

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 372**

51 Int. Cl.:

H01M 4/32 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/52 (2010.01)
C01G 51/04 (2006.01)
H01M 4/50 (2010.01)
H01M 10/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2017** **E 17155397 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2022** **EP 3206243**

54 Título: **Uso de un material activo del electrodo positivo en una batería secundaria alcalina**

30 Prioridad:

12.02.2016 JP 2016024991

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.11.2022

73 Titular/es:

FDK CORPORATION (100.0%)
1-6-41 Konan Minato-ku
Tokyo 108-8212, JP

72 Inventor/es:

ITO, TAKESHI;
IMOTO, YUZO;
KIHARA, MASARU;
YANO, TAKAYUKI;
YASUOKA, SHIGEKAZU;
DOI, SHUUICHI;
YAMAZAKI, TAKASHI y
KATAOKA, YUJI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 928 372 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de un material activo del electrodo positivo en una batería secundaria alcalina

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria alcalina, y una batería secundaria alcalina que incluye el material activo de electrodo positivo.

Descripción de la técnica relacionada

15 Las baterías secundarias de níquel-hidrógeno se conocen como una de las baterías secundarias alcalinas. Los ejemplos conocidos de electrodos positivos para tales baterías secundarias de níquel-hidrógeno incluyen electrodos positivos no sinterizados. Dichos electrodos positivos no sinterizados se producen, por ejemplo, de la siguiente manera.

20 Primero, una partícula de hidróxido de níquel como material activo del electrodo positivo, un aglutinante y agua se mezclan para preparar una mezcla de electrodo positivo, y un material base de electrodo positivo que comprende una lámina de espuma de níquel que tiene una estructura porosa que se llena con la mezcla del electrodo positivo. Luego, se forma un producto intermedio de un electrodo positivo a través de un proceso de secado de la suspensión y un proceso de laminado para densificar la mezcla del electrodo positivo. Posteriormente, el producto intermedio se corta en dimensiones predeterminadas y, por lo tanto, se produce un electrodo positivo sin sinterizar. Dichos electrodos positivos no sinterizados tienen la ventaja de permitir el llenado con un material activo de electrodo positivo en una densidad más alta que en el caso de los electrodos positivos sinterizados.

30 El hidróxido de níquel en una sola sustancia tiene una baja conductividad y, por lo tanto, es difícil que los electrodos positivos no sinterizados mejoren la eficiencia de utilización de un material activo de electrodo positivo. En vista de esto, una partícula de hidróxido de níquel se somete típicamente a un tratamiento para mejorar la conductividad y se usa la partícula de hidróxido de níquel con una conductividad mejorada. Los ejemplos conocidos de dichas partículas de hidróxido de níquel con una conductividad mejorada incluyen una partícula de hidróxido de níquel descrita en la patente japonesa abierta a inspección pública no. 10-154508. Específicamente, el hidróxido de cobalto se precipita sobre la superficie de una partícula de hidróxido de níquel y luego se trata térmicamente para convertir el hidróxido de cobalto sobre la superficie de la partícula de hidróxido de níquel en oxihidróxido de cobalto. Dado que el oxihidróxido de cobalto tiene una conductividad excelente, el oxihidróxido de cobalto en la superficie de la partícula de hidróxido de níquel entra en contacto entre partículas para formar una red conductora. Como resultado, se mejora la conductividad de un electrodo positivo, lo que conduce a una mejora de la eficiencia de utilización de un material activo de electrodo positivo.

40 Dado que las pilas alcalinas secundarias se utilizan cada vez más para una amplia variedad de aplicaciones, el deseo de mejorar las características del ciclo de vida ha ido en aumento. En tales circunstancias, el contenido de Mn en solución sólida en una partícula de hidróxido de níquel se conoce como un ejemplo de técnicas para mejorar las características de ciclo de vida de una batería secundaria alcalina (por ejemplo, consulte la patente japonesa abierta a inspección pública no. 09-115543).

45 Con el fin de lograr una mejora adicional del rendimiento de una batería secundaria alcalina, en los últimos años se ha deseado el desarrollo de una batería que tenga una eficiencia de utilización mejorada de un material activo de electrodo positivo y características de ciclo de vida mejoradas en combinación. Desde tal punto de vista, se han hecho intentos para impartir excelentes características de ciclo de vida a una batería que tiene una mayor eficiencia de utilización de un material activo de electrodo positivo mediante el desarrollo de una batería secundaria alcalina con una partícula obtenida mediante la formación de una capa de compuesto de cobalto, que es excelente en conductividad, en la superficie de una partícula de hidróxido de níquel que contiene Mn en solución sólida como una partícula de material activo de electrodo positivo.

55 Si una batería conectada a un circuito se deja reposar durante un período prolongado, la batería se descarga a un voltaje inferior a un voltaje de corte predeterminado, que es lo que se denomina estado de descarga profunda.

60 Si una batería que tiene una eficiencia de utilización mejorada de un material activo de electrodo positivo y características de ciclo de vida mejoradas en combinación como se describe anteriormente, es decir, una batería con una partícula obtenida formando una capa de compuesto de cobalto, que es excelente en conductividad, en la superficie de una partícula de hidróxido de níquel que contiene Mn en solución sólida cuando una partícula de material activo de electrodo positivo entra en un estado de descarga profunda, se producen los siguientes fallos.

65 Primero, el potencial del electrodo positivo se vuelve igual o menor que el potencial de reducción del oxihidróxido de cobalto debido a la descarga profunda y, como resultado, se reduce el oxihidróxido de cobalto que forma la red conductora en la superficie del material activo del electrodo positivo. A medida que se reduce el oxihidróxido de cobalto, la capa de oxihidróxido de cobalto sobre la superficie de la partícula de hidróxido de níquel se pierde parcialmente y se destruye la

red conductora. Como resultado, la capacidad de carga de la batería se degrada y ya no se puede obtener una capacidad comparable a la capacidad inicial incluso si la batería se vuelve a cargar. En otras palabras, se reduce la tasa de recuperación de capacidad de la batería.

5 Además, el Mn contenido en solución sólida en la partícula de hidróxido de níquel acelera la reducción del oxihidróxido de cobalto cuando la batería llega a un estado de descarga profunda y, por lo tanto, la presencia de manganeso promueve la destrucción de la red conductora. Además, el propio Mn se reduce y eluye en un estado de descarga profunda y, como resultado, la parte principal del hidróxido de níquel se vuelve quebradiza y se deteriora. A medida que se deteriora la mayor parte del hidróxido de níquel, la capacidad de la batería se reduce aún más. De ello se deduce que una batería con hidróxido de níquel que contiene Mn en solución sólida tiene excelentes características de ciclo de vida, pero la tasa de recuperación de capacidad se reduce en gran medida cuando la batería llega a un estado de descarga profunda.

10 Una batería cuya tasa de recuperación de capacidad se ha reducido como se describe anteriormente no puede proporcionar la capacidad requerida incluso si la batería se vuelve a cargar, lo que dificulta el funcionamiento normal de los dispositivos eléctricos o similares.

15 El documento EP 1 699 099 A1 se refiere a un material de electrodo positivo y un método para la producción del mismo para una batería secundaria alcalina que comprende una partícula base, el material de electrodo positivo comprende una partícula de hidróxido de níquel que contiene Mn en solución sólida, siendo la cantidad de Mn de 1 a 7% en moles del total de todos los elementos metálicos contenidos en la solución sólida, y una capa conductora que comprende un compuesto de Co, y cubre una superficie de la partícula base, en la que la valencia promedio de manganeso antes del tratamiento con un agente oxidante no es inferior a 3,5, de preferencia, 3,8.

20 La divulgación del documento EP 0 940 865 A2 es similar al documento inmediatamente anterior, pero divulga un contenido de Mn de 8% en moles, y una valencia promedio de manganeso de 2,8-3,7.

25 El documento EP 2 669 973 A1 describe la adición de litio para mejorar la conductividad, o sodio para mejorar la estabilidad de una capa conductora de una partícula de material de electrodo positivo.

30 Resumen de la invención

La presente invención se realizó en vista de las circunstancias anteriores, y un objeto de la presente invención es proporcionar el uso de un material activo de electrodo positivo en una batería secundaria alcalina que puede reducir la disminución de la tasa de recuperación de capacidad incluso cuando una batería secundaria alcalina con una partícula de hidróxido de níquel que contiene Mn en solución sólida como material activo del electrodo positivo entra en un estado de descarga profunda, y una batería secundaria alcalina que incluye el material activo del electrodo positivo.

35 El objeto anterior se consigue proporcionando el uso de un material activo de electrodo positivo en una batería secundaria alcalina, de acuerdo con la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se exponen en las reivindicaciones dependientes.

40 El material activo de electrodo positivo para una batería secundaria alcalina tiene una configuración en la que el contenido de Mn es del 0,1 % en masa o más, y del 2,0 % en masa o menos, en función de la cantidad de hidróxido de níquel.

45 El material activo de electrodo positivo para una batería secundaria alcalina tiene, de preferencia, una configuración en la que la capa conductora contiene un metal alcalino.

Además, el material activo de electrodo positivo para una batería secundaria alcalina tiene, de preferencia, una configuración en la que el metal alcalino es Na.

50 Además, el material activo de electrodo positivo para una batería secundaria alcalina tiene, de preferencia, una configuración en la que el metal alcalino es Na y Li.

La medición con un método XAFS es, de preferencia, una medición XAFS con un método de rendimiento de fluorescencia.

55 La batería secundaria alcalina incluye una lata y un grupo de electrodos contenidos junto con una solución electrolítica alcalina en la lata, caracterizada porque el grupo de electrodos comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo laminados con un separador intercalado entre ellos, y el electrodo positivo contiene el material activo del electrodo positivo para una batería secundaria que tiene cualquiera de las configuraciones descritas anteriormente.

60 El material activo del electrodo positivo para una batería secundaria alcalina incluye una partícula base que comprende una partícula de hidróxido de níquel que contiene Mn en solución sólida y una capa conductora que comprende un compuesto de Co, y que cubre la superficie de la partícula base, y se caracteriza porque la radiación de rayos X la energía del borde de absorción del manganeso detectado dentro de 6500 a 6600 eV en la medición con un método XAFS (estructura fina de absorción de rayos X) es de 6548 eV, o más. Esta configuración evita la destrucción de la red conductora en el electrodo positivo y la elución de Mn, incluso en estado de descarga profunda. En consecuencia, la presente invención puede proporcionar un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria alcalina que

puede reducir la disminución de la tasa de recuperación de capacidad incluso en estado de descarga profunda, y una batería secundaria alcalina que incluye el material activo de electrodo positivo.

Breve descripción de las figuras

Figura 1 es una vista en perspectiva que ilustra una batería secundaria de níquel-hidrógeno, de acuerdo con un ejemplo de referencia por corte parcial; y

Figura 2 es un gráfico que muestra un espectro XAFS de una muestra de un material activo de electrodo positivo en el Ejemplo 1, adquirido utilizando un método de rendimiento de fluorescencia.

Descripción detallada de las realizaciones predilectas

En lo sucesivo, se describirá una batería secundaria de níquel-hidrógeno 2, de acuerdo con un ejemplo de referencia (en lo sucesivo, denominada batería) con referencia a las Figuras adjuntas.

Una batería cilíndrica AA 2 mostrada en la Figura 1 se describirá como ejemplo.

Tal como se ilustra en la Figura 1, la batería 2 incluye una lata exterior 10 que tiene una forma cilíndrica en el fondo con la parte superior abierta. La lata exterior 10 tiene conductividad, y su pared inferior 35 funciona como un terminal de electrodo negativo. A la abertura de la lata exterior 10, se fija un elemento de sellado 11. El elemento de sellado 11, que incluye una placa de la tapa 14 y una terminal de electrodo positivo 20, sella la lata exterior 10 y proporciona la terminal de electrodo positivo 20. La placa de la tapa 14 es un miembro circular que tiene conductividad. En la abertura de la lata exterior 10, se disponen la placa de la tapa 14 y un empaque aislante 12 en forma de anillo que rodea la placa de la tapa 14, y el empaque aislante 12 se fija a una periferia de la abertura 37 de la lata exterior 10 a través del calafateo de la periferia de abertura 37 de la lata exterior 10. De ello se deduce que la placa de la tapa 14 y el empaque aislante 12 cooperan para bloquear herméticamente la abertura de la lata exterior 10.

La placa de la tapa 14 tiene un orificio pasante central 16 en su centro, y un elemento de la válvula 18 hecho de caucho para tapar el orificio pasante central 16 que está dispuesto en la superficie exterior de la placa de la tapa 14. Sobre la superficie exterior de la placa de la tapa 14, la terminal de electrodo positivo 20 que tiene una forma cilíndrica con brida y hecho de metal está conectado eléctricamente de tal manera que cubre el elemento de la válvula 18. La terminal de electrodo positivo 20 empuja el elemento de la válvula 18 hacia la placa de la tapa 14. Se abre un orificio de desgasificación, que no se ilustra, en la terminal de electrodo positivo 20.

En condiciones normales, el orificio pasante central 16 se cierra herméticamente con el elemento de la válvula 18. Si se genera un gas en la lata exterior 10 y la presión interna aumenta, por otro lado, el elemento de la válvula 18 se comprime debido a la presión interna, para abrir el orificio pasante central 16 y, como resultado, el gas se descarga desde la lata exterior 10 hacia el exterior, a través del orificio pasante central 16 y el orificio de desgasificación (no ilustrado) de la terminal de electrodo positivo 20. Así, el orificio pasante central 16, el elemento de válvula 18 y la terminal de electrodo positivo 20 sirven como válvula de seguridad para la batería.

Un grupo de electrodos 22 se encuentra contenido en la lata exterior 10. El grupo de electrodos 22 incluye un electrodo positivo 24, un electrodo negativo 26 y un separador 28, cada uno de los cuales tiene forma de banda, y se encuentran enrollados en espiral con el separador 28 intercalado entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26. En otras palabras, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 se encuentran laminados juntos con el separador 28 intercalado entre ellos. La periferia más externa del grupo de electrodos 22 está formada por una parte (parte periférica más externa) del electrodo negativo 26, y contacta con la pared periférica interna de la lata externa 10. De ello se deduce que el electrodo negativo 26 y la lata externa 10 se encuentran conectados eléctricamente juntos.

En la lata exterior 10, un cable del electrodo positivo 30 se encuentra dispuesto entre un extremo del grupo de electrodos 22 y la placa de la tapa 14. Más específicamente, un extremo del cable del electrodo positivo 30 se encuentra conectado al electrodo positivo 24, y el otro extremo se encuentra conectado a la placa de la tapa 14. Por lo tanto, la terminal del electrodo positivo 20 y el electrodo positivo 24 se encuentran conectados eléctricamente entre sí a través del cable del electrodo positivo 30 y la placa de la tapa 14. Un elemento aislante superior circular 32 se encuentra dispuesto entre la placa de la tapa 14 y el grupo de electrodos 22, y el cable del electrodo positivo 30 se extiende a través de una hendidura 39 provista en el miembro aislante superior 32. De manera similar, un miembro aislante inferior circular 34 está dispuesto entre el grupo de electrodos 22 y la parte inferior de la lata exterior 10.

La lata exterior 10 contiene además una cantidad predeterminada de una solución electrolítica alcalina (no ilustrada) inyectada en el mismo. El grupo de electrodos 22 se encuentra impregnado con la solución electrolítica alcalina, y la solución electrolítica alcalina permite que se produzca la reacción química entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 en la carga/descarga (reacción de carga/descarga). La solución electrolítica alcalina para utilizar, de preferencia, es una solución electrolítica alcalina que contiene al menos uno de KOH, NaOH y LiOH, como soluto.

Para el material del separador 28, por ejemplo, se puede utilizar una tela no tejida de poliamida o una tela no tejida de

poliolefina, tal como una tela no tejida de polietileno y una tela no tejida de polipropileno. Se prefiere impartir un grupo funcional hidrofílico a dicha tela no tejida de poliamida o tela no tejida de poliolefina.

5 El electrodo positivo 24 incluye un material base de electrodo positivo conductor que tiene una estructura porosa, y una mezcla de electrodo positivo mantenida en huecos en el material base de electrodo positivo.

Para el material base del electrodo positivo, por ejemplo, se puede utilizar una lámina de espuma de níquel.

10 La mezcla de electrodo positivo contiene una partícula de material activo de electrodo positivo 36 y un aglutinante 42, tal como se ilustra esquemáticamente en el círculo S en la Figura 1. El aglutinante 42 funciona para unir las partículas de material activo de electrodo positivo 36, y simultáneamente unir el electrodo activo de electrodo positivo. partículas de material al material base del electrodo positivo. Para el aglutinante 42, por ejemplo, puede usarse carboximetilcelulosa, metilcelulosa, una dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno), o una dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa).

15 La partícula de material activo de electrodo positivo 36 incluye una partícula base 38 y una capa conductora 40 que cubre la superficie de la partícula base 38.

La partícula base 38 comprende una partícula de hidróxido de níquel que contiene Mn en solución sólida.

20 El contenido de Mn en solución sólida en hidróxido de níquel es 0,1 % en masa o más, y 2,0 % en masa o menos, en base a la cantidad de hidróxido de níquel.

25 El Mn contenido en solución sólida en la partícula de hidróxido de níquel ha sido sometido a un tratamiento de oxidación para proporcionar una mayor valencia. Cuando se mide la fluorescencia de rayos X de Mn para adquirir el espectro utilizando un método XAFS (estructura fina de absorción de rayos X), la energía del borde de absorción de rayos X de Mn se detecta dentro de 6500 a 6600 eV. En la presente invención, se usa Mn que tiene una energía de borde de absorción de rayos X de 6548 eV o más, medida usando el método XAFS.

30 Ahora, se describirá el método XAFS.

En general, un elemento tiene la propiedad de absorber fuertemente un rayo X con energía correspondiente a la energía de enlace de electrones de su núcleo. Una parte en la que el coeficiente de absorción de rayos X de una sustancia aumenta en gran medida se denomina borde de absorción, y la energía de un rayo X correspondiente al borde de absorción se denomina energía de borde de absorción de rayos X. Diferentes elementos tienen diferente energía de enlace de electrones en el núcleo. Si un elemento se irradia con rayos X con una energía superior a la energía de enlace de electrones del núcleo del elemento, el electrón del núcleo se libera y pasa a un estado desocupado y, como resultado, aumenta el coeficiente de absorción de rayos X. En consecuencia, la observación del espectro de absorción de rayos X, incluido el borde de absorción de un elemento, proporciona información sobre la estructura fina de absorción de rayos X (oscilación XAFS) que refleja la estructura local alrededor de un elemento de interés y, por lo tanto, la estructura local alrededor de un elemento de interés se puede entender a través del análisis de la oscilación XAFS. Además, se sabe que la posición de un borde de absorción cambia debido al cambio de estado electrónico de un elemento y, por lo tanto, la valencia de un elemento de interés se puede entender mediante la comparación del borde de absorción. Los ejemplos de métodos de medición para adquirir un espectro de absorción de rayos X promedio de una muestra, tal como se describe anteriormente, utilizando el método XAFS incluyen un método de transmisión en el que una muestra se irradia con rayos X y las intensidades de rayos X antes y después de pasar por la muestra se mide para determinar directamente la absorción de rayos X, y se mide un método de rendimiento de fluorescencia en el que se irradia una muestra con rayos X y se mide la fluorescencia de rayos X emitida por un átomo excitado debido a la absorción de rayos X. Ambos métodos pueden proporcionar resultados similares mediante el análisis de la estructura local o la valencia de un elemento de interés. En la presente invención, el contenido de Mn en solución sólida en hidróxido de níquel es superior al 0% en masa, y de preferencia, del 0,1% en masa o más, y del 2,0 % en masa o menos, y la cantidad de Mn es significativamente menor que la de níquel. En consecuencia, es deseable utilizar el método de producción de fluorescencia.

En la presente invención, la intensidad de la fluorescencia de rayos X emitida cuando una muestra se irradia con rayos X de sincrotrón se mide utilizando el método de rendimiento de fluorescencia para adquirir un espectro XAFS (en adelante, denominado espectro XAFS de fluorescencia). Luego, se determina el borde de absorción de Mn en el espectro de fluorescencia XAFS adquirido para analizar la valencia de Mn. Específicamente, una muestra se irradia con rayos X y la intensidad de la fluorescencia de rayos X emitida por la muestra se mide utilizando el método de rendimiento de fluorescencia mientras la energía de la radiación de rayos X cambia continuamente y, por lo tanto, se obtiene un espectro XAFS de fluorescencia, tal como se ilustra en la Figura 2. En el gráfico del espectro XAFS de fluorescencia de la Figura 2, el eje vertical representa los coeficientes de absorción obtenidos eliminando las contribuciones de átomos distintos del átomo de Mn como fondo del espectro XAFS adquirido en la medición, y luego normalizando la resultante para que el valor promedio de coeficientes de absorción desde un borde de absorción hasta una región de alta energía (6800 a 7200 eV), en la que la oscilación XAFS que refleja la disposición atómica alrededor del átomo de Mn se atenúa hasta ser irreconocible, es 1,0, y el eje horizontal representa el rango de X- energía del rayo de 6540 eV a 6560 eV. En la presente invención, una parte en la que el coeficiente de absorción alcanza 0,3 en la Figura 2 se define como el borde de absorción de Mn, y la energía de rayos X correspondiente al borde de absorción se define como la energía de borde de absorción

de rayos X de Mn.

Una mayor energía de borde de absorción de rayos X de Mn medido indica un mayor grado de oxidación, en otras palabras, una mayor valencia. De ello se deduce que en la presente invención se usa Mn provisto de una valencia más alta, de manera que la energía del borde de absorción de rayos X es de 6548 eV o más. En el caso de Mn, las valencias correspondientes a la energía de borde de absorción de rayos X de 6548 eV o más, son valencias de 3,5 o más.

De preferencia, al menos uno de cobalto y zinc está contenido además en una solución sólida en el hidróxido de níquel descrito anteriormente. El cobalto contribuye a mejorar la conductividad entre partículas de una partícula de material activo de electrodo positivo, y el zinc reduce el hinchamiento de un electrodo positivo asociado con la progresión de los ciclos de carga/descarga, y contribuye a mejorar las características de ciclo de vida de una batería.

El contenido del elemento anterior en solución sólida en la partícula de hidróxido de níquel basado en la cantidad de hidróxido de níquel es, de preferencia, de 0,5 a 5,0% en masa para cobalto, y de preferencia, de 3,0 a 5,0% en masa para zinc.

El tamaño medio de partícula de la partícula base 38 se establece, de preferencia, entre 8 μm y 20 μm . Específicamente, el área de reacción del electrodo de un electrodo positivo no sinterizado se puede aumentar para proporcionar una batería con una potencia más alta mediante el aumento del área de superficie de un material activo de electrodo positivo y, por lo tanto, el tamaño de partícula promedio de la partícula base 38, como base del material activo del electrodo positivo, es, de preferencia, tan pequeño como 20 μm o menos. Sin embargo, la proporción de la capa conductora 40 respecto al conjunto aumenta a medida que el tamaño de partícula de la partícula base 38 disminuye con el espesor de la capa conductora 40 que se precipitará sobre la superficie de la partícula base establecida en un valor constante, y como resultado, la cantidad de un compuesto de Ni se vuelve relativamente pequeña, lo que provoca de manera desventajosa la reducción de la capacidad de la unidad. En vista del rendimiento de producción de la partícula base 38, el tamaño de partícula es, de preferencia, de 8 μm o mayor. El rango más preferido es de 10 μm a 16 μm .

Se emplea un compuesto de Co para la capa conductora 40 para cubrir la superficie de la partícula base 38. Aunque el grosor de la capa conductora 40 no está limitado, el grosor es, de preferencia, de 0,1 μm , por ejemplo. Para formar una capa de compuesto de Co que tenga un espesor de 0,1 μm , se requiere Co metálico en una cantidad de aproximadamente 2,0% en masa a 5,0% en masa, basado en la masa total de la partícula base.

Se prefiere emplear un compuesto de cobalto de alta valencia tal como oxihidróxido de cobalto (CoOOH) para el compuesto de Co para la capa conductora 40. Además, el compuesto de cobalto de alta valencia contiene, de preferencia, un metal alcalino. De preferencia, se emplea Na para el metal alcalino. En adelante, un compuesto de cobalto que contiene Na se denomina compuesto de cobalto que contiene sodio. Más específicamente, el compuesto de cobalto que contiene sodio es un compuesto en el que se incorpora Na en un cristal de oxihidróxido de cobalto (CoOOH). Se prefiere permitir que un compuesto de cobalto contenga Na, tal como se mencionó anteriormente, porque aumenta la homogeneidad del espesor de una capa conductora que se va a obtener.

Aquí, la homogeneidad del grosor de la capa conductora se refiere al grado de diferencia de grosor entre las partes gruesas y las partes delgadas de la capa conductora. Cuanto menor es la diferencia de espesor entre las porciones gruesas y las porciones delgadas, mayor es la homogeneidad, y cuanto mayor es la diferencia de espesor entre las porciones gruesas y las porciones delgadas, menor es la homogeneidad.

Si la homogeneidad del grosor de la capa conductora 40 es baja, la ruptura de la capa conductora 40 comienza en una porción delgada de la capa conductora 40 en descarga profunda, y la red conductora se destruye parcialmente. Como resultado, se reduce la tasa de recuperación de capacidad de una batería que se va a obtener. Si la homogeneidad del espesor de la capa conductora 40 es alta y el espesor es casi homogéneo, por otro lado, es menos probable que se produzca una ruptura o ruptura de la capa conductora en una descarga profunda, y la red conductora se mantiene en un estado adecuado. Como resultado, se reduce la disminución de la tasa de recuperación de capacidad de una batería que se va a obtener.

Es más preferible permitir que la capa de compuesto de cobalto como capa conductora 40 contenga más Li porque la conductividad de la capa conductora 40 aumenta.

La partícula base anterior 38 se puede producir, por ejemplo, de la siguiente manera.

Primero, se pesan el sulfato de níquel y el sulfato de manganeso para lograr una composición predeterminada, y estos sulfatos de níquel y manganeso se cargan, por ejemplo, en una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 N que contiene iones de amonio, y el resultante se agita para preparar una solución acuosa mixta. A la solución acuosa mixta, por ejemplo, se añade gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 10 N para que reaccione, y así se puede precipitar la partícula base 38 que contiene hidróxido de níquel como componente principal que contiene Mn en solución sólida. En el caso de que no sólo se permita que Mn sino también Zn y Co estén contenidos en solución sólida en una partícula de hidróxido de níquel, se pesan sulfato de níquel, sulfato de manganeso, sulfato de zinc y sulfato de cobalto para lograr una composición predeterminada, y se cargan en una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 N que contiene iones de amonio

y el resultante se agita para preparar una solución acuosa mixta. Mientras se agita la solución acuosa mixta resultante, se agrega gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 10 N a la solución acuosa mixta para que reaccione y, por lo tanto, la partícula base 38 que contiene hidróxido de níquel como componente principal contiene Mn, Zn y Co en solución sólida se puede precipitar.

Luego, la capa conductora 40 se forma en el siguiente procedimiento.

La partícula base 38 obtenida como se ha descrito anteriormente, se carga en una solución acuosa de amoníaco y a esta solución acuosa se le añade una solución acuosa de sulfato de cobalto. De este modo, el hidróxido de cobalto precipita sobre la superficie de un núcleo de la partícula base 38 y, por lo tanto, se forma una partícula compuesta que incluye la capa conductora 40 que comprende hidróxido de cobalto. La partícula compuesta obtenida se somete a un tratamiento térmico por convección de aire en un ambiente de alta temperatura a una temperatura de calentamiento predeterminada durante una duración de calentamiento predeterminada. En el tratamiento térmico, se mantiene, de preferencia, una temperatura de 80 °C a 100 °C durante 30 minutos a 2 horas. Este tratamiento térmico convierte el hidróxido de cobalto en la superficie de la partícula compuesta anterior en un compuesto de cobalto altamente conductor (por ejemplo, oxihidróxido de cobalto).

En el caso de que se permita que la capa conductora 40 contenga Na, que es un modo preferido, se rocía una solución acuosa de hidróxido de sodio sobre la partícula compuesta anterior que se somete a tratamiento térmico en convección de aire en un ambiente de alta temperatura. Este tratamiento convierte el hidróxido de cobalto en la superficie de la partícula compuesta anterior en un compuesto de cobalto altamente conductor (por ejemplo, oxihidróxido de cobalto) y permite que el hidróxido de cobalto incorpore Na en él. De este modo, una partícula de producto intermedio cubierta con la capa conductora 40 que comprende un compuesto de cobalto que contiene Na puede obtenerse.

Es más preferible permitir que el compuesto de cobalto como capa conductora 40 contenga más Li porque la conductividad de la capa conductora 40 se mejora. Para permitir que el compuesto de cobalto contenga Na y Li, el tratamiento térmico se realiza rociando una solución acuosa de hidróxido de litio junto con una solución acuosa de hidróxido de sodio sobre la partícula compuesta anterior que se coloca en convección de aire en un ambiente de alta temperatura. De ese modo, se puede obtener una partícula de producto intermedio cubierta con la capa conductora 40 que comprende un compuesto de cobalto que contiene Na y Li. Un compuesto de cobalto en el que se incorpora Li en un cristal de oxihidróxido de cobalto (CoOOH) tiene una conductividad extremadamente alta y, por lo tanto, se puede formar una red conductiva adecuada capaz de mejorar la eficiencia de utilización de un material activo en un electrodo positivo.

La partícula del producto intermedio anterior se lava con agua pura y luego se somete a secado.

Posteriormente, se prepara una solución acuosa de clorito de sodio que contiene clorito de sodio como soluto en una cantidad predeterminada. El contenido de clorito sódico contenido en la solución acuosa de clorito sódico se establece preferentemente entre el 5,0% en masa, y el 20,0% en masa. A continuación, se calienta la solución acuosa de clorito de sodio preparada. La temperatura de calentamiento se ajusta, de preferencia, a 50 °C a 80 °C. La partícula del producto intermedio anterior se carga luego en la solución acuosa de clorito de sodio retenida a la temperatura de calentamiento establecida, y el resultante se agita durante un tiempo predeterminado para el tratamiento de oxidación de Mn. La duración predeterminada para la agitación se establece, de preferencia, entre 30 minutos y 120 minutos.

La partícula del producto intermedio después de completar el tratamiento de oxidación se lava con agua pura y luego se seca con aire caliente a aproximadamente 60 °C. De este modo, se puede obtener una partícula de material activo de electrodo positivo que incluye una partícula base que comprende una partícula de hidróxido de níquel que contiene Mn provisto de una valencia más alta en solución sólida, y una capa conductora que comprende oxihidróxido de cobalto que contiene Na o Li, y se proporciona en la superficie de la partícula base.

Dado que el material activo de electrodo positivo, de acuerdo con la presente invención contiene Mn en solución sólida, una batería que incluye el material activo de electrodo positivo, de acuerdo con la presente invención es básicamente excelente en cuanto a características de ciclo de carga/descarga. El Mn contenido en solución sólida en hidróxido de níquel, que se ha sometido al tratamiento de oxidación descrito anteriormente, se le ha proporcionado una valencia más alta, de modo que la energía del borde de absorción de rayos X es de 6548 eV, o más. Si al Mn se le ha proporcionado una valencia más alta de esta manera, se evita que el propio Mn se reduzca y se eluya en una solución electrolítica alcalina, incluso cuando una batería llega a un estado de descarga profunda, y además se evita la reducción del Co en la capa conductora, y se evita que el Mn se acelere. Dado que se evita así la reducción y elución del propio Mn, se evita el deterioro de la parte a granel del hidróxido de níquel y, por lo tanto, se evita la disminución de la capacidad. En consecuencia, el material activo de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención contribuye a la reducción de la tasa de recuperación de capacidad de una batería. Dado que también se evita que se acelere la reducción de Co en la capa conductora por Mn, también se reduce la destrucción de la red conductora. También debido a esto, el material activo de electrodo positivo, de acuerdo con la presente invención, contribuye a la reducción de la tasa de recuperación de capacidad de una batería.

Posteriormente, el electrodo positivo 24 se produce, por ejemplo, de la siguiente manera.

En primer lugar, se prepara una suspensión de mezcla de electrodo positivo que contiene la partícula de material activo de electrodo positivo 36 obtenida, como se ha descrito anteriormente, agua y el aglutinante 42. Por ejemplo, una lámina de espuma de níquel se llena con la suspensión de mezcla de electrodo positivo y se seca. Después de secarse, la hoja de espuma de níquel rellena con una partícula de hidróxido de níquel, etc., se enrolla y corta, y así se fabrica el electrodo positivo 24.

En el electrodo positivo 24 así obtenido, las partículas de material activo del electrodo positivo 36 que comprenden la partícula base 38 cuya superficie está cubierta con la capa conductora 40 entran en contacto entre partículas, tal como se ilustra en el círculo S en la Figura 1, y la capa conductora 40 forma una red conductora.

Se prefiere agregar adicionalmente al menos uno seleccionado del grupo que comprende un compuesto Y, un compuesto Nb, un compuesto W, y un compuesto Co, como aditivo, al electrodo positivo 24. El aditivo evita que el Co se eluya de la capa conductora 40 cuando se repite la descarga profunda y se reduce la destrucción de la red conductora. En consecuencia, el aditivo contribuye a mejorar la durabilidad frente a descargas profundas repetidas. Se prefiere usar, por ejemplo, óxido de itrio para el compuesto Y, usar, por ejemplo, óxido de niobio para el compuesto Nb, usar, por ejemplo, óxido de tungsteno para el compuesto W, y usar, por ejemplo, cobalto hidróxido para el compuesto de Co.

El aditivo se añade a la mezcla del electrodo positivo, y el contenido se establece, de preferencia, en el intervalo de 0,2 a 2,0 partes en masa basado en 100 partes en masa de la partícula de material activo del electrodo positivo. Esto se debe a que un contenido de aditivo de menos de 0,2 partes en masa no proporciona el efecto de evitar que el Co se eluya de la capa conductora, y un contenido de aditivo de más de 2,0 partes en masa provoca la saturación del efecto y conduce a una reducción relativa de la cantidad del material activo del electrodo positivo, lo que da como resultado una disminución de la capacidad.

A continuación, se describirá el electrodo negativo 26.

El electrodo negativo 26 incluye una base de electrodo negativo conductora en forma de banda, y una mezcla de electrodo negativo se mantiene sobre la base de electrodo negativo.

La base del electrodo negativo comprende una hoja de un material metálico con orificios pasantes distribuidos en ella y, por ejemplo, se puede usar una hoja de metal troquelada. La mezcla del electrodo negativo llena no solo los orificios pasantes de la base del electrodo negativo, sino que también se mantiene como una capa en ambas superficies de la base del electrodo negativo.

La mezcla del electrodo negativo contiene una partícula de aleación de almacenamiento de hidrógeno capaz de ocluir/liberar hidrógeno como material activo del electrodo negativo, un agente conductor y un aglutinante. El aglutinante funciona para unir la partícula de aleación de almacenamiento de hidrógeno y el agente conductor, y simultáneamente unir la partícula de aleación de almacenamiento de hidrógeno y el agente conductor a la base del electrodo negativo. Se puede usar un polímero hidrofílico o hidrofóbico como aglutinante, y se puede usar negro de humo o grafito como agente conductor.

La aleación de almacenamiento de hidrógeno en la partícula de aleación de almacenamiento de hidrógeno no está limitada, y se puede emplear una aleación de almacenamiento de hidrógeno comúnmente utilizada para baterías secundarias de níquel-hidrógeno.

El electrodo negativo 26 se puede fabricar, por ejemplo, de la siguiente manera.

En primer lugar, se amasan juntos un polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno que comprende una partícula de aleación de almacenamiento de hidrógeno, un agente conductor, un aglutinante y agua para preparar una mezcla del electrodo negativo. La mezcla del electrodo negativo obtenida se aplica sobre una base de electrodo negativo y se seca. Después de secarse, la base del electrodo negativo con la partícula de aleación de almacenamiento de hidrógeno unida, etc., se enrolla y corta, y así se fabrica el electrodo negativo 26.

El electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26, cada uno fabricado como se describió anteriormente, se enrollan en espiral con el separador 28 intercalado entre ellos y, por lo tanto, se forma el grupo de electrodos 22.

El grupo de electrodos 22 así obtenido está contenido en la lata exterior 10. Posteriormente, se inyecta una cantidad predeterminada de una solución electrolítica alcalina en la lata exterior 10. A continuación, se sella la lata exterior 10 que contiene el grupo de electrodos 22 y la solución electrolítica alcalina con el elemento de sellado 11 provisto de la terminal del electrodo positivo 20, y así se puede obtener la batería 2, de acuerdo con la presente invención. La batería 2 obtenida se somete a un tratamiento de activación inicial para dejar la batería lista para su uso.

[Ejemplos]

1. Producción de la batería

(Ejemplo 1)**(1) Fabricación del electrodo positivo**

Se pesaron sulfato de níquel, sulfato de zinc, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso para lograr un contenido de Zn de 4,0% en masa, un contenido de Co de 1,0% en masa y un contenido de Mn de 0,1 % en masa cada uno basado en la cantidad de Ni, y se añadieron a una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 N que contenía iones de amonio para preparar una solución acuosa mixta. Mientras se agitaba la solución acuosa mixta obtenida, se añadió gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 10 N a la solución acuosa mixta para que reaccionara, y luego se estabilizó el pH durante la reacción entre 13 y 14 para producir una partícula base 38 que comprende un hidróxido de níquel como componente principal que contiene Zn, Co y Mn en solución sólida.

La partícula base 38 obtenida se lavó tres veces con agua pura en una cantidad 10 veces mayor que la de la partícula de base 38, y luego se deshidrató y secó. El tamaño de partícula de la partícula base 38 obtenida se midió con un analizador de distribución del tamaño de partícula de difracción/dispersión láser, y se encontró que el diámetro de volumen medio (MV) de la partícula base 38 era de 11 μm .

Posteriormente, la partícula base 38 obtenida se cargó en una solución acuosa de amoníaco y se le añadió una solución acuosa de sulfato de cobalto mientras el pH durante la reacción se mantenía entre 9 y 10. De este modo, una partícula compuesta que incluía un núcleo de la partícula base 38 y se obtuvo una capa de hidróxido de cobalto con un espesor de aproximadamente 0,1 μm , resultante de la precipitación de hidróxido de cobalto sobre la superficie del núcleo.

Luego, la partícula compuesta se sometió a un tratamiento térmico en convección de aire que contenía oxígeno en un ambiente de 80 °C durante 45 minutos mientras se rociaba una solución acuosa de hidróxido de sodio 12 N, por lo que el hidróxido de cobalto en la superficie de la partícula compuesta se convierte en oxihidróxido de cobalto altamente conductor, y se incorpora Na en la capa de oxihidróxido de cobalto, y como resultado se forma una capa conductora 40 que comprende oxihidróxido de cobalto que contiene Na. A continuación, la partícula compuesta que incluía la capa de oxihidróxido de cobalto se recogió mediante filtración y se lavó con agua pura. La partícula compuesta lavada se cargó luego en una solución acuosa de clorito de sodio en una cantidad 10 veces mayor que la de la partícula compuesta. Aquí, la solución acuosa de clorito de sodio, que es una solución acuosa que contiene 10% en masa de clorito de sodio, se calentó y se mantuvo a 60 °C. Y luego, la solución acuosa de clorito de sodio a 60 °C en la que se había cargado la partícula compuesta se agitó durante 60 minutos para el tratamiento de oxidación del Mn contenido en solución sólida en la partícula base. La partícula compuesta después de completar el tratamiento de oxidación se lavó con agua pura y se secó con aire caliente a aproximadamente 60 °C. De ese modo se obtuvo una partícula de material activo de electrodo positivo 36 que incluía una partícula base 38 que comprendía una partícula de hidróxido de níquel que contenía Mn, provista de una valencia más alta en solución sólida, y una capa conductora 40 que comprendía oxihidróxido de cobalto que contenía Na, y provista sobre la superficie de la partícula base 38.

Posteriormente, se mezclaron 0,3 partes en masa de un polvo de óxido de itrio, 0,2 partes en masa de HPC (hidroxipropilcelulosa), 0,2 partes en masa de una dispersión de PTFE, y 50 partes en masa de agua de intercambio iónico con 100 partes en masa de un polvo de material activo del electrodo positivo que comprende la partícula de material activo del electrodo positivo 36 fabricado como se describe anteriormente para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo, y una lámina de espuma de níquel como material base de electrodo positivo se rellenó con la suspensión de mezcla del electrodo positivo. La espuma de níquel rellena con la suspensión de mezcla de electrodos positivos se sometió a secado, y luego se laminó la espuma de níquel rellena con la mezcla de electrodos positivos. Posteriormente, la espuma de níquel rellena con la mezcla del electrodo positivo se cortó en una forma predeterminada para obtener un electrodo positivo 24 para el tamaño AA.

(2) Fabricación del electrodo negativo

En primer lugar, se preparó un polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno que comprende una partícula de LaNi_5 , como una aleación de almacenamiento de hidrógeno de tipo AB5. El tamaño de partícula de la partícula de LaNi_5 se midió con un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción/dispersión láser, y se encontró que el diámetro de volumen medio (MV) de la partícula de LaNi_5 era de 60 μm .

Posteriormente, se añadieron 0,4 partes en masa de un polvo de poliácido de sodio, 1,0 partes en masa de un polvo de negro de humo, y 30 partes en masa de agua de intercambio iónico a 100 partes en masa del polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno, y el resultado fue amasado para preparar una mezcla de electrodos negativos.

La mezcla de electrodo negativo se aplicó homogéneamente sobre ambas superficies de una lámina de metal perforada como base de electrodo negativo para lograr un espesor constante. La chapa troquelada era una fina chapa de hierro con

un espesor de 60 µm, y la superficie había sido niquelada.

Después de secar la mezcla, se enrolló la lámina de metal perforada que contenía la mezcla del electrodo negativo y luego se cortó en dimensiones predeterminadas para obtener un electrodo negativo 26 para el tamaño AA.

(3) Ensamblado de la batería secundaria de níquel-hidrógeno

El electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 obtenidos se enrollaron en espiral con un separador 28 intercalado entre ellos para fabricar un grupo de electrodos 22. El separador 28 utilizado para la fabricación del grupo de electrodos 22 comprendía una tela no tejida de polipropileno sulfonado, y el espesor era de 0,1 µm (peso base: 53 g/m²).

Por separado, se preparó una solución electrolítica alcalina que comprende una solución acuosa que contiene NaOH y LiOH. La solución electrolítica alcalina tenía una concentración de NaOH de 7,0 N, y una concentración de LiOH de 1,0 N.

Luego, el grupo de electrodos 22 se colocó en una lata exterior 10 que tenía una forma cilíndrica con fondo, y se inyectó en él una cantidad predeterminada de la solución electrolítica alcalina preparada. A partir de entonces, la abertura de la lata exterior 10 se selló con un elemento de sellado 11 y se montó una batería secundaria de níquel-hidrógeno AA 2 con una capacidad nominal de 2000 mAh.

(4) Tratamiento de activación inicial

La batería 2 obtenida se dejó reposar en un ambiente de 25 °C durante 12 horas, y luego se realizaron tres ciclos de operación de carga/descarga para la batería 2, en cada uno de los cuales la batería 2 se cargó a una corriente de carga de 0,1 durante 16 horas, y después se descargó con una corriente de descarga de 0,2 It hasta un voltaje de batería de 1,0 V. Mediante dicho tratamiento de activación inicial, la batería 2 quedó lista para su uso.

(Ejemplo 2)

Se fabricó una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la partícula base 38 se produjo para lograr un contenido de Mn de 1,0 % en masa.

(Ejemplo 3)

Se fabricó una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la partícula base 38 se produjo para lograr un contenido de Mn de 2,0 % en masa.

(Ejemplo de referencia 4)

Se fabricó una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la partícula base 38 se produjo para lograr un contenido de Mn de 2,5 % en masa.

(Ejemplo comparativo 1)

Se fabricó una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que no se realizó el tratamiento de oxidación para el Mn contenido en la solución sólida en la partícula base.

(Ejemplo comparativo 2)

Se fabricó una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que no se realizó el tratamiento de oxidación para el Mn contenido en la solución sólida en la partícula base.

(Ejemplo comparativo 3)

Se fabricó una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que no se realizó el tratamiento de oxidación para el Mn contenido en la solución sólida en la partícula base.

(Ejemplo comparativo 4)

Se fabricó una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que no se realizó el tratamiento de oxidación para el Mn contenido en la solución sólida en la partícula base.

2. Evaluación del material activo del electrodo positivo y batería secundaria de níquel-hidrógeno.

(1) Análisis mediante el método de fluorescencia XAFS.

En cada uno de los Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos 1 a 4, una parte del polvo de material activo de electrodo

positivo se había tomado de antemano como muestra para análisis utilizando el método de fluorescencia XAFS.

Las muestras para el análisis utilizando el método XAFS de fluorescencia se sometieron a análisis XAFS utilizando el método de rendimiento de fluorescencia con rayos X de sincrotrón de una instalación de radiación de sincrotrón a gran escala (por ejemplo, Super Photon ring-8: SPring-8). El procedimiento específico es el siguiente.

Primero, se aplicó una muestra en una cantidad adecuada sobre una cinta de carbono. La cinta de carbono que contenía la muestra se colocó en una plataforma de muestra en un detector de semiconductores Ge de 19 elementos (fabricado por CANBERRA Industries Inc.). Para el detector, el ROI (región de interés) se fijó en la línea Mn Ka a una energía de aproximadamente 5900 eV.

Y luego, la muestra se irradió con rayos X sincrotrón. La intensidad de la línea Mn Ka se midió mientras se escaneaba la energía de la irradiación de rayos X de sincrotrón cambiando el ángulo del monocromador de cristal de Si (111), y, por lo tanto, el espectro de fluorescencia XAFS de Mn se adquirió utilizando el método de rendimiento de fluorescencia. Mediante el uso de este procedimiento, se adquirieron los datos del espectro XAFS de fluorescencia de Mn para cada una de las muestras en los Ejemplos 1 a 4, y los Ejemplos Comparativos 1 a 4.

La energía de un rayo X de sincrotrón se calibró ajustando el ángulo del monocromador de cristal de Si (111) a 12,7184° cuando se observó un pico previo al borde cercano a 8980,3 eV en un espectro XAFS de una lámina de cobre.

Aquí, el gráfico del espectro de fluorescencia XAFS obtenido para la muestra en el Ejemplo 1 se muestra en la Figura 2. De la Figura 2, la energía de rayos X correspondiente a un borde de absorción, en el que el coeficiente de absorción alcanzó 0,3, se definió y determinó como la energía de borde de absorción de rayos X de Mn. Se adquirió un espectro XAFS para cada uno de los Ejemplos 2 a 4 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4 de la misma manera, y se determinó la energía del borde de absorción de rayos X de Mn en un borde de absorción (una posición en la que el coeficiente de absorción alcanzó 0,3) del gráfico. Los resultados se muestran como "energía de borde de absorción de rayos X de Mn" en la Tabla 1.

Un valor más alto de la energía del borde de absorción de rayos X de Mn indica que la valencia de Mn es más alta, es decir, el Mn ha recibido una valencia más alta.

(2) Medición de la tasa de recuperación de capacidad después de una descarga profunda

La batería después del tratamiento de activación inicial en cada uno de los Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos 1 a 4 se cargó en un ambiente de 25 °C bajo lo que se denomina control -ΔV, específicamente, se cargó a 1.0 It hasta que el voltaje de la batería después de haber alcanzado el valor máximo se redujo en 10 mV, y luego se descargó a 0,2 It en el mismo entorno hasta que el voltaje de la batería alcanzó 1,0 V, y se determinó la capacidad inicial.

Posteriormente, cada batería se dejó reposar con una resistencia de 2Ω conectada a la batería en un ambiente de 60 °C durante 14 días para llevar la batería a un estado de descarga profunda.

Cada una de las baterías, después de llevarse a un estado de descarga profunda, se sometió a tres ciclos de carga/descarga en cada uno de los cuales la carga se realizó a 1,0 It en un ambiente de 25 °C bajo control -ΔV, y luego se realizó la descarga a 0,2 It en el mismo entorno hasta que el voltaje de la batería alcanzó 1,0 V, y luego, se midió la capacidad después del tercer ciclo (capacidad después de una descarga profunda).

La tasa de recuperación de capacidad después de la descarga profunda se determinó usando la siguiente ecuación (I), y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tasa de recuperación de capacidad después de una descarga profunda [%] = (capacidad después de la descarga profunda/capacidad inicial) x 100 (I)

Un valor más alto de la tasa de recuperación de capacidad después de una descarga profunda indica una mayor resistencia a la descarga profunda, y que se reduce la destrucción de la red conductora.

[Tabla 1]

	Contenido de Mn en solución sólida en partícula base [% en masa]	Tratamiento de oxidación de Mn	Energía de borde de absorción de rayos X de Mn [eV]	Tasa de recuperación de capacidad después de una descarga profunda [%]
Ejemplo 1	0.1	Se llevó a cabo	6548	100
Ejemplo 2	1.0	Se llevó a cabo	6548	100
Ejemplo 3	2.0	Se llevó a cabo	6548	99
Ejemplo de referencia 4	2.5	Se llevó a cabo	6548	95
Ejemplo comparativo 1	0.1	No se llevó a cabo	6547	95
Ejemplo comparativo 2	1.0	No se llevó a cabo	6547	92
Ejemplo comparativo 3	2.0	No se llevó a cabo	6547	89
Ejemplo comparativo 4	2.5	No se llevó a cabo	6547	84

5 (3) Discusión

10 (i) Para las baterías de los Ejemplos 1 a 4, las tasas de recuperación de capacidad después de una descarga profunda se encuentran en el rango de 95% a 100%. Para las baterías de los Ejemplos Comparativos 1 a 4, por otro lado, las tasas de recuperación de capacidad después de una descarga profunda se encuentran en el rango de 84% a 95%. A partir de los resultados, se puede ver que las tasas de recuperación de capacidad de las baterías en los Ejemplos 1 a 4 son mejores que las de las baterías en los Ejemplos Comparativos 1 a 4, y las baterías en los Ejemplos 1 a 4 tienen cada una resistencia mejorada a la descarga profunda, en comparación con las baterías de los Ejemplos Comparativos 1 a 4.

15 En las baterías de los Ejemplos 1 a 4, el Mn contenido en solución sólida en la partícula de hidróxido de níquel en el electrodo positivo fue sometido a un tratamiento de oxidación y se le dotó de una valencia mayor de manera que la energía de borde de absorción alcanzó los 6548 eV. En consecuencia, inferimos que se evita que la reducción de Co en la capa conductora por el Mn se acelere incluso en un estado de descarga profunda, y también se evita el deterioro de la porción a granel de la partícula de hidróxido de níquel debido a la elución del propio Mn; y como resultado, la red conductora se mantiene en un estado adecuado después de una descarga profunda, y el hidróxido de níquel como material activo de electrodo positivo se mantiene en un estado adecuado y, por lo tanto, las baterías de los Ejemplos 1 a 4 tienen una tasa de recuperación de capacidad excelente después de una descarga profunda.

25 En las baterías de los Ejemplos Comparativos 1 a 4, por otro lado, el Mn contenido en solución sólida en la partícula de hidróxido de níquel en el electrodo positivo no fue sometido a tratamiento de oxidación y no se le proporcionó una valencia más alta. En consecuencia, inferimos que la reducción de Co en la capa conductora por el Mn se acelera en un estado de descarga profunda, y el propio Mn se eluye y la mayor parte de la partícula de hidróxido de níquel se vuelve quebradiza y deteriorada; como resultado, una porción delgada de la capa de compuesto de Co se reduce y deteriora en la descarga profunda, y la red conductora se destruye parcialmente y, por lo tanto, las baterías en los Ejemplos Comparativos 1 a 4 tienen cada una una tasa de recuperación de capacidad reducida después de la descarga profunda; y, además, la reacción adecuada de la batería no puede proceder debido al deterioro de la parte principal de la partícula de hidróxido de níquel, lo que también provoca la disminución de la tasa de recuperación de capacidad después de una descarga profunda.

35 (ii) La tasa de recuperación de capacidad después de la descarga profunda en el Ejemplo Comparativo 1 es 95%. Por otro lado, la tasa de recuperación de capacidad después de la descarga profunda en el Ejemplo 1 es del 100%, un valor mejorado en un 5% en comparación con el Ejemplo Comparativo 1. En comparación con el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1, el contenido de Mn en sólidos solución en la partícula de hidróxido de níquel es un valor idéntico de 0,1% en masa y, en contraste, el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 son diferentes en términos de si se realizó el tratamiento de oxidación. Debido a esto, la energía de borde de absorción de rayos X del Mn es diferente entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1, siendo el primero de 6548 eV y el segundo de 6547 eV.

40 La tasa de recuperación de capacidad después de la descarga profunda en el Ejemplo Comparativo 2 es del 92%. Por

otro lado, la tasa de recuperación de capacidad después de la descarga profunda en el Ejemplo 2 es del 100%, un valor mejorado en un 8% en comparación con el Ejemplo Comparativo 2. En comparación con el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 2, el contenido de Mn en sólidos solución en la partícula de hidróxido de níquel es un valor idéntico de 1,0% en masa y, en contraste, el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 2 son diferentes en términos de si se realizó el tratamiento de oxidación. Debido a esto, la energía de borde de absorción de rayos X del Mn es diferente entre el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 2, siendo el primero de 6548 eV y el último de 6547 eV.

La tasa de recuperación de capacidad después de la descarga profunda en el Ejemplo Comparativo 3 es del 89%. Por otro lado, la tasa de recuperación de capacidad después de la descarga profunda en el Ejemplo 3 es del 99%, un valor mejorado en un 10% en comparación con el del Ejemplo Comparativo 3. En comparación con el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 3, el contenido de Mn en sólidos solución en la partícula de hidróxido de níquel es un valor idéntico de 2,0% en masa y, en contraste, el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 3 son diferentes en términos de si se realizó el tratamiento de oxidación. Debido a esto, la energía de borde de absorción de rayos X del Mn es diferente entre el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 3, siendo el primero de 6548 eV y el último de 6547 eV.

La tasa de recuperación de capacidad después de la descarga profunda en el Ejemplo Comparativo 4 es del 84%. Por otro lado, la tasa de recuperación de capacidad después de la descarga profunda en el Ejemplo 4 es del 95%, un valor mejorado en un 11% en comparación con el Ejemplo Comparativo 4. En comparación con el Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo 4, el contenido de Mn en sólidos solución en la partícula de hidróxido de níquel es un valor idéntico de 2,5% en masa y, en contraste, el Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo 4 son diferentes en términos de si se realizó el tratamiento de oxidación. Debido a esto, la energía de borde de absorción de rayos X del Mn es diferente entre el Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo 4, siendo el primero de 6548 eV y el último de 6547 eV.

La comparación anterior entre ejemplos y ejemplos comparativos sugiere que el tratamiento de oxidación de Mn para hacer que la energía del borde de absorción sea de Mn 6548 eV o alta es eficaz para mejorar la tasa de recuperación de la capacidad después de una descarga profunda, incluso en el caso de que el contenido de Mn en solución sólida en la partícula de hidróxido de níquel no cambia.

(iii) Para lograr una tasa de recuperación de capacidad del 95 % o superior, que es la tasa de recuperación de capacidad más alta lograda en los Ejemplos Comparativos, se considera eficaz establecer el contenido de Mn en solución sólida en la partícula de hidróxido de níquel en 0,1 % en masa para 2,0% en masa y realizar el tratamiento de oxidación de Mn, de modo que la energía de borde de absorción de Mn alcance 6548 eV o más.

(iv) Estos resultados demuestran que establecer la energía de borde de absorción de rayos X de Mn en una partícula de hidróxido de níquel que contiene Mn en solución sólida a 6548 eV, medida mediante el método de fluorescencia XAFS, permite proporcionar una batería que aprovecha la excelente vida útil del ciclo, características derivadas del Mn contenido en solución sólida, y se ve menos afectado por la descarga profunda, y en el que se reduce la disminución de la tasa de recuperación de capacidad.

La presente invención nunca se limita a las realizaciones y ejemplos descritos anteriormente, y puede modificarse de diversas formas dentro del alcance de las reivindicaciones. Sólo se requiere que una batería a utilizar para la presente invención sea una batería secundaria alcalina, y los ejemplos de la misma incluyen, además de baterías secundarias de níquel-hidrógeno, baterías secundarias de níquel-cadmio y baterías secundarias de níquel-zinc. La estructura mecánica de una batería no está limitada, y no solo se puede usar una batería circular, sino también una batería cuadrada.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un material activo del electrodo positivo (36) en una batería secundaria alcalina para mejorar la tasa de recuperación de capacidad después de una descarga profunda, tal como se define en la descripción, comprendiendo el material activo de electrodo positivo (36) una partícula base (38) que comprende un hidróxido de níquel partícula que contiene Mn en solución sólida y una capa conductora (40), que comprende un compuesto de Co y cubre una superficie de la partícula base (38), en donde se detecta una energía de borde de absorción de rayos X del Mn dentro de 6500 a 6600 eV en la medición con el método XAFS (estructura fina de absorción de rayos X) es de 6548 eV o superior, y en el que el contenido de Mn es del 0,1% en masa o más, y del 2,0% en masa o menos, basado en una cantidad de hidróxido de níquel.
2. Uso del material activo del electrodo positivo (36) en una batería secundaria alcalina, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la capa conductora contiene un metal alcalino.
3. Uso del material activo del electrodo positivo (36) en una batería secundaria alcalina, de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el metal alcalino es Na.
4. Uso del material activo del electrodo positivo (36) en una batería secundaria alcalina, de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el metal alcalino es Na y Li.
5. Uso del material activo del electrodo positivo (36) en una batería secundaria alcalina, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la medición con un método XAFS es una medición XAFS con un método de rendimiento de fluorescencia.
6. Uso del material activo del electrodo positivo (36) en una batería secundaria alcalina, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la batería secundaria alcalina comprende una lata, y un grupo de electrodos contenidos junto con una solución electrolítica alcalina en la lata, caracterizado porque que el grupo de electrodos comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo laminados con un separador intercalado entre ellos, y el electrodo positivo contiene el material activo del electrodo positivo (36) para una batería secundaria alcalina.

FIG. 1

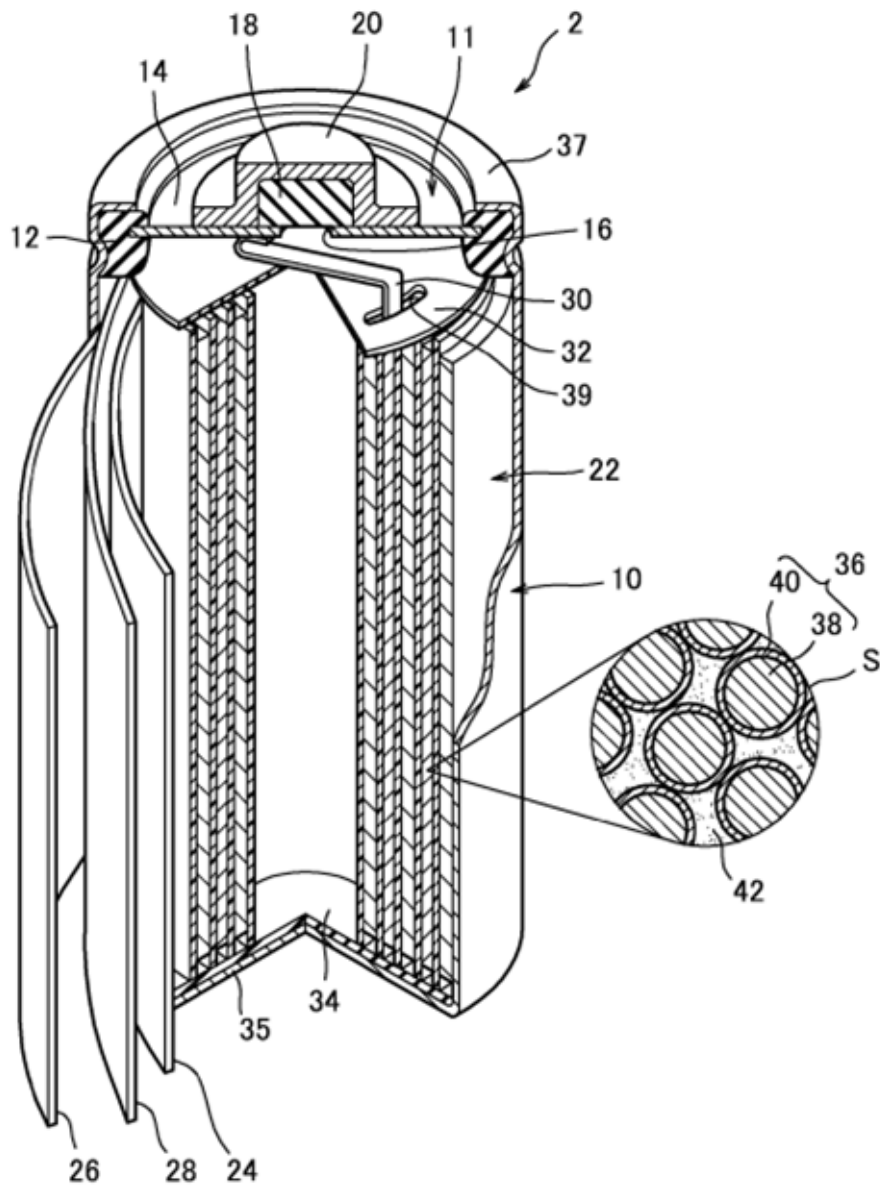


FIG. 2

