔電池の冷却構造の第一実施形態〕（伝熱板）

図 6 は伝熱板 96 の一実施形態の斜視図である。この伝熱板 96 はアルミニウムを素材としてニッケルメッキを施したもので、上下方向に空気の流通経路 97 が多数設けられている。この伝熱板 96 を正極集電体 99 と負極集電体 100 の間に挿入して、吸気ファン 83a と 83b によって吸い込んだ空気を流通経路 97 を流通させることができる。伝熱板 96 は正極集電体 99 と負極集電体 100 に接して正極集電体 99 と負極集電体 100 を接続するための部材であり、電気伝導性を有する。その点で、アルミニウムは電気抵抗が比較的低く、熱伝導率が比較的大きいので、本発明の伝熱板として好ましい特性を有している。酸化しやすいという欠点を有しているので、アルミニウム板にニッケルメッキを施したもののは、ニッケルメッキを施すことにより接触抵抗を低下させ、二次電池の等価的な内部抵抗を低減することができるので、本発明の伝熱板としてさらに好ましい。

【 0077 】

〔電池の冷却構造の第二実施形態〕（ファンによる冷却）

図 7 は、本発明の伝熱構造を有する電池積層体 81 を、強制冷却を行うファンと風洞（空気流通空間）により冷却を行う構成を示した斜視図である。電池積層体 81 は下部に空気が流通する空気流通空間 82 を備えており、吸気ファン 83a と 83b によって吸い込まれた空気は空気流通空間 82 から 電池積層体 81 内の伝熱空間を経て上部の空気流通空間 84 を経て外部に放出される。図 7 における矢印は空気の流れる方向を示す。

【 0078 】

〔電池モジュールの他の実施形態と冷却構造〕

伝熱構造を有する電池ユニットの積層体の他の実施形態に係る縦断面図を図 8 (1) に示す。この電池積層体 81a は、6 基の電池ユニットを積層したものである。積層数は 6 に限定されるものではなく適宜用途に応じて選定される。各電池ユニットは、正極板 85 と負極板 86 の間に電解質溶液を装入するとともに正極（図示せず）と負極（図示せず）の間に、アルカリ電解液中で腐食など変質せず、イオンは透過するが電子を透過させないセパレータ（図示せず）を介在させ、正極内に正極活物質を装入し、負極内に負極活物質を装入してなる構成である。そして、隣り合う 2 基の電池ユニットの間には、吸気ファン 83a と 83 から吸い込まれた空気が流通する上下方向の空気流通空間 88 が設けられている。

【 0079 】

なお、空気流通空間 88 は、正極板 85 と負極板 86 が対面している部分の全部にわたって設けられているのではなく、正極板 85 と負極板 86 の上下方向に設けられておればよい。例えば、図 8 (2) に示すように、正極板 85 と負極板 86 の中央部の上下方向に設けられており、空気流通空間 88 の両側には導電部材 89 が配置されてもよい。さらには、図 8 (3) において単位電池 C の上面図に示すように、正極板 85 と負極板 86 の間に正極板 85 と負極板 86 の上下方向に渡り複数の導電部材 89 を介在させて導電部材 89 の間に空気流通空間 88 を設けてもよい。なお、正極板 85 と負極板 86 は導電部材 89 によって接続されている。

【 0080 】

90、91、92、93 は絶縁板、94 は正極端子、95 は負極端子である。

【 0081 】

図 8 (1) において、正極板 85 と負極板 86 の間に各单一の正極容器と負極容器とを設け、正極容器内にアルカリ電解液中で腐食など変質しない正極活物質を装入し、負極容

10

20

30

40

50

器内にアルカリ電解液中で腐食など変質しない負極活物質を装入してなる単位電池Cを使用することもできる。また、図2に基づいて説明した構造を有する単位電池を使用することもできる。

【0082】

〔電池の冷却構造とフロート充電の関係〕

電池の冷却とフロート充電の関係について説明する。図9において、ニッケル水素電池は満充電後にその内部抵抗が充電と共に低下するところ、これは満充電後の過充電により電池温度が高くなることに起因するものである。電池温度の上昇を抑えることができれば、内部抵抗は抑えることができ、過充電の進展を防ぐことができる。上記に述べたような冷却構造を採用することにより、フロート充電をすることが可能となる。

10

【0083】

〔単位電池の他の実施形態〕

ニッケル水素電池は、好ましくは負極活物質の水素吸蔵合金にミッシュメタル(Mm)を含まない。すなわち、ニッケル水素電池の負極には、未精製の希土類金属(La, Ce, Pr, Ndなど)の混合物であるミッシュメタルを負極活物質として含まなくてよい。

【0084】

本発明に用いる負極材料は電池動作温度範囲内(0~60程度)において水素吸蔵、放出可能であり、耐酸化性、耐アルカリ性を保持しているならば、特にその種類に限定はなく、ニッケル水素電池で一般的に用いられているMmNi₅系合金以外の水素吸蔵合金を用いることも可能である。

20

【0085】

MmNi₅系以外の水素吸蔵合金としては、例えば、チタン(Ti)系やジルコニウム(Zr)系合金が電池用負極材料として検討されており、いずれもミッシュメタルを含まない。前者はTiNiとTi₂Niを混合した合金にバナジウム(V)やジルコニウム(Zr)を添加した材料であり、後者はZrV₂やZrMn₂をベースとしてクロム(Cr)、バナジウム(V)、ニッケル(Ni)などで部分置換した合金である。

【0086】

これらは、初期活性化、高率充放電特性、サイクル耐久性のいずれにおいてもMmNi₅系に比べると劣るもの、理論容量が大きく、かつ安価であるという利点がある。フロート充電に用いる電池は、非常用電源として商用電源復旧までの数分乃至は数時間の電源供給が主な目的であり、高率で充放電サイクルを繰り返す性能はそれほど重要ではないと考えられる。例えば、10年間使用した場合でも、充放電回数は高々100回程度である。かかる観点に立てば、フロート充電の用途には、これらTi系やZr系水素吸蔵合金を用いることも可能である。

30

【0087】

また、電池用負極材料としては、MmNi₅系、Ti系、Zr系に関わらず、優れた負極として機能するものはニッケルを多く含んでいる。これは、ニッケルが高い触媒活性を有し、水素を原子状のまま電極合金の格子間に吸蔵されるのを促進するためである。ニッケル量が少ないと、または含まない合金ではこの機能が低く、充電時に負極で発生した水素原子は電極表面で水素分子を形成して脱離しやすく、充電効率の低下、さらには水素ガスが充満することによって電池内圧上昇を引き起こす原因となり得る。また、負極にニッケル粉末を添加することは、導電性フィラーとしてだけではなく、触媒作用による合金の充電効率向上にも効果が期待できる。

40

【0088】

さらに、ニッケル水素電池は、好ましくは水素吸蔵合金がLaNi₅型合金であり、その組成がMmNi_aC_bMn_cA_dであり、MmはLa, Ce, Pr, Ndの混合物からなり、3.7 < a < 3.8、0.7 < b < 0.75、0.3 < c < 0.4、0.3 < d < 0.35、であり、4.9 < a + b + c + d < 5.3であってもよい。

【0089】

50

純粋なLaの代わりに未精製のままのMmを用いることで、コストを低減できる。ただし、平衡水素解離圧を調整するためには、Niの一部をMn、Al、Coで置換することが有効である。Co置換は充放電時の合金の体積膨張、収縮の変化を少なくて、合金の割れを抑制し、Al置換は合金表面に酸化物などの保護膜を形成し、耐久性を向上させるとともに、平衡解離圧を低減させる。Mn置換はAl置換と比べて合金の水素吸蔵容量を減らすことなく平衡水素解離圧を低減させることができるが、充放電の繰り返しによって、電解液中に溶出しやすく、サイクル寿命を低下させる。

【0090】

MmNi₅合金を用いた負極の基材としては、鉄にニッケルめっきを施したパンチングメタルが一般的である。合金粉末に増粘剤、バインダ、導電助剤等を加えてスラリーを形成し、これをパンチングメタルの両面に塗着し、ローラプレス機で加圧して製造される。10

【0091】

負極用の水素吸蔵合金としてはLaNi₅型合金をベースとした合金が一般的に用いられるが、水素解離圧調整や微粉化防止などの目的でLaをミッショメタルMmとし、Niの一部をAl、Mn、Coで置換したものである。アルカリ中では合金表面近傍が腐食されて希土類元素はLa(OH)₃の針状結晶を形成するものの、Niリッチな金属皮膜を形成する。ニッケルはアルカリに溶けにくいので、合金粒子の内側はアルカリによって腐食されず安定に存在できる。このニッケルリッチな金属皮膜は水素吸蔵および放出反応において触媒作用を発揮するので、アルカリ中でも可逆的に水素吸蔵・放出が可能になる。20

【0092】

(化1)



【0093】

(化2)



【0094】

1Ah-1.2Vのニッケル水素電池を構成する。すなわち、正極は水酸化ニッケルを用い、1重量%の水酸化カルシウムを添加してある。負極はLaNi₅型水素吸蔵合金としてMmNi_{3.73}Co_{0.73}Mn_{0.3}Al_{0.3}を用いる。負極-正極容量比(N/P)=2.5とし、セパレータとしては、親水化処理ポリプロピレン不織布を用いる。30

電解液としては、KOH:NaOH:LiOH=3:3:0.4(N)を用いる。

【0095】

(ニッケル水素電池の充放電特性)

図10は、各種電池のSOC(state of charge)に対する電圧変化を示すSOC特性図である。横軸はSOCを%単位で、縦軸は電池の端子電圧を定格電圧で除して正規化して示す。曲線aはニッケル水素電池の電圧変化、曲線bは鉛蓄電池もしくはリチウムイオン電池の電圧変化を示す。

【0096】

充電状態の変動に対する電圧の変化は、ニッケル水素電池で約0.1に対して、鉛蓄電池もしくはリチウムイオン電池の約1.5~2になっている。40

【0097】

つまり、ニッケル水素電池は、他の電池に比較してSOCの広い範囲で安定した電圧特性を有しており、ニッケル水素電池は、充電状態の変動に対して電池電圧の変動が小さい。これに比べて、曲線bで示される他の電池では、SOCの変動に対して電池電圧の変動が大きい。

【0098】

したがって、ニッケル水素電池を、直流母線に直結した場合、ニッケル水素電池の充放電が繰り返されることによりその充電状態(SOC)が変動しても電池電圧の変動を非常に小さく抑えることができる。このことから、本発明にかかるニッケル水素電池は、負荷となる機器の接続に際して充放電制御装置の設備を必要としない。50

【0099】

2. フロート充電方法について

〔フロート充電システムの第一実施形態〕

図11に基づいて本発明に係るフロート充電システムの第一の実施形態の説明を行う。

【0100】

直流電源装置11は、図示しない交流電源から交流の電力の供給を受けて、直流電力に変換して、負荷となる機器13に直流母線10を介して直流電力を供給する。直流母線10には機器13と並列にニッケル水素電池12が接続されていて、直流母線10とニッケル水素電池12との間には電流計15が接続されていて、ニッケル水素電池12に流れる電流が検出可能になっている。

10

【0101】

電流計15にて検出された電流信号は伝送線21aを介して制御回路14に送られて、制御回路14にて電池に流れる電流値に基づく制御信号が伝送線21bを介して直流電源装置11に送られる。

【0102】

直流電源装置11は、制御回路14からの制御信号に基づきその出力電圧を調節する。出力電圧の調節は、いわゆる昇降圧チョッパーを用いてその通流率を変更して行うが、その他の方法であってもよい。直流電源装置11の出力電圧を調節することにより、ニッケル水素電池12の充電電流、すなわち充電率を加減することが可能となる。

20

【0103】

満充電後の充電率の目標値は0.1C以下であって、好ましくは0.01C以下である。さらに好ましくは0.001Cである。充電率は電池の温度によって変更してもよい。25のときは0.01Cとして、45のときは0.002Cとする。満充電後の充電率を電池温度の減少関数とすることができる。また、過充電状態の減少関数とすることも可能である。

【0104】

ニッケル水素電池12の放電により満充電状態でなくなれば、かかる制御を中止して、従来の方法による充電に切り換えてよい。例えば、80%充電を下回れば0.1Cで充電する。

【0105】

30

充電電流の大きさと満充電までにかかる時間の関係は充電率(Cレート)で表現される。例えば1Cならば1時間で、0.1Cであれば10時間で電池を満充電にするだけの電流を流す充電率である。一般に、1/nCとして、n時間で満充電にする充電率である。ニッケル水素電池を急速充電する場合、充電率は0.1~10C程度である。

【0106】

ニッケル水素電池の内部抵抗が小さいことから比較的小な電圧制御によって、電流値を制御することにより、機器の動作に支障をきたすことなくニッケル水素電池のフロート充電電圧および電流の制御が可能である。

【0107】

40

図11のような充電方法を採用することで、長期間充電を行っても過充電量はそれほど大きくならず、酸素発生も少なくなる。また、発生した酸素も負極中の水素による処理速度の範囲内で水に戻せるため、負極合金自体の劣化が生じにくい。さらに、電流値を小さく調整することで、正極の自己放電分を補うように充電して満充電状態を保つことが可能であり、過充電による余分な酸素発生、発熱による電池温度上昇、正極への添加剤(導電助剤やバインダなど)の劣化を防止できるため、電池をより長寿命化することができる。

【0108】

〔フロート充電システムの第二実施形態〕

図12に基づいて本発明に係るフロート充電システムの第一の実施形態の説明を行う。図11と共に共通する部分については説明を省略する。ニッケル水素電池12には温度計16が取り付けられていて、電池温度を検出して制御回路19に伝送線21cを介して制御回

50

路 1 9 に送られて、制御回路 1 9 にて電池温度に基づく制御信号が伝送線 2 1 d を介して直流電源装置 1 1 に送られる。

【 0 1 0 9 】

直流電源装置 1 1 は、制御回路 1 9 からの制御信号に基づきその出力電圧を調節することにより、ニッケル水素電池 1 2 に流れる電流を加減する。

【 0 1 1 0 】

満充電後の充電率の目標値は 0 . 0 1 C 以下であって、好ましくは 0 . 0 0 1 C 以下である。さらに好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 0 0 3 C である。

【 0 1 1 1 】

ニッケル水素電池 1 2 の放電により満充電状態でなくなれば、かかる制御を中止して、従来の方法による充電に切り換えてよい。例えば、80%充電を下回れば 0 . 1 C で充電する。10

【 0 1 1 2 】

過充電により正極における酸素発生は発熱を伴うため、過充電状態で充電を続けると、電池内温度が上昇する場合がある。また、季節や地域によっては電池の動作環境温度そのものが高い場合もある。このような場合、フロート充電時の電圧を変化させなくとも、温度上昇により内部抵抗が低下するために、電流値も増大する。これを防ぐために電池温度に合わせて電圧値を調節して電流を小さい値に保持する。

【 0 1 1 3 】

[フロート充電システムの第三実施形態]

図 1 3 に基づいて本発明に係るフロート充電システムの第一の実施形態の説明を行う。図 1 1 と共に通する部分については説明を省略する。20

【 0 1 1 4 】

ニッケル水素電池 1 2 に直列に放電時に電流の流れを阻止する向きにダイオード 1 7 を接続して、次いでこのダイオード 1 7 に並列に可変抵抗器 1 8 を接続する。ニッケル水素電池 1 2 には温度計 1 6 が取り付けられていて、電池温度信号は表示装置 2 0 に送られて電池温度を表示する。

【 0 1 1 5 】

表示された電池温度に応じて、可変抵抗器 1 8 を調節して充電電流を加減する。この場合、電源電圧を調節するのではなく、直流電源装置 1 1 とは独立に電池に直列接続された可変抵抗器 1 8 によって充電電圧を調整する。30

【 0 1 1 6 】

可変抵抗器 1 8 にはメモリが付されていて、表示装置 2 0 に表示された数値に応じて可変抵抗器 1 8 を操作してもよい。メモリ変換は制御回路 2 0 にて行う。

【 0 1 1 7 】

ダイオードの整流作用により、放電時にはダイオードに電流が流れるので、可変抵抗器 1 8 を適切に大きい値に設定しておくことで、電池に流れる充電電流を小さい値に制御でき、放電時には抵抗の少ないダイオード側に電流が流れることによって、可変抵抗器による余分なエネルギー損失を防ぐことができる。

【 0 1 1 8 】

[フロート充電システムの第一実施形態の変形例]

図 1 4 にフロート充電システムの第一実施形態の変形例に係る系統図を示す。

【 0 1 1 9 】

図 1 4 において、電池監視回路 2 2 はニッケル水素電池 1 2 の状態を検知して監視する回路であり、例えばニッケル水素電池 1 2 に異常があれば警報等を発することにより、電池の異常を通報する。

【 0 1 2 0 】

電池監視回路 2 2 はニッケル水素電池 1 2 の充電状態 (S O C) を検出する手段を有する。また、電池電圧、温度や電流等の諸量を検出する手段を有する。そして電池監視回路50

2 2 は、電池の充電状態等から満充電であることおよびその程度を検知して、ニッケル水素 1 2 の受電電流の適正値を計算する手段を備えていて、制御回路 1 4 に対して充電電流の目標値を出力する。

【 0 1 2 1 】

制御回路 1 4 は、電池監視回路 2 2 からの電流の目標値および電流計 1 5 からの電池電流をプロセス量として夫々入力して、例えば P I 制御演算を行うことにより、直流電源装置 1 1 の出力電圧を制御出力として算出して直流電源装置 1 1 に送信する。

【 0 1 2 2 】

このようにすることにより、ニッケル水素電池の状況に応じた適切な制御の実行を行なうことが可能となる。 10

【 0 1 2 3 】

なお、このような電池監視回路 2 2 は、第二実施形態および第三実施形態にも変形例として適用することができる。

【 0 1 2 4 】

3 . 試験結果

試験例 1 、 2 、 3 として、 1 A h - 1 . 2 V のニッケル水素電池を構成した。正極は水酸化ニッケルを用い、高温における充電特性向上のため、 1 重量 % の水酸化カルシウムを添加してある。負極は L a N i 5 型水素吸蔵合金として M m N i 3 . 7 3 C o 0 . 7 3 M n 0 . 3 A l 0 . 3 を用いた。負極-正極容量比 (N / P) = 2 . 5 とし、セパレータとしては、親水化処理ポリプロピレン不織布を用いた。電解液としては、 K O H : N a O H : L i O H = 3 : 3 : 0 . 4 (N) を用いた。 20

【 0 1 2 5 】

構成した電池は室温 (25)において 5 サイクルの化成処理を行った。化成条件は、 0 . 2 C で 6 時間ほど充電したのちに、 0 . 2 C 、カットオフ電圧 0 . 8 V の条件で放電する。この操作の後、ミリオームメータにて内部抵抗を測定したところ、 0 . 0 2 (20 m)であった。次に、このようにして得たニッケル水素電池を 0 . 2 C で 5 時間充電することによって満充電状態 (S O C = 1 0 0 %) にした。

【 0 1 2 6 】

試験例 1 、 2 、 3 は、上記の 1 A h - 1 . 2 V の電池を満充電状態で、それぞれ図 1 1 、 1 2 、 1 3 の回路に組み込んだ状態で開始した。まず、直流電源装置の初期充電電圧 V 0 = 1 . 4 V に保持して、その際に流れる充電電流値 A 0 の値を確認した。 30

【 0 1 2 7 】

試験例 1 , 2 , 3 の試験結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 8 】

【表1】

	初期充電 電圧:V0 (V)	充電電流値: A0 (A) (1.4V充電時)	変更後の 充電電圧: Va (V)	充電 電流値:Aa (A)	充電電圧 値比 (Va-V0)/V0	充電電流 値費 Aa/A0比	表2より 12回目の 放電容量
試験例1 (25°C)	1.4	0.0025	1.399955	0.00025	-0.0032%	1/10	98.8%
試験例2 (45°C)	1.4	0.03	1.399955	0.003	-0.0032%	1/10	—
試験例2 A(45°C)	1.4	0.03	1.399505	0.0003	-0.035%	1/100	98.1%
試験例3 (25°C)	1.4	0.0025	1.4	0.00025	-0.0032%	1/10	98.9%

【0129】

(試験例1)

内部抵抗値と電流値から初期充電電圧 $V_0 = 1.4V$ と起電圧の差は $0.00005V$ と換算される。この状態で充電電圧をわずかに変化させ、 $V_a = 1.399955V$ に変更したところ、表1に示すように、 $1.4V$ のときの $1/10$ の電流値、 $A_a = 0.00025A$ になった。充電電圧 $V_a = 1.399955V$ のまま30日間の定電圧充電を行い、 $0.2C$ 放電 - $0.8V$ カットのサイクルを12回(約1年間)実行した。

【0130】

(試験例2)

表の試験例2に示すように、 $V_0 = 1.4V$ では、 $25^{\circ}C$ のときよりも電流値が大きくなっていた。 $V_a = 1.399955V$ に変更したところ、電流は $A_0 = 0.003A$ から $A_a = 0.0003A$ と $1/10$ に減少した。次いで、表の試験例2Aのように電圧 $V_a = 1.399505V$ としたところ、電流 $A_a = 0.0003A$ になり、初期と比べると、 $A_a / A_0 = 1/100$ まで減少した。充電電圧 $V_a = 1.399505V$ のまま30日間の定電圧充電を行い、 $0.2C$ 放電 - $0.8V$ カットのサイクルを12回(約1年間)実行した。

【0131】

(試験例3)

ここでは、まず可変抵抗値をゼロに設定した。この状態で表の試験例3に示すように、 $V_0 = 1.4V$ のときには、試験例1と同様に $A_0 = 0.0025A$ の電流が生じた。電池の内部抵抗が $25^{\circ}C$ で $20m\Omega$ になるから、起電圧と V_0 の差は $0.00005V$ と換算される。直流電源装置の電圧は $V_0 = V_a = 1.4V$ で保持し、可変抵抗値を0から $180m\Omega$ に設定したところ、電流値は $A_a = 0.00025A$ まで減少した。起電圧と V_0 の差のうち、 $0.000045V$ は可変抵抗にかかり、残りの $0.000005V$ が電池の内部抵抗にかかっていると考えられる。電池と直列に接続された部分の内部抵抗の合計は可変抵抗値の設定したことにより10倍になったため、電流値も $1/10$ になつたと考えられる。

【0132】

(比較試験例1)

試験例1と同条件にて、ニッケル水素電池を構成し、 $25^{\circ}C$ における化成処理を行った。温度を $25^{\circ}C$ で保持したまま、 $0.2C$ で5時間の定電流充電を行い、次いで、電圧 $1.4V$ のまま30日間の定電圧充電を行い、 $0.2C$ 放電 - $0.8V$ カットのサイクルを12回(約1年間)実行した。

10

20

30

40

50

【0133】

(比較試験例2)

試験例1と同条件にて、ニッケル水素電池を構成し、25における化成処理を行った。次いで、温度を35に設定し、0.2Cで5時間の定電流充電を行い、次いで、電圧1.4Vのまま30日間の定電圧充電を行い、0.2C放電-0.8Vカットのサイクルを12回(約1年間)実行した。

【0134】

(比較試験例3)

試験例1と同条件にて、ニッケル水素電池を構成し、25における化成処理を行った。次いで、温度を45に設定し、0.2Cで5時間の定電流充電を行い、次いで、電圧1.4Vのまま30日間の定電圧充電を行い、0.2C放電-0.8Vカットのサイクルを12回(約1年間)実行した。

10

【0135】

(特性の評価)

試験例1、2、3および比較例1、2、3において30日間の定電圧充電後、0.2C放電した際の放電容量を示す。なお、定電圧充電試験を行う前の5回目の化成放電の放電量は公称容量の1Ahであり、これを100%として、1回目、6回目、12回目の放電容量の値を示す。

【0136】

【表2】

20

	1回目	6回目	12回目
試験例1(25°C)	99.9%	99.3%	98.8%
試験例2(45°C)	99.5%	98.7%	98.1%
試験例3(25°C)	99.9%	99.2%	98.9%
比較例1(25°C)	98.6%	93.4%	84.1%
比較例2(35°C)	98.7%	82.3%	55.2%
比較例3(45°C)	86.5%	55.2%	29.8%

30

【0137】

試験例1では、25で1年間の定電圧充電を行ったが、容量の低下は殆どない。これから、電圧を制御して電流値を非常に小さい値に保持することによって、電極に殆ど負荷をかけることなく満充電状態で電池を保管できることが明らかになった。

【0138】

試験例2では、45で1年間の定電圧充電を行った。25の場合と比べると、動作温度が高いが、電圧値を制御することによって、25の場合と同様に満充電状態で電池を保管できることがわかった。

【0139】

このように試験例1および2では、直流電源装置の充電電圧を微調整するだけで充電電流が1/10~1/100になり、上記(表2)のように12回繰り返しても98%ほどにしか容量の低下がない。

40

【0140】

このように試験例1~3の結果によると、この方法でフロート充電を行う場合は、フロート充電電圧を、初期電圧から3.2/100000程度の割合で低下させると、フロート充電の電流は1/10程度までに減少させることができ、さらに初期電圧から3.5/10000程度の割合で低下させると、フロート充電の電流は1/100程度までに減少させることが判明した。これまで述べたようにこの状態でフロート充電しても1年間の仕様に問題がない。

【0141】

50

このように必要な充電電流が大幅に少なくなるため充電電力の使用量自体が効率的になるだけでなく、電池内部での発熱量もこれに比例して少くなるため、電池を冷却するための冷却ファンを使用する必要性も少くなり、ファンに使用する電力量も少なくなる。

【0142】

試験例3では、25で1年間の定電圧充電を行ったが、試験例1と同様に容量の低下は殆どない。これから、高い精度で電圧値を制御する高価な電源類を用いることなく、可変抵抗を制御するという単純動作のみで、充電電流値を大幅に減少させて、電極に殆ど負荷をかけることなく満充電状態で電池を保管できることが明らかになった。

【0143】

比較例1～3は電圧値を一定に保持しつつも、電流を非常に小さい値に保持するための電圧制御は行っておらず、試験例1および2と比べると10倍近い電流が流れている。試験温度25の比較例1においても、1年で16%程度の容量低下が観測された。仮に公称容量の80%を電池寿命と定義するならば、比較例1では、1年と2ヶ月で電池寿命になる。比較例2および比較例3の電池寿命はそれぞれ約6ヶ月および約1～2ヶ月ということになる。

【0144】

試験例の電池寿命(公称容量の80%)を、比較例1～3の充電電流値および電池寿命との比較から単純計算によって見積もると、試験例1および3では12年、試験例2では10年のフロート充電が可能である。

【0145】

4. ニッケル水素電池の他の実施形態

本発明にかかるニッケル水素電池のフロート充電システムにおいて、開放構造のニッケル水素電池を採用することも可能である。ここに開放構造とは、電解液の漏れは防止しつつも電池内部で発生したガスは電池外へ放出される構造となっている。密閉構造にみられるシールは採用されていない。

【0146】

この構造によれば、電解液減少を防ぐために水を補給する必要があるものの、酸素が外気へ放散されるため、負極合金の酸化が進みにくいという利点がある。つまり、フロート充電時に比較的大きい電流が生じて酸素発生量が増大しても、その大部分は外気に排気されるため、密閉構造の場合と比較して負極合金の劣化を抑えることが可能である。適宜イオン交換水の補給を行うことで、長期フロート充電を行っても電池寿命を延ばす事ができる。充電器や電源で制御できる電圧の精度があまりよくない場合などには、この様な方法を採用することも可能である。

【0147】

アルカリ水溶液を電解液として用いる二次電池では、水酸化ニッケルを正極として用いる。充電時、正極では水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに酸化される。放電時は逆に、オキシ水酸化ニッケルが水酸化ニッケルに還元される。過充電状態では、オキシ水酸化ニッケルの一部がさらに酸化されて、ガンマタイプのオキシ水酸化ニッケルに変化する反応も生じるもの、多くは電解液中の水を電気分解して酸素発生する。なお、過充電状態での内部抵抗低下は上記のような酸素発生による発熱のほかにも、水酸化ニッケルの導電性も関係している。充電によって生じたオキシ水酸化ニッケルは放電状態の通常の水酸化ニッケルよりも電子伝導性が優れているため、充電が進むにつれて正極の内部抵抗が低下する。このことも電池の内部抵抗全体の低下も引き起こして電流量の増大を引き起こす原因の一つと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0148】

本発明にかかるニッケル水素電池のフロート充電システムによれば、ニッケル水素電池をフロート充電する電源システムに適用することができ、ハイブリッドシステムやUPS等の地上蓄電設備に有用である。

10

20

30

40

50

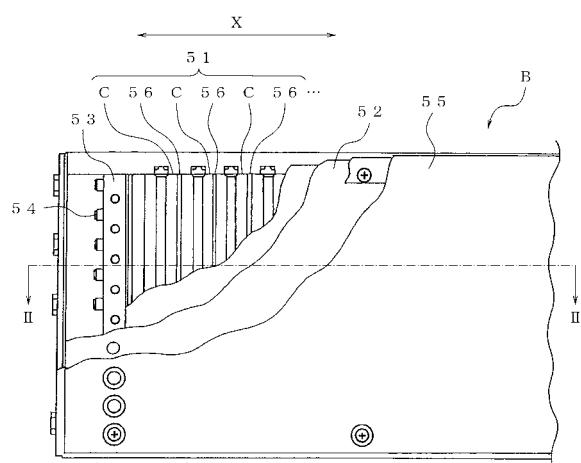
【符号の説明】

【0149】

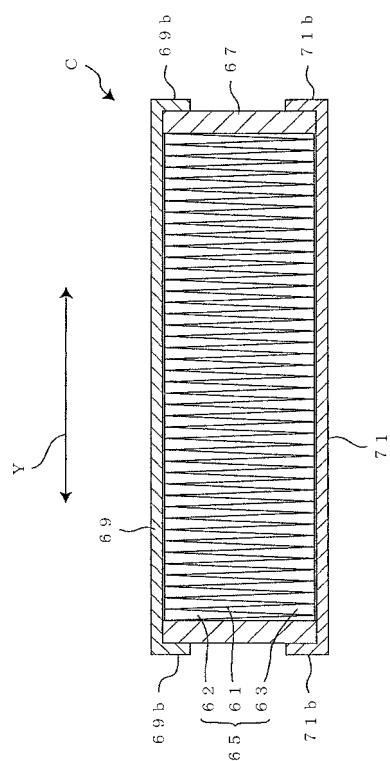
1	交流電源	
2	機器（負荷）	
3	整流器（コンバータ）	
4	インバータ	
5	変圧器	
6	半導体スイッチ	
7	二次電池	
10		
10	直流母線	
11	直流電源装置	
12	ニッケル水素電池	
13	機器	
14	制御回路	
15	電流計	
16	温度計	
17	ダイオード	
18	可変抵抗器	
19	制御回路	
20	表示装置	20
21	伝送線	
22	電池監視回路	
B	電池モジュール	
C	単位電池C	
51	電池積層体	
52	側面板	
53	圧縮板	
54	締付けボルト	
55	ケーシング	
56	伝熱板	
56	セパレータ	30
61	正極板	
62	負極板	
63	電極体	
65	電極部材	
67	開口	
67b	各辺	
67c	開口	
69	第1蓋部材	
69a	本体部	40
69b	側部	
71	第2蓋部材	
71a	本体部	
71b	側部	
81	電池積層体	
82	空気流通空間	
83a	吸気ファン	
83b	吸気ファン	
84	空気流通空間	
85	正極板	50

- 8 6 負極板
 8 7 電池ユニット
 8 8 空気流通空間
 8 9 導電部材
 9 0、9 1、9 2、9 3 絶縁板
 9 4 正極端子
 9 5 負極端子
 9 6 伝熱板
 9 7 空気流通経路
 9 8 電池積層体(電池ユニット)
 9 9 正極集電体 10
 1 0 0 負極集電体
 1 0 1 セパレータ
 1 0 2 電解質溶液
 1 0 3 正極シート
 1 0 4 負極シート
 1 0 5 統括正極集電体
 1 0 6 統括負極集電体
 1 0 7 絶縁板
 1 0 8 絶縁板 20

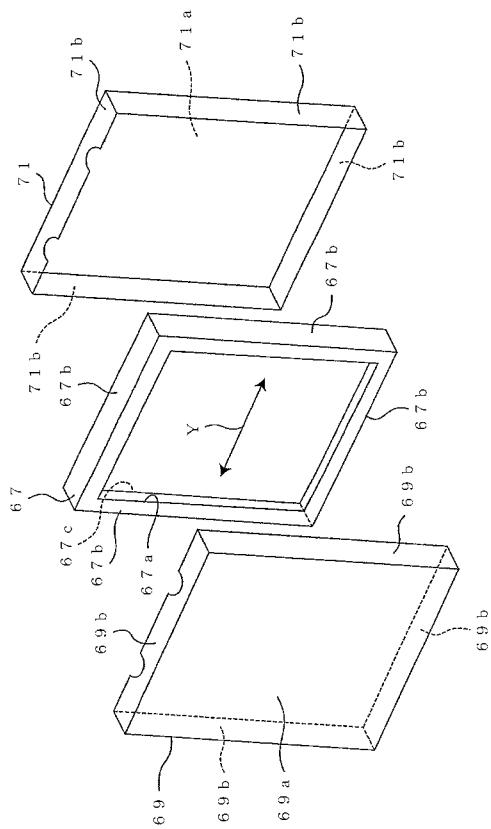
【図1】



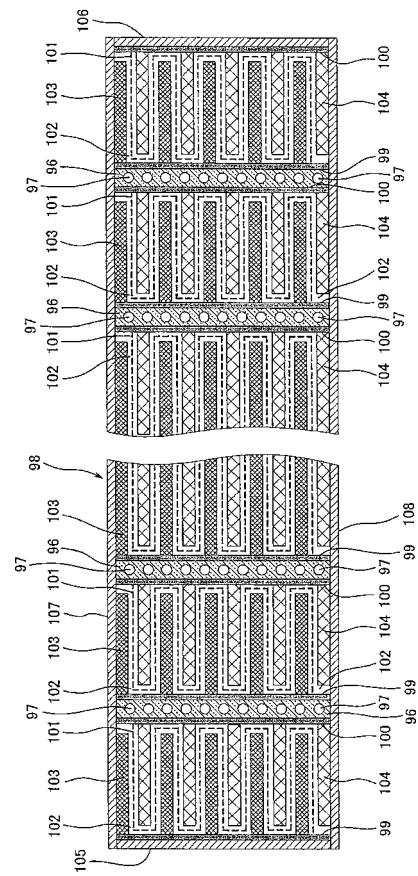
【図2】



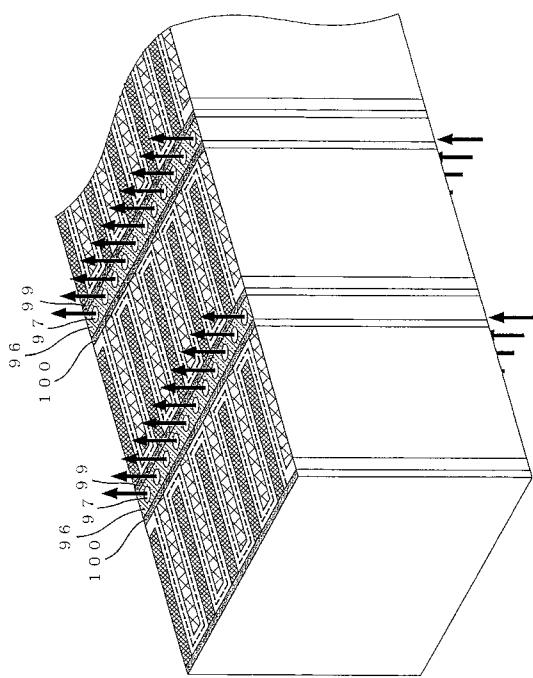
【図3】



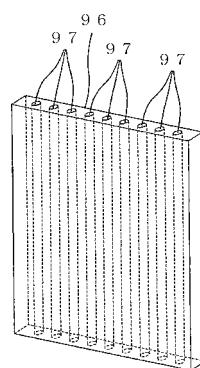
【 四 4 】



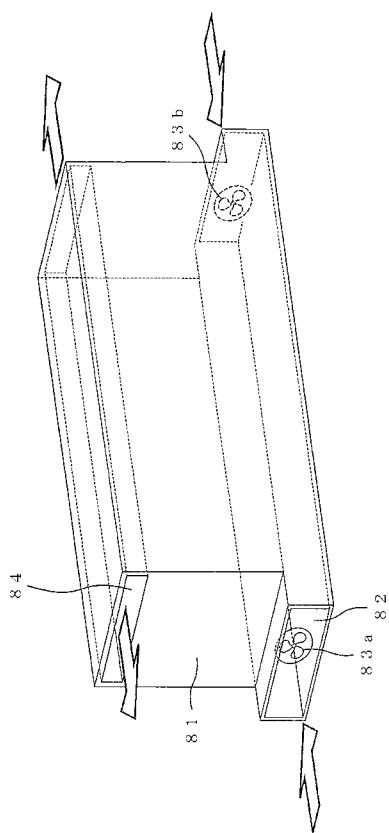
【図5】



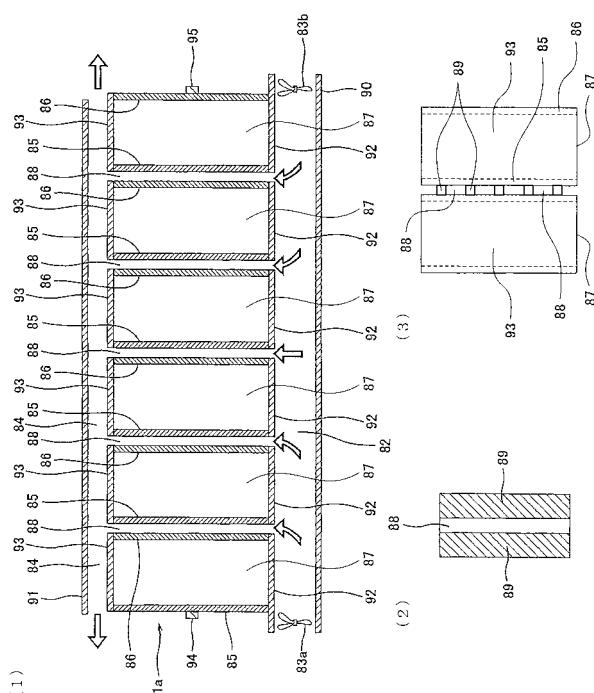
【図6】



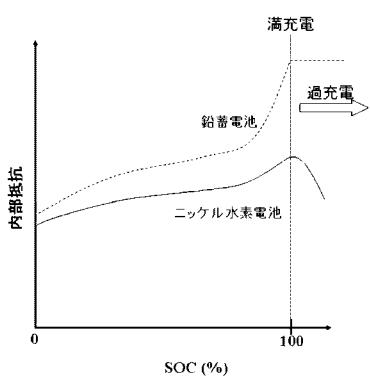
【 四 7 】



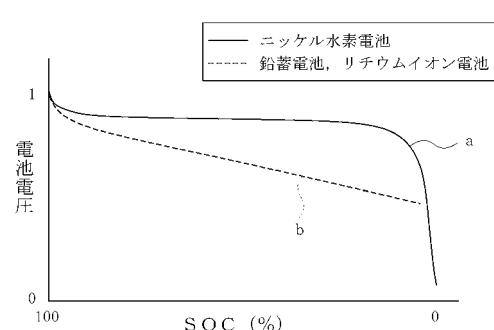
【 义 8 】



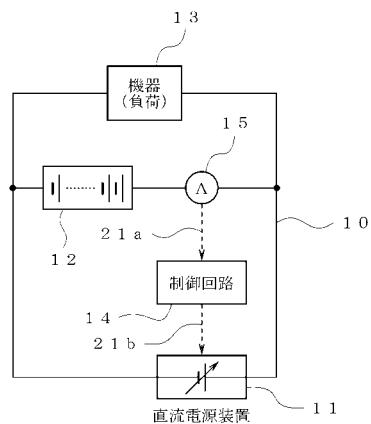
【図9】



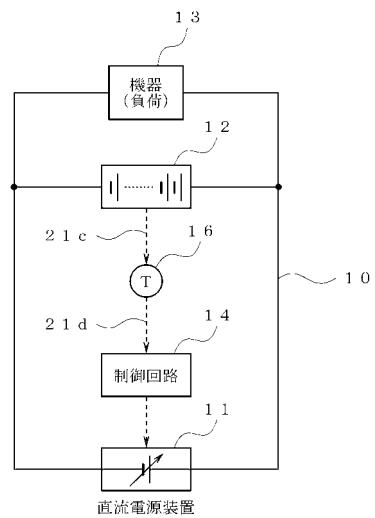
【図10】



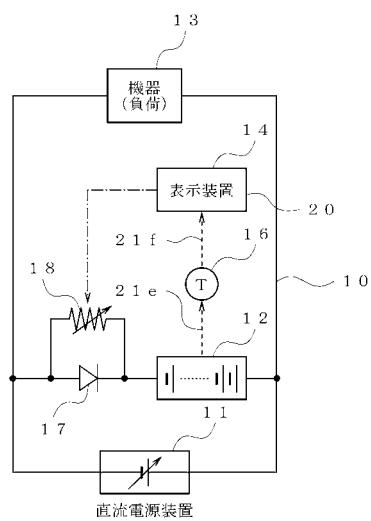
【図11】



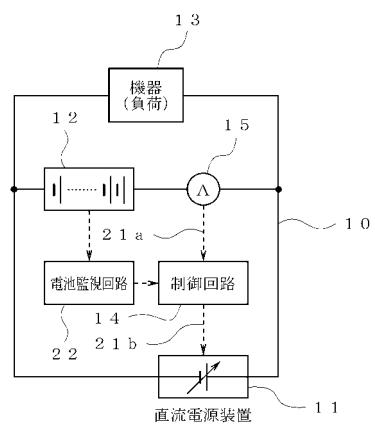
【図12】



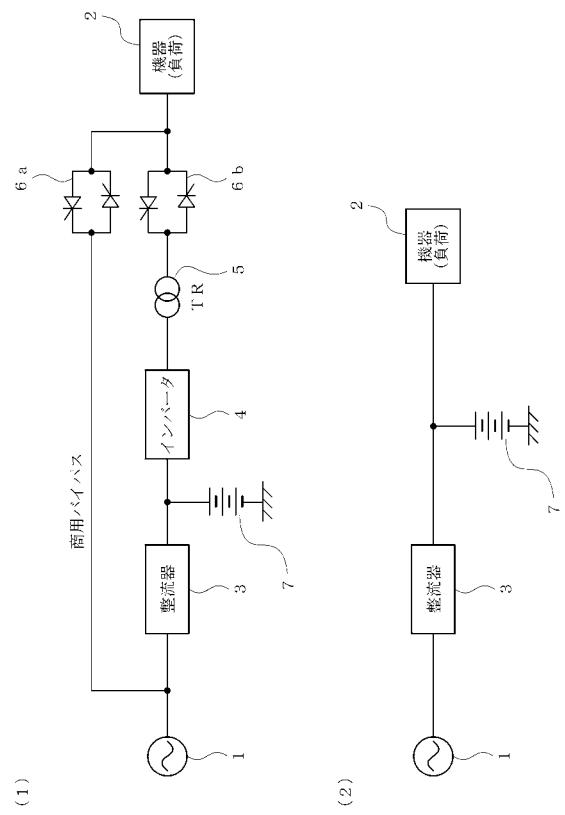
【図13】



【図14】



【図 1 5】



フロントページの続き

(72)発明者 桧垣 憲仁
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社 明石工場内

(72)発明者 高崎 智昭
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社 明石工場内

(72)発明者 丹波 悠子
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社 明石工場内

審査官 田中 寛人

(56)参考文献 特開2007-306662(JP,A)
特開2007-104790(JP,A)
特開平10-051967(JP,A)
特開2007-259632(JP,A)
特許庁,技術分野別特許マップ「電気15 二次電池」,2013年12月13日,4.4.5節
,平成11年度作成、インターネット<URL:http://www.jpo.go.jp/shiryou/s_sonota/map/denki15/frame.htm>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M10/42-10/48
H02J7/00-7/12、7/34-7/36