(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4587734号
(P4587734)

(45)発行日　平成22年11月24日(2010.11.24)　(24)登録日　平成22年9月17日(2010.9.17)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 4/38	(2006.01)	H01M	4/38	A
C22C 19/00	(2006.01)	C22C	19/00	F
H01M 4/24	(2006.01)	H01M	4/24	J
H01M 10/28	(2006.01)	H01M	10/28	A

請求項の数 9　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2004-223537(P2004-223537)
(22)出願日　平成16年7月30日(2004.7.30)
(65)公開番号　特開2006-40847(P2006-40847A)
(43)公開日　平成18年2月9日(2006.2.9)
審査請求日　平成19年7月18日(2007.7.18)

(73)特許権者　000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(74)代理人　100090022
弁理士　長門　侃二
(74)代理人　100116447
弁理士　山中　純一
(72)発明者　木原　勝
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内

審査官　松岡　徹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水素吸蔵合金電極及び該電極を用いた二次電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（I）：
$(La_{a1}Ce_{b1}Pr_{c1}Nd_{d1}(A1)_{e1})_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}(T1)_y)_z$
（式中、Ａ１は、Ｐｍ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｓｃ，Ｙ，Ｔｉ，Ｚｒ及びＨｆよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、Ｔ１は、Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ａｌ，Ｇａ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ｉｎ，Ｃｕ，Ｓｉ，Ｐ及びＢよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、ａ１，ｂ１，ｃ１，ｄ１，ｅ１は、０≦ａ１，０≦ｂ１≦０．２，０≦ｃ１，０≦ｄ１，０≦ｅ１で示される範囲にあるとともにａ１＋ｂ１＋ｃ１＋ｄ１＋ｅ１＝１で示される関係を満たし、ｘ，ｙ，ｚはそれぞれ０＜ｘ＜１，０≦ｙ≦０．５，２．５≦ｚ≦４．５で示される範囲にある。）
で表される組成を有する第１の水素吸蔵合金粒子と、
一般式（II）：
$La_{a2}Ce_{b2}Pr_{c2}Nd_{d2}(A2)_{e2}(Ni_{1-f}(T2)_f)_i$
（式中、Ａ２は、Ｐｍ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｓｃ，Ｙ，Ｔｉ，Ｚｒ及びＨｆよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、Ｔ２は、Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ａｌ，Ｇａ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ｉｎ，Ｃｕ，Ｓｉ，Ｐ及びＢよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を

表し、ａ２，ｂ２，ｃ２，ｄ２，ｅ２は、０≦ａ２，０．１≦ｂ２，０．０１≦ｃ２，０．０１≦ｄ２，０≦ｅ２で示される範囲にあるとともにａ２＋ｂ２＋ｃ２＋ｄ２＋ｅ２＝１で示される関係を満たし、ｆ，ｉはそれぞれ０≦ｆ≦１，４．５≦ｉ≦５．５で示される範囲にある。）
で表される組成を有する第２の水素吸蔵合金粒子と
を含むことを特徴とする水素吸蔵合金電極。
【請求項２】
前記第１及び第２の水素吸蔵合金粒子の全質量に占める前記第２の水素吸蔵合金粒子の質量の割合が５％以上５０％以下の範囲にあることを特徴とする請求項１記載の水素吸蔵合金電極。
【請求項３】
前記一般式（I）中のａ１が０．２５以下の範囲にあることを特徴とする請求項１乃至２の何れかに記載の水素吸蔵合金電極。
【請求項４】
前記一般式（I）中のｃ１が０．３０以下の範囲にあることを特徴とする請求項１乃至３の何れかに記載の水素吸蔵合金電極。
【請求項５】
前記一般式（I）中のｄ１が０．３０以下の範囲にあることを特徴とする請求項１乃至４の何れかに記載の水素吸蔵合金電極。
【請求項６】
前記第１の水素吸蔵合金粒子は、前記第２の水素吸蔵合金粒子よりも平衡水素圧が低いことを特徴とする請求項１乃至５の何れかに記載の水素吸蔵合金電極。
【請求項７】
前記第１の水素吸蔵合金粒子は、前記第２の水素吸蔵合金粒子よりも平均粒径が大きいことを特徴とする請求項１乃至６の何れかに記載の水素吸蔵合金電極。
【請求項８】
正極板と、
請求項１乃至７の何れかに記載の水素吸蔵合金電極からなる負極板と、
前記正極と前記負極板との間に介装され、アルカリ電解液を含んだセパレータと
を具備したことを特徴とする二次電池。
【請求項９】
１３．５ｍｍ以上１４．５ｍｍ以下の外径を有した円筒状の外装缶を具備し、
前記外装缶に、前記正極板、負極板及びセパレータからなる渦巻状の電極群が最外周の前記負極板の部位を前記外装缶の内周壁に接した状態で収容され、
３４０Ｗｈ／ｌ以上４５０Ｗｈ／ｌ以下の体積エネルギー密度を有し、
前記正極板の体積比率が４８％以上６０％以下である
ことを特徴とする請求項８記載の二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水素吸蔵合金電極及び該電極を用いた二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
水素吸蔵合金は、安全且つ容易に水素を吸蔵できることから、エネルギ変換材料及びエネルギ貯蔵材料として注目されている。また、水素吸蔵合金を負極に使用したニッケル水素二次電池は、高容量であることや、鉛やカドミウムを用いた場合に比べクリーンであるなどの特徴を有することから民生用電池として大きな需要がある。
具体的には、この種の水素吸蔵合金は、水素と安定な化合物を形成し得る金属元素（Ｐｄ，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｖ，希土類元素，アルカリ土類金属元素等）と他の金属元素との合金であり、結晶構造によって、AB_5型、AB_2型等に分類される。これらの結晶構造において

、Ａサイトは前者の金属元素、Ｂサイトは後者の金属元素によって占められ、Ａサイトが希土類元素によって占められている場合、希土類系合金とも称される。

【０００３】

ニッケル水素二次電池には、一般に、$LaNi_5$等のAB_5型希土類系合金が用いられているが、その放電容量は理論容量の８０％を超えており、更なる高容量化には限界がある。これに対し、AB_5型希土類系合金中の希土類元素の一部をＭｇ元素で置換した希土類－マグネシウム系合金は、AB_5型希土類系合金に比べ、常温付近で水素ガスを多量に吸蔵できるという特徴を有する。このため、希土類－マグネシウム系合金を適用した二次電池の開発が進められている（例えば、特許文献１参照）。

【特許文献１】特開２０００－７３１３２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、特許文献１の希土類－マグネシウム系合金は耐アルカリ性が低く、この合金を単独で適用した二次電池では、電池寿命が短くなるという問題が生じる。

この問題は、希土類－マグネシウム系合金中のマグネシウムがアルカリ電解液との反応により腐食し、負極容量を低下させるとともに、この腐食反応で電池反応に寄与すべきアルカリ電解液の消耗を招き、電池の内部抵抗が次第に増大することに起因する。

【０００５】

そして、この電解液の消耗は、高い体積エネルギー密度を有する二次電池において顕著になっている。なぜならば、このような電池では、電池に占める正極の体積比率を高めた結果、アルカリ電解液量がもともと少なく、アルカリ電解液の減少が内部抵抗の増大に繋がり易いからである。

そこで、本発明者は、耐アルカリ性に優れた希土類－マグネシウム系水素吸蔵合金を開発し、これを用いた二次電池を製造したが、この二次電池では確かに電池寿命が向上するものの、連続充電してから放電させた場合、次の充電後の放電容量（以下、再放電容量という）が低下するという新たな問題、即ちその連続充電特性が悪いという問題を見出した。

【０００６】

本発明は上述の事情に基づいてなされたものであって、その目的とするところは、希土類－マグネシウム系水素吸蔵合金を含んでいるものの、良好な耐アルカリ性及び連続充電特性を有し、且つ、体積エネルギ密度の向上に好適した水素吸蔵合金電極、また、該水素吸蔵合金電極を用いたことにより体積エネルギ密度の向上に寄与し、更には良好な連続充電特性を有する長寿命の二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者は、上記目的を達成すべく種々検討を重ねる過程で、希土類－マグネシウム系合金をAB_5型系の水素吸蔵合金と共に水素吸蔵合金電極に適用することにより、水素吸蔵合金電極の耐アルカリ性（耐食性）が改善されるとともに、再放電容量の低下も防止されるとの知見を得、本発明に想到した。

上記した目的を達成するために、本発明においては、一般式（Ｉ）：

$(La_{a1}Ce_{b1}Pr_{c1}Nd_{d1}(A1)_{e1})_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}(T1)_y)_z$

（式中、Ａ１は、Ｐｍ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｓｃ，Ｙ，Ｔｉ，Ｚｒ及びＨｆよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、Ｔ１は、Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ａｌ，Ｇａ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ｉｎ，Ｃｕ，Ｓｉ，Ｐ及びＢよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、ａ１，ｂ１，ｃ１，ｄ１，ｅ１は、$0 \leqq a1$，$0 \leqq b1 \leqq 0.2$，$0 \leqq c1$，$0 \leqq d1$，$0 \leqq e1$で示される範囲にあるとともに$a1+b1+c1+d1+e1=1$で示される関係を満たし、ｘ，ｙ，ｚはそれぞれ$0<x<1$，$0 \leqq y \leqq 0.5$，$2.5 \leqq z \leqq 4$

．５で示される範囲にある。）
で表される組成を有する第１の水素吸蔵合金粒子と、
一般式（II）：
$La_{a2}Ce_{b2}Pr_{c2}Nd_{d2}(A2)_{e2}(Ni_{1-f}(T2)_f)_i$
（式中、Ａ２は、Ｐｍ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｓｃ，Ｙ，Ｔｉ，ＺｒおよびＨｆよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、Ｔ２は、Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ａｌ，Ｇａ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ｉｎ，Ｃｕ，Ｓｉ，Ｐ及びＢよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、ａ２，ｂ２，ｃ２，ｄ２，ｅ２は、０≦ａ２，０．１≦ｂ２，０．０１≦ｃ２，０．０１≦ｄ２，０≦ｅ２で示される範囲にあるとともにａ２＋ｂ２＋ｃ２＋ｄ２＋ｅ２＝１で示される関係を満たし、ｆ，ｉはそれぞれ０≦ｆ≦１，４．５≦ｉ≦５．５で示される範囲にある。）
で表される組成を有する第２の水素吸蔵合金粒子と
を含むことを特徴とする水素吸蔵合金電極（請求項１）、及び該水素吸蔵合金電極を適用した二次電池（請求項８）が提供される。

【０００８】

これらの構成は、第１の水素吸蔵合金粒子を含むことにより体積エネルギー密度の向上に好適する。また、第２の水素吸蔵合金粒子を含むことにより耐アルカリ性（耐食性）が向上し、良好な寿命を有する。

また、前記一般式（I）中のｂ１が０．２以下の範囲にあり、前記一般式（II）中のｂ２が０．１以上の範囲にある。この構成によれば、第１の水素吸蔵合金粒子におけるＣｅの組成比を低減することにより、第１の水素吸蔵合金粒子中のマグネシウムがアルカリ溶液と反応して水酸化マグネシウムになる腐食反応を抑制することができる。

一方、この構成では、再放電容量が減少するのを抑制することができる。

再充電容量が低下するという問題は、第１の水素吸蔵合金粒子におけるＣｅの組成比が低くなり、二次電池内のＣｅ量が減少すると発生する。そこで、この構成では、第１の水素吸蔵合金粒子におけるＣｅの組成比が低い場合でも、水素吸蔵合金電極又は二次電池内に含まれるＣｅ量を確保すべく、第２の水素吸蔵合金粒子におけるＣｅの組成比を高めている。

好適な態様として、前記第１及び第２の水素吸蔵合金粒子の全質量に占める前記第２の水素吸蔵合金粒子の質量の割合が５％以上５０％以下の範囲にある（請求項２）。第２の水素吸蔵合金粒子の質量の割合を５％以上に設定すれば、第１の水素吸蔵合金粒子単独の場合に比べて確実に寿命が増大する。一方、第２の水素吸蔵合金粒子の質量の割合を５０％以下に設定したのは、第１の水素吸蔵合金粒子に比べ低容量の第２の水素吸蔵合金粒子の増加による容量低下を防止するためと、連続充電直後の放電容量の低下を防止するためである。第２の水素吸蔵合金粒子の質量割合が多くなると、過充電時に発生した酸素が十分に還元されず、水素吸蔵合金粒子が酸化劣化して放電容量が少なくなってしまう。そこで、この構成では、第２の水素吸蔵合金粒子の質量割合を制限することにより、過充電時に発生した酸素が十分に還元されるようにし、もって水素吸蔵合金粒子の酸化劣化による放電容量の低下を防止している。

【００１１】

好適な態様として、前記一般式（I）中のａ１が０．２５以下の範囲にある（請求項３）。この構成では、第１の水素吸蔵合金粒子におけるＬａの組成比を低くすることにより、第１の水素吸蔵合金粒子中のマグネシウムがアルカリ溶液と反応して水酸化マグネシウムになる腐食反応を一層抑制することができる。

好適な態様として、前記一般式（I）中のｃ１が０．３０以下の範囲にあり（請求項４）、また、前記一般式（I）中のｄ１が０．３０以下の範囲にある（請求項５）。これらの構成によれば、Ｎｄ又はＰｒの組成比を低くすることにより、第１の水素吸蔵合金粒子の腐食反応を一層抑制することができる。

【００１２】

好適な態様として、前記第１の水素吸蔵合金粒子は、前記第２の水素吸蔵合金粒子よりも平衡水素圧が低く（請求項６）、また、前記第１の水素吸蔵合金粒子は、前記第２の水素吸蔵合金粒子よりも平均粒径が大きい（請求項７）。これらの構成によれば、連続充電直後の放電容量低下を防止することができ、また、後の構成では、電池の寿命も向上する。

【００１３】

連続充電により正極が過充電を受けると、放電性の低いγ－ＮｉＯＯＨが生成して作動電圧が低下するが、水素吸蔵合金電極の放電性を高めることにより、電池全体としての放電性低下を防止することができる。そこで、これらの構成では、第１の水素吸蔵合金粒子よりも放電性の低い第２の水素吸蔵合金粒子の放電性を、その平衡水素圧を高くするか又は粒径を小さくすることにより高め、連続充電直後の放電容量低下を防止している。

【００１４】

また、第１の水素吸蔵合金粒子は耐アルカリ性が低いことから、第２の水素吸蔵合金粒子よりもその粒径を大きくして表面積を減らすことにより、第１の水素吸蔵合金粒子の腐食を防止して寿命を向上することができる。

また、この二次電池は、１３．５ｍｍ以上１４．５ｍｍ以下の外径を有した円筒状の外装缶を具備し、前記外装缶に、前記正極板、負極板及びセパレータからなる渦巻状の電極群が最外周の前記負極板の部位を前記外装缶の内周壁に接した状態で収容され、３４０Ｗｈ／ｌ以上４５０Ｗｈ／ｌ以下の体積エネルギー密度を有し、前記正極板の体積比率が４８％以上６０％以下の範囲にあるのが好ましい（請求項９）。

【００１５】

この構成によれば、正極板の体積比率を４８％以上にしたことにより、１３．５ｍｍ以上１４．５ｍｍ以下の外径を有した外装缶を具備した電池において、３４０Ｗｈ／ｌ以上の体積エネルギー密度を確実に達成することができる。一方、この構成によれば、負極板に含まれる水素吸蔵合金中のマグネシウムとアルカリ電解液との腐食反応が抑制されるので、負極容量の低下が抑制されるとともに、セパレータに含まれるアルカリ電解液が腐食反応により消耗することもなく、この結果、内部抵抗の増大が抑制される。

【発明の効果】

【００１６】

以上説明したように、請求項１～７の水素吸蔵合金電極は体積エネルギー密度の向上に好適し且つ長寿命であり、産業上の価値が大である。

とりわけ、請求項１の水素吸蔵合金電極は、第１の水素吸蔵合金粒子として耐アルカリ性に優れた希土類－マグネシウム系合金を用いているが、再放電容量の低下が防止されている。

【００１７】

請求項１～７の水素吸蔵合金電極を適用した二次電池（請求項８、９）は、体積エネルギー密度の向上に好適するとともに長寿命であり、更には、良好な連続充電特性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

以下、本発明の一実施形態の二次電池としてニッケル水素二次電池を詳細に説明する。

この電池はＡＡサイズの円筒型電池であり、図１に示したように、上端が開口した有底円筒形状をなす外装缶１０を備えている。外装缶１０は、１３．５ｍｍ以上１４．５ｍｍ以下の外径Ｄを有し、その底壁が導電性を有した負極端子として機能する。外装缶１０の開口内には、リング状の絶縁パッキン１２を介して導電性を有する円板形状の蓋板１４が配置され、これら蓋板１４及び絶縁パッキン１２は外装缶１０の開口縁をかしめ加工することにより外装缶１０の開口縁に固定されている。

【００１９】

蓋板１４は中央にガス抜き孔１６を有し、蓋板１４の外面上にはガス抜き孔１６を塞いでゴム製の弁体１８が配置されている。更に、蓋板１４の外面上には、弁体１８を覆うフ

ランジ付き円筒形状の正極端子２０が固定され、正極端子２０は弁体１８を蓋板１４に押圧している。従って、通常時、外装缶１０は絶縁パッキン１２及び弁体１８を介して蓋板１４により気密に閉塞されている。一方、外装缶１０内でガスが発生し、その内圧が高まった場合には弁体１８が圧縮され、ガス抜き孔１６を通して外装缶１０からガスが放出される。つまり、蓋板１４、弁体１８及び正極端子２０は、安全弁を形成している。

【００２０】

ここで、正極端子２０の先端から外装缶１０の底面までの長さ、すなわち電池の高さＨは４９．２ｍｍ以上５０．５ｍｍ以下の範囲にあり、電池の体積Ｖｂは、外径Ｄ及び高さＨの円柱体の体積に等しいものとして、次式：

$$Vb=\pi(D/2)^2\times H$$

により規定される。

【００２１】

外装缶１０には、電極群２２が収容されている。電極群２２は、それぞれ帯状の正極板２４、負極板２６及びセパレータ２８からなり、渦巻状に巻回された正極板２４と負極板２６の間にセパレータが挟まれている。即ち、セパレータ２８を介して正極板２４及び負極板２６が互いに重ね合わされている。電極群２２の最外周は負極板２６の一部（最外周部）により形成され、負極板２６の最外周部が外装缶１０の内周壁と接触することで、負極板２６と外装缶１０とは互いに電気的に接続されている。なお、正極板２４、負極板２６及びセパレータ２８については後述する。

【００２２】

そして、外装缶１０内には、電極群２２の一端と蓋板１４との間に、正極リード３０が配置され、正極リード３０の両端は正極板２４及び蓋板１４にそれぞれ接続されている。従って、正極端子２０と正極板２４との間は、正極リード３０及び蓋板１４を介して電気的に接続されている。なお、蓋板１４と電極群２２との間には円形の絶縁部材３２が配置され、正極リード３０は絶縁部材３２に設けられたスリットを通して延びている。また、電極群２２と外装缶１０の底部との間にも円形の絶縁部材３４が配置されている。

【００２３】

更に、外装缶１０内には、所定量のアルカリ電解液（図示せず）が注液され、セパレータ２８に含まれたアルカリ電解液を介して正極板２４と負極板２６との間で充放電反応が進行する。なお、アルカリ電解液の種類としては、特に限定されないけれども、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、及びこれらのうち２つ以上を混合した水溶液等をあげることができ、またアルカリ電解液の濃度についても特には限定されず、例えば８Ｎのものを用いることができる。

【００２４】

セパレータ２８の材料としては、例えば、ポリアミド繊維製不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン繊維製不織布に親水性官能基を付与したものを用いることができる。

正極板２４は、正極板２４の体積比率が４８％以上６０％以下の範囲になるように所定の寸法を有する。ここで、正極板２４の体積比率とは、正極板２４の体積をＶｐとし、セパレータ２８を除いた電極群２２の軸線方向での長さをＬとし、外装缶１０の内周壁により囲まれる円柱状の空間の横断面積をＳとしたときに、Ｖｐ／（Ｌ×Ｓ）で示される値の百分率である。そして、この正極板２４の体積Ｖｐは、外装缶１０内に収容された状態での正極板２４の体積であって、電極群２２の中心軸側に位置付けられた正極板２４の内面の周方向長さ、即ち巻回前の正極板２４の長さにほぼ相当する値と、正極板２４の径方向厚み、及び正極板２４の軸線方向長さ、つまり巻回前の正極板２４の幅にほぼ相当する値を、Ｘ線ＣＴ装置により撮影した電池の縦断面像及び横断面像上で測定して求め、これら周方向長さ、径方向厚み及び軸線方向長さを乗じて求められる値である。

【００２５】

正極板２４は、多孔質構造を有する導電性の正極基板と、正極基板の空孔内に保持された正極合剤とからなり、正極合剤は、正極活物質粒子と、必要に応じて正極板２４の特性

を改善するための種々の添加剤粒子と、これら正極活物質粒子及び添加剤粒子の混合粒子を正極基板に結着するための結着剤とからなる。

ここで、正極板２４の正極合剤に含まれる正極活物質量は、電池の体積エネルギー密度が３４０Ｗｈ／ｌ以上４５０Ｗｈ／ｌ以下の範囲になるように設定されている。電池の体積エネルギー密度とは、電池の０．２Ｃ容量に作動電圧として１．２Ｖをかけた値をＸとしたときに、このＸを上述した電池の体積Ｖｂで除して求められる値（Ｘ／Ｖｂ）である。電池の０．２Ｃ容量とは、ＪＩＳ　Ｃ　８７０８－１９９７に規定され、周囲温度２０±５℃にて、まず、電池を０．１Ｃ相当の電流量で１６時間充電してから、１～４時間休止した後、０．２Ｃ相当の電流量で１．０Ｖの放電終止電圧まで放電させたときの容量のことをいう。

【００２６】

なお、正極活物質粒子は、この電池がニッケル水素二次電池なので水酸化ニッケル粒子であるけれども、水酸化ニッケル粒子は、コバルト、亜鉛、カドミウム等を固溶していてもよく、あるいは表面がアルカリ熱処理されたコバルト化合物で被覆されていてもよい。また、いずれも特に限定されることはないが、添加剤としては、酸化イットリウムの他に、酸化コバルト、金属コバルト、水酸化コバルト等のコバルト化合物、金属亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛等の亜鉛化合物、酸化エルビウム等の希土類化合物等を、結着剤としては親水性若しくは疎水性のポリマー等を用いることができる。

【００２７】

負極板２６は、水素吸蔵合金電極と称される電極であって、帯状をなす導電性の負極基板を有し、この負極基板に負極合剤が保持されている。負極基板は、貫通孔が分布されたシート状の金属材からなり、例えば、パンチングメタルや、金属粉末を成型してから焼結した金属粉末焼結体基板を用いることができる。従って、負極合剤は、負極基板の貫通孔内に充填されるとともに、負極基板の両面上に層状にして保持される。

【００２８】

負極合剤は、図１中円内に模式的に示したけれども、負極活物質としての水素を吸蔵及び放出可能な希土類－マグネシウム系合金からなる水素吸蔵合金粒子３６と、AB_5型希土類系合金からなる水素吸蔵合金粒子３７と、必要に応じて例えばカーボン等の導電助剤（図示せず）と、これら水素吸蔵合金粒子３６,３７及び導電助剤を負極基板に結着する結着剤３８とからなる。結着剤３８としては親水性若しくは疎水性のポリマー等を用いることができ、導電助剤としては、カーボンブラックや黒鉛を用いることができる。なお、活物質が水素の場合、負極容量は水素吸蔵合金量により規定されるので、本発明では、水素吸蔵合金のことを負極活物質ともいう。

【００２９】

この電池の水素吸蔵合金粒子３６は、上述したように希土類－マグネシウム系合金からなり、その結晶構造はAB_5型構造とAB_2型構造とからなる超格子構造を有し、その組成が一般式（Ｉ）：

$$(La_{a1}Ce_{b1}Pr_{c1}Nd_{d1}(A1)_{e1})_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}(T1)_y)_z$$

で表される。

【００３０】

ただし、一般式（Ｉ）中、Ａ１は、Ａサイトを占める元素であって、Ｐｍ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｓｃ，Ｙ，Ｔｉ，Ｚｒ及びＨｆよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、Ｔ１は、Ｂサイトを占める元素であって、Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ａｌ，Ｇａ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ｉｎ，Ｃｕ，Ｓｉ，Ｐ及びＢよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、ａ１，ｂ１，ｃ１，ｄ１，ｅ１は、０≦ａ１，０≦ｂ１≦０．２，０≦ｃ１，０≦ｄ１，０≦ｅ１で示される範囲にあるとともにａ１＋ｂ１＋ｃ１＋ｄ１＋ｅ１＝１で示される関係を満たし、ｘ，ｙ，ｚはそれぞれ０＜ｘ＜１，０≦ｙ≦０．５，２．５≦ｚ≦４．５で示される範囲にある。

【００３１】

なお、一般式（I）中、原子数比を表すｘ，ｙ，ｚの数値範囲の限定理由は以下のとおりである。

Ａサイトにおけるｍｇの原子数比を表すｘが０＜ｘ＜１で示される範囲に設定されるのは、ｘがゼロ（Ｍｇを含まない場合）であったり、１以上の値である場合には、希土類－マグネシウム系合金が本来備えている特性、すなわち、常温下における水素吸蔵量が多いという特性が消失するからである。なお、ｘの好適な範囲は、０．０５≦ｘ≦０．３５である。

【００３２】

Ｂサイトにおけるｎｉの原子数比を表すｙが０≦ｙ≦０．５で示される範囲に設定されるのは、ｙの値が０．５を超えると、水素吸蔵合金の水素吸蔵量が低下するためである。

Ｂサイトの原子数比を表すｚが２.５≦ｚ≦４.５で示される範囲に設定されるのは、ｚが小さくなりすぎると、水素吸蔵合金内における水素の吸蔵安定性が高くなるため、水素放出能が劣化し、またｚが大きくなりすぎると、今度は、水素吸蔵合金における水素の吸蔵サイトが減少して、水素吸蔵能の劣化が起こり始めるためである。

【００３３】

ａ１，ｂ１，ｃ１，ｄ１，ｅ１がａ１＋ｂ１＋ｃ１＋ｄ１＋ｅ１＝１で示される関係を有するのは、Ｌａ,Ｃｅ,Ｎｄ,Ｐｒ及びＡ１が、ＡサイトをＭｇとともに占めるためである（すなわち、（ａ１＋ｂ１＋ｃ１＋ｄ１＋ｅ１）×（１－ｘ）＋ｘ＝１）。

また、この電池の水素吸蔵合金粒子３７は、上述したようにＡＢ$_5$（ＣａＣｕ$_5$）型希土類系合金であって、その組成が一般式（II）：

$La_{a2}Ce_{b2}Pr_{c2}Nd_{d2}(A2)_{e2}(Ni_{1-f}(T2)_f)_i$

で表される。

【００３４】

ただし、一般式（II）中、Ａ２は、Ａサイトを占める元素であって、Ｐｍ，Ｓｍ，Ｅｕ，Ｇｄ，Ｔｂ，Ｄｙ，Ｈｏ，Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｓｃ，Ｙ，Ｔｉ，Ｚｒ及びＨｆよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、Ｔ２は、Ｂサイトを占める元素であって、Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ａｌ，Ｇａ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ｉｎ，Ｃｕ，Ｓｉ，Ｐ及びＢよりなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を表し、ａ２，ｂ２，ｃ２，ｄ２，ｅ２は、０≦ａ２，０．１≦ｂ２，０．０１≦ｃ２，０．０１≦ｄ２，０≦ｅ２で示される範囲にあるとともにａ２＋ｂ２＋ｃ２＋ｄ２＋ｅ２＝１で示される関係を満たし、ｆ，ｉはそれぞれ０≦ｆ≦１，４．５≦ｉ≦５．５で示される範囲にある。

なお、上記した負極板２６は、第１及び第２の水素吸蔵合金粒子３６,３７、結着剤、水、及び必要に応じて配合される導電剤から成るスラリーを、負極基板となるパンチングメタルに塗着したのち、このパンチングメタルを乾燥、ロール圧延、裁断して得ることができる。なお、第１及び第２の水素吸蔵合金粒子３６,３７を最初から混合してスラリーを調製してもよいが、これらのうち一方を含む２種類のスラリーをまず調製し、これらスラリーを混合してから負極基板に塗着してもよい。

【００３５】

そして、水素吸蔵合金粒子３６は、以下のようにして得ることできる。

まず、上述の組成となるよう金属原料を秤量して混合し、この混合物を例えば高周波溶解炉で溶解してインゴットにする。得られたインゴットに、９００～１２００℃の温度の不活性ガス雰囲気下にて５～２４時間加熱する熱処理を施し、インゴットの金属組織をＡＢ$_5$型構造とＡＢ$_2$型構造とからなる超格子構造にする。この後、インゴットを粉砕し、篩分けにより所望粒径に分級して、水素吸蔵合金粒子３６を得ることができる。

【００３６】

上述した構成を有する電池は、負極板２６が第１の水素吸蔵合金粒子３６を含むことにより体積エネルギー密度の向上に好適し、正極板２４の体積比率を４８％以上６０％以上の範囲にしたので、３４０Ｗｈ／ｌ以上４５０Ｗｈ／ｌ以下の体積エネルギー密度を確実に達成することができる。

一方、この電池では、負極板２６が第２の水素吸蔵合金粒子３７を含むことにより、第１の水素吸蔵合金粒子３６中のマグネシウムとアルカリ電解液との腐食反応が抑制され、セパレータ２８に含まれるアルカリ電解液が腐食反応により消耗することもなく、内部抵抗の増大が抑制される。このため、この電池は、高い体積エネルギー密度を達成するためにアルカリ電解液量が少なくても、寿命が長い。

【００３７】

本発明は上記した一実施形態に限定されることはなく、種々変形が可能である。

例えば、第１及び第２の水素吸蔵合金粒子３６,３７の全質量に占める第２の水素吸蔵合金粒子３７の質量の割合は、特に限定されることはないが、５％以上５０％以下の範囲にあるのが好ましい。第２の水素吸蔵合金粒子３７の質量の割合を５％以上に設定すれば、第１の水素吸蔵合金粒子３６単独の場合に比べて確実に寿命が増大する。一方、第２の水素吸蔵合金粒子の質量の割合を５０％以下に設定したのは、第１の水素吸蔵合金粒子３６に比べ低容量の第２の水素吸蔵合金粒子３７の増加による容量低下を防止するためと、連続充電直後の放電容量の低下を防止するためである。第２の水素吸蔵合金粒子３７の質量割合が多くなると、過充電時に発生した酸素が十分に還元されず、第１の水素吸蔵合金粒子３６が酸化劣化して放電容量が少なくなってしまう。そこで、第２の水素吸蔵合金粒子３７の質量割合を制限することにより、過充電時に発生した酸素が十分に還元されるようにし、もって第１の水素吸蔵合金粒子３６の酸化劣化による放電容量の低下が防止される。

【００３８】

また、上記した一実施形態において、第１及び第２の水素吸蔵合金粒子３６,３７におけるＣｅの組成は、一般式（I）中のｂ１が０．２以下の範囲にあり、前記一般式（II）中のｂ２が０．１以上の範囲にある。

この構成によれば、第１の水素吸蔵合金粒子３６におけるＣｅの組成比を低減することにより、第１の水素吸蔵合金粒子３６中のマグネシウムがアルカリ溶液と反応して水酸化マグネシウムになる腐食反応を抑制することができるからである。

一方、この構成では、再放電容量が減少するのを抑制することができる。

【００３９】

再充電容量が低下するという問題は、第１の水素吸蔵合金粒子におけるＣｅの組成比が低くなり、二次電池内のＣｅ量が減少すると発生する。そこで、この構成では、第１の水素吸蔵合金粒子におけるＣｅの組成比が低い場合でも、水素吸蔵合金電極又は二次電池内に含まれるＣｅ量を確保すべく、第２の水素吸蔵合金粒子におけるＣｅの組成比を高めている。

【００４０】

そして、上記した一実施形態において、第１の水素吸蔵合金粒子３６におけるＬａの組成は特に限定はされないが、一般式（I）中のａ１が０．２５以下の範囲にあるのが好ましい。この構成では、第１の水素吸蔵合金粒子３６におけるＬａの組成比を低くすることにより、第１の水素吸蔵合金粒子３６中のマグネシウムがアルカリ溶液と反応して水酸化マグネシウムになる腐食反応を一層抑制することができる。

【００４１】

更に、上記した一実施形態において、第１の水素吸蔵合金粒子３６におけるＮｄ又はＰｒの組成は特に限定はされないが、一般式（I）中のｃ１が０．３０以下の範囲にあるのが好ましく、また、一般式（I）中のｄ１が０．３０以下の範囲にあるのが好ましい。これらの構成によれば、Ｎｄ又はＰｒの組成比を低くすることにより、第１の水素吸蔵合金粒子３６の腐食反応を一層抑制することができるからである。

【００４２】

そして、上記した一実施形態において、第１及び第２の水素吸蔵合金粒子３６,３７の平衡水素圧及び平均粒径は特に限定はされないが、第１の水素吸蔵合金粒子３６は、第２の水素吸蔵合金粒子３７よりも平衡水素圧が低いのが好ましく、また、第２の水素吸蔵合金粒子３７よりも平均粒径が大きいのが好ましい。これらの構成によれば、連続充電直後

の放電容量低下を防止することができ、また、後の構成では、電池の寿命も向上するからである。

【００４３】

連続充電により正極板２４が過充電を受けると、放電性の低いγ－ＮｉＯＯＨが生成して作動電圧が低下するが、負極板２６である水素吸蔵合金電極の放電性を高めることにより、電池全体として放電性低下を防止することができる。そこで、これらの構成では、第１の水素吸蔵合金粒子３６よりも放電性の低い第２の水素吸蔵合金粒子３７の放電性を、その平衡水素圧を高くするか又は粒径を小さくすることにより高め、連続充電直後の放電容量低下を防止している。

【００４４】

そして、この構成では、第１の水素吸蔵合金粒子３６は耐アルカリ性が低いことから、第２の水素吸蔵合金粒子３７よりもその粒径を大きくして表面積を減らすことにより第１の水素吸蔵合金粒子３６の腐食を防止し、もって寿命を向上している。

また、上記した一実施形態において、第１及び第２の水素吸蔵合金粒子３６,３７のそれぞれは、一般式（Ｉ）又は一般式（II）で示される組成を有する水素吸蔵合金粒子であればよく、単一の組成を有する必要はない。即ち、第１の水素吸蔵合金粒子３６として、組成の異なる複数の水素吸蔵合金粒子を用いても良く、第２の水素吸蔵合金粒子３７として、組成の異なる複数の水素吸蔵合金粒子を用いても良い。

【００４５】

更に、上記した一実施形態において、二次電池の体積エネルギー密度を４５０Ｗｈ／ｌ以下にしたのは、水素吸蔵合金の耐アルカリ性以外の問題により電池寿命が短くなってしまうからであって、上述の水素吸蔵合金電極は体積エネルギー密度が４５０Ｗｈ／ｌ以上の二次電池にも適用可能である。そして、二次電池の構成についても、電池サイズ、体積エネルギー密度及び正極板の体積比率等が上述の範囲に限定されることはない。

【実施例】

【００４６】

１．電池の組立て

実施例１

１）負極板の作製

２０％のＬａ、５％のＣｅ、３５％のＰｒ、３５％のＮｄ及び５％のＹを主成分とするミッシュメタルと、Ｍｇと、Ｎｉと、Ｃｏとをモル比で0.70：0.30：2.5：0.5の割合で含有する水素吸蔵合金のインゴットを誘導溶解炉を用いて鋳造した。このインゴットを、１０００℃のアルゴン雰囲気下で１０時間加熱する熱処理を施して金属組織を調製し、表１に示したように、一般式：$(La_{0.20}Ce_{0.05}Pr_{0.35}Nd_{0.35}Y_{0.05})_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.5}Co_{0.5}$で表わされる組成を有する水素吸蔵合金の塊にした。

【００４７】

この水素吸蔵合金の塊を不活性ガス雰囲気中で機械的に粉砕し、篩分けにより第１の水素吸蔵合金粒子を選別した。この第１の水素吸蔵合金粒子に対してレーザ回折・散乱式粒度分布測定装置を使用して粒度分布を測定したところ、表２に示したように、重量積分５０％に相当する平均粒径は３０μｍであった。また、第１の水素吸蔵合金粒子の温度８０℃の雰囲気下でのＨ／Ｍ＝０．４での平衡水素圧を測定したところ、表２に示したように、０．１６６ＭＰａであった。

【００４８】

次に、７８％のＬａ、２０％のＣｅ、１％のＰｒ及び１％のＮｄを主成分とするミッシュメタルと、Ｎｉと、Ｃｏと、Ａｌと、Ｍｎとをモル比で1.0：4.0：0.8：0.3：0.3の割合で含有する水素吸蔵合金のインゴットを誘導溶解炉を用いて鋳造した。このインゴットを、１０００℃のアルゴン雰囲気下で１０時間加熱する熱処理を施して金属組織を調製し、表１に示したように、一般式：$La_{0.78}Ce_{0.20}Pr_{0.01}Nd_{0.01}Ni_{4.0}Co_{0.8}Al_{0.3}Mn_{0.3}$で表わされる組成を有する水素吸蔵合金の塊にした。

【００４９】

この水素吸蔵合金の塊を第１の水素吸蔵合金粒子の場合と同様にして不活性ガス雰囲気中で機械的に粉砕し、篩分けにより選別して第２の水素吸蔵合金粒子を得た。この第２の水素吸蔵合金粒子に対してレーザ回折・散乱式粒度分布測定装置を使用して粒度分布を測定したところ、表２に示したように、重量積分５０％に相当する平均粒径は３０μｍであった。また、この第２の水素吸蔵合金粒子の温度８０℃の雰囲気下でのＨ／Ｍ＝０．４での平衡水素圧を測定したところ、表２に示したように０．１４２ＭＰａであった。

【００５０】

得られた第１の水素吸蔵合金粒子９５質量部に対し、第２の水素吸蔵合金粒子５質量部、ポリアクリル酸ナトリウム０．４質量部、カルボキシメチルセルロース０．１質量部、および、ポリテトラフルオロエチレン分散液（分散媒：水、固形分６０質量部）２．５質量部を加えた後、混練して負極合剤のスラリーを得た。

このスラリーを、厚さ６０μｍのＮｉめっきを施したＦｅ製パンチングメタルの両面の全面に厚さが一定になるように塗着し、スラリーの乾燥を経て、このパンチングメタルをプレスして裁断し、ＡＡサイズのニッケル水素二次電池用の負極板とした。

２）正極板の作製

金属Ｎｉに対して、Ｚｎが３質量％、Ｃｏが１質量％の比率となるように、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトの混合水溶液を調製し、この混合水溶液に攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加した。この際、反応中のｐＨを１３～１４に保持して水酸化ニッケル粒子を溶出させ、この水酸化ニッケル粒子を１０倍量の純水にて３回洗浄したのち、脱水、乾燥した。

【００５１】

得られた水酸化ニッケル粒子に、４０質量％のＨＰＣディスパージョン液を混合して、正極合剤のスラリーを調製した。このスラリーを多孔質構造のニッケル基板に充填して乾燥させ、この基板を圧延、裁断してＡＡサイズのニッケル水素二次電池用の正極板とした。

３）ニッケル水素二次電池の組立て

上記のようにして得られた負極板及び正極板を、ポリプロピレンまたはナイロン製の不織布よりなるセパレータを介して渦巻状に巻回して電極群を形成し、この電極群を外装缶に収容したのち、この外装缶内に、リチウム、ナトリウムを含有した濃度３０質量％の水酸化カリウム水溶液を注入して、図１に示した構成の電池、即ち、体積エネルギー密度が３００Ｗｈ／ｌであるＡＡサイズのニッケル水素二次電池を組立てた。

比較例３

第２の水素吸蔵合金粒子の組成を$La_{0.90}Ce_{0.06}Pr_{0.02}Nd_{0.02}Ni_{4.0}Co_{0.8}Al_{0.3}Mn_{0.3}$にしたこと以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。

実施例２

負極合剤スラリーの調製の際、第１の水素吸蔵合金粒子50質量部と第２の水素吸蔵合金粒子50質量部とを混合したこと以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。

実施例３

負極合剤スラリーの調製の際、第１の水素吸蔵合金粒子40質量部と第２の水素吸蔵合金粒子60質量部とを混合したこと以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。

実施例４

第１の水素吸蔵合金粒子の組成を$(La_{0.25}Ce_{0.05}Pr_{0.34}Nd_{0.34}Y_{0.02})_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.5}Co_{0.5}$にしたこと以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。

実施例５

第１の水素吸蔵合金粒子の組成を$(La_{0.31}Ce_{0.05}Pr_{0.32}Nd_{0.32})_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.5}Co_{0.5}$にしたこと以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。

実施例６

第２の水素吸蔵合金粒子の組成を$La_{0.48}Ce_{0.20}Pr_{0.16}Nd_{0.16}Ni_{4.0}Co_{0.8}Al_{0.3}Mn_{0.1}$にし

たこと以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。尚、この時、第２の水素吸蔵合金粒子の平衡水素圧は、第１の水素吸蔵合金粒子の平衡水素圧よりも高くなっていた。

実施例７

第１の水素吸蔵合金粒子の平均粒径が６０μｍであること以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。

実施例８

第２の水素吸蔵合金粒子の平均粒径が６０μｍであること以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。

【００５２】

比較例４

第２の水素吸蔵合金粒子の組成を$La_{0.92}Ce_{0.04}Pr_{0.02}Nd_{0.02}Ni_{4.0}Co_{0.8}Al_{0.3}Mn_{0.3}$としたこと以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。

比較例１

第１の水素吸蔵合金粒子の組成を$(La_{0.50}Ce_{0.35}Pr_{0.05}Nd_{0.05}Ti_{0.05})_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.5}Co_{0.5}$とし、第２の水素吸蔵合金粒子を混合しないこと以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。

【００５３】

比較例２

第２の水素吸蔵合金粒子を混合しないこと以外は実施例１の場合と同様にして、ニッケル水素二次電池を組立てた。

尚、本実施例においては第１の水素吸蔵合金と第２の水素吸蔵合金を同時に混合してスラリーを調整したが、第１の水素吸蔵合金のみを含む負極合剤スラリーと第２の水素吸蔵合金のみを含む負極合剤スラリーと別々に作製してから所定の割合になるように混合してもよい。

２．電池の評価試験

１）寿命評価

実施例１～１０及び比較例１、２の各電池について、温度２５℃の環境下で、１２０ｍＡの電流で１６時間充電してから１２００ｍＡの電流で終止電圧０．５Ｖまで放電する電池容量測定を繰り返し、放電容量が初期の放電容量の６０％以下になるまでのサイクル数を数えた。この結果を各電池の寿命として表２に示した。なお、表２中、寿命は実施例１の結果を１００として規格化されている。

２）連続充電直後及び再充電後の放電容量評価

実施例１～１０及び比較例１、２の各電池について、温度２５℃の環境下で、１２０ｍＡの電流で１６時間充電してから１２００ｍＡの電流で終止電圧０．５Ｖまで放電させ、初期の放電容量を測定した。次に、６０ｍＡの電流で２週間充電してから１２００ｍＡの電流で終止電圧０．５Ｖまで放電させ、このときの放電容量を測定した。この後、１２０ｍＡの電流で１６時間充電してから１２００ｍＡの電流で終止電圧０．５Ｖまで放電させ、再放電容量を測定した。これらの結果を表２に示した。なお、表２中、各放電容量は、初期の放電容量を１００として規格化されている。

【００５４】

【表１】

	組成	
	第１の水素吸蔵合金粒子	第２の水素吸蔵合金粒子
実施例１	(La0.20Ce0.05Pr0.35Nd0.35Y0.05)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	La0.78Ce0.20Pr0.01Nd0.01Ni4.0Co0.8Al0.3Mn0.3
比較例３	(La0.20Ce0.05Pr0.35Nd0.35Y0.05)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	La0.90Ce0.06Pr0.02Nd0.02Ni4.0Co0.8Al0.3Mn0.3
実施例２	(La0.20Ce0.05Pr0.35Nd0.35Y0.05)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	La0.78Ce0.20Pr0.01Nd0.01Ni4.0Co0.8Al0.3Mn0.3
実施例３	(La0.20Ce0.05Pr0.35Nd0.35Y0.05)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	La0.78Ce0.20Pr0.01Nd0.01Ni4.0Co0.8Al0.3Mn0.3
実施例４	(La0.25Ce0.05Pr0.34Nd0.34Y0.02)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	La0.78Ce0.20Pr0.01Nd0.01Ni4.0Co0.8Al0.3Mn0.3
実施例５	(La0.31Ce0.05Pr0.32Nd0.32)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	La0.78Ce0.20Pr0.01Nd0.01Ni4.0Co0.8Al0.3Mn0.3
実施例６	(La0.20Ce0.05Pr0.35Nd0.35Y0.05)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	La0.48Ce0.20Pr0.16Nd0.16Ni4.2Co0.8Al0.3Mn0.1
実施例７	(La0.20Ce0.05Pr0.35Nd0.35Y0.05)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	La0.78Ce0.20Pr0.01Nd0.01Ni4.0Co0.8Al0.3Mn0.3
実施例８	(La0.20Ce0.05Pr0.35Nd0.35Y0.05)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	La0.78Ce0.20Pr0.01Nd0.01Ni4.0Co0.8Al0.3Mn0.3
比較例４	(La0.20Ce0.05Pr0.35Nd0.35Y0.05)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	La0.92Ce0.04Pr0.02Nd0.02Ni4.0Co0.8Al0.3Mn0.3
比較例１	(La0.50Ce0.35Pr0.05Nd0.05Ti0.05)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	—
比較例２	(La0.20Ce0.05Pr0.35Nd0.35Y0.05)0.7Mg0.3Ni2.5Co0.5	—

【００５５】

【表２】

	第１の水素吸蔵合金粒子		第２の水素吸蔵合金 粒子		第２の水素吸蔵合金粒子の質量割合（%）	電池評価		
	粒径（μm）	平衡水素圧（MPa）	粒径（μm）	平衡水素圧（MPa）		寿命	連続充電直後の放電容量	再放電容量
実施例１	30	0.166	30	0.142	5	100	94	98
比較例３	30	0.166	30	0.108	5	99	94	82
実施例２	30	0.166	30	0.142	50	105	90	97
実施例３	30	0.166	30	0.142	60	106	72	98
実施例４	30	0.150	30	0.142	5	98	94	97
実施例５	30	0.144	30	0.142	5	95	94	98
実施例６	30	0.166	30	0.194	5	100	97	98
実施例７	60	0.166	30	0.142	5	110	97	98
実施例８	30	0.166	60	0.142	5	100	92	98
比較例４	30	0.166	30	0.095	5	99	94	76
比較例１	30	0.121	—	—	0	79	89	98
比較例２	30	0.166	—	—	0	98	92	72

【００５６】

表１及び表２からは以下のことが明らかである。
（１）実施例１～８及び比較例２～４は、比較例１に比べ、電池の寿命が長い。これは、実施例１～８及び比較例３、４については、水素吸蔵合金電極が第２の水素吸蔵合金粒子を含んでいるためと考えられる。また、比較例２については、Ｌａ及びＣｅの濃度が低く、第１の水素吸蔵合金粒子の耐アルカリ性が向上したためと考えられる。
（２）実施例１と比較例２とを比較すると、連続充電直後の放電容量は同等であるが、比較例２では再放電容量が大幅に低下している。これより、第１の水素吸蔵合金粒子におけるＣｅの組成比が低い場合に再放電容量の低下を防止するには、第２の水素吸蔵合金粒子を含む水素吸蔵合金電極を用いるのが好ましいことがわかる。
（３）ただし、実施例１，比較例３及び４の再放電容量から、第２の水素吸蔵合金粒子におけるＣｅの組成比は０．０５以上が好ましく、より好適な値は０．１０以上であることがわかる。
（４）実施例３は実施例２よりも連続充電直後の放電容量が低いことから、第２の水素吸蔵合金粒子の質量割合は５０％以下の範囲にあるのが好ましいことがわかる。また、実施例１の結果から、第２の水素吸蔵合金粒子の質量割合は５％以上の範囲にあるのが好ましいことがわかる。
（５）実施例６は実施例１よりも連続充電直後の放電容量が高いことから、第１の水素吸蔵合金粒子の平衡水素圧は、第２の水素吸蔵合金粒子の平衡水素圧よりも低いのが好ましいことがわかる。
（６）実施例７は実施例１よりも寿命が長いことから、第１の水素吸蔵合金粒子の平均粒径は、第２の水素吸蔵合金粒子の平均粒径よりも大きいのが好ましいことがわかる。
（７）実施例８は実施例１よりも連続充電直後の放電容量が低いことから、第１の水素吸蔵合金粒子の平均粒径は、第２の水素吸蔵合金粒子の平均粒径よりも大きいのが好ましいことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【００５７】

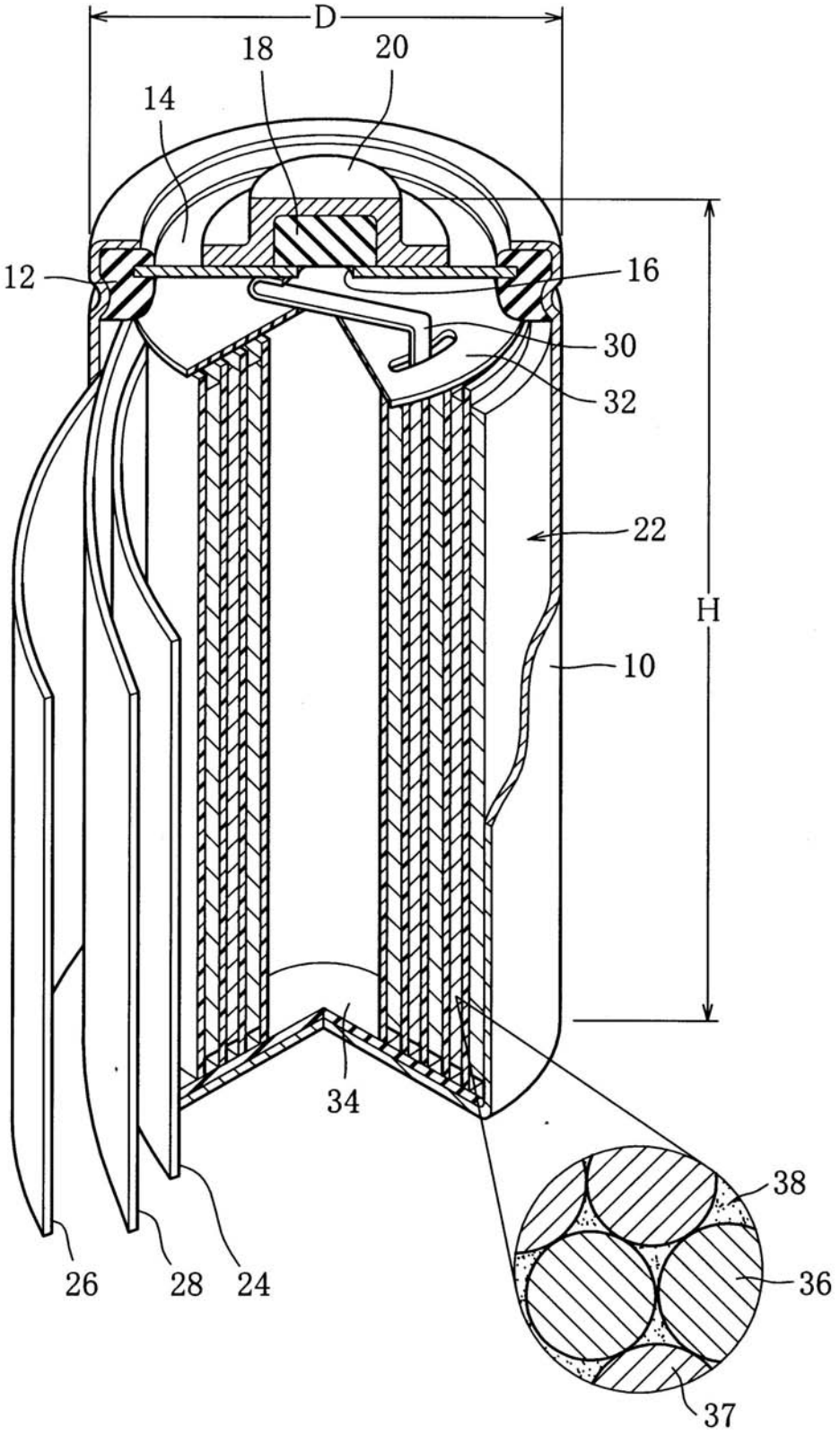
【図１】本発明の一実施形態の二次電池の１例を示す部分切欠斜視図であり、円内に負極板の一部を拡大して模式的に示した。

【符号の説明】

【００５８】

１０　外装缶
２２　電極群
２４　正極板
２６　負極板
２８　セパレータ
３６　第１の水素吸蔵合金粒子
３７　第２の水素吸蔵合金粒子

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００１－２９１５１１（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２３４１３４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１９２１７７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　４／３８
Ｃ２２Ｃ　１９／００
Ｈ０１Ｍ　４／２４
Ｈ０１Ｍ　１０／２８