

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 841 999**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01)
H01M 10/30 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2018** **E 18204976 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2020** **EP 3483960**

54 Título: **Electrodo negativo para batería secundaria de níquel-hidrógeno y batería secundaria de níquel-hidrógeno que incluye el electrodo negativo**

30 Prioridad:

10.11.2017 JP 2017217555

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SAGUCHI, AKIRA;
ISHIDA, JUN y
OHATA, SHOTA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 841 999 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 que incluye el electrodo negativo

Antecedentes de la invención

5 Campo de la invención

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

Descripción de la técnica relacionada

10 Las baterías secundarias de níquel-hidrógeno se conocen como una de las baterías secundarias alcalinas. Las baterías secundarias de níquel-hidrógeno se han usado en diversos dispositivos, tales como dispositivos portátiles, coches eléctricos híbridos, ya que las baterías secundarias de níquel-hidrógeno son superiores en cuanto a la capacidad y mejores en cuanto a la seguridad medioambiental también que las baterías secundarias de níquel-cadmio. Tales baterías secundarias de níquel-hidrógeno amplían cada vez más sus aplicaciones y se usan también como fuentes de energía de reserva y similares.

15 Aunque las fuentes de energía de reserva y similares se usan en caso de urgencia, si estas llegan al final de su vida útil, en ese caso de urgencia, estas no pueden cumplir el fin. Además, en las fuentes de energía de reserva y similares, se requiere una vida útil larga.

De hecho, las fuentes de energía de reserva y similares básicamente se cargan continuamente a una velocidad constante.

20 En el entorno donde se lleva a cabo la carga continua, tal como se ha descrito anteriormente, las baterías son susceptibles de sobrecargarse. Por tanto, el hecho de que estén sobrecargadas provoca el hinchamiento de los electrodos positivos y ejerce presión sobre los separadores y priva de soluciones de electrolito a los separadores. Como resultado, se produce el denominado secado y la descarga se vuelve imposible, agotando la vida útil de las baterías.

25 Con el fin de suprimir la producción de tal sequedad, resulta posiblemente eficaz el aumento de la cantidad de las soluciones de electrolito.

Si se inyecta una solución de electrolito en una batería en una cantidad mayor de lo normal, sin embargo, un separador difícilmente puede conservar tal solución de electrolito y parte de la solución de electrolito permanece en la parte superior de un grupo de electrodos y similares en algunos casos. En tal caso, en algunos casos donde se
30 lleva a cabo un tratamiento de activación en la batería, surge lo siguiente: la parte de la solución de electrolito se filtra fuera de la batería.

Con el fin de suprimir el surgimiento de tal problema, resulta posible tomar, por ejemplo, una medida donde se potencian las propiedades de conservación de la solución de un electrodo negativo y la solución de electrolito se conserva en una gran cantidad también en el electrodo negativo. En el presente documento, como método para
35 potenciar las propiedades de conservación de la solución de un electrodo negativo, se conocen, por ejemplo, un método descrito en la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2001-085013 y similares.

Aunque las propiedades de conservación de la solución de un electrodo negativo se potencien tal como se ha descrito anteriormente, sin embargo, cuando se priva de la solución de electrolito a un separador, dado que la solución de electrolito difícilmente se mueve sin problemas del electrodo negativo al separador y la solución de
40 electrolito da como resultado una distribución deficiente en un grupo de electrodos, el secado no se puede suprimir lo suficiente.

Además, cuando la solución de electrolito se conserva en una gran cantidad en el electrodo negativo, el problema que se muestra a continuación surge en algunos casos.

45 Cuando una batería secundaria de níquel-hidrógeno se encuentra en un estado de sobrecarga, se produce una reacción de generación de gas de oxígeno a partir de su electrodo positivo y se eleva la presión interna de la batería. Cuando se eleva la presión interna de la batería, una válvula de seguridad de la batería funciona para liberar el gas de oxígeno y para dar como resultado la liberación también de la solución de electrolito al exterior. Como resultado, la vida útil de la batería se agota. En la batería secundaria de níquel-hidrógeno, sin embargo, en su electrodo

negativo, también se produce simultáneamente una reacción de absorción del gas de oxígeno generado en la sobrecarga. Es decir, la batería secundaria de níquel-hidrógeno tiene la función de ser capaz de suprimir la elevación de la presión interna de la batería mediante el gas de oxígeno. Por tanto, las baterías secundarias de níquel-hidrógeno habituales pueden suprimir la elevación de la presión interna de las baterías y pueden suprimir el acortamiento de la vida útil de las baterías.

De hecho, la reacción de absorción de gas de oxígeno en un electrodo negativo avanza en interfaces trifásicas donde una fase sólida, una fase gaseosa y una fase líquida están presentes. Sin embargo, si una solución de electrolito se conserva en una gran cantidad en el electrodo negativo, dado que no se forman buenas interfaces trifásicas y la reacción de absorción de gas de oxígeno no avanza sin problemas, el gas de oxígeno no se absorbe lo suficiente. A continuación, se eleva la presión interna de una batería. Como resultado, una válvula de seguridad de la batería funciona para liberar la solución de electrolito al exterior y surge el siguiente problema: la vida útil de la batería da como resultado un agotamiento antes de tiempo.

Además, cuando la solución de electrolito se conserva en una gran cantidad en el electrodo negativo, una reacción de la aleación de absorción de hidrógeno con la solución de electrolito avanza más para dar como resultado el consumo de la solución de electrolito. Como resultado, surge el siguiente problema: la solución de electrolito se vuelve insuficiente y la vida útil de la batería se agota antes de tiempo.

La presente invención se ha conseguido basándose en la situación anterior y un objeto de la misma es proporcionar un electrodo negativo, para una batería secundaria de níquel-hidrógeno, que sea capaz de lograr la prolongación de la vida útil de una batería incluso en el caso de estar cargada continuamente y una batería secundaria de níquel-hidrógeno que comprenda el electrodo negativo.

El documento EP 3128584 A1 desvela una batería secundaria de níquel-hidrógeno que comprende un recipiente y un grupo de electrodos alojados en el recipiente en un estado sellado junto con un electrolito alcalino, en donde el grupo de electrodos comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo que tienen un separador intercalado entre los mismos, el electrolito alcalino comprende NaOH como soluto principal y el electrodo negativo comprende una aleación de almacenamiento de hidrógeno que tiene una composición representada mediante una Fórmula general: $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-z}M_z$, en donde Ln es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y Zr; M es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en V, Nb, Ta, Cr, Mo, Fe, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Al, Si, P y B; los subíndices x, y y z cumplen las siguientes relaciones, respectivamente: $0 \leq x \leq 0,05$, $3,3 \leq y \leq 3,6$ y $0 \leq z \leq 0,50$; y el contenido de La en Ln es del 25 % o menos.

El documento JP 2002025547 A tiene como objetivo mejorar la adhesión de una sustancia activa de electrodo y un sustrato colector de corriente y tiene como objetivo mejorar la durabilidad electroquímica. Se consigue esto mediante el uso de un polímero que tiene una propiedad de enlace químico a la sustancia activa de electrodo y que tiene una conductividad iónica como aglutinante en un electrodo de pasta de una batería secundaria alcalina, se puede mejorar la adhesión entre la sustancia activa de electrodo y la placa de metal de colector de corriente y se puede obtener un afinamiento del electrodo y una mejora de las características de la batería. Especialmente cuando se usa polímero de perfluorocarburo que tiene un grupo ácido sulfónico como aglutinante para el electrodo positivo, el electrodo positivo es superior en cuanto a la resistencia a la oxidación que se requiere especialmente para el electrodo positivo y es adecuado.

El documento JP S61163569 A tiene como objetivo mejorar las características del ciclo de carga-descarga y la característica de descarga de corriente grande mediante la utilización de un polo negativo formado en lámina preparado de una mezcla de polvo de aleación de oclusión de hidrógeno recubierto con una película de chapado químico de níquel o aleación de níquel y material aglutinante resistente a los álcalis. La aleación de hidrógeno, tal como la del sistema de níquel, se produce mediante la exposición en una atmósfera de gas de hidrógeno a alta presión y el proceso de activación para adsorber hidrógeno se lleva a cabo repetidamente, de este modo, se espolvorea la elación en granos finos. La superficie del grano fino se recubre con una película de chapado químico de níquel o aleación de níquel. El polvo de aleación de oclusión de hidrógeno recubierto con la película de chapado químico y el material aglutinante resistente a los álcalis se mezclan y amasan, la mezcla amasada se forma por rodillo hasta dar una lámina y se emplea para los constituyentes del polo negativo. El polo negativo se prepara de colector de red de níquel de sus dos superficies soldadas a presión con estos cuerpos. Con esta constitución, se sueldan bien los cuerpos, se evita, de este modo, que el polvo de aleación de oclusión de hidrógeno se desprenda, se rompa, etc. y también se mejora la conductividad del propio polvo. Por consiguiente, la característica de descarga de corriente grande se vuelve excelente y las características de carga-descarga se mejoran.

El documento US 2015280216 A1 proporciona una batería de almacenamiento de níquel-hidruro de metal con supresión de la elevación de la presión interna, permitiendo la supresión de filtraciones de electrolito alcalino incluso cuando se usen dos o más de las baterías. La batería incluye: electrodos positivo y negativo; un separador interpuesto entre los mismos; y un electrolito alcalino. El electrodo negativo incluye: una capa de mezcla de materiales que incluye polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno capaz de absorber y liberar hidrógeno electroquímicamente; y una capa repelente al agua que incluye un primer polímero que incluye tetrafluoroetileno

como unidades de monómero, formada sobre la capa de mezcla de materiales. El separador incluye: una capa primaria que tiene una estructura de tejido no tejido de fibras; y una capa de material compuesto formada sobre la capa primaria y que está en contacto con la capa repelente al agua. La capa de material compuesto incluye: fibras en continuidad con la estructura de tejido no tejido; y un segundo polímero que incluye tetrafluoroetileno como unidades de monómero. La capa de material compuesto tiene un ángulo de contacto con el agua de 10 a 80°.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de níquel-hidrógeno, comprendiendo el electrodo negativo un núcleo de electrodo negativo y una mezcla de electrodo negativo retenida sobre el núcleo de electrodo negativo, en donde la mezcla de electrodo negativo comprende una aleación de absorción de hidrógeno y un repelente al agua, en donde: la aleación de absorción de hidrógeno tiene una composición representada mediante la Fórmula general: $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a-b}Al_aM_b$ (en donde Ln representa al menos un elemento seleccionado de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, Ti y Zr; y M representa al menos un elemento seleccionado de 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 cumplen las relaciones representadas mediante $0,05 \leq a \leq 0,30$, $0 \leq b \leq 0,50$, $0 < x < 0,05$ y $2,8 \leq y \leq 3,9$, respectivamente) y tiene una estructura de tipo A_2B_7 ; y el repelente al agua comprende un perfluoroalcoxialcano.

La presente invención proporciona, además, una batería secundaria de níquel-hidrógeno que comprende un recipiente y un grupo de electrodos alojados en el recipiente junto con una solución de electrolito alcalino, en donde el grupo de electrodos comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo apilados a través de un separador, en donde el electrodo negativo es el electrodo negativo mencionado anteriormente para una batería secundaria de níquel-hidrógeno.

En el electrodo negativo de una batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con la presente invención, la mezcla de electrodo negativo comprende una aleación de absorción de hidrógeno y un repelente al agua, en donde: la aleación de absorción de hidrógeno tiene una composición representada mediante la Fórmula general: $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a-b}Al_aM_b$ (en donde Ln representa al menos un elemento seleccionado de 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 de 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 cumplen las relaciones representadas mediante $0,05 \leq a \leq 0,30$, $0 \leq b \leq 0,50$, $0 < x < 0,05$ y $2,8 \leq y \leq 3,9$, respectivamente) y tiene una estructura de tipo A_2B_7 ; y el repelente al agua comprende un perfluoroalcoxialcano. Esta constitución, dado que, en el electrodo negativo, se suprime la distribución deficiente de la solución de electrolito alcalino y se forman buenas interfaces trifásicas, permite que la batería secundaria de níquel-hidrógeno que comprende el electrodo negativo de acuerdo con la presente invención se prolongue en cuanto a la vida útil, incluso cuando la batería se cargue continuamente.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista en perspectiva ilustrada mediante el corte parcial de una batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

En lo sucesivo en el presente documento, la batería secundaria de níquel-hidrógeno 2 (en lo sucesivo en el presente documento, denominada batería) de acuerdo con la presente invención se describirá con referencia al dibujo.

Una batería 2, a la que se aplica la presente invención, no está especialmente limitada y la descripción se proporcionará tomando como ejemplo el caso donde la presente invención se aplica a la batería 2 cilíndrica de tamaño AA ilustrada en la FIG. 1.

Tal como se ilustra en la FIG. 1, la batería 2 está equipada con una lata externa 10 que tiene un extremo superior abierto y una forma cilíndrica en la parte inferior. La lata externa 10 tiene conductividad y una pared inferior 35 de la misma funciona como terminal de electrodo negativo. Un cuerpo de sellado 11 se fija a la abertura de la lata externa 10. El cuerpo de sellado 11 contiene una placa de tapa 14 y un terminal de electrodo positivo 20 y sella la lata externa 10. La placa de tapa 14 es un elemento en forma de disco que tiene conductividad. En la abertura de la lata externa 10, la placa de tapa 14 y una empaquetadura aislante en forma de anillo 12 se disponen rodeando la placa de tapa 14 y la empaquetadura aislante 12 se fija a un borde de abertura 37 de la lata externa 10 mediante el retacado del borde de abertura 37 de la lata externa 10. Es decir, la placa de tapa 14 y la empaquetadura aislante 12 bloquean herméticamente la abertura de la lata externa 10 en cooperación entre sí.

En el presente documento, la placa de tapa 14 tiene un orificio pasante central 16 en el centro y, sobre la superficie externa de la placa de tapa 14, se dispone un disco de válvula preparado de caucho 18 taponando el orificio pasante central 16. Además, sobre la superficie externa de la placa de tapa 14, se conecta eléctricamente el terminal de electrodo positivo preparado de metal 20 que tiene una forma cilíndrica con una brida para cubrir el disco de válvula

18. El terminal de electrodo positivo 20 presiona el disco de válvula 18 hacia la placa de tapa 14. En el presente documento, el terminal de electrodo positivo 20 tiene un orificio de ventilación abierto en el mismo, que no se ilustra en la Figura.

5 Normalmente, el orificio pasante central 16 se cierra herméticamente con el disco de válvula 18. Por el contrario, cuando se genera un gas en la lata externa 10 y la presión interna de la misma se eleva, el disco de válvula 18 se comprime mediante la presión interna para abrir el orificio pasante central 16 y, en consecuencia, el gas se libera de la lata externa 10 al exterior a través del orificio pasante central 16 y el orificio de ventilación (no ilustrado en la Figura) del terminal de electrodo positivo 20. Es decir, el orificio pasante central 16, el disco de válvula 18 y el terminal del electrodo positivo 20 forman una válvula de seguridad para la batería.

10 En la lata externa 10, se aloja un grupo de electrodos 22. El grupo de electrodos 22 comprende un electrodo positivo en forma de tira 24, un electrodo negativo en forma de tira 26 y un separador 28 y el grupo de electrodos 22 se enrolla en forma de espiral en el estado en que el separador 28 se interpone entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26. Es decir, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 se apilan entre sí a través del separador 28. La periferia más externa del grupo de electrodos 22 se forma de una parte (parte periférica más externa) del electrodo negativo 26 y entra en contacto con la pared periférica interna de la lata externa 10. Es decir, el electrodo negativo 26 y la lata externa 10 se conectan eléctricamente entre sí.

15 A continuación, en la lata externa 10, se dispone un conductor de electrodo positivo 30 entre el grupo de electrodos 22 y la placa de tapa 14. En concreto, un extremo del conductor de electrodo positivo 30 se conecta al electrodo positivo 24 y el otro extremo del mismo se conecta a la placa de tapa 14. Por lo tanto, el terminal de electrodo positivo 20 y el electrodo positivo 24 se conectan eléctricamente entre sí a través del conductor de electrodo positivo 30 y la placa de tapa 14. En el presente documento, entre la placa de tapa 14 y el grupo de electrodos 22, se dispone un elemento aislante superior circular 32 y el conductor de electrodo positivo 30 se extiende a través de una ranura 39 instalada en el elemento aislante superior 32. Además, también entre el grupo de electrodos 22 y la parte inferior de la lata externa 10, se dispone un elemento aislante inferior circular 34.

25 Además, en la lata externa 10, se inyecta una cantidad predeterminada de la solución de electrolito alcalino (no ilustrada en la Figura). La solución de electrolito alcalino se impregna en el grupo de electrodos 22 y permite que avance una reacción electroquímica (reacción de carga y descarga) en la carga y descarga entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26. Como solución de electrolito alcalino, se usa preferentemente una solución acuosa que contiene, como soluto, al menos uno entre KOH, NaOH y LiOH.

30 Como material del separador 28, por ejemplo, se puede usar un tejido no tejido preparado de fibra de poliamida al que se le ha conferido grupos funcionales hidrófilos y un tejido no tejido preparado de fibra de poliolefina, tal como polietileno o polipropileno, al que se le ha conferido grupos funcionales hidrófilos.

El electrodo positivo 24 comprende un material de base de electrodo positivo conductor que tiene una estructura porosa y una mezcla de electrodo positivo retenida en los poros del material de base de electrodo positivo.

35 Como tal material de base de electrodo positivo, por ejemplo, se puede usar una lámina de níquel de espuma.

La mezcla de electrodo positivo comprende una partícula de sustancia activa de electrodo positivo y un aglutinante. Además, cuando se requiere, se añaden aditivos de electrodo positivo a la mezcla de electrodo positivo.

40 El aglutinante anterior funciona para enlazar entre sí las partículas de sustancia activa de electrodo positivo y para enlazar las partículas de sustancia activa de electrodo positivo al material de base de electrodo positivo. En el presente documento, como aglutinante, por ejemplo, se puede usar una carboximetilcelulosa, una metilcelulosa, una dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno) o una dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa).

A continuación, los aditivos de electrodo positivo incluyen óxido de zinc e hidróxido de cobalto.

45 Como partícula de sustancia activa de electrodo positivo, se puede usar una partícula de hidróxido de níquel que se usa normalmente para baterías secundarias de níquel-hidrógeno. Resulta preferible que la partícula de hidróxido de níquel que se adopte sea una partícula de hidróxido de níquel de orden elevado.

50 Además, resulta preferible usar, como partícula de hidróxido de níquel anterior, una que contenga Co como solución sólida. El Co, como componente de la solución sólida, contribuye a potenciar la conductividad entre las partículas de sustancia activa de electrodo positivo y mejora la aceptabilidad de la carga. En el presente documento, cuando el contenido de Co contenido como solución sólida en la partícula de hidróxido de níquel es bajo, el efecto de mejora de la aceptabilidad de la carga es pequeño; y, a la inversa, cuando es demasiado alto, el desarrollo de partículas de la partícula de hidróxido de níquel da como resultado la inhibición. Además, resulta preferible usar, como partícula de hidróxido de níquel, una forma de la misma que contenga el 0,5 % en masa o más y el 5,0 % en masa o menos de

Co como componente de la solución sólida.

A continuación, resulta preferible que la partícula de hidróxido de níquel anterior contenga, además, Zn como solución sólida. En el presente documento, el Zn contribuye a la supresión del hinchamiento del electrodo positivo.

- 5 Resulta preferible que el contenido de Zn contenido como solución sólida en la partícula de hidróxido de níquel se establezca en el 2,0 % en masa o más y el 5,0 % en masa o menos, basándose en el hidróxido de níquel.

A continuación, resulta preferible que la partícula de hidróxido de níquel anterior se configure para que esté en una forma donde la superficie de la misma se cubra con una capa de superficie que comprenda un compuesto de cobalto. Resulta preferible adoptar, como capa de superficie, una capa de compuesto de cobalto de orden alto que contenga un compuesto de cobalto elevado en orden hasta tres o más valencias.

- 10 La capa de compuesto de cobalto de orden alto anterior es excelente en cuanto a la conductividad y forma una red conductora. Resulta preferible adoptar, como capa de compuesto de cobalto de orden alto, una capa que contenga un compuesto de cobalto, tal como oxihidróxido de cobalto (CoOOH), que se eleve en orden hasta tres o más valencias.

- 15 La partícula de sustancia activa de electrodo positivo, tal como se ha descrito anteriormente, se produce mediante un método de producción normalmente usado para baterías secundarias de níquel-hidrógeno.

A continuación, se puede producir el electrodo positivo 24, por ejemplo, de la siguiente manera.

- 20 En primer lugar, se prepara una suspensión de mezcla de electrodo positivo que contiene la partícula de sustancia activa de electrodo positivo, agua y el aglutinante. La suspensión de mezcla de electrodo positivo preparada se empaqueta, por ejemplo, en una lámina de níquel de espuma y se seca. Después del secado, la lámina del níquel de espuma empaquetada con partículas de hidróxido de níquel y similares se enrolla y, a continuación, se corta para producir, de este modo, el electrodo positivo 24.

A continuación, se describirá el electrodo negativo 26.

El electrodo negativo 26 tiene un núcleo de electrodo negativo conductor en forma de tira y una mezcla de electrodo negativo se retiene sobre el núcleo de electrodo negativo.

- 25 El núcleo de electrodo negativo es un material de metal en forma de lámina que tiene orificios pasantes distribuidos sobre el mismo y, por ejemplo, se puede usar una lámina de metal con perforaciones. La mezcla de electrodo negativo no solo se empaqueta en los orificios pasantes del núcleo de electrodo negativo, sino que también se retiene en forma de capa sobre ambas superficies del núcleo de electrodo negativo.

- 30 La mezcla de electrodo negativo contiene una partícula de aleación de absorción de hidrógeno capaz de absorber y liberar hidrógeno como sustancia activa de electrodo negativo, un agente conductor, un aglutinante, un agente adyuvante de electrodo negativo y un repelente al agua.

- 35 El aglutinante anterior funciona para enlazar entre sí las partículas de aleación de absorción de hidrógeno, el agente conductor y similares y, simultáneamente, para enlazar las partículas de aleación de absorción de hidrógeno, el agente conductor y similares al núcleo de electrodo negativo. En el presente documento, el aglutinante no está especialmente limitado y, por ejemplo, se puede usar un aglutinante que se use normalmente para baterías secundarias de níquel-hidrógeno, tal como un polímero hidrófilo o hidrófobo o una carboximetilcelulosa.

Como agente adyuvante de electrodo negativo, se puede usar caucho de estireno-butadieno, poliacrilato de sodio o similares.

- 40 La composición de la aleación de absorción de hidrógeno en la partícula de aleación de absorción de hidrógeno se representa mediante la siguiente Fórmula (I) general.



- 45 En la Fórmula (I) general, Ln representa al menos un elemento seleccionado de 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 de 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 cumplen las relaciones representadas mediante $0,05 \leq a \leq 0,30$, $0 \leq b \leq 0,50$, $0 < x < 0,05$ y $2,8 \leq y \leq 3,9$, respectivamente.

En el presente documento, la aleación de absorción de hidrógeno de acuerdo con la presente invención es una

aleación de absorción de hidrógeno que tiene una estructura de tipo A_2B_7 , una estructura denominada red superred, formada mediante la formación de capas de una subunidad de tipo AB_2 y una subunidad de tipo AB_5 , cuando Ln y Mg en la Fórmula (I) general se toman como componente A y Ni, Al y M se toman como componente B. La aleación de absorción de hidrógeno que tiene tal estructura de superred tiene, al mismo tiempo, la ventaja de una absorción y liberación estables de hidrógeno, que es una característica de una aleación de tipo AB_5 , y la ventaja de la gran cantidad de hidrógeno absorbido, que es una característica de una aleación de tipo AB_2 . Además, la aleación de absorción de hidrógeno de acuerdo con la Fórmula (I) general, dado que es excelente en cuanto a la capacidad de absorción de hidrógeno, contribuye a la potenciación de la capacidad de la batería 2 a obtener.

A continuación, en la aleación de absorción de hidrógeno de acuerdo con la presente invención, la cantidad de Mg representada mediante el subíndice x se suprime ligeramente. El Mg es un metal ligero y, cuando se reduce la relación de tal elemento ligero, dado que la relación de elementos relativamente pesados, tales como Sm, aumenta junto con la misma, la densidad de la aleación de absorción de hidrógeno en su conjunto se vuelve relativamente alta. La densidad específica de la aleación de absorción de hidrógeno de acuerdo con la presente invención es de 8,5 a 8,7 g/cm³. En el presente documento, dado que la densidad de una aleación de absorción de hidrógeno de un tipo A_2B_7 (tipo Ce_2Ni_7) habitual es de 7,9 a 8,4 g/cm³ y la densidad de una aleación de absorción de hidrógeno de un tipo AB_5 habitual es de 7,9 a 8,1 g/cm³, en comparación con estas aleaciones de absorción de hidrógeno convencionales, se puede decir que la aleación de absorción de hidrógeno de acuerdo con la presente invención tiene una densidad alta en comparación con una aleación de absorción de hidrógeno convencional.

Cuando se usa, por tanto, la aleación de absorción de hidrógeno que tiene una densidad alta, los huecos necesarios para la difusión de gas en el electrodo negativo aumentan, facilitando la difusión de gas. Además, resulta más fácil que el gas de oxígeno generado en el electrodo positivo en la sobrecarga y la aleación de absorción de hidrógeno entren en contacto entre sí.

Se pueden obtener partículas de la aleación de absorción de hidrógeno, por ejemplo, de la siguiente manera.

En primer lugar, las materias primas de metal se pesan para proporcionar una composición predeterminada y se mezclan; y la mezcla resultante se funde, por ejemplo, mediante un horno de fundición por inducción, para preparar, de este modo, un lingote. El lingote obtenido se somete a un tratamiento térmico de calentamiento en una atmósfera de gas inerte de 900 a 1.200 °C durante 5 a 24 horas. Posteriormente, el lingote se tritura y se tamiza para obtener, de este modo, las partículas de la aleación de absorción de hidrógeno que tienen un diámetro de partícula deseado.

En el presente documento, el diámetro de partícula de las partículas de la aleación de absorción de hidrógeno no está especialmente limitado y, preferentemente, se usan las partículas que tienen un diámetro de partícula promedio de 55,0 a 70,0 μm. En el presente documento, en la presente descripción, el diámetro de partícula promedio significa un diámetro de partícula promedio correspondiente al 50 % en acumulación en términos de masa y se determina mediante un método de dispersión por difracción láser usando un analizador de distribución de tamaño de partícula.

Como agente conductor, se usa un agente conductor que se usa normalmente para electrodos negativos de baterías secundarias de níquel-hidrógeno. Por ejemplo, se usa negro de carbón o similares.

A continuación, como repelente al agua, se usa un perfluoroalcohalcano (en lo sucesivo en el presente documento, denominado PFA). La forma donde el PFA está contenido en la mezcla de electrodo negativo no está especialmente limitada y resulta preferible una forma donde se aplique PFA a la superficie de una capa de mezcla intermedia formada mediante la retención de la aleación de absorción de hidrógeno, el agente conductor y similares, que son materiales constituyentes de la mezcla de electrodo negativo, excluyendo el PFA, sobre el núcleo de electrodo negativo para que, de este modo, quede contenida en la mezcla de electrodo negativo.

El PFA confiere repelencia al agua al electrodo negativo y contribuye a la formación de buenas interfaces trifásicas sobre la superficie de la aleación de absorción de hidrógeno. Además, resulta fácil que el gas de oxígeno generado en el electrodo positivo en sobrecarga se absorba en el electrodo negativo (aleación de absorción de hidrógeno).

En el presente documento, basándose en la cantidad de PFA a aplicar, resulta preferible que la masa del contenido sólido de PFA por unidad de área se establezca en 0,1 mg/cm² o más. Esto se debe a que, siendo la masa del contenido sólido de PFA menor de 0,1 mg/cm², resulta difícil que se formen buenas interfaces trifásicas sobre la superficie de la aleación de absorción de hidrógeno. Con el fin de formar mejores interfaces trifásicas sobre la superficie de la aleación de absorción de hidrógeno, resulta más preferible que la masa del contenido sólido de PFA se establezca en 0,3 mg/cm² o más. Por el contrario, cuando la masa del contenido sólido de PFA supera los 2,0 mg/cm², la superficie de la aleación de absorción de hidrógeno se cubre, en gran medida, con PFA para reducir el área de reacción de la reacción de batería y las características de descarga de la batería disminuyen. Por lo tanto, resulta preferible que el límite superior de la masa del contenido sólido de PFA se establezca en 2,0 mg/cm² o menos.

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

En primer lugar, un polvo de aleación de absorción de hidrógeno, que es un agregado de las partículas de aleación de absorción de hidrógeno anteriores, el agente conductor, el aglutinante y el agua se proporcionan y se amasan para preparar, de este modo, una pasta. La pasta obtenida se aplica al núcleo de electrodo negativo y se seca. Después del secado, el núcleo de electrodo negativo que retiene el polvo de aleación de absorción de hidrógeno, el agente conductor y el aglutinante se enrolla completamente para elevar la densidad de empaquetamiento de la aleación de absorción de hidrógeno, obteniendo, de este modo, un artículo intermedio del electrodo negativo. A continuación, se aplica un líquido de dispersión de PFA como repelente al agua a la superficie del artículo intermedio del electrodo negativo. Posteriormente, el artículo intermedio del electrodo negativo que tiene el PFA aplicado al mismo se corta en una forma predeterminada. De este modo, se produce el electrodo negativo 26 que tiene la mezcla de electrodo negativo que contiene la aleación de absorción de hidrógeno, PFA y similares.

El electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 producidos, tal como se ha descrito anteriormente, se enrollan en forma de espiral en el estado en que el separador 28 se interpone entre los mismos para formar, de este modo, el grupo de electrodos 22.

El grupo de electrodos 22, por tanto, obtenido se aloja en la lata externa 10. Después de esto, la solución de electrolito alcalino se inyecta en una cantidad predeterminada en la lata externa 10. Sucesivamente, la lata externa 10 que aloja el grupo de electrodos 22 y la solución de electrolito alcalino se sella con el cuerpo de sellado 11 equipado con el terminal de electrodo positivo 20 para obtener, de este modo, la batería 2 de acuerdo con la presente invención. La batería 2 obtenida se somete a un tratamiento de activación inicial y, de ese modo, se pone en un estado que se puede usar.

En la batería 2 de acuerdo con la presente invención, debido al efecto sinérgico de la aleación de absorción de hidrógeno que tiene la composición anterior representada mediante la Fórmula (I) general y que tiene la estructura de tipo A_2B_7 y el PFA, incluso en el caso de una carga continua, se suprime la distribución deficiente de la solución de electrolito y se suprime el secado; y, dado que la difusión de gas es fácil y, además, se forman buenas interfaces trifásicas, el electrodo negativo puede absorber suficientemente gas de oxígeno y se puede suprimir la elevación de la presión interna de la batería, de modo que se pueda lograr la prolongación de la vida útil de la batería en carga continua.

[Ejemplos]

1. Producción de baterías

(Ejemplo 1)

(1) Producción de un electrodo positivo

Se pesaron sulfato de níquel, sulfato de zinc y sulfato de cobalto para transformarse en, basándose en Ni, el 2,5 % en masa de Zn y el 1,0 % en masa de Co; y estos se añadieron a una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 N que contenía iones amonio para preparar una solución acuosa mixta. Al tiempo que se agitaba la solución acuosa mixta obtenida, se añadió gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 10 N y se dejó reaccionar en la solución acuosa mixta, al tiempo que el pH se estabilizaba entre 13 y 14 durante la reacción, para generar partículas de base que contenían hidróxido de níquel como componente principal y Zn y Co como solución sólida.

Las partículas de base obtenidas se lavaron tres veces con agua pura en una cantidad 10 veces mayor que la de las partículas de base y, posteriormente, se sometieron a un tratamiento de deshidratación y secado. A continuación, como resultado de la medición del diámetro de partícula de las partículas de base obtenidas mediante el uso de un analizador de distribución de tamaño de partícula del tipo de dispersión por difracción láser, el diámetro de partícula promedio correspondiente al 50 % en acumulación en términos de masa de las partículas de base fue de 8 μm .

A continuación, las partículas de base obtenidas se cargaron en una solución acuosa de sulfato de cobalto; se vertió gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio de 1 mol/l y se dejó reaccionar, al tiempo que se agitaba la solución acuosa de sulfato de cobalto resultante, para generar un precipitado, al tiempo que el pH se mantenía en 11 durante la reacción. A continuación, el precipitado generado se retiró por filtración, se lavó con agua pura y, posteriormente, se secó al vacío. De este modo, se obtuvieron partículas de producto intermedio en las que la superficie de las partículas de base tenía el 5 % en masa de una capa de hidróxido de cobalto. A continuación, el espesor de la capa de hidróxido de cobalto fue de aproximadamente 0,1 μm .

A continuación, las partículas de producto intermedio se cargaron en una solución acuosa de hidróxido de sodio al 25 % en masa. En el presente documento, en el caso donde la masa de un polvo que es un agregado de las partículas de producto intermedio se tomó como P y la masa de la solución acuosa de hidróxido de sodio se tomó

como Q, la relación en masa de los mismos se estableció en P:Q = 1:10. A continuación, la solución acuosa de hidróxido de sodio que contenía el polvo del producto intermedio añadido en la misma se sometió a un tratamiento térmico de retención de la temperatura a una constante de 85 °C durante 8 horas con agitación.

5 El polvo del producto intermedio que se había sometido al tratamiento térmico anterior se lavó con agua pura y se secó mediante su exposición a aire caliente a 65 °C. De este modo, se obtuvo un polvo de sustancia activa de electrodo positivo que era un agregado de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo, que eran las partículas de base que contenían Zn y Co como solución sólida, y que tenía, sobre la superficie de las partículas de base, una capa de superficie que contenía un óxido de cobalto de orden elevado.

10 A continuación, a 95 partes en masa del polvo de sustancia activa de electrodo positivo obtenido tal como se ha descrito anteriormente, se añadieron y amasaron 50,0 partes en masa de agua que contenían 3,0 partes en masa de un polvo de óxido de zinc, 2,0 partes en masa de hidróxido de cobalto y el 0,2 % en masa de un polvo de hidroxipropilcelulosa como aglutinante, a fin de preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo.

15 A continuación, la suspensión de mezcla de electrodo positivo se empaquetó en una espuma de níquel en forma de lámina como material de base de electrodo positivo. En el presente documento, la espuma de níquel usada tenía una densidad de superficie (peso de base) de aproximadamente 600 g/m², una porosidad del 95 % y un espesor de aproximadamente 2 mm.

20 La espuma de níquel empaquetada con la suspensión de mezcla de electrodo positivo se secó, posteriormente, se enrolló, al tiempo que se efectuaba una regulación, de tal manera que la densidad de empaquetamiento de la sustancia activa de electrodo positivo calculada mediante la siguiente Fórmula (II) se convirtió en 3,2 g/cm³, y, posteriormente, se cortó en un tamaño predeterminado para obtener un electrodo positivo de un tamaño AA.

Densidad de empaquetamiento de la sustancia activa de electrodo positivo [g/cm³] = masa de la mezcla de electrodo positivo [g] / (altura del electrodo [cm] x longitud del electrodo [cm] x espesor del electrodo [cm] - masa de la espuma de níquel [g] / densidad del níquel [g/cm³])... (II)

(2) Producción de un electrodo negativo

25 Los materiales de metal de La, Sm, Mg, Ni y Al se mezclaron de modo que cada material de metal se convirtió en una relación molar predeterminada y, posteriormente, se cargaron y fundieron en un horno de fundición por inducción y se enfriaron para producir un lingote.

30 A continuación, el lingote se sometió a un tratamiento térmico de calentamiento en una atmósfera de gas de argón a una temperatura de 1.000 °C durante 10 horas para homogeneizarlo y, posteriormente, se trituró mecánicamente en una atmósfera de gas de argón para obtener un polvo de aleación de absorción de hidrógeno basado en tierras raras-Mg-Ni. La distribución del tamaño de partícula del polvo de aleación de absorción de hidrógeno basado en tierras raras-Mg-Ni obtenido se midió mediante un analizador de distribución del tamaño de partícula del tipo de dispersión por difracción láser (nombre del analizador: SRA-150, fabricado por MicrotracBel Corp.). Como resultado, el diámetro de partícula promedio correspondiente al 50 % en acumulación en términos de masa fue de 65 µm.

35 La composición del polvo de aleación de absorción de hidrógeno se analizó mediante una espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP en inglés) de alta frecuencia y fue La_{0,198}Sm_{0,792}Mg_{0,01}Ni_{3,30}Al_{0,2}. Además, el polvo de aleación de absorción de hidrógeno se sometió a una medición de difracción de rayos X (medición de XRD) y la estructura cristalina fue la denominada estructura de superred de tipo A₂B₇ (tipo Ce₂Ni₇). Además, la densidad de la aleación de absorción de hidrógeno se midió mediante el uso de un instrumento de medición de densidad verdadera (un densímetro automático de tipo seco, AccuPyc 1330 (nombre del producto), fabricado por Shimadzu Corp.) y la densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 1 fue de 8,6 g/cm³. En el presente documento, la medición de la densidad utilizó un método de expansión de volumen constante. Específicamente, el volumen de una muestra se determinó mediante la medición de un cambio en la presión del gas de helio en un volumen calibrado. A continuación, la densidad se determinó mediante la división de una masa de la muestra previamente medida por el volumen de la muestra determinado tal como se ha descrito anteriormente. En el presente documento, en la presente invención, la densidad de la aleación de absorción de hidrógeno significará la densidad verdadera de la aleación de absorción de hidrógeno.

50 A 100 partes en masa del polvo obtenido de la aleación de absorción de hidrógeno, se añadieron y amasaron 0,50 partes en masa de un polvo de un negro de carbón hueco que tenía una estructura hueca en forma de cubierta (específicamente, Ketjen Black (R), fabricado por Lion Specialty Chemicals Co., Ltd.), 1,0 parte en masa de un polvo de caucho de estireno-butadieno, 0,25 partes en masa de un polvo de un poliacrilato de sodio, 0,05 partes en masa de un polvo de carboximetilcelulosa y 20 partes en masa de agua en un entorno de 25 °C, a fin de preparar una pasta.

La pasta se aplicó de manera uniforme y para proporcionar un espesor constante sobre ambas superficies de una lámina de metal con perforaciones como sustrato de electrodo negativo. La pasta de mezcla de electrodo negativo se empaquetó también en orificios pasantes. En el presente documento, la lámina de metal con perforaciones fue un cuerpo en forma de tira preparada de hierro en el que se distribuyeron un gran número de orificios pasantes agujereados en la dirección del espesor y que tenía un espesor de 60 μm y se chapó de níquel sobre su superficie.

Después de secarse la pasta, la lámina de metal con perforaciones que retenía la aleación de absorción de hidrógeno y similares se enrolló, al tiempo que se efectuaba una regulación, de tal manera que la densidad de empaquetamiento (en lo sucesivo en el presente documento, denominada densidad de empaquetamiento de la aleación de absorción de hidrógeno) de la aleación de absorción de hidrógeno calculada mediante la siguiente Fórmula (III) se convirtió en 4,8 g/cm^3 , a fin de obtener un artículo intermedio de un electrodo negativo.

Densidad de empaquetamiento de la aleación de absorción de hidrógeno [g/cm^3] = masa de la aleación de absorción de hidrógeno [g] / (altura del electrodo [cm] x longitud del electrodo [cm] x espesor del electrodo [cm] - masa de la lámina de metal con perforaciones [g] / densidad del hierro [g/cm^3])... (III)

Posteriormente, se aplicó un líquido de dispersión de PFA a ambas superficies del artículo intermedio del electrodo negativo, de modo que la masa del contenido sólido por unidad de área de cada superficie se convirtió en 0,5 mg/cm^2 , y se secó. Posteriormente, el artículo intermedio del electrodo negativo se cortó en un tamaño predeterminado para obtener un electrodo negativo 26 de un tamaño AA.

(3) Montaje de una batería secundaria de níquel-hidrógeno

El electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 obtenidos tal como se ha descrito anteriormente se enrollaron en forma de espiral en el estado en que el separador 28 se interpuso entre los mismos para producir un grupo de electrodos 22. El separador 28 usado para la producción del grupo de electrodos 22 fue un tejido no tejido preparado de fibra de polipropileno que se había sometido a tratamiento de sulfonación y tenía un espesor de 0,1 mm (peso de base: 40 g/m^2).

A continuación, se proporcionó una solución de electrolito alcalino que era una solución acuosa que contenía KOH, NaOH y LiOH como solutos. La solución de electrolito alcalino tenía una relación de mezclado en masa de KOH, NaOH y LiOH de KOH:NaOH:LiOH = 15:2:1 y tenía un peso específico de 1,30.

A continuación, el grupo de electrodos 22 se alojó en una lata externa 10 cilíndrica en la parte inferior y se inyectaron 2,9 g de la solución de electrolito alcalino proporcionada. Posteriormente, una abertura de la lata externa 10 se cerró con un cuerpo de sellado 11 para montar una batería 2 de tamaño AA de 1.500 mAh de capacidad nominal.

(4) Tratamiento de activación inicial

La batería 2 obtenida se sometió tres veces a un ciclo de carga y descarga donde se tomó como ciclo una operación de carga y descarga en la que la batería 2 obtenida se cargó en un entorno de temperatura de 25 °C a una corriente de carga de 1,0 It durante 16 horas y, posteriormente, se descargó a una corriente de descarga de 1,0 It hasta que la tensión de la batería se convirtió en 1,0 V. Por tanto, la batería 2 se sometió a un tratamiento de activación inicial y se preparó en un estado que se podía usar.

(Ejemplo 2)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que se estableció la composición de la aleación de absorción de hidrógeno en $\text{La}_{0,194}\text{Sm}_{0,776}\text{Mg}_{0,03}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,2}$. La densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 2 fue de 8,6 g/cm^3 . La estructura cristalina de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 2 fue un tipo A_2B_7 .

(Ejemplo 3)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que se aplicó el líquido de dispersión de PFA a ambas superficies del artículo intermedio del electrodo negativo, de modo que la masa del contenido sólido por unidad de área de cada superficie se convirtió en 0,3 mg/cm^2 . La densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 3 fue de 8,6 g/cm^3 . La estructura cristalina de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 3 fue un tipo A_2B_7 .

(Ejemplo 4)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que se aplicó

el líquido de dispersión de PFA a ambas superficies del artículo intermedio del electrodo negativo, de modo que la masa del contenido sólido por unidad de área de cada superficie se convirtió en $1,0 \text{ mg/cm}^2$. La densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 4 fue de $8,6 \text{ g/cm}^3$. La estructura cristalina de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 4 fue un tipo A_2B_7 .

5 (Ejemplo 5)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que se aplicó el líquido de dispersión de PFA a ambas superficies del artículo intermedio del electrodo negativo, de modo que la masa del contenido sólido por unidad de área de cada superficie se convirtió en $2,0 \text{ mg/cm}^2$. La densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 5 fue de $8,6 \text{ g/cm}^3$. La estructura cristalina de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 5 fue un tipo A_2B_7 .

(Ejemplo 6)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que se aplicó el líquido de dispersión de PFA a ambas superficies del artículo intermedio del electrodo negativo, de modo que la masa del contenido sólido por unidad de área de cada superficie se convirtió en $0,1 \text{ mg/cm}^2$. La densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 6 fue de $8,6 \text{ g/cm}^3$. La estructura cristalina de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo 6 fue un tipo A_2B_7 .

(Ejemplo comparativo 1)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que no se aplicó ningún líquido de dispersión de PFA. La densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo comparativo 1 fue de $8,6 \text{ g/cm}^3$. La estructura cristalina de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo comparativo 1 fue un tipo A_2B_7 .

(Ejemplo comparativo 2)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que se estableció la composición de la aleación de absorción de hidrógeno en $\text{La}_{0,164}\text{Pr}_{0,333}\text{Nd}_{0,333}\text{Mg}_{0,17}\text{Ni}_{3,10}\text{Al}_{0,2}$ y de que no se aplicó ningún líquido de dispersión de PFA. La densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo comparativo 2 fue de $8,1 \text{ g/cm}^3$. La estructura cristalina de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo comparativo 2 fue un tipo A_2B_7 .

(Ejemplo comparativo 3)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que se aplicó un líquido de dispersión de PTFE en lugar de PFA a ambas superficies del artículo intermedio del electrodo negativo, de modo que la masa del contenido sólido por unidad de área de cada superficie se convirtió en $0,5 \text{ mg/cm}^2$. La densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo comparativo 3 fue de $8,6 \text{ g/cm}^3$. La estructura cristalina de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo comparativo 3 fue un tipo A_2B_7 .

(Ejemplo comparativo 4)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que se estableció la composición de la aleación de absorción de hidrógeno en $\text{La}_{0,270}\text{Sm}_{0,630}\text{Mg}_{0,10}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,2}$. La densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo comparativo 4 fue de $8,4 \text{ g/cm}^3$. La estructura cristalina de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo comparativo 4 fue un tipo A_2B_7 .

(Ejemplo comparativo 5)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno tal como en el Ejemplo 1, con la excepción de que se estableció la composición de la aleación de absorción de hidrógeno en $\text{La}_{0,270}\text{Sm}_{0,630}\text{Mg}_{0,10}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,2}$ y de que no se aplicó ningún líquido de dispersión de PFA. La densidad de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo comparativo 5 fue de $8,4 \text{ g/cm}^3$. La estructura cristalina de la aleación de absorción de hidrógeno del Ejemplo comparativo 5 fue un tipo A_2B_7 .

45 2. Evaluación de las baterías secundarias de níquel-hidrógeno

(1) Ensayo de carga continua

Las baterías de los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos comparativos 1 a 4, que se habían sometido al tratamiento de activación inicial, se cargaron continuamente en un entorno de 0 °C a una corriente de carga de 0,1 It durante 14 días. Después de finalizar la carga continua, cada batería se dejó reposar en un entorno de 25 °C durante 2 horas. A continuación, después de haber dejado reposar la batería durante 2 horas, el valor de la resistencia alterna se midió en un entorno de 25 °C. Los resultados de la medición se muestran como resistencias internas después del ensayo en la Tabla 1.

(2) Medición de la cantidad de la solución de electrolito conservada después del ensayo de carga continua

Cada batería, después de finalizar la medición del valor de resistencia alterna, se desmontó; se extrajeron el electrodo negativo y el separador; y se midieron cada una de las masas del electrodo negativo y del separador. Los valores de medición obtenidos se tomaron como masa del electrodo negativo después del desmontaje y masa del separador después del desmontaje, respectivamente.

Posteriormente, el electrodo negativo y el separador se lavaron completamente con agua de intercambio iónico y, posteriormente, se pusieron en una cámara de presión reducida para secarlos a presión reducida. Se midieron cada una de las masas en seco del electrodo negativo y del separador después del secado. Los valores de medición obtenidos se tomaron como masa en seco del electrodo negativo y masa en seco del separador, respectivamente.

A continuación, la cantidad de la solución de electrolito conservada en el electrodo negativo se determinó a partir de la diferencia entre la masa del electrodo negativo después del desmontaje y la masa en seco del mismo. Además, la cantidad de la solución de electrolito conservada en el separador se determinó a partir de la diferencia entre la masa del separador después del desmontaje y la masa en seco del mismo. Las cantidades determinadas de la solución de electrolito conservada se muestran como cantidades de la solución de electrolito conservadas en el separador y el electrodo negativo después del ensayo en la Tabla 1.

En el presente documento, se indicó que cuanto menor es el valor de la cantidad de la solución de electrolito conservada en el electrodo negativo, mejor es la repelencia al agua, y cuanto mayor es el valor de la cantidad de la solución de electrolito conservada en el separador, más difícilmente se produce el secado y más larga es la vida útil de las baterías.

[Tabla 1]

[Tabla 1]

	Aleación de absorción de hidrógeno		Repelente al agua		Resistencia interna después del ensayo [mΩ]	Cantidad de solución de electrolito conservada después del ensayo [g]	
	Composición	Densidad [g/cm ³]	Tipo	Cantidad aplicada [mg/cm ²]		Separador	Electrodo negativo
Ejemplo 1	La _{0,198} Sm _{0,792} Mg _{0,01} Ni _{3,30} Al _{0,2}	8,6	PFA	0,5	19,2	0,387	0,734
Ejemplo 2	La _{0,194} Sm _{0,776} Mg _{0,03} Ni _{3,30} Al _{0,2}	8,6	PFA	0,5	21,1	0,351	0,728
Ejemplo 3	La _{0,198} Sm _{0,792} Mg _{0,01} Ni _{3,30} Al _{0,2}	8,6	PFA	0,3	20,9	0,358	0,742
Ejemplo 4	La _{0,198} Sm _{0,792} Mg _{0,01} Ni _{3,30} Al _{0,2}	8,6	PFA	1,0	19,1	0,382	0,730
Ejemplo 5	La _{0,198} Sm _{0,792} Mg _{0,01} Ni _{3,30} Al _{0,2}	8,6	PFA	2,0	19,1	0,395	0,729
Ejemplo 6	La _{0,198} Sm _{0,792} Mg _{0,01} Ni _{3,30} Al _{0,2}	8,6	PFA	0,1	24,4	0,279	0,784
Ejemplo comparativo 1	La _{0,198} Sm _{0,792} Mg _{0,01} Ni _{3,30} Al _{0,2}	8,6	ninguno	0	26,5	0,238	0,798
Ejemplo comparativo 2	La _{0,164} Pr _{0,333} Nd _{0,333} Mg _{0,17} Ni _{3,10} Al _{0,2}	8,1	ninguno	0	32,0	0,153	0,689
Ejemplo comparativo 3	La _{0,198} Sm _{0,792} Mg _{0,01} Ni _{3,30} Al _{0,2}	8,6	PTFE	0,5	25,2	0,249	0,797
Ejemplo comparativo 4	La _{0,270} Sm _{0,630} Mg _{0,10} Ni _{3,30} Al _{0,2}	8,4	PFA	0,5	26,5	0,240	0,695
Ejemplo comparativo 5	La _{0,270} Sm _{0,630} Mg _{0,10} Ni _{3,30} Al _{0,2}	8,4	ninguno	0	29,1	0,203	0,756

(3) Consideración

(i) Los valores de resistencia interna de las baterías después del ensayo de carga continua de los Ejemplos comparativos 1 y 2 son de 26,5 a 32,0 mΩ. Por el contrario, los valores de resistencia interna de las baterías después del ensayo de carga continua de los Ejemplos 1 a 6 son de 19,1 a 24,4 mΩ; por tanto, las baterías de los Ejemplos 1 a 6, en comparación con las baterías de los Ejemplos comparativos 1 y 2, tienen valores de resistencia interna bajos. A partir de esto, resulta evidente que las baterías de los Ejemplos 1 a 6, en comparación con las baterías de los Ejemplos comparativos 1 y 2, tienen valores de resistencia interna suficientemente bajos y no se encuentran en la situación de que la vida útil se haya agotado debido al secado. Es decir, se puede decir que las baterías de los Ejemplos 1 a 6, en comparación con las baterías de los Ejemplos comparativos 1 y 2, tienen una vida útil larga en el entorno de carga continua. Esto también se puede comprender por el hecho de que las cantidades de la solución de electrolito conservada en los separadores después de la carga continua en las baterías de los Ejemplos 1 a 6 son mayores que las cantidades de la solución de electrolito conservada en los separadores después de la carga continua en las baterías de los Ejemplos comparativos 1 y 2.

Las baterías de los Ejemplos 1 a 6 tienen PFA como repelente al agua aplicado a los electrodos negativos. Los electrodos negativos contenidos en las baterías de los Ejemplos 1 a 6 usan aleaciones de absorción de hidrógeno que tienen densidades relativamente altas. Por el contrario, las baterías de los Ejemplos comparativos 1 y 2 no tienen repelente al agua aplicado a los electrodos negativos. La aleación de absorción de hidrógeno usada para el electrodo negativo contenido en la batería del Ejemplo comparativo 1 tiene una densidad igual a aquellas de los Ejemplos 1 a 6; y la aleación de absorción de hidrógeno usada para el electrodo negativo contenido en la batería del Ejemplo comparativo 2 tiene una densidad más baja que la aleación de absorción de hidrógeno de los Ejemplos 1 a 6. A partir de estas, resulta posible que el PFA contenido en el electrodo negativo que usa la aleación de absorción de hidrógeno de densidad alta pueda lograr la potenciación de la vida útil en el entorno de carga continua. Es decir, en la presente invención, la siguiente acción posiblemente funcione. Tal como se observa en los Ejemplos de la presente invención, el uso de la aleación de absorción de hidrógeno de densidad alta permite aumentar los huecos en el electrodo negativo y facilita la difusión de gas. A continuación, el uso de PFA como repelente al agua permite suprimir la presencia de distribución deficiente de la solución de electrolito en el electrodo negativo y resulta posible que se permita mantener la cantidad de la solución de electrolito conservada en el separador en el estado de encontrarse una gran cantidad de la misma. Además, dado que se permite suprimir la cobertura completa de la aleación de absorción de hidrógeno con la solución de electrolito debido al PFA, se permite formar buenas interfaces trifásicas sobre la superficie de la aleación de absorción de hidrógeno. En consecuencia, se permite promover una reacción de absorción en el electrodo negativo del gas de oxígeno de absorción generado en el electrodo positivo en la carga continua y se permite suprimir la elevación de la presión interna de la batería. Además, dado que se permite suprimir la cobertura completa de la aleación de absorción de hidrógeno con la solución de electrolito mediante el PFA, se permite reducir las reacciones entre la solución de electrolito y la aleación de absorción de hidrógeno; se permite suprimir la generación de $Mg(OH)_2$ generado sobre la superficie de la aleación de absorción de hidrógeno; y se permite reducir la cantidad de la solución de electrolito consumida. Resulta posible que, mediante estas acciones, la batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con la presente invención, incluso cuando se carga continuamente, permita suprimir la distribución deficiente de la solución de electrolito y el agotamiento de la solución de electrolito y permita prolongar la vida útil.

(ii) La batería del Ejemplo comparativo 1 es una batería producida tal como en el caso de la batería del Ejemplo 1, con la excepción de que no se aplica ningún PFA al electrodo negativo. En la comparación de estos Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 1, el Ejemplo 1 tiene una cantidad mayor de la solución de electrolito conservada en el separador y una cantidad menor de la solución de electrolito conservada en el electrodo negativo que el Ejemplo comparativo 1. A partir de esto, resulta evidente que la adopción de un aspecto que contiene PFA en el electrodo negativo suprime la distribución deficiente de la solución de electrolito en el electrodo negativo, incluso en el entorno de carga continua, y resulta eficaz para prevenir el agotamiento de la solución de electrolito en el separador.

(iii) La batería del Ejemplo 2 es una batería producida tal como en el caso de la batería del Ejemplo 1, con la excepción de que la relación de Mg en la aleación de absorción de hidrógeno es superior a la del Ejemplo 1. En la comparación de estos Ejemplo 1 y Ejemplo 2, el Ejemplo 1 tiene un valor de resistencia interna más bajo y una mayor cantidad de la solución de electrolito conservada en el separador que el Ejemplo 2. A partir de esto, resulta evidente que una relación más baja de Mg en la aleación de absorción de hidrógeno contribuye a una mayor prolongación de la vida útil en la carga continua.

(iv) Las baterías de los Ejemplos 1, 3, 4, 5 y 6 son, cada una, una batería producida de manera similar, con la excepción de que se varió la cantidad de PFA aplicado. En la comparación de estas baterías, resulta posible que, cuando la cantidad de PFA aplicado sea de 0,3 mg/cm² o más, la cantidad de la solución de electrolito conservada en el separador llegue a ser de 0,358 g o más y se permita que la solución de electrolito en una cantidad necesaria para la prolongación de la vida útil se conserve lo suficiente en el separador. Por lo tanto, se puede decir que resulta preferible que la cantidad de PFA aplicado sea de 0,3 mg/cm² o más. Resulta preferible aplicar una mayor cantidad de PFA porque la cantidad de la solución de electrolito conservada en el separador aumenta, pero, cuando la cantidad aplicada supera los 2,0 mg/cm², la superficie del electrodo negativo se cubre con PFA para reducir el área de reacción y reducir las características de descarga de la batería. Por lo tanto, resulta preferible establecer la cantidad de PFA aplicado en 2,0 mg/cm² o menos.

(v) La batería del Ejemplo comparativo 3 es una batería producida tal como en el caso del Ejemplo 1, con la excepción de que se usa PTFE en lugar de PFA como repelente al agua. En la comparación de estos Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 3, mientras que el Ejemplo 1 tiene un valor de resistencia interna de 19,2 mΩ y una cantidad de la solución de electrolito conservada en el separador de 0,387 g, el Ejemplo comparativo 3 tiene un valor de resistencia interna de 25,2 mΩ y una cantidad de la solución de electrolito conservada en el separador de 0,249 g; resulta evidente que la batería del Ejemplo comparativo 3 es inferior en cuanto a las características de vida útil después de la carga continua a la batería del Ejemplo 1. A partir de esto, resulta evidente que, aunque se usara PTFE, el efecto tal como se observa en la presente invención no se puede lograr y el PFA resulta eficaz como repelente al agua.

(vi) A partir de lo anterior, se puede decir que el electrodo negativo, para una batería secundaria de níquel-hidrógeno, que usó la aleación de absorción de hidrógeno cuya densidad se aumentó mediante la reducción de la relación de Mg y que comprendía PFA como repelente al agua contribuye a la potenciación de las características de vida útil cuando la batería se cargaba continuamente.

<Aspectos de la presente invención>

La invención se expone en las reivindicaciones adjuntas. Un primer aspecto de la presente invención es un electrodo negativo para una batería secundaria de níquel-hidrógeno, comprendiendo el electrodo negativo un núcleo de electrodo negativo y una mezcla de electrodo negativo retenida sobre el núcleo de electrodo negativo, en donde la mezcla de electrodo negativo comprende una aleación de absorción de hidrógeno y un repelente al agua, en donde la aleación de absorción de hidrógeno tiene una composición representada mediante la Fórmula general: $L_n1-xMg_xNi_{y-a-b}Al_aM_b$ (en donde Ln representa al menos un elemento seleccionado de 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 de 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 cumplen las relaciones representadas mediante $0,05 \leq a \leq 0,30$, $0 \leq b \leq 0,50$, $0 < x < 0,05$ y $2,8 \leq y \leq 3,9$, respectivamente) y tiene una estructura de tipo A_2B_7 ; y el repelente al agua comprende un perfluoroalcoxialcano.

Un segundo aspecto de la presente invención es una batería secundaria de níquel-hidrógeno que comprende un recipiente y un grupo de electrodos alojados en el recipiente junto con una solución de electrolito alcalino, en donde el grupo de electrodos comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo apilados a través de un separador; y el electrodo negativo es un electrodo negativo mencionado anteriormente para una batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo negativo (26) para una batería secundaria de níquel-hidrógeno contenido en una batería secundaria de níquel-hidrógeno (2), **caracterizado por que:**

5 el electrodo negativo comprende un núcleo de electrodo negativo y una mezcla de electrodo negativo retenida sobre el núcleo de electrodo negativo; y
la mezcla de electrodo negativo comprende una aleación de absorción de hidrógeno y un repelente al agua, en donde
la aleación de absorción de hidrógeno tiene una composición representada mediante la Fórmula general: $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a-b}Al_aM_b$ (en donde Ln representa al menos un elemento seleccionado de 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 de 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 cumplen las relaciones representadas mediante $0,05 \leq a \leq 0,30$, $0 \leq b \leq 0,50$, $0 < x < 0,05$ y $2,8 \leq y \leq 3,9$, respectivamente) y tiene una estructura de tipo A_2B_7 ; y
10 el repelente al agua comprende un perfluoroalcoxialcano.

15 2. 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 una solución de electrolito alcalino, **caracterizada por que:**

el grupo de electrodos (22) comprende un electrodo positivo (24) y un electrodo negativo (26) apilados a través de un separador (28), en donde
20 el electrodo negativo (26) es un electrodo negativo (26) para una batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 1.

FIG. 1

