

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 724**

51 Int. Cl.:

H01M 4/24 (2006.01)

H01M 10/34 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2019** **E 19164633 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2022** **EP 3547417**

54 Título: **Electrodo negativo para batería secundaria de níquel-hidrógeno, y batería secundaria de níquel-hidrógeno**

30 Prioridad:

27.03.2018 JP 2018060440

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

27.10.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OHATA, SHOTA;
ISHIDA, JUN;
SATO, TOSHIKI y
SAGUCHI, AKIRA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 926 724 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

Electrodo negativo para batería secundaria de níquel-hidrógeno, y batería secundaria de níquel-hidrógeno

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un electrodo negativo para una batería secundaria de níquel-hidrógeno y a una batería secundaria de níquel-hidrógeno.

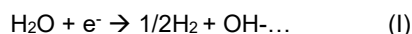
Descripción de la técnica relacionada

15 Una batería secundaria de níquel-hidrógeno se conoce como un tipo de batería secundaria alcalina. Las aplicaciones de esta batería secundaria de níquel-hidrógeno se están expandiendo y, en consecuencia, se desean mejoras en varios rendimientos. En particular, se desea mejorar aún más la seguridad en el momento en que el usuario la utiliza.

Uno de los problemas sobre la seguridad de la batería secundaria de níquel-hidrógeno es el siguiente, por ejemplo.

20 Cuando una batería secundaria de níquel-hidrógeno se carga en un dispositivo de carga, el electrodo positivo y el electrodo negativo se cargan erróneamente, y la batería se carga en el estado (carga inversa), puede ocurrir que se dé el defecto que el electrolito alcalino se escape del interior de la batería. El problema para resolver incluye la supresión de tal fuga del líquido.

25 En el momento de la carga inversa, se produce una reacción de descarga en el electrodo positivo y el electrodo negativo, y en poco tiempo, el electrodo positivo se invierte para generar hidrógeno (reacción que se muestra en siguiente fórmula (I)).



30 En la fórmula (I), H_2O representa agua, electrones e^- , hidrógeno H_2 , y iones de hidróxido OH^- , respectivamente.

En este momento, la mayor parte del hidrógeno generado en el electrodo positivo permanece en la batería para aumentar la presión interna de la batería, pero una parte del hidrógeno se ocluye en una aleación de almacenamiento de hidrógeno en el electrodo negativo mediante una reacción representada por la siguiente fórmula (II).



En la fórmula, M representa la aleación de almacenamiento de hidrógeno y MH representa una aleación de almacenamiento de hidrógeno hidrogenado.

40 Del hidrógeno generado, el hidrógeno generado en el momento de la carga inversa y que permanece en la batería aumenta la presión interna de la batería, finalmente eleva la presión interna de la batería a una presión superior a la que opera la válvula de seguridad, y, en consecuencia, la válvula de seguridad actúa para provocar una fuga del electrolito alcalino. La fuga de la solución electrolítica en el momento de la carga inversa hace que una solución alcalina acuosa en alta concentración quede expuesta al exterior de la batería, lo cual es peligroso. En consecuencia, con el fin de evitar las fugas, se investigan diversas tecnologías para mejorar la resistencia a las fugas de líquido.

Una de las tecnologías para mejorar la resistencia a las fugas de líquido en el momento de la carga inversa es una técnica de mezclar una fluororesina en una mezcla de electrodos negativos, como se describe en la patente japonesa abierta a inspección pública no. 2011-19580, En esta técnica, el área de contacto entre el electrolito alcalino y la aleación de almacenamiento de hidrógeno disminuye debido a la repelencia al agua de la fluororesina. El aumento de la presión interna de la batería en el momento de la carga inversa descrita anteriormente se suprime mediante el aumento de una tasa de la fórmula (II) descrita anteriormente, es decir, la oclusión de hidrógeno por la aleación de almacenamiento de hidrógeno en el negativo. electrodo. La reacción de la fórmula (II) descrita anteriormente es provocada por el contacto de hidrógeno gaseoso insoluble en agua con la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. En consecuencia, al reducir el área de contacto entre el electrolito alcalino y la aleación de almacenamiento de hidrógeno, el hidrógeno gaseoso y la aleación de almacenamiento de hidrógeno entran en contacto más fuertemente entre sí, y la reacción de la fórmula (II) anterior se vuelve más fácil. Como resultado, mejora la resistencia a la fuga de líquido en el momento de la carga inversa.

60 Sin embargo, en la técnica de mezclar la fluororesina descrita anteriormente con la mezcla de electrodos negativos, la fluororesina, que es un aislante, existe en la mezcla de electrodos negativos, por lo que la conductividad eléctrica del propio electrodo negativo disminuye, y la resistencia del material aumenta. En consecuencia, existe el problema de que la capacidad de descarga disminuye especialmente en un entorno de baja temperatura. Como técnica para resolver este problema, se informó acerca de una tecnología en la que no se mezcla una fluororesina en la mezcla del electrodo negativo y la fluororesina se aplica a la superficie de un electrodo negativo, tal como se describe en la Patente Japonesa no.

4524998. La tecnología descrita puede reducir el área de contacto entre la aleación de almacenamiento de hidrógeno y el electrolito alcalino, sin aumentar la resistencia eléctrica de la capa de mezcla del electrodo negativo, aplicando una fluororesina altamente repelente al agua a la superficie del electrodo negativo. Por lo tanto, es posible suprimir un aumento en la presión interna de la batería sin disminuir la propiedad de descarga.

Sin embargo, en la técnica de la Patente Japonesa no. 4524998, la propiedad de descarga es baja en comparación con el electrodo negativo no revestido con la fluororesina y, en consecuencia, se considera que existe un factor de reducción de la propiedad de descarga, además del aumento de la resistencia eléctrica de la capa de mezcla de electrodos negativos descrita anteriormente. En cuanto al factor, se supone que una disminución en la concentración de solución electrolítica en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno durante la reacción de descarga ejerce una influencia en la disminución de la capacidad de descarga. En el momento de la descarga de la batería secundaria de níquel-hidrógeno, se produce tal reacción en el electrodo negativo que un ion de hidróxido (OH^-) en la solución electrolítica se combina con un ion de hidrógeno (H^+) generado a partir de la aleación de almacenamiento de hidrógeno para formar agua (H_2O). En otras palabras, la concentración de la solución electrolítica disminuye gradualmente con la reacción de generación de agua, en las proximidades de la aleación de almacenamiento de hidrógeno durante la reacción de descarga. La disminución en la concentración de las especies reactivas en el momento de la reacción de descarga aumenta la resistencia de la reacción y, por lo tanto, provoca una disminución en la eficiencia de la descarga. Para compensar la disminución, es necesario suministrar la solución electrolítica retenida por el aislante al electrodo negativo. En el electrodo negativo descrito anteriormente con una superficie recubierta con fluororesina, la permeabilidad de la solución electrolítica hacia el interior del electrodo negativo disminuye y, en consecuencia, la velocidad de suministro de la solución electrolítica en el momento de la reacción de descarga es lenta, y se reduce la densidad de corriente de intercambio. En particular, en un entorno de baja temperatura en el que la viscosidad del electrolito alcalino aumenta, es menos probable que el electrolito alcalino se difunda en el electrodo negativo y, en consecuencia, existe el problema de que la capacidad de descarga disminuye en la descarga bajo un ambiente de temperatura baja. En otras palabras, una tecnología para mejorar la repelencia al agua usando la fluororesina en el pasado, tiene el efecto de mejorar la resistencia a la fuga de líquido en el momento de la carga inversa, pero existe el problema de que la eficiencia de descarga a baja temperatura se vuelve baja porque la capacidad de descarga disminuye en un ambiente de baja temperatura.

Breve descripción de la invención

La presente invención se logró con base a las circunstancias descritas anteriormente, y un objeto de la presente invención es proporcionar: un electrodo negativo para una batería secundaria de níquel-hidrógeno que puede lograr tanto la mejora de la resistencia a la fuga de líquido en el momento de la carga inversa, y la mejora de la eficiencia de descarga a baja temperatura; y la batería secundaria de níquel-hidrógeno que incluye el electrodo negativo.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de níquel-hidrógeno, que comprende un núcleo de electrodo negativo electroconductor, y una capa de mezcla de electrodo negativo transportada por el núcleo de electrodo negativo y formada por una mezcla de electrodo negativo que contiene un almacenamiento de aleación de hidrógeno, y tiene la forma de un cinturón como un todo, en el que la capa de mezcla de electrodos negativos contiene una fluororesina; un contenido de fluororesina, expresado por una masa aplicada por unidad de área del electrodo negativo, se encuentra dentro de un rango de $0,2 \text{ mg/cm}^2$ o más, y $2,0 \text{ mg/cm}^2$ o menos; y cuando el espesor total de la capa de mezcla de electrodos negativos desde una cara de extremo hasta la otra cara de extremo en la dirección del grosor del electrodo negativo se define como 100%, los rangos se extienden desde una cara de extremo y la otra cara de extremo hasta una profundidad hacia el centro correspondiente al 10%, que se definen como partes de la capa externa de la capa de mezcla de electrodos negativos, respectivamente, y una capa en un rango que excluye las partes de la capa externa se define como una parte de la capa interna de la capa de mezcla de electrodos negativos, un contenido de fluororesina, que es una proporción de la fluororesina contenida en una unidad de volumen de la capa de mezcla de electrodos negativos, es mayor en la parte de la capa interior que en la parte de la capa exterior. Una proporción de las porciones de capa interna/capa externa de la fluororesina es de 1,10, o mayor.

Es preferible que el contenido de fluororesina de la parte de la capa interior sea 1,45 veces o más grande que el contenido de fluororesina de la parte de la capa exterior.

Es preferible que la densidad aparente de la capa de mezcla de electrodos negativos sea de $4,0 \text{ g/cm}^3$ o mayor, y de $7,0 \text{ g/cm}^3$ o menor.

Es preferible que la fluororesina sea un perfluoroalcoxialcano.

Además, de conformidad con la presente invención, se proporciona una batería secundaria de níquel-hidrógeno que comprende: un contenedor; y un grupo de electrodos alojado en el recipiente junto con un electrolito alcalino, en el que el grupo de electrodos contiene un electrodo positivo y un electrodo negativo que se superponen entre sí a través de un aislante, y el electrodo negativo es el electrodo negativo para la batería secundaria de níquel-hidrógeno en cualquiera de los elementos descritos anteriormente.

Un electrodo negativo para una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la presente invención comprende un núcleo de electrodo negativo electroconductor y una capa de mezcla de electrodo negativo transportada por el núcleo de

electrodo negativo y formada por una mezcla de electrodo negativo que contiene una aleación de almacenamiento de hidrógeno, y tiene una forma de correa en su conjunto, en la que la capa de mezcla de electrodos negativos contiene una fluororesina; un contenido de fluororesina, expresado por una masa aplicada por unidad de área del electrodo negativo, que se encuentra dentro de un rango de 0,2 mg/cm² o más, y 2,0 mg/cm² o menos; y cuando el espesor total de la capa de mezcla de electrodos negativos desde una cara de extremo hasta la otra cara de extremo en la dirección del grosor del electrodo negativo se define como 100%, los rangos se extienden desde una cara de extremo y la otra cara de extremo hasta una profundidad hacia el centro correspondiente al 10% se definen como partes de la capa externa de la capa de mezcla de electrodos negativos, respectivamente, y una capa en un rango que excluye las partes de la capa externa se define como una parte de la capa interna de la capa de mezcla de electrodos negativos, un contenido de fluororesina, que es una proporción de la fluororesina contenida en una unidad de volumen de la capa de mezcla de electrodos negativos, es mayor en la parte de la capa interior que en la parte de la capa exterior. Debido a esta estructura, la batería secundaria de níquel-hidrógeno que incluye el electrodo negativo de la presente invención puede lograr tanto la mejora de la resistencia a la fuga de líquido en el momento de la carga inversa como la mejora de la eficiencia de descarga a baja temperatura.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una vista en perspectiva parcialmente recortada que muestra una batería secundaria de níquel-hidrógeno, de conformidad con una realización de la presente invención.

La Figura 2 muestra un gráfico que describe una relación entre la profundidad desde la superficie de un electrodo negativo y el contenido de fluororesina, en un electrodo negativo del Ejemplo 2.

La Figura 3 muestra un gráfico que describe la relación entre la profundidad desde la superficie del electrodo negativo y el contenido de fluororesina, en un electrodo negativo del Ejemplo Comparativo 1.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (en lo sucesivo denominada batería) 2, de conformidad con la presente invención, se describirá a continuación con referencia a las Figuras.

La batería 2 a la que se aplica la presente invención no se limita en particular, sino que se describirá el caso a modo de ejemplo, donde se aplica la presente invención, por ejemplo, a una batería cilíndrica 2 de tamaño AA mostrada en la Figura 1.

Tal como se muestra en la Figura 1, la batería 2 incluye un bote exterior 10 que tiene una forma cilíndrica de fondo con un extremo superior abierto. El bote exterior 10 tiene electroconductividad, y su pared inferior 35 funciona como una terminal de electrodo negativo. Un cuerpo de sellado 11 está fijado a la abertura del bote exterior 10. El cuerpo de sellado 11 incluye una placa de tapa 14 y una terminal de electrodo positivo 20, y sella el bote exterior 10. La placa de tapa 14 es un miembro en forma de disco que tiene electroconductividad. La placa de tapa 14 y un empaque aislante en forma de anillo 12 que rodea la placa de tapa 14 están dispuestos en la abertura del bote exterior 10, y el empaque aislante 12 se fija a un borde de apertura 37 del bote exterior 10 al calafatear con el borde de apertura 37 del bote exterior 10. Específicamente, la placa de tapa 14 y el empaque aislante 12 cooperan entre sí para bloquear herméticamente la apertura del bote exterior 10.

En el presente documento, la placa de tapa 14 tiene un orificio pasante central 16 en el centro, y un cuerpo de válvula 18 hecho de caucho, que bloquea el orificio pasante central 16, que está dispuesto en la superficie exterior de la placa de tapa 14. Además, en el exterior de la superficie de la placa de tapa 14, una terminal de electrodo positivo 20 hecho de metal, que tiene una forma cilíndrica con una brida, está conectado eléctricamente para cubrir el cuerpo de válvula 18. Esta terminal de electrodo positivo 20 presiona el cuerpo de válvula 18 hacia la placa de tapa 14. Por cierto, en la terminal del electrodo positivo 20, se abre un orificio de ventilación no ilustrado.

Normalmente, el orificio pasante central 16 está cerrado herméticamente por el cuerpo de la válvula 18. Por otro lado, cuando se genera gas en el bote exterior 10 y la presión del gas aumenta, el cuerpo de la válvula 18 se comprime por la presión del gas, y abre el orificio pasante central 16. Como resultado, el gas se descarga desde el interior del bote exterior 10 hacia el exterior, a través del orificio pasante central 16 y un orificio de ventilación (no ilustrado) de la terminal de electrodo positivo 20. Es decir, el orificio pasante central 16, el cuerpo de válvula 18 y la terminal del electrodo positivo 20 forman una válvula de seguridad para la batería.

El bote exterior 10 acomoda un grupo de electrodos 22. El grupo de electrodos 22 incluye cada electrodo positivo 24, un electrodo negativo 26 y un aislante 28, similares a un cinturón, que están enrollados en espiral en un estado en el que el aislante 28 está intercalado entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26. En otras palabras, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 se superponen entre sí a través del aislante 28. La circunferencia más exterior del grupo de electrodos 22 está formada por una parte (circunferencia más exterior parte) del electrodo negativo 26, y contactos con la pared periférica interior del bote exterior 10. En otras palabras, el electrodo negativo 26 y el bote exterior 10 están eléctricamente conectados entre sí.

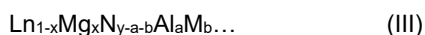
Además, en el bote exterior 10, se dispone un cable de electrodo positivo 30 entre un extremo del grupo de electrodos 22

- y la placa de tapa 14. Específicamente, un extremo del cable de electrodo positivo 30 está conectado al electrodo positivo 24, y el otro extremo del mismo está conectado a la placa de tapa 14. En consecuencia, la terminal del electrodo positivo 20 y el electrodo positivo 24 están conectados eléctricamente entre sí a través del cable de electrodo positivo 30 y la placa de tapa 14. Un elemento aislante superior circular 32 está dispuesto entre la placa de tapa 14 y el grupo de electrodos 22, y el cable de electrodo positivo 30 se enrosca a través de una hendidura 39 que se proporciona en el miembro aislante superior 32, y se extiende. Un elemento aislante inferior circular 34 también está dispuesto entre el grupo de electrodos 22 y la parte inferior del bote exterior 10.
- Además, en el bote exterior 10, se inyecta una cantidad predeterminada de un electrolito alcalino (no ilustrado). El electrolito alcalino se impregna en el grupo de electrodos 22, y hace que se produzca una reacción electroquímica (reacción de carga y descarga) que se produce entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26, en el momento de la carga y descarga. Es preferible utilizar una solución acuosa que contenga al menos un tipo de KOH, NaOH y LiOH como soluto, como solución de electrolito alcalino.
- Como material del aislante 28, pueden ser materiales, por ejemplo, una tela no tejida hecha de fibras de poliamida que tienen un grupo funcional hidrofílico impartido, y una tela no tejida hecha de fibras de poliolefina como polietileno y polipropileno que tienen un grupo funcional hidrofílico impartido.
- El electrodo positivo 24 contiene un sustrato de electrodo positivo electroconductor que tiene una estructura porosa, y una mezcla de electrodo positivo retenida en los poros del sustrato de electrodo positivo.
- Como sustrato de electrodo positivo de este tipo, se puede utilizar, por ejemplo, una lámina de níquel espumado.
- La mezcla de electrodo positivo contiene partículas de un material activo de electrodo positivo y un agente aglutinante. Además, se agrega un aditivo de electrodo positivo a la mezcla de electrodo positivo, según sea necesario.
- El agente aglutinante descrito anteriormente une las partículas del material activo del electrodo positivo entre sí, y une las partículas del material activo del electrodo positivo al sustrato del electrodo positivo. En este documento, los agentes aglutinantes utilizables incluyen, por ejemplo, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, un líquido de dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno) y un líquido de dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa).
- Ejemplos de aditivos para electrodos positivos incluyen óxido de zinc e hidróxido de cobalto.
- Como partículas del material activo del electrodo positivo, se utilizan partículas de hidróxido de níquel generalmente utilizadas para la batería secundaria de níquel-hidrógeno. Como partículas de hidróxido de níquel, es preferible adoptar partículas de hidróxido de níquel que se hagan más espesas.
- Las partículas del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente se producen mediante un método de producción que se utiliza generalmente para la batería secundaria de níquel-hidrógeno.
- A continuación, el electrodo positivo 24 se puede producir, por ejemplo, tal como se describe a continuación.
- En primer lugar, se prepara una suspensión de la mezcla del electrodo positivo, que contiene partículas del material activo del electrodo positivo, agua y un agente aglutinante. La suspensión preparada de la mezcla de electrodos positivos se llena, por ejemplo, en una lámina de níquel espumado y se seca. Después del secado, la lámina de níquel espumado llena de partículas de hidróxido de níquel y similares se enrolla y luego se corta. Así, se produce el electrodo positivo 24.
- A continuación, se describirá el electrodo negativo 26.
- El electrodo negativo 26 incluye un núcleo de electrodo negativo electroconductor y una capa de mezcla de electrodos negativos formada por la mezcla de electrodos negativos y transportada sobre el núcleo de electrodo negativo, y tiene la forma de un cinturón como un todo. Además, en el electrodo negativo 26, una fluororesina está contenida en la capa de mezcla del electrodo negativo.
- El núcleo del electrodo negativo es un material metálico similar a una correa que tiene orificios pasantes distribuidos en él, y se puede utilizar, por ejemplo, una lámina de metal perforada.
- La mezcla de electrodos negativos se llena no solo en el orificio pasante del núcleo del electrodo negativo, sino que también se transporta en la superficie y la superficie trasera del núcleo del electrodo negativo en forma de capas, y forma una capa de mezcla de electrodos negativos.
- La mezcla del electrodo negativo contiene partículas de una aleación de almacenamiento de hidrógeno que puede ocluir y liberar hidrógeno como material activo del electrodo negativo, un agente conductor, un agente aglutinante, y un agente auxiliar para el electrodo negativo.
- El agente aglutinante descrito anteriormente funciona para unir entre sí partículas de la aleación de almacenamiento de

hidrógeno, el agente conductor y similares y, al mismo tiempo, unir las partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, el agente conductor y similares al centro del electrodo negativo. En el presente documento, el agente aglutinante no está limitado en particular, pero se pueden usar agentes aglutinantes comúnmente usados para la batería secundaria de níquel-hidrógeno, por ejemplo, un polímero hidrofílico o hidrofóbico y carboximetilcelulosa.

Además, los agentes auxiliares utilizables para el electrodo negativo incluyen caucho de estireno-butadieno y poliácrito de sodio.

La aleación de almacenamiento de hidrógeno en las partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno no está limitada en particular, y es preferible utilizar una aleación de almacenamiento de hidrógeno utilizada en una batería secundaria general de níquel-hidrógeno. Es más preferible utilizar una aleación de almacenamiento de hidrógeno que tenga una composición representada por la siguiente fórmula general (III).



En la fórmula general (III), Ln representa al menos un elemento seleccionado entre La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, Ti y Zr, M representa al menos un elemento seleccionado entre V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B, y los subíndices a, b, x e y satisfacen las relaciones representadas por $0,05 < a < 0,30$, $0 < b < 0,50$, $0 < x < 0,05$, and $2,8 < y < 3,9$.

Las partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se pueden obtener, por ejemplo, de la siguiente manera.

En primer lugar, las materias primas metálicas se pesan y mezclan para formar una composición predeterminada, y esta mezcla se funde, por ejemplo, en un horno de fusión por inducción de alta frecuencia, y se forma un lingote. El lingote obtenido se somete a un tratamiento térmico, que consiste en calentar en una atmósfera de gas inerte de 900 a 1200 °C durante 5 a 24 horas. Después de esto, el lingote se pulveriza y tamiza, y de ese modo se obtienen partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, que tienen un tamaño de partícula deseado.

En este documento, el tamaño de partícula de las partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno no está limitado en particular, pero se usan preferiblemente las partículas que tienen un diámetro medio de partícula de 55,0 a 80,0 nm. En la presente descripción, el diámetro de partícula promedio significa un diámetro de partícula promedio en volumen (MV) que ha sido determinado por un método de difracción/dispersión de láser con el uso de un aparato para medir una distribución de tamaño de partícula.

Como agente conductor se utiliza un agente conductor generalmente utilizado para el electrodo negativo de una batería secundaria de níquel-hidrógeno. Por ejemplo, se usa negro de humo o similar.

A continuación, la fluororesina es un ingrediente que imparte repelencia al agua a la capa de mezcla de electrodos negativos en el electrodo negativo, y está contenida en finos huecos de la capa de mezcla de electrodos negativos. Esta fluororesina contribuye a la reducción del área de contacto entre el electrolito alcalino y la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Por lo tanto, el hidrógeno gaseoso generado en el electrodo positivo en el momento de la carga inversa se pone fácilmente en contacto con la aleación de almacenamiento de hidrógeno y se vuelve fácil de absorber por la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Como resultado, se suprime el aumento de la presión interna de la batería, y se suprime que la válvula de seguridad opere y el electrolito alcalino se descargue al exterior de la batería. En otras palabras, se mejora la resistencia a las fugas de líquido.

Es preferible utilizar, por ejemplo, politetrafluoroetileno (en lo sucesivo denominado PTFE), un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (en lo sucesivo denominado FEP), un perfluoroalcoxilcano (en lo sucesivo denominado PFA), como fluororesina.

Un contenido de fluororesina, expresado por una masa aplicada por unidad de área del electrodo negativo, se establece dentro de un rango de 0,2 mg/cm² o más y 2,0 mg/cm² o menos. Cuando el contenido de la fluororesina es inferior a 0,2 mg/cm², el área de contacto entre la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno y el electrolito alcalino no puede reducirse lo suficiente, y el efecto de mejorar la resistencia a las fugas de líquido en el momento de la carga inversa es pequeño. Por otro lado, cuando el contenido de la fluororesina excede los 2,0 mg/cm², debido a la presencia de una gran cantidad de fluororesina que tiene una alta repelencia al agua en la capa de mezcla del electrodo negativo, la permeabilidad del electrolito alcalino al electrodo negativo aumenta considerablemente. baja, y la propiedad de descarga bajo el ambiente de baja temperatura baja. Debido a esto, el contenido de la fluororesina se establece dentro del rango descrito anteriormente.

En la capa de mezcla de electrodos negativos de la presente invención, cuando la longitud entre una cara de extremo en la dirección del grosor del electrodo negativo 26 y la otra cara de extremo opuesta a la cara de un extremo se define como el grosor total, y el grosor total es definido como 100%, los rangos que se extienden desde la cara de un extremo y la otra cara del extremo hasta la profundidad hacia el centro correspondiente al 10% en la dirección del espesor del electrodo negativo se definen como las partes de la capa exterior, respectivamente. Entonces, el rango que excluye estas partes de la capa externa, en otras palabras, el rango intercalado entre la parte de la capa externa en un lado de la cara del

extremo y la parte de la capa externa en el otro lado de la cara del extremo se define como la porción de la capa interna.

En tal capa de mezcla de electrodos negativos, la fluororesina se controla a tal estado de distribución que existe más en la porción de capa interna de la capa de mezcla de electrodos negativos que en la porción de capa externa de la capa de mezcla de electrodos negativos. En el presente documento, cuando una proporción de la fluororesina contenida en la unidad de volumen de la capa de mezcla de electrodos negativos se define como el contenido de fluororesina, en la presente invención, el contenido de fluororesina de la parte de la capa interna se controla para que sea mayor que el contenido de fluororesina de la parte de la capa exterior. El contenido de fluororesina en la parte de la capa interna se controla para que sea 1,10 veces o más que el contenido de fluororesina en la parte de la capa externa, en otras palabras, una proporción de capa interna/capa externa de la fluororesina, que es una proporción del contenido de fluororesina en la parte de la capa interior al contenido de fluororesina en la parte de la capa exterior, se controla para que sea 1,10 o mayor. Esto se debe a que si la proporción de la capa interna/capa externa de la fluororesina es 1,10 o mayor, es posible obtener un efecto de mejora de la resistencia a la fuga de líquido en el momento de la carga inversa y un efecto de mejora de la baja temperatura. eficiencia de descarga. Esto se debe a que se considera que, si la proporción de la capa interna/capa externa de la fluororesina es de 1,10 o mayor, el área de contacto entre la aleación de almacenamiento de hidrógeno y el electrolito alcalino puede reducirse a un valor bajo y la presión interna aumenta. en la batería se puede suprimir; y también la repelencia al agua en la superficie del electrodo negativo se puede suprimir a un valor bajo, en consecuencia, el electrolito alcalino se vuelve fácil de penetrar en el electrodo negativo, en consecuencia, el electrolito alcalino se vuelve fácil de suministrar al electrodo negativo, y la disminución puede suprimirse la concentración del electrolito alcalino en el momento de la reacción de descarga. Por cierto, para mejorar aún más la eficiencia de descarga a baja temperatura, es preferible controlar la proporción de la capa interna/capa externa de la fluororesina a un valor más alto, y es más preferible controlar la proporción de la capa interna/ capa exterior de la fluororesina a 1,45 o más.

En este documento, cuando la proporción de la capa interior/capa exterior de la fluororesina es inferior a 1,1, no se puede obtener un efecto suficiente de mejora de la eficacia de descarga a baja temperatura. Esto se debe a que, aunque el efecto de mejorar la eficiencia de descarga a baja temperatura se produce por un fenómeno tal que la repelencia al agua de la superficie del electrodo negativo disminuye y el electrolito alcalino penetra fácilmente en el electrodo negativo, cuando la proporción del electrodo interno capa/capa exterior de la fluororesina es inferior a 1,1, la cantidad de fluororesina existente en la parte de la capa exterior se vuelve relativamente grande, y la repelencia al agua en la superficie del electrodo negativo mejora. En consecuencia, tal como se describió anteriormente, la proporción de capa interna/capa externa de la fluororesina se controla para que sea 1,1 o mayor. Por otro lado, tal como se describió anteriormente, para mejorar aún más la eficiencia de descarga a baja temperatura, es preferible controlar la proporción de la capa interna/capa externa de la fluororesina a un valor más alto, pero en dicho método de producción el electrodo negativo para hacer que el líquido de dispersión de la fluororesina penetre desde la parte de la capa externa de la capa de mezcla del electrodo negativo, que se describirá más adelante, es difícil controlar la proporción de la capa interna/capa externa de la fluororesina a un valor superior a 12,0, Por lo tanto, es preferible controlar la proporción de la capa interna/capa externa de la fluororesina a 12,0 o menos.

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

En primer lugar, se prepara el polvo de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, que es un agregado de las partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno como se describe anteriormente, un agente conductor, un agente aglutinante y agua, se amasan las sustancias y se obtiene una pasta de la mezcla de electrodos negativos. La pasta obtenida se aplica al núcleo del electrodo negativo y se seca. Después del secado, el núcleo del electrodo negativo que lleva la mezcla de electrodos negativos se somete a una etapa de laminación en la que se lamina el conjunto y, por lo tanto, se ajusta la densidad aparente de la capa de mezcla de electrodos negativos. Así, se obtiene un producto intermedio del electrodo negativo.

A continuación, se suministra un líquido de dispersión de la fluororesina al producto intermedio del electrodo negativo, y el líquido de dispersión de la fluororesina se permea en la capa de mezcla del electrodo negativo. El método para penetrar el líquido de dispersión de la fluororesina no está limitado en particular, pero, por ejemplo, el líquido de dispersión de la fluororesina se aplica al producto intermedio del electrodo negativo y se mantiene a una temperatura predeterminada durante un período de tiempo predeterminado. Al proporcionar tal paso de permeación del líquido de dispersión de la fluororesina, el líquido de dispersión de la fluororesina continúa la permeación hacia el interior de la capa de mezcla de electrodos negativos. En este momento, el líquido de dispersión penetra gradualmente desde la superficie de la capa de mezcla de electrodos negativos hacia el interior, y la cantidad de líquido de dispersión que existe en la parte de la capa interna se vuelve mayor que la cantidad de líquido de dispersión que existe en la parte de la capa externa. Luego, después de este paso de permeación, se proporciona un paso de secado para realizar un tratamiento de secado y, por lo tanto, se evapora el contenido de agua en el líquido de dispersión. Como resultado, la fluororesina permanece en la capa de mezcla de electrodos negativos, en un estado tal que se contiene y existe más en la parte de la capa interior que en la parte de la capa exterior. En otras palabras, se puede obtener un estado de distribución tal que el contenido de la fluororesina sea mayor en la parte de la capa interior que en la parte de la capa exterior, en la capa de mezcla de electrodos negativos.

En este documento, en la etapa de permeación descrita anteriormente del líquido de dispersión de la fluororesina, es preferible aplicar el líquido de dispersión de la fluororesina al producto intermedio del electrodo negativo en un entorno de 20 °C o superior y 25 °C o inferior, y mantener el producto intermedio resultante bajo el mismo entorno de 20 °C o más y

25 °C o menos, durante 1 minuto o más, y 10 minutos o menos. Cuando la temperatura ambiente es inferior a 20 °C, la permeabilidad del líquido de dispersión de la fluororesina en la capa de mezcla del electrodo negativo disminuye. Por otro lado, cuando la temperatura ambiente supera los 25 °C, el contenido de agua se vaporiza parcialmente, aumenta la viscosidad del líquido de dispersión de la fluororesina y disminuye la permeabilidad del líquido de dispersión de la fluororesina en la capa de mezcla del electrodo negativo. Debido a esto, es preferible establecer la temperatura ambiente en el paso de permeación en el rango descrito anteriormente. Además, si el tiempo de permanencia en el paso de permeación es inferior a 1 minuto, el líquido de dispersión de la fluororesina se resiste a penetrar en la parte de la capa interna de la capa de mezcla de electrodos negativos. Por otra parte, si el tiempo de mantenimiento supera los 10 minutos, se hace difícil obtener un estado de distribución adecuado del líquido de dispersión de la fluororesina. Debido a esto, es preferible establecer el tiempo de retención en el paso de permeación en el rango descrito anteriormente.

Además, en el paso de secado después del paso de permeación, es preferible mantener el producto intermedio del electrodo negativo que ha sido sometido al paso de permeación, a una temperatura ambiente de 40 °C o superior y 80 °C o inferior durante 5 minutos, o más, y 15 minutos o menos, y evaporar el contenido de agua del líquido de dispersión de la fluororesina. Cuando la temperatura de secado es inferior a 40 °C, la evaporación del contenido de agua en el líquido de dispersión de la fluororesina no procede satisfactoriamente y resulta difícil mantener el estado de distribución de la fluororesina en un estado de distribución objetivo. Por otro lado, si la temperatura supera los 80°C, la fluororesina y otros materiales constituyentes pueden cambiar de calidad. Debido a esto, es preferible establecer la temperatura de secado en el paso de secado en el rango descrito anteriormente. Cuando el tiempo de permanencia en la etapa de secado es inferior a 5 minutos, el líquido de dispersión de la fluororesina no se seca lo suficiente. Por otro lado, si el líquido de dispersión se mantiene durante al menos 15 minutos, se completa el secado del líquido de dispersión. Debido a esto, es preferible establecer el tiempo de espera en el paso de secado en el rango descrito anteriormente.

En este documento, el método de aplicación del líquido de dispersión de la fluororesina al producto intermedio del electrodo negativo no está limitado en particular, pero es preferible adoptar, por ejemplo, una técnica de aplicación del líquido de dispersión con una brocha, un rodillo de esponja, una rasqueta o similar, o una técnica de inmersión del producto intermedio en el líquido de dispersión.

Incidentalmente, en la etapa de laminación descrita anteriormente, el tratamiento de laminación se realiza preferentemente de modo que la densidad aparente de la capa de mezcla de electrodos negativos sea de 4,0 g/cm³ o superior, y de 7,0 g/cm³ o inferior. Cuando la densidad aparente de la capa de mezcla de electrodos negativos es inferior a 4,0 g/cm³, la propiedad de unión de la capa de mezcla de electrodos negativos es débil, y cuando se aplica el líquido de dispersión de la fluororesina, la capa de mezcla de electrodos negativos se despegue. En consecuencia, resulta difícil obtener el electrodo negativo previsto. Por otro lado, cuando la densidad aparente supera los 7,0 g/cm³, los orificios en la capa de mezcla de electrodos negativos disminuyen y la permeabilidad del líquido de dispersión de la fluororesina disminuye en el paso de permeación que es un proceso posterior; y, en consecuencia, resulta difícil controlar el contenido de fluororesina en la capa de mezcla de electrodos negativos más alto en la parte de la capa interior que en la parte de la capa exterior. Por lo tanto, es preferible realizar el laminado de modo que la densidad aparente de la capa de mezcla de electrodos negativos se encuentre en el rango descrito anteriormente.

Tal como se describió anteriormente, el producto intermedio del electrodo negativo que se sometió al paso de permeación y al paso de secado del líquido de dispersión de la fluororesina se corta en una forma predeterminada. De ese modo, se obtiene el electrodo negativo 26 cuya capa de mezcla de electrodos negativos contiene la fluororesina.

En la presente descripción, es preferible que el grosor total del electrodo negativo usado en la presente invención sea de 0,100 mm o más y de 0,550 mm o menos. Esto se debe a que cuando el grosor total es inferior a 0,100 mm, la masa de la aleación de almacenamiento de hidrógeno que se puede llenar en una placa de la placa de electrodos es baja y resulta difícil obtener la capacidad de batería requerida; y, por otro lado, cuando el espesor total es mayor a 0,550 mm, aumenta el volumen del electrodo negativo, que ocupa los miembros constituyentes de la batería, y se hace difícil que el bote exterior acomode el grupo de electrodos.

El electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 que se produjeron de la manera descrita anteriormente están enrollados en espiral en el que el aislante 28 está interpuesto entre ellos, y de ese modo se forma el grupo de electrodos 22,

El grupo de electrodos 22 obtenido de esta manera, se aloja en el recipiente exterior 10. Posteriormente, se inyecta una cantidad predeterminada del electrolito alcalino en el recipiente exterior 10. Después de eso, el recipiente exterior 10 que se alojó en el grupo de electrodos 22 y el electrolito alcalino se sella mediante el cuerpo de sellado 11 provisto de la terminal del electrodo positivo 20, y se obtiene la batería 2 según la presente invención. La batería 2 obtenida se somete a un tratamiento de activación inicial y se lleva a un estado utilizable.

La batería 2, de acuerdo con la presente invención tiene una estructura tal que el electrodo negativo contenido en la batería tiene una capa de mezcla de electrodo negativo en la que el contenido de fluororesina es mayor en la parte de la capa interior que en la parte de la capa exterior, en consecuencia, el área de contacto entre el electrolito alcalino y la aleación de almacenamiento de hidrógeno se pueden reducir debido a la repelencia al agua de la fluororesina, y también porque la fluororesina existe menos en la parte de la capa exterior y, en consecuencia, el electrolito alcalino penetra fácilmente en el interior desde la superficie del electrodo negativo. Debido a esto, la batería 2, de conformidad con la

presente invención, es una batería que puede lograr tanto la mejora de la resistencia a la fuga de líquido en el momento de la carga inversa como la mejora de la eficiencia de descarga a baja temperatura, y es excelente en seguridad.

Ejemplos

1. Producción de la batería

(Ejemplo 1)

(1) Producción del electrodo positivo

Se pesaron sulfato de níquel, sulfato de zinc, sulfato de magnesio y sulfato de cobalto para que Ni:Zn:Mg:Co=100:3:0,4:1 se mantuviera, las sustancias se agregaron a una solución acuosa 1 N de hidróxido de sodio que contenía un ion amonio para preparar una solución acuosa mixta. Mientras se agitaba la solución acuosa mixta obtenida, se añadió gradualmente una solución acuosa 10 N de hidróxido de sodio a la solución acuosa mixta para provocar una reacción. El pH durante la reacción, en este documento, se estabilizó en 13 a 14, y se formaron partículas de un material activo de electrodo positivo que era principalmente hidróxido de níquel y Zn, Mg y Co disueltos en el mismo.

Las partículas obtenidas del material activo del electrodo positivo se lavaron tres veces con diez veces la cantidad de agua pura, y luego se sometieron a un tratamiento de deshidratación y secado. De ese modo, se obtuvo polvo del material activo del electrodo positivo, que era un agregado de la partícula del material activo del electrodo positivo. Incidentalmente, el tamaño de partícula de las partículas del material activo de electrodo positivo obtenido se midió con el uso de un aparato de tipo difracción/dispersión láser para medir una distribución de tamaño de partícula y, como resultado, el diámetro de partícula promedio (MV) en volumen de las partículas del material activo del electrodo positivo fue de 8 μm .

A continuación, 2,1 partes en masa de polvo de hidróxido de cobalto, 0,6 partes en masa de polvo de óxido de itrio, 20 partes en masa de un líquido de dispersión de hidroxipropilcelulosa (HPC), 2,0 partes en masa de polvo de óxido de zinc, 0,56 partes en masa, se añadieron una masa de polvo de PTFE, y 57,0 partes en masa de agua a 100 partes en masa del polvo del material activo del electrodo positivo que se obtuvo de la forma descrita anteriormente, se amasaron las sustancias y se preparó una suspensión de la mezcla del electrodo positivo.

A continuación, la suspensión de la mezcla de electrodo positivo se rellenó con níquel espumado en forma de lámina, que era un sustrato de electrodo positivo. En cuanto al níquel espumado que se utilizó en la presente descripción, la densidad superficial (peso base) fue de aproximadamente 600 g/m², la porosidad fue del 95%, y el espesor fue de aproximadamente 2 mm.

El níquel espumado relleno con la suspensión de la mezcla de electrodos positivos se secó, se laminó y luego se cortó en un tamaño predeterminado, y se obtuvo un electrodo positivo 24 para un tamaño AA.

(2) Producción del electrodo negativo

Los materiales metálicos de La, Sm, Mg, Ni y Al se mezclaron de modo que cada uno tuviera una relación molar predeterminada y se obtuvo una mezcla. Esta mezcla se fundió en un horno de fusión por inducción de alta frecuencia en una atmósfera de gas inerte (gas argón), y el metal fundido obtenido se vertió en un molde de fundición y se enfrió a temperatura ambiente; y se obtuvo un lingote de aleación. A continuación, el lingote de aleación se sometió a un tratamiento térmico en el que el lingote se mantuvo a 1000 °C durante 10 horas en una atmósfera de gas argón y se homogeneizó. Después de eso, el lingote resultante se pulverizó mecánicamente en una atmósfera de gas argón y se obtuvo un polvo de una aleación de almacenamiento de hidrógeno a base de Mg-Ni de tierras raras. La distribución del tamaño de partícula del polvo obtenido de la aleación de almacenamiento de hidrógeno a base de Mg-Ni de tierras raras se midió con un aparato de tipo difracción/dispersión láser para medir la distribución del tamaño de partícula. Como resultado, el diámetro de partícula (MV) promedio en volumen fue de 75 μm .

Además, se analizó la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno obtenida con el uso de un espectrofotómetro de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP) y, como resultado, la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno fue $\text{La}_{0,194}\text{Sm}_{0,776}\text{Mg}_{0,03}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,20}$.

A continuación, se añadieron 0,1 partes en masa de polvo de carboximetilcelulosa (CMC), 1,0 parte en masa de un líquido de dispersión de caucho de estireno butadieno (SRB), 1,0 parte en masa de polvo de negro de humo y 30 partes en masa de agua a 100 partes en masa del polvo de la aleación de almacenamiento de hidrógeno obtenida, se amasaron las sustancias y se preparó una pasta de la mezcla de electrodos negativos.

Esta pasta de la mezcla de electrodos negativos se aplicó uniformemente a ambos lados de una lámina de metal perforada que era un núcleo de electrodos negativos, de manera que los espesores quedaron fijos. Esta chapa perforada es un cuerpo en forma de cinturón hecho de hierro con un gran número de orificios pasantes formados en el mismo y tiene un espesor de 60 μm ; y la superficie del mismo, está chapada con níquel. Por cierto, la pasta de la mezcla de electrodos negativos se llena también en el orificio pasante de la chapa perforada.

A continuación, después de que se secó la pasta de mezcla de electrodos negativos, se laminó la mezcla de electrodos negativos que se transportaba sobre la lámina de metal perforada. En este laminado, el grosor total de la capa de mezcla de electrodos negativos se controló a 0,40 mm, y la densidad aparente de la capa de mezcla de electrodos negativos se fijó en 6,3 g/cm³. Después de eso, la hoja de metal resultante se cortó en un tamaño predeterminado y se obtuvo un producto intermedio del electrodo negativo.

A continuación, se aplicó un líquido de dispersión que contenía PFA como una fluororesina al producto intermedio del electrodo negativo con un cepillo bajo una temperatura ambiente de 25 °C. Luego, el producto intermedio del electrodo negativo recubierto con el líquido de dispersión que contenía PFA se sometió a un tratamiento de permeación que mantuvo el producto intermedio a una temperatura ambiente de 25 °C durante 5 minutos, e hizo que el líquido de dispersión que contenía el PFA permeara en la capa de mezcla de electrodos. Después de eso, el producto intermedio del electrodo negativo en el que penetró el líquido de dispersión se mantuvo durante 10 minutos a una temperatura ambiente de 60 °C y se sometió a un tratamiento de secado. Después de eso, el producto intermedio se cortó en un tamaño predeterminado. Así, se obtuvo un electrodo negativo 26 que contenía la fluororesina (PFA).

En este documento, la fluororesina es suministrada por el líquido de dispersión que contiene la fluororesina como se describe anteriormente. En el caso en que la cantidad de líquido de dispersión a suministrar se definió como una cantidad de líquido de dispersión suministrada, la cantidad de líquido de dispersión suministrada se controló de modo que el contenido de la fluororesina contenida en la capa de mezcla del electrodo negativo después del secado tratamiento, expresado por una masa por unidad de área del electrodo negativo, se convirtió en 1,0 mg/cm².

Incidentalmente, se produjo una pluralidad de los electrodos negativos anteriores; y algunos de los electrodos negativos se usaron para construir baterías, y los electrodos negativos restantes se usaron para análisis.

(3) Montaje de batería secundaria de níquel-hidrógeno

El electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 obtenidos de la forma descrita anteriormente se enrollaron en espiral en un estado en el que el aislante 28 estaba intercalado entre los electrodos y se produjo un grupo de electrodos 22. En el presente documento, el aislante 28 utilizado para producir el grupo de electrodos 22 era una tela no tejida hecha de fibra de polipropileno, que se sometió a un tratamiento de sulfonación, y el espesor era de 0,1 mm (peso de la tela de 40 g/m²).

Por otro lado, se preparó un electrolito alcalino el cual fue una solución acuosa que contenía como solutos KOH, NaOH y LiOH. En este electrolito alcalino, la proporción de mezcla de masa de KOH, NaOH y LiOH es KOH: NaOH:LiOH=11,0:2,6:1,0, Además, la normalidad de este electrolito alcalino es de 8N.

A continuación, se acomodó el grupo de electrodos 22 descrito anteriormente, y también se inyectaron 2,9 g de la solución de electrolito alcalino preparada en el bote exterior 10 que tenía la forma cilíndrica con fondo. Después de eso, la apertura del bote exterior 10 se bloqueó con un cuerpo de sellado 11 y se montó una batería 2 de tamaño AA, que tenía una capacidad nominal de 2000 mAh.

(4) Tratamiento de activación inicial.

La batería 2 obtenida se sometió a ciclos de carga/descarga repetidamente cinco veces, de los cuales un ciclo es una operación de carga/descarga de cargar la batería a una corriente de carga de 0,2 A (0,1 C) durante 16 horas en un ambiente de temperatura de 25 °C, y luego descargando la batería a una corriente de descarga de 0,4 A (0,2 C) hasta el momento en que el voltaje de la batería alcanzó 1,0 V. Así, la batería 2 se sometió al tratamiento de activación inicial y se puso en un estado utilizable.

(Ejemplo 2)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que un producto intermedio del electrodo negativo recubierto con el líquido de dispersión que contenía PFA como fluororesina se sometió a un tratamiento de permeación en el que el intermedio el producto se mantuvo a una temperatura ambiente de 25 °C durante 10 minutos para penetrar el líquido de dispersión que contenía el PFA en la capa de mezcla de electrodos negativos.

(Ejemplo 3)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que la cantidad de líquido de dispersión que contenía PFA como fluororesina suministrada se fijó en una cantidad tal que el contenido de la fluororesina contenida en la capa de mezcla de electrodos negativos después del tratamiento de secado se convirtió en 0,2 mg/cm², y un producto intermedio de un electrodo negativo recubierto con el líquido de dispersión que contenía el PFA como fluororesina se sometió a un tratamiento de permeación en el que el producto intermedio se mantuvo a una temperatura ambiente de 25 °C durante 10 minutos para penetrar el líquido de dispersión que contiene la fluororesina en

la capa de mezcla del electrodo negativo.

(Ejemplo 4)

5 Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que la cantidad del líquido de dispersión que contenía PFA como fluororesina suministrada se fijó en una cantidad tal que el contenido de la fluororesina contenida en la capa de mezcla de electrodos negativos después del tratamiento de secado se convirtió en 0,5 mg/cm², y un producto intermedio de un electrodo negativo revestido con el líquido de dispersión que contenía el PFA como fluororesina se sometió a un tratamiento de permeación en el que el producto intermedio se mantuvo a una temperatura ambiente de 25 °C durante 10 minutos para penetrar el líquido de dispersión que contiene la fluororesina en la capa de mezcla del electrodo negativo.

(Ejemplo 5)

15 Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que la cantidad de líquido de dispersión que contenía PFA como fluororesina suministrada se fijó en una cantidad tal que el contenido de la fluororesina contenida en la capa de mezcla de electrodos negativos después del tratamiento de secado se convirtió en 2,0 mg/cm², y un producto intermedio de un electrodo negativo recubierto con el líquido de dispersión que contenía el PFA como fluororesina se sometió a un tratamiento de permeación en el que el producto intermedio se mantuvo a una temperatura ambiente de 25 °C durante 10 minutos para penetrar el líquido de dispersión que contiene la fluororesina en la capa de mezcla del electrodo negativo.

(Ejemplo Comparativo 1)

25 Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que se aplicó un líquido de dispersión que contenía PFA como fluororesina mediante rociado en lugar de una brocha, y se omitió el tratamiento de permeación del líquido de dispersión que contenía la fluororesina, que mantuvo el producto intermedio del electrodo negativo recubierto con el líquido de dispersión de la fluororesina bajo una temperatura ambiente de 25 °C.

(Ejemplo Comparativo 2)

30 Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que se omitió el paso de aplicar un líquido de dispersión que contenía PFA como una fluororesina a un producto intermedio de un electrodo negativo. En otras palabras, el PFA no está contenido en el electrodo negativo del Ejemplo Comparativo 2,

(Ejemplo Comparativo 3)

35 Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que la cantidad de líquido de dispersión que contenía PFA como fluororesina suministrada se fijó en una cantidad tal que el contenido de fluororesina contenido en la mezcla de electrodos negativos Después del tratamiento de secado, la capa se convirtió en 0,1 mg/cm², y un producto intermedio de un electrodo negativo revestido con el líquido de dispersión que contenía el PFA como fluororesina se sometió a un tratamiento de permeación en el que el producto intermedio se mantuvo a una temperatura ambiente de 25 °C. durante 10 minutos para permear el líquido de dispersión que contiene la fluororesina en la capa de mezcla de electrodos negativos.

(Ejemplo Comparativo 4)

40 Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que la cantidad de líquido de dispersión que contenía PFA como fluororesina suministrada se fijó en una cantidad tal que el contenido de fluororesina contenido en la mezcla de electrodos negativos Después del tratamiento de secado, la capa se convirtió en 4,0 mg/cm², y un producto intermedio de un electrodo negativo revestido con el líquido de dispersión que contenía el PFA como fluororesina se sometió a un tratamiento de permeación en el que el producto intermedio se mantuvo a una temperatura ambiente de 25 °C durante 10 minutos para permear el líquido de dispersión que contiene la fluororesina en la capa de mezcla de electrodos negativos.

2. Evaluación de la batería secundaria de níquel-hidrógeno

(1) Medición del contenido de fluororesina en electrodo negativo

60 El electrodo negativo para el análisis entre los electrodos negativos producidos como se describió anteriormente se incrustó en una resina epoxi y se cortó de modo que apareciera una sección transversal del electrodo negativo después de curar la resina epoxi, y una muestra para la observación de la sección transversal del Se preparó el electrodo negativo. Luego, la muestra para la observación de la sección transversal se sometió a un análisis EPMA a un voltaje de aceleración de 10 keV, y se calculó una cantidad de distribución (% en masa) de un elemento de flúor, que corresponde a la cantidad de distribución de la fluororesina.

En este momento, el análisis EPMA se realizó dividiendo el rango de análisis de la sección transversal del electrodo negativo en 10 partes iguales por el rango desde el lado de la superficie hasta el lado de la superficie trasera. En este documento, el grosor del electrodo negativo desde el lado de la superficie hasta el lado de la superficie posterior del electrodo negativo (capa de mezcla de electrodo negativo) se definió como 100%, varía desde la superficie y la superficie posterior hasta la profundidad hacia el centro correspondiente a 10% se definen como las partes de la capa exterior de la capa de mezcla de electrodos negativos, respectivamente, y el 80% restante de la capa excluyendo las partes de la capa exterior se define como la parte de la capa interior de la capa de mezcla de electrodos negativos. En este caso, el contenido de fluororesina en la parte de la capa externa se determinó mediante la conversión de un valor promedio de la cantidad de distribución del elemento flúor en la parte de la capa externa, y el contenido de fluororesina en la parte de la capa interna se determinó mediante la conversión del valor medio de la cantidad de distribución del elemento flúor en la parte de la capa interna. Además, se determinó una proporción de la capa interna/capa externa, que era una proporción del contenido de fluororesina en la porción de la capa interna con respecto a la porción de la capa externa, dividiendo el contenido de fluororesina en la porción de la capa interna por el contenido de fluororesina en la parte de la capa exterior. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Además, para el ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 1, se prepararon gráficos que mostraban una relación entre la profundidad desde la superficie del electrodo negativo y el contenido de fluororesina a partir de los datos de la cantidad de distribución del elemento flúor obtenido como se describe anteriormente. Estos gráficos se muestran en las Figuras 2 y 3. Las Figuras 2 y 3 muestran los contenidos de fluororesina en los rangos divididos de la siguiente manera: un rango en el que la profundidad desde la superficie del electrodo negativo es de 0 a 10%, un rango en el que la profundidad desde la superficie del electrodo negativo es de 11 a 20%, un rango en el que la profundidad desde la superficie del electrodo negativo es de 21 a 30%, un rango en el que la profundidad desde la superficie del electrodo negativo es de 31 a 40%, y un rango en el que la profundidad desde la superficie del electrodo negativo es del 41 al 50%.

(2) Características de carga inversa

Cada una de las baterías de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se sometieron al tratamiento de activación inicial descrito anteriormente se descargó a una corriente de descarga de 0,5 A en un entorno de 25 °C, para que se realizara un estado de carga inversa, y se dejaron así. que la polaridad de la batería se invirtió y el voltaje de la batería alcanzó -1,5 V. En este documento, se midió una cantidad de tiempo que se requirió hasta que el voltaje de la batería alcanzó -1,5 V después del comienzo de la descarga. En la presente descripción, este tiempo requerido se midió en dos baterías producidas bajo cada condición de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Los valores promedio del tiempo requerido se muestran en la Tabla 1 como un tiempo de inversión de polaridad. Por cierto, el tiempo de inversión de polaridad significa que cuanto más largo es el tiempo de inversión de polaridad, más resistente a la carga inversa es la batería y más excelente en las características de carga inversa es la batería.

(3) Características de descarga a baja temperatura

Cada una de las baterías de los Ejemplos y Ejemplos comparativos, que se sometió al tratamiento de activación inicial descrito anteriormente, se cargó con una corriente de carga de 1,0 °C en un ambiente de 25 °C, la carga finalizó cuando el voltaje de la batería cayó a un voltaje el cual fue 10 mV inferior al valor máximo, y luego se dejó la batería en un ambiente de 25 °C por 3 horas. A continuación, la batería se descargó con una corriente de descarga de 1,0 °C en un entorno de 25 °C hasta que el voltaje de la batería alcanzó 1,0 V y se determinó la capacidad de descarga en ese momento (denominada capacidad de descarga a 25 °C). Después de la descarga, la batería se dejó durante 3 horas en un ambiente de 25 °C, y luego se cargó con una corriente de carga de 1,0 °C en un ambiente de 25 °C, y la carga finalizó cuando el voltaje de la batería cayó a un voltaje que fue 10 mV inferior al valor máximo. Después de la carga, la batería se dejó durante 3 horas en un entorno de -10 °C y luego se descargó con una corriente de descarga de 1,0 °C en un entorno de -10 °C hasta que el voltaje de la batería alcanzó 1,0 V y la capacidad de descarga en este momento (referido como capacidad de descarga de -10 °C).

Se determinó una relación entre los valores que eran el valor de la capacidad de descarga de -10 °C que se determinó como se describió anteriormente, y el valor de la capacidad de descarga de 25 °C. Luego, esta relación se expresó en porcentaje, y la relación resultante se mostró en la Tabla 1 como la relación de descarga a baja temperatura.

En este documento, el valor de la relación de descarga a baja temperatura significa que cuanto mayor sea el valor, menor será el grado de disminución de la capacidad de descarga en el entorno de baja temperatura, y más excelente será la eficiencia de descarga a baja temperatura.

[Tabla 1]

	Tipo de fluororesina	Densidad aparente de la capa de mezcla de electrodos negativos [g/cm ³]	Contenido de fluororesina [mg/cm ²]	Contenido de fluororesina de la porción de la capa interna [%]	Contenido de fluororesina de la parte de la capa externa [%]	Relación capa fina/capa exterior de contenido de fluororesina	Tiempo de inversión de polaridad [min]	Relación de descarga a baja temperatura [%]
Ejemplo 1	PFA	6,3	1,0	1,09	0,75	1,45	218	60,4
Ejemplo 2	PFA	6,3	1,0	1,22	0,70	1,75	294	64,6
Ejemplo 3	PFA	6,3	0,2	1,22	0,70	1,75	106	61,2
Ejemplo 4	PFA	6,3	0,5	1,22	0,70	1,75	123	64,5
Ejemplo 5	PFA	6,3	2,0	1,22	0,70	1,75	164	63,8
Ejemplo Comparativo 1	PFA	6,3	1,0	1,05	1,76	0,59	141	55,1
Ejemplo Comparativo 2	-	6,3	-	-	-	-	92	60,3
Ejemplo Comparativo 3	PFA	6,3	0,1	1,22	0,70	1,75	93	60,0
Ejemplo Comparativo 4	PFA	6,3	4,0	1,22	0,70	1,75	94	61,7

(4) Discusión

Las proporciones de las capas internas/capas externas de los contenidos de fluororesina en los Ejemplos 1 a 5 son 1,45 o mayores, lo que significa que el contenido de fluororesina en la parte de la capa interna es mayor que el contenido de fluororesina en la parte de la capa externa. Esto también queda claro por el hecho de que los valores del contenido de fluororesina en las partes de la capa interna (a la cual la profundidad desde la superficie del electrodo negativo es del 11% al 50%) son más altos que el valor del contenido de fluororesina en la parte de la capa externa. (a la que la profundidad desde la superficie del electrodo negativo es de 0 a 10%), en el gráfico de la Figura 2,

En contraste con esto, la relación capa interna/capa externa del contenido de fluororesina es 0,59 en el Ejemplo Comparativo 1. Esto significa que el contenido de fluororesina en la parte de la capa interna es menor que el contenido de fluororesina en la parte de la capa externa. Esto también queda claro por el hecho de que los valores del contenido de fluororesina en las partes de la capa interna (a la que la profundidad desde la superficie del electrodo negativo es del 11% al 50 %) son más bajos que el valor del contenido de fluororesina en la parte de la capa externa (a la que la profundidad desde la superficie del electrodo negativo es de 0 a 10%), en el gráfico de la Figura 3.

En los Ejemplos 1 a 5, el líquido de dispersión de la fluororesina se aplicó a un producto intermedio de un electrodo negativo después de rodar y se mantuvo en un entorno de 25 °C durante 5 a 10 minutos, y luego se secó en un entorno de 60 °C durante 10 minutos. En el electrodo negativo, cuando se enrolla la capa de mezcla de electrodos negativos, la presión se aplica preferentemente a la porción de capa externa y, en consecuencia, la proporción de vacíos de la mezcla de electrodos negativos en la porción de capa externa se vuelve menor que en la porción de capa interna. En consecuencia, la parte de la capa interior que tiene más huecos que la parte de la capa exterior se vuelve más fácil de absorber el líquido de dispersión de la fluororesina. Además, en los ejemplos 1 a 5, el producto intermedio al que se ha aplicado el líquido de dispersión de la fluororesina se mantiene durante un tiempo predeterminado como tratamiento de permeación del líquido de dispersión; y ajustando el tiempo de retención, se controla el grado de penetración del líquido de dispersión de la fluororesina en la capa de mezcla de electrodo negativo. Además, inmediatamente después, el producto intermedio resultante se somete al tratamiento de secado para mantener el estado. Específicamente, en los electrodos negativos de los ejemplos 1 a 5, las condiciones descritas anteriormente se ajustan para controlar la distribución del líquido de dispersión de la fluororesina y, por lo tanto, el contenido de la fluororesina en la parte de la capa interna se controla para que sea mayor que en la parte de la capa exterior de la capa de mezcla de electrodos negativos.

Por otro lado, como en el Ejemplo Comparativo 1, cuando el líquido de dispersión de la fluororesina se aplica por pulverización, el agua que es un disolvente del líquido de dispersión se vuelve nebulosa y se volatiliza fácilmente y, en consecuencia, el líquido de dispersión de la fluororesina se resiste a penetrar en el dentro de la capa de mezcla del electrodo negativo. Debido a esto, en el Ejemplo Comparativo 1, el contenido de fluororesina en la parte de la capa interior es menor que en la parte de la capa exterior.

En los ejemplos 1 a 5, los tiempos de inversión de polaridad en el momento de la carga inversa son más largos que en el Ejemplo Comparativo 2. Se considera que esto se debe a que el área de contacto entre la aleación de almacenamiento de hidrógeno y la solución electrolítica puede reducirse por la repelencia al agua. de la fluororesina, y el hidrógeno gaseoso generado en el electrodo positivo en el momento de la carga inversa se ha vuelto fácil de ocluir por la aleación de almacenamiento de hidrógeno en la capa de mezcla del electrodo negativo. Además, en los Ejemplos 1, 2 y 5, el tiempo de inversión de polaridad en el momento de la carga inversa se ha vuelto más largo en comparación incluso con el del Ejemplo Comparativo 1. Se considera que esto se debe a que ha aumentado la región que no hace contacto con la solución electrolítica entre las partes que pueden contribuir a la reacción de absorción de gas en el momento de la carga inversa en la aleación de almacenamiento de hidrógeno, haciendo que la resina fluorada penetre en la parte de la capa interior.

Además, en los Ejemplos 1 a 5, la tasa de descarga a baja temperatura se ha vuelto más alta que en el Ejemplo Comparativo 1. El Ejemplo Comparativo 1 tiene una estructura tal que el contenido de fluororesina en la porción de la capa exterior es mayor que en la parte de la capa interior. Por otro lado, en los Ejemplos 1 a 5, el electrodo negativo tiene una estructura tal que la proporción de la capa interna/capa externa de la fluororesina es 1,45 o mayor y el contenido de la fluororesina en la parte de la capa interna es mayor que eso. en la parte de la capa exterior y, en consecuencia, se supone que, debido a la diferencia, la resistencia de reacción ha disminuido en el momento de la descarga y ha mejorado la propiedad de descarga en el entorno de baja temperatura.

Además, como en el Ejemplo Comparativo 3, cuando el contenido de la fluororesina es de 0,1 mg/cm², que es inferior a 0,2 mg/cm², el tiempo de inversión de polaridad en el momento de la carga inversa ha sido de 93 minutos y se convierte en un resultado equivalente al del Ejemplo Comparativo 2 que no contiene la fluororesina. Esto significa que cuando el contenido de fluororesina es inferior a 0,2 mg/cm², el contenido de fluororesina se vuelve insuficiente, no se puede obtener un efecto repelente al agua adecuado y, por lo tanto, el efecto sobre la resistencia a la fuga de líquido en el momento de la carga inversa no aparece. Por otra parte, como en el Ejemplo Comparativo 4, cuando el contenido de la fluororesina es de 4,0 mg/cm², que es superior a 2,0 mg/cm², la relación de descarga a baja temperatura se convierte en un resultado equivalente al del Ejemplo Comparativo 2 en el que la no se ha aplicado fluororesina. Se considera que esto se debe a que existe una gran cantidad de fluororesina que tiene alta repelencia al agua en la capa de mezcla del electrodo negativo, en consecuencia, la permeabilidad de la solución electrolítica al electrodo negativo disminuye considerablemente y la

propiedad de descarga a baja temperatura. el ambiente baja. A partir de estos hechos, se considera que el contenido de la fluororesina contenida en la capa de mezcla del electrodo negativo debe controlarse a $0,2 \text{ mg/cm}^2$ o más y $2,0 \text{ mg/cm}^2$ o menos.

- 5 Tal como se describió anteriormente, de acuerdo con la presente invención, la fluororesina está contenida en el electrodo negativo de modo que el contenido de la fluororesina en la parte de la capa interna (la capa más interna que la capa entre la superficie y el plano alcanza el 10% del espesor total desde la superficie) se convierte en más que la parte de la capa exterior de la capa de mezcla de electrodos negativos (la capa entre la superficie y el plano alcanza el 10% del espesor total desde la superficie), y el contenido de fluororesina en este momento se controla a $0,2 \text{ mg/cm}^2$ o más y $2,0 \text{ mg/cm}^2$ o menos: y por lo tanto se puede proporcionar la batería secundaria de níquel-hidrógeno en la que la resistencia a la fuga de líquido en el momento de la carga inversa es alta y la eficiencia de descarga en el entorno de baja temperatura es alta.

- 15 Cabe señalar que la presente invención no se limita a las realizaciones y ejemplos descritos anteriormente, y puede modificarse de diversas formas. Por ejemplo, el PFA se utilizó como fluororesina en la realización descrita anteriormente, pero la presente invención no se limita a esta realización, y se pueden obtener efectos similares incluso cuando se utiliza PTFE o FEP, que tiene una repelencia al agua similar a la PFA.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo negativo (26) para una batería secundaria de níquel-hidrógeno que comprende un núcleo de electrodo negativo electroconductor y una capa de mezcla de electrodo negativo transportada por el núcleo de electrodo negativo y formada por una mezcla de electrodo negativo que contiene una aleación de almacenamiento de hidrógeno y que tiene una forma de un cinturón en su conjunto, caracterizado porque la capa de mezcla de electrodos negativos contiene una fluororesina; un contenido de fluororesina, expresado por una masa aplicada por unidad de área del electrodo negativo (26), está dentro de un rango de $0,2 \text{ mg/cm}^2$ o más y $2,0 \text{ mg/cm}^2$ o menos; y cuando el espesor total de la capa de mezcla de electrodos negativos desde una cara de extremo hasta la otra cara de extremo en la dirección del grosor del electrodo negativo (26) se define como 100%, los rangos se extienden desde una cara de extremo y la otra cara de extremo hacia arriba hasta una profundidad hacia el centro correspondiente al 10% se definen como partes de la capa externa de la capa de mezcla de electrodos negativos, respectivamente, y una capa en un rango que excluye las partes de la capa externa se define como una parte de la capa interna de la capa de mezcla de electrodos negativos, un contenido de fluororesina, que es una proporción de la fluororesina contenida en una unidad de volumen de la capa de mezcla de electrodo negativo, es mayor en la porción de la capa interna que en la porción de la capa externa, y una relación del contenido de fluororesina en la porción de la capa interna a el contenido de fluororesina en la parte de la capa externa es 1,10 o mayor.
2. El electrodo negativo (26) para una batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de fluororesina de la parte de la capa interior es 1,45 veces o más que el contenido de fluororesina de la parte de la capa exterior.
3. El electrodo negativo (26) para una batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la densidad aparente de la capa de mezcla de electrodos negativos es de $4,0 \text{ g/cm}^3$ o superior y de $7,0 \text{ g/cm}^3$ o inferior.
4. Electrodo negativo (26) para batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la fluororesina es un perfluoroalcoxialcano.
5. Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (2) que comprende un recipiente (10) y un grupo de electrodos (22) alojados en el recipiente (10) junto con un electrolito alcalino, caracterizada porque el grupo de electrodos (22) contiene un electrodo positivo (24) y un electrodo negativo (26) superpuestos entre sí a través de un aislante (28), siendo el electrodo negativo (26) el electrodo negativo (26) para una batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

Fig. 1

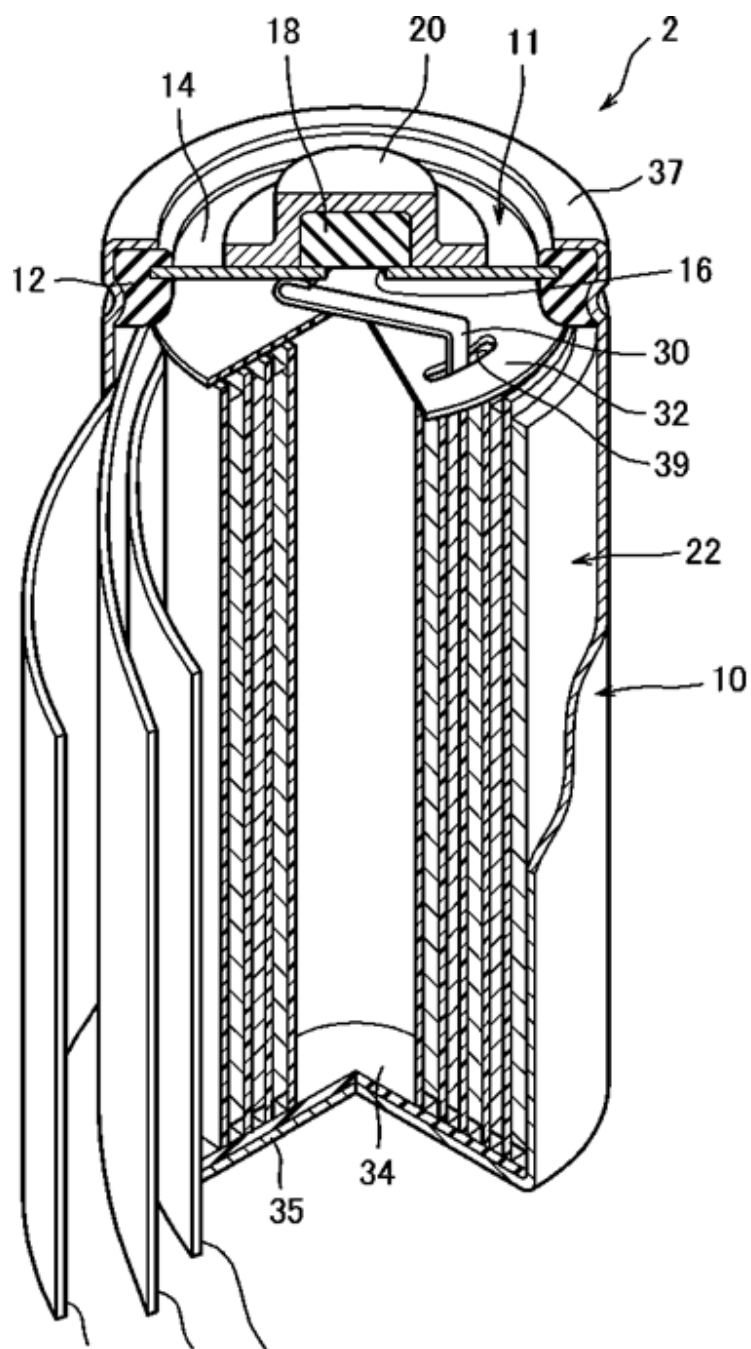


Fig. 2

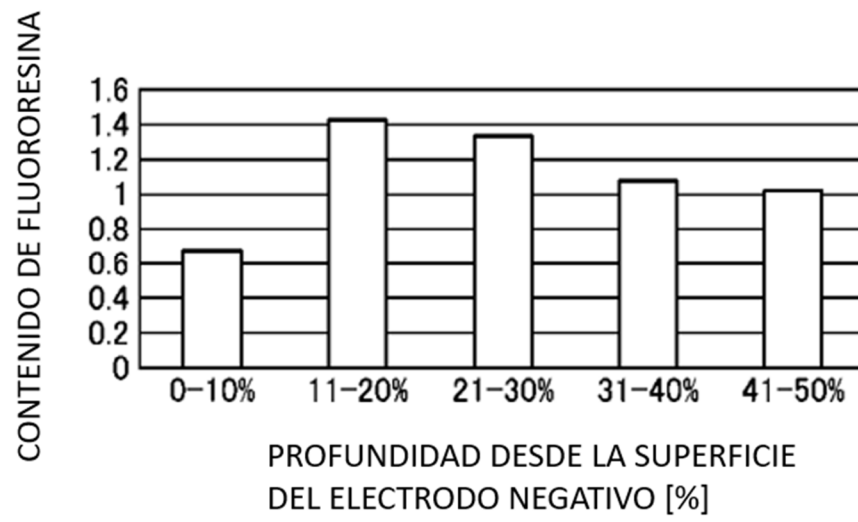


FIG. 3

