

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3961147号  
(P3961147)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年5月25日(2007.5.25)

(51) Int. Cl.		F I		
C 2 2 C 19/00	(2006.01)	C 2 2 C 19/00	F	
C 2 2 C 23/06	(2006.01)	C 2 2 C 23/06		
H O 1 M 4/24	(2006.01)	H O 1 M 4/24	J	
H O 1 M 4/38	(2006.01)	H O 1 M 4/38	A	
H O 1 M 10/30	(2006.01)	H O 1 M 10/30	A	

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平11-68189	(73) 特許権者	000003539
(22) 出願日	平成11年3月15日(1999.3.15)		東芝電池株式会社
(65) 公開番号	特開2000-265228(P2000-265228A)		東京都千代田区外神田二丁目2番15号
(43) 公開日	平成12年9月26日(2000.9.26)	(73) 特許権者	000003078
審査請求日	平成17年5月13日(2005.5.13)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100092196
			弁理士 橋本 良郎
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される組成を有することを特徴とする水素吸蔵合金。



ただし、LはLi、Na、K、Cs、Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種類の元素、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素、TはZr、MはCo、Mn、Al及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、c、X及びZはそれぞれ0.2 ≤ a ≤ 0.35、0 < b ≤ 0.25、0 ≤ c ≤ 0.3、0 < X ≤ 0.6、3 ≤ Z ≤ 3.8として規定される。

【請求項2】

下記一般式(1)で表される組成を有する水素吸蔵合金を含む負極を備えることを特徴とする二次電池。



ただし、LはLi、Na、K、Cs、Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種類の元素、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素、TはZr、MはCo、Mn、Al及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、c、X及びZはそれぞれ0.2 ≤ a ≤ 0.35、0 < b ≤ 0.25、0 ≤ c ≤ 0.3、0 < X ≤ 0.6、3 ≤ Z ≤ 3.8として規定される。

【請求項3】

水酸化ニッケルを含む正極と、アルカリ電解液とをさらに具備することを特徴とする請

求項 2 記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素吸蔵合金及び二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素吸蔵合金は、安全に、かつ容易にエネルギー源としての水素を貯蔵できる合金であり、新しいエネルギー変換及び貯蔵材料として非常に注目されている。機能性新素材としての水素吸蔵合金の応用分野は、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活物質とした電池、合成化学における触媒、温度センサなどの広範囲に亘って提案されている。

10

【0003】

さらに、近年は水素吸蔵合金を負極材料に用いるニッケル-水素二次電池が、高容量であること、過充電・過放電に強いこと、高率充放電が可能であること、クリーンであること、ニッケル-カドミウム電池と互換性があることなどの特徴を有するため、次世代の民生用電池として非常に注目され、その応用、実用化が現在、活発に行われている。このように水素吸蔵合金は、その物理的・化学的性質を利用して様々な応用の可能性を秘めており、今後の産業におけるキー材料の一つに数えることができる。

【0004】

水素を吸蔵する金属としては、水素と発熱的に反応する、つまり水素と安定な化合物を形成し得る金属元素（例えばPd、Ti、Zr、V、そのほか希土類金属元素、アルカリ土類元素等）を単体で用いる場合と、これらの金属元素を他の金属と合金化して用いる場合とがある。

20

【0005】

合金化の一つの利点は、金属-水素間の結合力を適度に弱めて吸蔵反応のみでなく、脱離（放出）反応も比較的容易に行えるようにすることである。二つ目の利点は、反応に必要な水素ガス圧（平衡圧；プラトー圧）の大きさ、平衡領域（プラトー領域）の広さ、水素を吸蔵していく過程での平衡圧の変化（平坦性）などの吸蔵・放出特性を改善できることである。三つ目の利点は、化学的・物理的な安定性が高められることである。

30

【0006】

ところで、従来の水素吸蔵合金の組成としては、

- (1) 希土類系（例えばLaNi<sub>5</sub>、MmNi<sub>5</sub>等）、
- (2) ラーベス系（例えばZrV<sub>2</sub>、ZrMn<sub>2</sub>等）、
- (3) チタン系（例えばTiNi、TiFe等）、
- (4) マグネシウム系（例えばMg<sub>2</sub>Ni、MgNi<sub>2</sub>等）、
- (5) その他（例えばクラスター合金等）に大別することができる。

【0007】

(1)の希土類-Ni系金属間化合物は、AB<sub>5</sub>型以外にも多数存在する。Mat. Res. Bull., 11, (1976)1241には、希土類元素をAB<sub>5</sub>型よりも多量に含む金属間化合物がAB<sub>5</sub>型よりも常温付近で多量の水素を吸蔵することが開示されている。また、希土類-Ni系合金にマグネシウムを置換した組成のマグネシウム-希土類系合金が多量の水素ガスを吸蔵することが報告されている（例えば、大角泰章、ソーダと塩素、34, 447(1983)）。

40

【0008】

このような組成の合金のうち、例えばLa<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>系合金には、水素との安定性が高いために水素の放出速度が非常に小さいという問題点があることがJ. Less-Common Metals, 73, (1980)339においてH. Oesterreichらによって指摘されている。また、K. Kadirらは、日本金属学会第120回春季大会講演概要, P. 289(1997)において、PuNi<sub>3</sub>型で、組成がMg<sub>2</sub>

50

LaNi<sub>3</sub>の水素吸蔵合金の報告を行っている。

【0009】

しかしながら、これらのマグネシウム - 希土類系合金は、気相中での水素吸蔵量は多いものの、常温時においてはアルカリ電解液中で電極としてほとんど作用しないという欠点を有する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、マグネシウム - 希土類系水素吸蔵合金における気相中での水素の可逆性を改善し、二次電池の放電電位の平坦性を高めることが可能な水素吸蔵合金を提供しようとするのである。

10

【0011】

また、本発明は、放電電位の平坦性に優れ、高容量で、かつ長寿命な二次電池を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る水素吸蔵合金は、下記一般式(1)で表される組成を有することを特徴とするものである。

【0013】



ただし、LはLi, Na, K, Cs, Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種類の元素、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素、TはZr、MはCo, Mn, Al及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、c、X及びZはそれぞれ0.2 ≤ a ≤ 0.35、0 < b ≤ 0.25、0 ≤ c ≤ 0.3、0 < X ≤ 0.6、3 ≤ Z ≤ 8として規定される。

20

【0014】

本発明に係る二次電池は、下記一般式(1)で表される組成を有する水素吸蔵合金を含む負極を備えることを特徴とするものである。

【0015】



ただし、LはLi, Na, K, Cs, Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種類の元素、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種類の元素、TはZr、MはCo, Mn, Al及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素、原子比a、b、c、X及びZはそれぞれ0.2 ≤ a ≤ 0.35、0 < b ≤ 0.25、0 ≤ c ≤ 0.3、0 < X ≤ 0.6、3 ≤ Z ≤ 8として規定される。

30

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る水素吸蔵合金を含む負極を備える二次電池の一例である金属酸化物・水素二次電池(例えば、円筒形金属酸化物・水素二次電池)を図1を参照して説明する。

【0017】

図1に示すように有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に收容されている。中央に孔6を有する円形の第1の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形

40

50

の押え板 12 は、前記正極端子 10 上に前記正極端子 10 の突起部がその押え板 12 の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ 13 は、前記押え板 12 の周縁、前記容器 1 の側面及び前記容器 1 の底部周縁を被覆している。

【0018】

次に、前記正極 2、負極 4、セパレータ 3 およびアルカリ電解液について説明する。

【0019】

1) 正極 2

この正極 2 は、電解液中で安定して充放電が可能であれば良く、例えば、活物質である水酸化ニッケル粉末に導電材料を添加し、結着剤および水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより作製される。

10

【0020】

前記水酸化ニッケル粉末は、亜鉛及びコバルトの群から選択した少なくとも 1 つの金属の酸化物もしくは水酸化物と水酸化ニッケルとの混合物を保持していることが好ましい。このような水酸化ニッケル粉末を含む正極と、本発明に係る水素吸蔵合金を含む負極とを備えたニッケル水素二次電池は、充放電容量及び低温での放電特性を著しく向上することができる。

【0021】

前記導電材料としては、例えばコバルト酸化物、コバルト水酸化物、金属コバルト、金属ニッケル、炭素等を挙げることができる。

【0022】

前記結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール (PVA) を挙げることができる。

20

【0023】

前記導電性基板としては、例えばニッケル、ステンレスまたはニッケルメッキが施された金属から形成された網状、スポンジ状、繊維状、もしくはフェルト状の金属多孔体を挙げることができる。

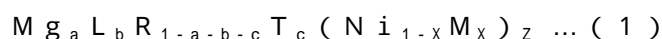
【0024】

2) 負極 4

この負極 4 は、下記一般式 (1) で表される組成を有する水素吸蔵合金を含有する。

30

【0025】



ただし、L は Li, Na, K, Rb, Cs, Sr 及び Ba から選ばれる少なくとも 1 種類の元素、R は Y を含む希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種類の元素、T は Ca, Ti, Zr 及び Hf から選ばれる少なくとも 1 種類の元素、M は Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P 及び S から選ばれる少なくとも 1 種類の元素、原子比 a、b、c、X 及び Z はそれぞれ  $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 $0 < b \leq 0.25$ 、 $0 \leq c \leq 0.3$ 、 $0 < X \leq 0.6$ 、 $3 \leq Z \leq 3.8$  として規定される。

【0026】

Mg の原子比 a が前記範囲を外れると、水素吸蔵合金の水素放出特性及びサイクル特性が低下するため、大きな放電容量を有し、サイクル特性に優れた二次電池を実現することが困難になる。原子比 a のより好ましい範囲は、 $0.25 \leq a \leq 0.3$  である。

40

【0027】

L の原子比 b を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。L が含まれていないと、水素吸蔵合金の気相中での水素の可逆性が低いため、二次電池の放電時における電位の平坦性が劣る。L の原子比 b が  $0.25$  より大きいと、水素吸蔵合金の水素放出特性及びサイクル特性が低下するため、大きな放電容量を有し、サイクル特性に優れた二次電池を実現することが困難になる。原子比 b のより好ましい範囲は、 $0.005 \leq b \leq 0.2$  である。更に好ましい範囲は、 $0.01 \leq b \leq 0.15$  である。

50

## 【0028】

Rとしては、二次電池の低コスト化を考慮すると、La, Ce, Pr, Nd及びYから選ばれる少なくとも1種の元素を使用することが好ましい。中でも、希土類元素の混合物であるミッシュメタルを使用することがより好ましい。かかるミッシュメタルとしては、例えば、CeがリッチなMm、LaがリッチなLm等を挙げるができる。

## 【0029】

元素Tを含有させることによって、水素吸蔵合金の水素吸蔵量を著しく減少させることなく水素放出速度等の特性を向上させることができ、かつ水素吸蔵・放出に伴う合金の微粉化を抑制することができる。Tの原子比cが0.3を越えると、前述したような効果、つまり、水素放出特性の改善および微粉化の抑制がみられなくなり、二次電池の放電容量が低下する。原子比cが小さい方が二次電池のサイクル寿命が長くなる傾向が見られる。長寿命を確保する観点から、Tの原子比cの上限値は、0.2にすることが好ましい。

10

## 【0030】

元素Mを含有させることによって、合金の水素吸蔵・放出速度のような水素吸蔵・放出特性を向上することができるため、二次電池のサイクル特性を飛躍的に改善することができる。このように水素吸蔵・放出特性が改善されるのは、元素Mにより合金内に侵入した水素の拡散や水素吸蔵合金の吸蔵・放出が容易になることなどが起因とするものと推測される。元素Mの原子比Xが0.6を越えると、二次電池の放電容量が低下する。原子比Xのより好ましい範囲は0.01 < X < 0.5であり、更に好ましい範囲は0.02 < X < 0.3である。

20

## 【0031】

原子比Zが前記範囲を外れると、水素吸蔵合金の水素放出特性及びサイクル特性が低下するため、大きな放電容量を有し、サイクル特性に優れた二次電池を実現することが困難になる。原子比Zのより好ましい範囲は、3.25 < Z < 3.75である。

## 【0032】

また、本発明に係る水素吸蔵合金は、不純物としてC, N, O, F等の元素を特性を阻害しない範囲内含むことを許容する。なお、これらの不純物の含有量は各々1重量%以下であることが好ましい。

## 【0033】

この水素吸蔵合金は、例えば、以下の(1)~(3)に説明する方法によって作製される。

30

## 【0034】

(1) 各元素を秤量し、例えばアルゴンガスのような不活性雰囲気下で単ロール法、双ロール法等の溶湯急冷法により冷却速度を1000 / s未満にして前記合金を作製する。好ましい冷却速度としては800 / s未満であり、より好ましい速度は700 / s未満である。

## 【0035】

(2) 各元素を秤量し、不活性雰囲気下で高周波誘導溶解し、金型等に鑄造することにより合金インゴットを得た後、急冷することにより前記合金を作製する。

## 【0036】

(3) RNi<sub>5</sub>系、R<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>系、RNi<sub>3</sub>系、RNi<sub>2</sub>系、Mg<sub>2</sub>Ni系またはMgNi<sub>2</sub>系等の母合金を高周波誘導溶解にて作製し、目的組成になるように各母合金を秤量し、これを高周波誘導溶解して合金インゴット作製後、急冷することにより前記合金を作製する。

40

## 【0037】

本発明に係る水素吸蔵合金は、真空中もしくは不活性雰囲気下において300以上、850未満の温度で熱処理が施されていることが好ましい。かかる熱処理により水素吸蔵合金の均質性を高めることができるため、水素吸蔵合金の気相中での水素の可逆性をより高めることができ、二次電池における電位の平坦性を大幅に改善することができる。熱処理温度のより好ましい範囲は、400 ~ 800 である。また、最適な熱処理時間は、熱処理温度により変動するものではあるが、目安として10 ~ 1000時間、好ましくは

50

500～800時間、さらに好ましくは200～600時間が良い。

【0038】

前記負極は、例えば、以下の(1)、(2)に説明する方法によって作製される。

【0039】

(1) 前述した水素吸蔵合金の粉末に導電材を添加し、結着剤および水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより前記負極を作製する。

【0040】

(2) 前述した水素吸蔵合金の粉末に導電材を添加し、結着剤と共に混練して合剤を調製し、前記合剤を導電性基板に保持させ、乾燥した後、成形することにより前記負極を作製する。

10

【0041】

前記水素吸蔵合金の粉碎方法としては、例えば、ボールミル、パルペライザー、ジェットミル等の機械的粉碎方法、または高圧の水素を吸蔵・放出させ、その際の体積膨張により粉碎する方法が採用される。

【0042】

前記結着剤としては、前記正極2で用いたのと同様なものを挙げる事ができる。なお、前述した(2)の方法で負極を作製する場合、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含むものが好ましい。

【0043】

前記導電材としては、例えば、カーボンブラック等を挙げる事ができる。

20

【0044】

前記導電性基板としては、例えば、パンチドメタル、エキスパンデッドメタル、ニッケルネットなどの二次元基板や、フェルト状金属多孔体や、スポンジ状金属基板などの三次元基板を挙げる事ができる。

【0045】

3) セパレータ3

このセパレータ3は、例えばポリプロピレン不織布、ナイロン不織布、ポリプロピレン繊維とナイロン繊維を混織した不織布のような高分子不織布からなる。特に、表面が親水化処理されたポリプロピレン不織布はセパレータとして好適である。

30

【0046】

4) アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム(NaOH)の水溶液、水酸化リチウム(LiOH)の水溶液、水酸化カリウム(KOH)の水溶液、NaOHとLiOHの混合液、KOHとLiOHの混合液、KOHとLiOHとNaOHの混合液等を用いることができる。

【0047】

以上説明した本発明に係る水素吸蔵合金は、組成が前述した(1)式で表されるため、高い水素吸蔵量を維持しつつ、気相中で水素の可逆性を向上することができる。その結果、前記水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、放電時における電位の平坦性を向上することができるため、放電時の作動電圧の低下を抑制することができ、放電容量及び充放電サイクル寿命を向上することができる。

40

【0048】

また、本発明に係る水素吸蔵合金によれば、これまで他の合金を用いてきた各種応用分野(水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活物質とする電池、合成化学における触媒、温度センサー等)がより拡充され、さらには水素吸蔵合金利用の新しい分野の開拓にもつながり得ると考えられる。このように本発明の水素吸蔵合金は従来合金と比較して著しく特性が向上したものであり、工業的価値も高いものと思われる。

【0049】

50

なお、前述した図1では正極と負極の間にセパレータを介在して渦巻状に捲回し、有底円筒状の容器内に収納したが、本発明の二次電池はこのような構造に限定されない。例えば、正極と負極との間にセパレータを介在し、これを複数枚積層した積層物を有底矩形筒状の容器内に収納して角形二次電池にも同様に適用できる。

【0050】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0051】

(実施例1～6および比較例)

下記表1に示される組成となるように各元素を秤量し、アルゴン雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを得た。つづいて、各合金インゴットにアルゴン雰囲気下で800で10時間の熱処理を施した。なお、表1中のLmは90重量%のLa、2重量%のCe、5重量%のPr及び3重量%のNdからなる。

10

【0052】

得られた水素吸蔵合金を粒径が100 $\mu$ m以下となるように粉碎し、7種類の水素吸蔵合金粉末を得た。各水素吸蔵合金粉末と電解銅粉を重量比1:2の割合で混合し、この混合体1gを10ton/cm<sup>2</sup>の圧力で5分間加圧することにより、直径が10mmのペレットを作製した。このペレットをニッケルの金網で挟み込み、周辺部をスポット溶接し、更にニッケルのリード線をスポット溶接することにより水素吸蔵合金電極(負極)を作製した。得られた負極を対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、30の温度下にて充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合1g当たり100mAの電流で5時間充電した後、10分間休止し、水素吸蔵合1g当たり85mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.70Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返した。このサイクル試験における20サイクル目の放電電位変化を測定し、放電中点電位を下記表1に併記する。

20

【0053】

【表1】

	水素吸蔵合金の組成		放電中点電位 (mV)
実施例 1	Mg 0.29 Sr 0.01 Lm 0.69 Zr 0.01 (Ni 0.85 Co 0.15)	3.3	-880
実施例 2	Mg 0.29 Li 0.01 Lm 0.69 Zr 0.01 (Ni 0.85 Co 0.15)	3.3	-917
実施例 3	Mg 0.29 Na 0.01 Lm 0.69 Zr 0.01 (Ni 0.85 Co 0.15)	3.3	-890
実施例 4	Mg 0.29 K 0.01 Lm 0.69 Zr 0.01 (Ni 0.85 Co 0.15)	3.3	-885
実施例 5	Mg 0.29 Cs 0.01 Lm 0.69 Zr 0.01 (Ni 0.85 Co 0.15)	3.3	-900
実施例 6	Mg 0.29 Ba 0.01 Lm 0.69 Zr 0.01 (Ni 0.85 Co 0.15)	3.3	-865
比較例	Mg 0.30 Lm 0.69 Zr 0.01 (Ni 0.85 Co 0.15)	3.3	-830

10

20

30

## 【0054】

表 1 から明らかなように、前述した(1)式で表される水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例 1 ~ 6 の二次電池は、元素 L を含まない組成の水素吸蔵合金を含む負極を備えた比較例の二次電池に比べて放電時の中点電位が高く、電位の平坦性に優れていることがわかる。

40

## 【0055】

また、実施例 1 ~ 2 及び比較例の二次電池におけるこの 20 サイクル目の放電曲線を図 2 に示す。但し、図 2 の横軸は放電時間を示し、縦軸は酸化水銀電極に対する放電電位を示す。

## 【0056】

図 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 2 の二次電池は、5 時間という長時間に亘り高い放電電位を維持できることがわかる。これに対し、比較例の二次電池は、放電が進行するに

50

従って放電電位が低下していることがわかる。

【0057】

従って、前述した表1及び図2から明らかなように、前述した(1)式で表される水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例1～6の二次電池は、放電時、長期間に亘り高い作動電圧を維持することができるため、高い放電容量を有することができる。これに対し、元素Lを含まない組成の水素吸蔵合金を含む負極を備えた比較例の二次電池は、放電が進行するに従って作動電圧が低下するため、放電容量が低くなる。

【0058】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、気相中での水素の可逆性が改善され、二次電池の放電電位の平坦性を高めることが可能な水素吸蔵合金を提供することができる。 10

【0059】

また、本発明によれば、放電電位の平坦性に優れ、高容量で、かつ長寿命な二次電池を提供を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

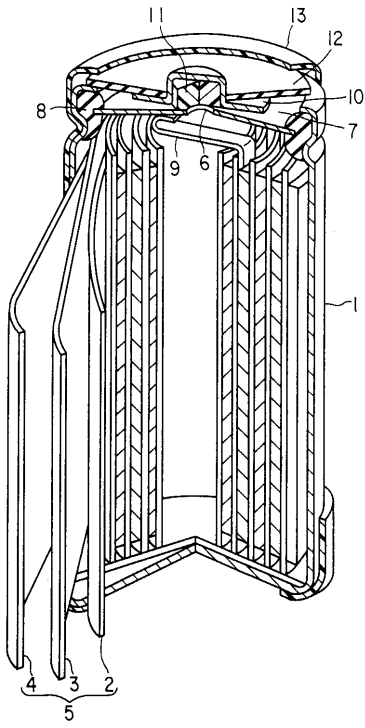
【図1】本発明に係わる二次電池の一例を示す部分切欠斜視図。

【図2】実施例1～2及び比較例の二次電池における放電時間と放電電位との関係を示す特性図。

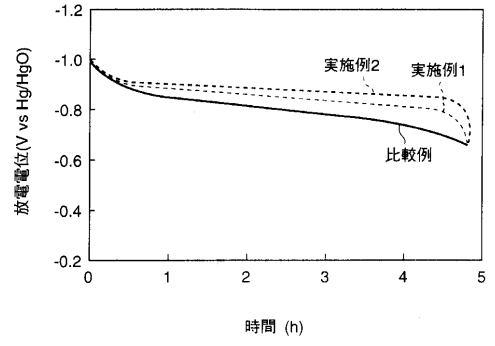
【符号の説明】

- 1 ... 容器、
- 2 ... 正極、
- 3 ... セパレータ、
- 4 ... 負極、
- 5 ... 電極群、
- 7 ... 封口板、
- 8 ... 絶縁ガスカート。

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100088683  
弁理士 中村 誠
- (74)代理人 100070437  
弁理士 河井 将次
- (72)発明者 河野 龍興  
神奈川県川崎市幸区堀川町7番地 株式会社東芝川崎事業所内
- (72)発明者 酒井 勲  
神奈川県川崎市幸区堀川町7番地 株式会社東芝川崎事業所内
- (72)発明者 吉田 秀紀  
神奈川県川崎市幸区堀川町7番地 株式会社東芝川崎事業所内
- (72)発明者 稲葉 隆道  
神奈川県川崎市幸区堀川町7番地 株式会社東芝川崎事業所内
- (72)発明者 山本 雅秋  
神奈川県川崎市幸区堀川町7番地 株式会社東芝川崎事業所内

審査官 木村 孔一

(56)参考文献 特開平06-076818(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 19/00

C22C 23/06

H01M 4/24

H01M 4/38

H01M 10/30