

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 856 926**

51 Int. Cl.:

H01M 4/24 (2006.01)

H01M 10/34 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2019** **E 19168964 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020** **EP 3553853**

54 Título: **Electrodo negativo para batería secundaria alcalina y batería secundaria alcalina**

30 Prioridad:

13.04.2018 JP 2018077669

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

28.09.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 856 926 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 alcalina y batería secundaria alcalina

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un electrodo negativo para una batería secundaria alcalina y una batería secundaria alcalina.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Una batería secundaria de níquel-hidrógeno se conoce como un tipo de batería secundaria alcalina. Está aumentando el uso de la batería secundaria de níquel-hidrógeno como fuente de energía de diversos tipos de equipos portátiles. Con el aumento de aplicaciones, se desea una mejora adicional en el rendimiento de una batería secundaria de níquel-hidrógeno.

- 15 Una de las características de rendimiento de una batería secundaria de níquel-hidrógeno que necesita una mejora se refiere a las características de duración de la vida útil por ciclo. En otras palabras, se requiere una mejora en las características de duración de la vida útil por ciclo, de tal manera que se maximice el número de cargas y descargas de una batería. Por lo tanto, se han realizado varios estudios para mejorar las características de duración de la vida útil por ciclo de una batería secundaria de níquel-hidrógeno. Los ejemplos del estudio para mejorar las características de duración de la vida útil por ciclo de una batería secundaria de níquel-hidrógeno incluyen los siguientes.

- 20 En el diseño de una batería secundaria de níquel-hidrógeno típica, la capacidad del electrodo negativo es mayor que la capacidad del electrodo positivo, de modo que el gas de oxígeno generado a partir del electrodo positivo durante la sobrecarga es absorbido o consumido en el electrodo negativo. Sin embargo, una baja capacidad de absorción en un electrodo negativo tiende a provocar un aumento de la presión interna de la batería. Con el aumento de la presión interna de la batería, una válvula de seguridad de la batería se hace operar para descargar un electrolito al exterior. Como resultado, el electrolito se agota en la batería, de modo que la duración de la vida útil por ciclo de la batería llega a su fin en una fase temprana.

- 25 Se ha propuesto que se suprima el aumento de la presión interna de una batería para prolongar la duración de la vida útil por ciclo de la batería mediante la provisión de una capa de resina de flúor sobre la superficie del electrodo negativo para mejorar la repelencia al agua, de tal manera que se desarrolle una reacción de absorción de gas a una velocidad rápida a través del fácil contacto entre una aleación de almacenamiento de hidrógeno y el gas de oxígeno en el electrodo negativo (por ejemplo, consulte la patente japonesa abierta a inspección pública n.º H02-291665).

- 30 La batería secundaria de níquel-hidrógeno se produce, típicamente, mediante el siguiente método. En primer lugar, cuando se proporciona tal capa de resina de flúor sobre la superficie de un electrodo negativo, se aplica una solución acuosa que contiene una resina de flúor a la superficie de un producto intermedio del electrodo negativo proporcionado de antemano. El recubrimiento se seca, de modo que se obtiene un electrodo negativo que tiene una capa de resina de flúor. Se proporciona un electrodo positivo producido a través de una etapa separada. El electrodo positivo y el electrodo negativo se apilan a través de un separador y, a continuación, se enrollan para formar un grupo de electrodos en forma cilíndrica en su conjunto. El grupo de electrodos se aloja en una lata de envase externa en forma cilíndrica con fondo. Posteriormente, se inyecta un electrolito alcalino en la lata de envase externa. El extremo abierto de la lata de envase externa se sella con un cuerpo de sellado que incluye un terminal de electrodo positivo. De este modo, se puede obtener una batería secundaria de níquel-hidrógeno.

- 40 Se desea que la batería secundaria de níquel-hidrógeno que tiene una duración de la vida útil por ciclo de la batería mejorada a través de la supresión del aumento de la presión interna de la batería con la disposición de una capa de resina de flúor sobre la superficie del electrodo negativo alcance una mejora adicional en la eficacia de producción y calidad de producto. Cuando el grupo de electrodos se inserta en la lata de envase externa en el método de producción descrito anteriormente, el grupo de electrodos puede quedar atrapado en la parte intermedia, en algunos casos, sin que la parte inferior del grupo de electrodos llegue a la parte inferior de la lata de envase externa de manera suave, lo que provoca los denominados defectos de inserción. En este caso, se requiere un ajuste en la operación de inserción, dando como resultado la reducción de la eficacia de producción. Además, cuando el grupo de electrodos se inserta en la lata de envase externa, una mezcla de electrodo negativo en la periferia más externa del grupo de electrodos puede disminuir en algunos casos. En este caso, debido a la mezcla de electrodo negativo disminuida, se puede provocar un cortocircuito interno o no se puede obtener una capacidad de batería especificada. Tales fallos tienden a producirse en baterías con una capacidad ampliada, en particular. Más específicamente, las cantidades de la mezcla de electrodo positivo y la mezcla de electrodo negativo necesitan aumentarse para la ampliación de la capacidad, de modo que el volumen del grupo de electrodos de una batería con una capacidad ampliada sea mayor que el volumen

del grupo de electrodos de una batería normal. Como resultado, en el caso de una batería con una capacidad ampliada, cuando el grupo de electrodos se inserta en una lata de envase externa, tienden a producirse la disminución de la mezcla de electrodo negativo en la periferia más externa del grupo de electrodos y los defectos de inserción del grupo de electrodos.

5 Sumario de la invención

En estas circunstancias, se ha realizado la presente invención y un objeto de la invención es proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria alcalina que logre tanto la mejora de la duración de la vida útil por ciclo como la mejora de la eficacia de producción y calidad de producto de una batería y una batería secundaria alcalina que incluya el electrodo negativo.

10 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria alcalina que comprende un núcleo de electrodo negativo de tipo cinta que tiene conductividad, capas de mezcla de electrodo negativo preparadas de una mezcla de electrodo negativo soportada sobre una primera superficie del núcleo de electrodo negativo y una segunda superficie opuesta a la primera superficie y una capa de resina de flúor preparada de una resina de flúor dispuesta sobre una superficie de la capa de mezcla de electrodo negativo, estando el electrodo
15 negativo para una batería secundaria alcalina combinado con un electrodo positivo y un separador, cada uno en forma de tipo cinta, enrollados para constituir una parte de un grupo de electrodos cilíndrico; en donde las capas de mezcla de electrodo negativo comprenden una primera capa de mezcla de electrodo negativo localizada sobre el lado de la primera superficie y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo localizada sobre el lado de la segunda superficie; la primera capa de mezcla de electrodo negativo comprende una primera región periférica más externa localizada en la periferia más externa del grupo de electrodos y una primera región periférica interna que se extiende hasta la primera región periférica más externa; la segunda capa de mezcla de electrodo negativo comprende una segunda región periférica más externa localizada opuesta a la primera región periférica más externa, en un intervalo correspondiente a la primera región periférica más externa, y una segunda región periférica interna localizada opuesta a la primera región periférica interna, en un intervalo correspondiente a la primera región periférica interna; la primera
20 región periférica más externa tiene un espesor más delgado que el de cada una de la segunda región periférica más externa, la primera región periférica interna y la segunda región periférica interna; y, cuando la cantidad de la resina de flúor que constituye la capa de resina de flúor en una parte de la primera región periférica más externa se representa mediante A y la cantidad de la resina de flúor que constituye la capa de resina de flúor en una parte de la segunda región periférica más externa se representa mediante B, la A se ajusta 3 veces o más que la B.

30 Resulta preferible que la resina de flúor se prepare de perfluoroalcoxialcano.

Resulta preferible que la mezcla de electrodo negativo comprenda una aleación de almacenamiento de hidrógeno.

Resulta preferible que la A expresada en masa por unidad de masa de la mezcla de electrodo negativo en la primera región periférica más externa se encuentre en el intervalo de 14 mg/g o más y 30 mg/g o menos y la B expresada en masa por unidad de masa de la mezcla de electrodo negativo en la segunda región periférica más externa se encuentre
35 en el intervalo de 4 mg/g o más y 10 mg/g o menos.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una batería secundaria alcalina que comprende un recipiente y un grupo de electrodos alojado en conjunto con un electrolito alcalino en el recipiente, 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 uno cualquiera de los electrodos negativos para baterías secundarias alcalinas.

40 Un electrodo negativo para una batería secundaria alcalina de la presente invención comprende un núcleo de electrodo negativo de tipo cinta que tiene conductividad, capas de mezcla de electrodo negativo preparadas de una mezcla de electrodo negativo soportada sobre una primera superficie del núcleo de electrodo negativo y una segunda superficie opuesta a la primera superficie y una capa de resina de flúor preparada de una resina de flúor dispuesta sobre la superficie de la capa de mezcla de electrodo negativo, estando el electrodo negativo combinado con un electrodo
45 positivo y un separador, cada uno en forma de tipo cinta, enrollados para constituir una parte de un grupo de electrodos cilíndrico; en donde las capas de mezcla de electrodo negativo comprenden una primera capa de mezcla de electrodo negativo localizada sobre el lado de la primera superficie y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo localizada sobre el lado de la segunda superficie; la primera capa de mezcla de electrodo negativo comprende una primera región periférica más externa localizada en la periferia más externa del grupo de electrodos y una primera región periférica interna que se extiende hasta la primera región periférica más externa; la segunda capa de mezcla de electrodo negativo comprende una segunda región periférica más externa localizada opuesta a la primera región periférica más externa, en un intervalo correspondiente a la primera región periférica más externa, y una segunda región periférica interna localizada opuesta a la primera región periférica interna, en un intervalo correspondiente a la primera región periférica interna; la primera región periférica más externa tiene un espesor más delgado que el de
50 cada una de la segunda región periférica más externa, la primera región periférica interna y la segunda región periférica interna; y, cuando la cantidad de la resina de flúor que constituye la capa de resina de flúor en una parte de la primera región periférica más externa se representa mediante A y la cantidad de la resina de flúor que constituye la capa de
55

resina de flúor en una parte de la segunda región periférica más externa se representa mediante B, la A se ajusta 3 veces o más que la B. De acuerdo con la estructura, una batería secundaria alcalina que comprende el electrodo negativo de la presente invención logra tanto una mejora de la duración de la vida útil por ciclo como una mejora de la eficacia de producción y calidad de producto de la batería.

5 Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista en perspectiva que muestra una batería secundaria de níquel-hidrógeno con secciones transversales parciales en una realización de la presente invención;

la FIG. 2 es una vista en sección transversal que muestra una sección transversal de una batería secundaria de níquel-hidrógeno en una realización de la presente invención;

10 la FIG. 3 es una vista en perspectiva que muestra la estructura de un producto intermedio de un electrodo negativo en una realización de la presente invención; y

la FIG. 4 es una vista de perfil que muestra la estructura de un electrodo negativo en una realización de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

15 Una batería secundaria de níquel-hidrógeno 2 de la presente invención (en lo sucesivo en el presente documento, denominada batería) se describe con referencia a los dibujos.

Los ejemplos de la batería 2 a la que se puede aplicar la presente invención incluyen una batería 2 de tamaño AA cilíndrica mostrada en la FIG. 1.

20 Tal como se muestra en la FIG. 1, la batería 2 tiene una lata de envase externa 10 en forma cilíndrica con fondo, con un extremo superior abierto. La lata de envase externa 10 tiene conductividad y la 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 de envase externa 10. La lata de envase externa 10 se sella con el cuerpo de sellado 11 que incluye una placa de tapa 14 y un terminal de electrodo positivo 20. La placa de tapa 14 es un elemento conductor en forma de disco. En la abertura de la lata de envase externa 10, se disponen la placa de tapa 14 y un sello aislante 12 en forma de anillo que rodea la placa de tapa 14. El borde de abertura 37 de la lata de envase externa 10 se prensa de modo que el sello aislante 12 se fija al borde de abertura 37 de la lata de envase externa 10. En otras palabras, a través de la cooperación de la placa de tapa 14 y el sello aislante 12, se cierra herméticamente la abertura de la lata de envase externa 10.

30 La placa de tapa 14 tiene un orificio pasante central 16 en el centro. Sobre la superficie externa de la placa de tapa 14, se dispone una válvula de caucho 18 para cerrar el orificio pasante central 16. Además, un terminal de electrodo positivo 20 preparado de metal en forma cilíndrica con una brida para cubrir la válvula 18 se conecta eléctricamente a la superficie externa de la placa de tapa 14. El terminal de electrodo positivo 20 aplica una fuerza de prensado a la válvula 18 hacia la placa de tapa 14. El terminal de electrodo positivo 20 tiene un orificio de ventilación que no se muestra.

35 En tiempos normales, el orificio pasante central 16 se cierra herméticamente con la válvula 18. A su vez, cuando aumenta la presión del gas generado en la lata de envase externa 10, la válvula 18 se comprime mediante la presión del gas para abrir el orificio pasante central 16, de modo que el gas se libere al exterior desde el interior de la lata de envase externa 10 a través del orificio pasante central 16 y un orificio de ventilación (no mostrado) del terminal de electrodo positivo 20. En otras palabras, el orificio pasante central 16, la válvula 18 y el terminal de electrodo positivo 20 constituyen una válvula de seguridad para la batería 2.

40 Un grupo de electrodos 22 se aloja en la lata de envase externa 10. El grupo de electrodos 22 incluye un electrodo positivo 24, un electrodo negativo 26 y un separador 28 que tienen forma de tipo cinta, respectivamente, y se enrollan en espiral, estando el separador 28 intercalado entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26.

45 Específicamente, con referencia a la FIG. 2, en el grupo de electrodos 22, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 se apilan de manera alterna con el separador 28 intercalado entre los mismos en la dirección radial del grupo de electrodos 22.

50 El grupo de electrodos 22 se forma mediante la provisión del electrodo positivo 24, el electrodo negativo 26 y el separador 28 que tienen forma de tipo cinta, respectivamente, y el enrollado en espiral del electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 a través del separador 28 alrededor de un núcleo de enrollado desde un lado de extremo del mismo. Como resultado, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 tienen unos extremos (extremos iniciales de enrollado) 36 y 38 localizados en el lado central del grupo de electrodos 22, respectivamente, y otros extremos (extremos finales de enrollado) 40 y 42 localizados en el lado periférico externo del grupo de electrodos 22, respectivamente. La periferia externa del grupo de electrodos 22 se forma de la periferia más externa 50 del electrodo negativo 26 sin el enrollado del separador 28. En otras palabras, la superficie exterior (superficie externa) 52 en la

- 5 dirección radial del grupo de electrodos 22 en la periferia más externa 50 del electrodo negativo 26 no se cubre con el separador 28. Asimismo, la superficie interior (superficie interna) 54 en la dirección radial del grupo de electrodos en la periferia más externa 50 del electrodo negativo 26 se opone al electrodo positivo 24 a través del separador 28. En otras palabras, en la periferia más externa 50 del electrodo negativo 26, únicamente la superficie interna 54 se opone al electrodo positivo 24.
- Además, en el electrodo negativo 26, una periferia interna 56 se extiende hacia dentro, tal como se observa desde la periferia más externa 50, y una periferia más interna 58 se extiende en las proximidades del centro de enrollado del grupo de electrodos 22, más en el interior de la periferia interna 56.
- 10 La periferia interna 56 es una parte donde tanto la superficie externa 52 como la superficie interna 54 del electrodo negativo 26 se oponen al electrodo positivo 24 a través del separador 28, estando la parte enrollada en espiral para extenderse hasta las proximidades del centro de enrollado del grupo de electrodos 22.
- 15 La periferia más interna 58 se localiza en la parte central del grupo de electrodos 22 y la superficie externa 52 del mismo se opone al electrodo positivo 24 a través del separador 28. Después de completar el enrollado del grupo de electrodos 22 alrededor de un núcleo de enrollado, el núcleo de enrollado se retira para formar un orificio pasante 44 en la parte donde se ha retirado el núcleo de enrollado.
- Una parte del electrodo negativo 26 se conecta a la lata de envase externa 10 que funciona también como terminal de electrodo negativo a través de un conductor de electrodo negativo no mostrado. De este modo, el electrodo negativo 26 y la lata de envase externa 10 se conectan eléctricamente entre sí.
- 20 En la lata de envase externa 10, un conductor de electrodo positivo 30 se dispone entre una parte del grupo de electrodos 22 y la placa de tapa 14. Específicamente, tal como se muestra en la FIG. 1, un extremo del conductor de electrodo positivo 30 se conecta al electrodo positivo 24 y otro extremo 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. Entre la placa de tapa 14 y el grupo de electrodos 22, se dispone un elemento aislante superior 32 en forma circular y el conductor de electrodo positivo 30 se extiende a través de una
- 25 ranura 39 dispuesta en el elemento aislante superior 32. Además, entre el grupo de electrodos 22 y la pared inferior 35 de la lata de envase externa 10, se dispone un elemento aislante inferior 34 en forma circular.
- Además, la lata de envase externa 10 contiene una cantidad específica de electrolito alcalino (no mostrado). El grupo de electrodos 22 se impregna con el electrolito alcalino, de modo que se desarrolla una reacción electroquímica (reacción de carga-descarga) entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 durante la carga y descarga.
- 30 Como electrolito alcalino, resulta preferible que una solución acuosa que contenga al menos uno de KOH, NaOH y LiOH se use como soluto.
- Los ejemplos del material que se puede usar como separador 28 incluyen un tejido no tejido preparado de fibra de poliamida con un grupo hidrófilo adherido y un tejido no tejido preparado de fibra de poliolefina, tal como fibra de polietileno y fibra de polipropileno, con un grupo hidrófilo adherido.
- 35 El electrodo positivo 24 incluye un sustrato de electrodo positivo conductor que tiene una estructura porosa y una mezcla de electrodo positivo retenida en los poros del sustrato de electrodo positivo.
- Los ejemplos del sustrato de electrodo positivo para su uso incluyen una lámina de espuma de metal sometida a galvanoplastia con aleación de níquel y una lámina de espuma de níquel.
- 40 La mezcla de electrodo positivo incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante y un agente conductor. Asimismo, a la mezcla de electrodo positivo, se añaden aditivos de electrodo positivo, según sea necesario.
- El aglutinante tiene la función de unir las partículas de material activo de electrodo positivo entre sí y la función de unir las partículas de material activo de electrodo positivo al sustrato de electrodo positivo. Los ejemplos del aglutinante para su uso incluyen carboximetil celulosa, metil celulosa, dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno) y dispersión de HPC (hidroxipropil celulosa).
- 45 Los ejemplos del agente conductor incluyen monóxido de cobalto.
- Los ejemplos de los aditivos de electrodo positivo incluyen óxido de zinc e hidróxido de cobalto.
- Como partículas de material activo de electrodo positivo, se usan partículas de hidróxido de níquel que se usan, generalmente, en baterías secundarias de níquel-hidrógeno. Como partículas de hidróxido de níquel, resulta preferible que se empleen partículas de hidróxido de níquel de alto orden.

Las partículas de material activo de electrodo positivo descritas anteriormente se producen mediante un método comúnmente usado para la producción de unas para baterías secundarias de níquel-hidrógeno.

El electrodo positivo 24 se puede producir, por ejemplo, mediante el siguiente método.

- 5 En primer lugar, se prepara una suspensión de mezcla de electrodo positivo que contiene partículas de material activo de electrodo positivo, agua y un aglutinante. La suspensión de mezcla de electrodo positivo preparada se llena, por ejemplo, en una lámina de espuma de metal sometida a galvanoplastia con aleación de níquel y se seca. Después del secado, la lámina de espuma de metal llenada con partículas de hidróxido de níquel y similares se lamina y, a continuación, se corta. De este modo, se produce el electrodo positivo 24.

A continuación, se describe el electrodo negativo 26.

- 10 El electrodo negativo 26 comprende un núcleo de electrodo negativo 62 conductor en forma de tipo cinta, una capa de mezcla de electrodo negativo 68 formada de una mezcla de electrodo negativo soportada sobre el núcleo de electrodo negativo 62 y una capa de resina de flúor 90 formada de una resina de flúor 85 dispuesta sobre la superficie de la capa de mezcla de electrodo negativo 68, que tiene una forma de tipo cinta en su conjunto. La capa de resina de flúor 90 se forma mediante la disposición de la resina de flúor 85 sobre al menos una parte de la superficie de la
15 capa de mezcla de electrodo negativo 68.

El núcleo de electrodo negativo 62 es un elemento de metal de tipo cinta que tiene muchos orificios pasantes, que puede ser, por ejemplo, una lámina de metal perforada.

- La mezcla de electrodo negativo no únicamente se llena en los orificios pasantes del núcleo de electrodo negativo 62, sino que también se soporta en un estado en capas sobre una primera superficie 64 y una segunda superficie 66 del
20 núcleo de electrodo negativo 62, a fin de formar capas de mezcla de electrodo negativo 68.

La mezcla de electrodo negativo comprende una partícula de aleación de almacenamiento de hidrógeno capaz de absorber y liberar hidrógeno como material activo de electrodo negativo, un agente conductor, un aglutinante y un adyuvante de electrodo negativo.

- 25 El aglutinante descrito anteriormente tiene la función de unir partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno, un agente conductor y similares entre sí y la función de unir partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno, un agente conductor y similares también con el núcleo de electrodo negativo. El aglutinante no está particularmente limitado y se puede usar un aglutinante que se use, generalmente, en baterías secundarias de níquel-hidrógeno, tal como un polímero hidrófilo o hidrófobo y carboximetil celulosa.

- 30 Como adyuvante de electrodo negativo, se puede usar un caucho de estireno-butadieno, poliácido de sodio o similares.

La aleación de almacenamiento de hidrógeno de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno no está particularmente limitada y resulta preferible que se usen las que se usan, generalmente, en baterías secundarias de níquel-hidrógeno. Resulta más preferible que se use una aleación de almacenamiento de hidrógeno que tenga una composición representada mediante la siguiente Fórmula (I) general.

- 35
$$\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{y-a-b}\text{Al}_a\text{M}_b \dots \quad (\text{I})$$

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 $0,05 \leq a \leq 0,30$, $0 \leq b \leq 0,50$, $0 \leq x < 0,05$ y $2,8 \leq y \leq 3,9$, respectivamente.

- 40 Se obtienen las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno, por ejemplo, mediante el siguiente método.

- En primer lugar, las materias primas de metal se pesan y mezclan para tener una composición especificada. La mezcla se funde, por ejemplo, en un horno de fundición por inducción de alta frecuencia y, a continuación, se enfría para preparar un lingote. El lingote resultante se somete a un tratamiento térmico en una atmósfera de gas inerte a entre 900 y 1.200 °C durante 5 a 24 horas. A continuación, el lingote se pulveriza y se tamiza hasta dar partículas de la
45 aleación de almacenamiento de hidrógeno que tengan el tamaño de partícula deseado.

Aunque el tamaño de partícula de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno no está particularmente limitado, resulta preferible que se usen partículas que tengan un tamaño de partícula promedio de 55,0 a 80,0 µm. El tamaño de partícula promedio se refiere a un tamaño de partícula promedio en volumen (MV) obtenido mediante

difracción/dispersión de láser usando un analizador de distribución de tamaño de partícula.

Como agente conductor, se usa un agente conductor que se usa, generalmente, para un electrodo negativo de una batería secundaria de níquel-hidrógeno. Por ejemplo, se usa negro de carbón y similares.

La resina de flúor 85 que constituye la capa de resina de flúor 90 confiere repelencia al agua a la capa de mezcla de electrodo negativo 68 en el electrodo negativo 26. La resina de flúor 85 contribuye a reducir el área de contacto entre el electrolito alcalino y la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. De este modo, el gas de oxígeno generado en el electrodo positivo 24 durante la sobrecarga entra fácilmente en contacto con la aleación de almacenamiento de hidrógeno para absorberse fácilmente en la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Como resultado, se puede suprimir el aumento de la presión interna de la batería 2, de modo que se inhiba la liberación del electrolito alcalino al exterior de la batería 2 a través de la operación de la válvula de seguridad. Como resultado, se mejoran las características de duración de la vida útil por ciclo de la batería 2.

Los ejemplos preferidos de la resina de flúor 85 para su uso incluyen politetrafluoroetileno (en lo sucesivo en el presente documento, denominado PTFE), un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (en lo sucesivo en el presente documento, denominado FEP) y perfluoroalcoxicano (en lo sucesivo en el presente documento, denominado PFA).

La forma de un producto intermedio 60 del electrodo negativo antes de la formación de la capa de resina de flúor 90 se describe de la siguiente manera con referencia a la FIG. 3. En la FIG. 3, el espesor de la capa de mezcla de electrodo negativo 68 y similares se trazan con exageración para una fácil comprensión de la estructura del producto intermedio 60. Asimismo, en la FIG. 3, la parte correspondiente a la periferia más interna 58 del grupo de electrodos 22 se omite en el dibujo.

El producto intermedio 60 del electrodo negativo tiene una forma de tipo cinta y comprende un núcleo de electrodo negativo 62 y capas de mezcla de electrodo negativo 68 formadas de una mezcla de electrodo negativo soportada sobre una primera superficie 64 del núcleo de electrodo negativo 62 y sobre una segunda superficie 66 opuesta a la primera superficie 64, tal como se muestra en la FIG. 3. La primera superficie 64 se localiza sobre el lado de la superficie externa 52 del electrodo negativo 26 y la segunda superficie 66 se localiza sobre el lado de la superficie interna 54 del electrodo negativo 26.

Las capas de mezcla de electrodo negativo 68 comprenden una primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 localizada sobre el lado de la primera superficie 64 y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo 72 localizada sobre el lado de la segunda superficie 66.

La primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 comprende una primera región periférica más externa 74 localizada en una posición correspondiente a la periferia más externa 50 del electrodo negativo 26 y una primera región periférica interna 76 que se extiende hasta la primera región periférica más externa 74.

La segunda capa de mezcla de electrodo negativo 72 comprende una segunda región periférica más externa 78 localizada opuesta a la primera región periférica más externa 74, en un intervalo correspondiente a la primera región periférica más externa 74, y una segunda región periférica interna 80 localizada opuesta a la primera región periférica interna 76, en un intervalo correspondiente a la primera región periférica interna 76.

La primera región periférica más externa 74 tiene un espesor t_1 que es más delgado que los espesores t_2 , t_3 y t_4 de otras partes, es decir, la segunda región periférica más externa 78, la primera región periférica interna 76 y la segunda región periférica interna 80, respectivamente. Resulta preferible que cada uno de los espesores t_2 , t_3 y t_4 tenga las mismas dimensiones.

Resulta preferible que la cantidad de la mezcla de electrodo negativo por unidad de área en la periferia más externa 50 del electrodo negativo 26 se ajuste en el intervalo del 50 % o más y el 80 % o menos de la cantidad de la mezcla de electrodo negativo por unidad de área en la periferia interna 56 del electrodo negativo 26.

La periferia más externa 50 del electrodo negativo 26 es una parte opuesta a la pared periférica interna de la lata de envase externa 10 y, asimismo, una parte no opuesta al electrodo positivo 24 (consulte la FIG. 2). La periferia más externa 50 del electrodo negativo 26, por lo tanto, no contribuye mucho a la reacción de la batería, de modo que la mezcla de electrodo negativo está en menor cantidad en comparación con otras partes y se forma con un espesor menor en comparación con otras partes.

En la presente invención, tal como se muestra en la FIG. 4, una primera capa de resina de flúor 82 se forma en una parte de la primera región periférica más externa 74, una segunda capa de resina de flúor 84 se forma en una parte de la segunda región periférica más externa 78, una tercera capa de resina de flúor 86 se forma en una parte de la primera región periférica interna 76 y una cuarta capa de resina de flúor 88 se forma en una parte de la segunda región

periférica interna 80. En la FIG. 4, el espesor de la capa de mezcla de electrodo negativo 68 y similares se trazan con exageración para una fácil comprensión de la estructura del electrodo negativo 26.

Cuando la cantidad de la resina de flúor 85 que constituye la primera capa de resina de flúor 82 en una parte de la primera región periférica más externa 74 se representa mediante A y la cantidad de resina de flúor 85 que constituye la segunda capa de resina de flúor 84 en la segunda región periférica más externa 78 se representa mediante B, la capa de resina de flúor se forma para cumplir una relación $A > B$. A se ajusta 3 veces o más y preferentemente 7,5 veces o menos tan grande como B. La razón es que, estando la relación cumplida, se puede lograr tanto la mejora de la duración de la vida útil por ciclo de la batería 2 como la mejora de la eficacia de producción y calidad de la batería 2.

Asimismo, resulta preferible que la A expresada en masa por unidad de masa de la mezcla de electrodo negativo en la primera región periférica más externa 74 se ajuste dentro del intervalo de 14 mg/g o más y 30 mg/g o menos y la B expresada en masa por unidad de masa de la mezcla de electrodo negativo en la segunda región periférica más externa 78 se ajuste dentro del intervalo de 4 mg/g o más y 10 mg/g o menos. Con A en el intervalo, se puede obtener un efecto para prevenir la disminución de la mezcla de electrodo negativo en la periferia más externa 50 del grupo de electrodos 22 y un efecto para prevenir los defectos de inserción del grupo de electrodos 22 insertado en la lata de envase externa 10.

Con A menor de 14 mg/g, el efecto para prevenir la disminución de la mezcla de electrodo negativo es pequeño y se reducen las propiedades de deslizamiento en la superficie del electrodo negativo 26 (aumento de la fricción), de modo que, cuando el grupo de electrodos 22 se inserta en la lata de envase externa 10, la disminución de la mezcla de electrodo negativo en la periferia más externa 50 del grupo de electrodos 22 y los defectos de inserción del grupo de electrodos 22 insertado en la lata de envase externa 10 pueden tender a producirse fácilmente. A su vez, con A mayor de 30 mg/g, se saturan el efecto para prevenir la disminución de la mezcla de electrodo negativo en la periferia más externa 50 del grupo de electrodos 22 y el efecto para prevenir los defectos de inserción del grupo de electrodos 22 insertado en la lata de envase externa 10 y también resulta difícil insertar el grupo de electrodos 22 en la lata de envase externa 10 debido al aumento del espesor del electrodo negativo 26. Por lo tanto, resulta preferible que A se ajuste dentro del intervalo.

Con B menor de 4 mg/g, resulta difícil reducir suficientemente el área de contacto entre el electrolito alcalino y la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, de modo que el efecto para prevenir el aumento de la presión interna de la batería durante la sobrecarga sea pequeño. A su vez, con B mayor de 10 mg/g, debido a una gran cantidad de la resina de flúor que tiene una alta repelencia al agua presente en el electrodo negativo 26, la permeabilidad del electrolito alcalino en el electrodo negativo 26 se reduce considerablemente, dando como resultado unas características de descarga deficientes de la batería 2. Por lo tanto, resulta preferible que B se ajuste dentro del intervalo.

En la tercera capa de resina de flúor 86 formada en una parte de la primera región periférica interna 76 y en la cuarta capa de resina de flúor 88 formada en una parte de la segunda región periférica interna 80, resulta preferible que la cantidad de la resina de flúor 85 y el espesor de la resina de flúor sean los mismos que en la segunda capa de resina de flúor 84. En la FIG. 4, no se muestra una parte correspondiente a la periferia más interna 58 del grupo de electrodos 22.

El electrodo negativo 26 se puede producir, por ejemplo, mediante el siguiente método.

En primer lugar, se proporcionan un polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno que es un agregado de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno descritas anteriormente, un agente conductor, un aglutinante y agua. La mezcla de los mismos se amasa para preparar una pasta de una mezcla de electrodo negativo. Posteriormente, la pasta así obtenida se aplica a ambas superficies del núcleo de electrodo negativo. En esta ocasión, tal como se muestra en la FIG. 3, el espesor de la primera región periférica más externa 74 se hace más delgado que el espesor de otra parte, es decir, la segunda región periférica más externa 78, la primera región periférica interna 76 y la segunda región periférica interna 80. A continuación, la pasta se somete a secado. Después del secado, la mezcla de electrodo negativo soportada sobre el núcleo de electrodo negativo 62 se somete a laminación. Por tanto, se obtiene el producto intermedio 60 de un electrodo negativo.

A continuación, a cada una de las regiones del producto intermedio 60 de un electrodo negativo, se aplica cada cantidad especificada de una dispersión de resina de flúor. El método para la aplicación de la dispersión de resina de flúor al producto intermedio 60 de un electrodo negativo no está particularmente limitado y se prefiere un método de aplicación que use, por ejemplo, un cepillo, un rodillo de esponja, una cuchilla rascadora o similares.

Después de la etapa de aplicación descrita anteriormente, se proporciona una etapa de secado para evaporar la humedad de la dispersión. Como resultado, tal como se muestra en la FIG. 4, la resina de flúor 85 permanece sobre las capas de mezcla de electrodo negativo 68, de modo que se forman las primera a cuarta capas de resina de flúor

82, 84, 86 y 88.

En la etapa para la aplicación de la dispersión de resina de flúor descrita anteriormente, resulta preferible que la dispersión de resina de flúor se aplique al producto intermedio 60 de un electrodo negativo en un entorno a 20 °C o más y 25 °C o menos.

- 5 Además, en la etapa de secado después de la etapa de aplicación, resulta preferible que el producto intermedio 60 de un electrodo negativo obtenido a través de la etapa de aplicación se mantenga en un entorno a una temperatura de 40 °C o más y 80 °C o menos durante 5 minutos o más y 15 minutos o menos a fin de evaporar la humedad de la dispersión de resina de flúor. Con una temperatura de secado de menos de 40 °C, la evaporación de la humedad de la dispersión de resina de flúor no se desarrolla bien, de modo que resulta difícil mantener la cantidad de la resina de flúor en un valor diseñado. A su vez, con una temperatura de secado de más de 80 °C, se puede provocar el deterioro de la resina de flúor y otros componentes constituyentes. Por lo tanto, resulta preferible que la temperatura de secado en la etapa de secado se ajuste dentro del intervalo descrito anteriormente. Asimismo, con un tiempo de retención de menos de 5 minutos en la etapa de secado, no se seca lo suficiente la dispersión de resina de flúor. A su vez, con un tiempo de retención de al menos 15 minutos, se completa el secado de la dispersión. Por lo tanto, resulta preferible que el tiempo de retención en la etapa de secado se ajuste dentro del intervalo descrito anteriormente.

Tal como se ha descrito anteriormente, el producto intermedio 60 de electrodo negativo obtenido a través de la etapa de aplicación y la etapa de secado de la dispersión de resina de flúor se corta hasta dar una forma especificada. De este modo, se obtiene el electrodo negativo 26 que tiene una capa de resina de flúor 90 formada sobre las capas de mezcla de electrodo negativo 68.

- 20 El espesor total del electrodo negativo 26 para su uso en la presente invención es preferentemente de 0,100 mm o más y de 0,550 mm o menos. Con un espesor total de menos de 0,100 mm, la cantidad de la aleación de almacenamiento de hidrógeno para llenar una placa de electrodo es pequeña, de modo que resulta difícil obtener la capacidad de batería requerida. A su vez, con un espesor total de más de 0,550 mm, el volumen relativo del electrodo negativo aumenta en los componentes constituyentes de una batería, de modo que resulta difícil alojar el grupo de electrodos 22 en la lata de envase externa 10.

El electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 así producidos se enrollan en espiral con un separador 28 interpuesto entre los mismos, de modo que se forma un grupo de electrodos 22.

- 30 El grupo de electrodos 22 así obtenido se aloja en una lata de envase externa 10. Posteriormente, se vierte una cantidad especificada de electrolito alcalino en la lata de envase externa 10. A continuación, la lata de envase externa 10 en la que se alojan el grupo de electrodos 22 y el electrolito alcalino se sella con un cuerpo de sellado 11 que tiene un terminal de electrodo positivo 20, de modo que se obtiene una batería 2 de la presente invención. La batería 2 así obtenida se somete a un tratamiento de activación inicial para que esté disponible para su uso.

- 35 La batería 2 de la presente invención incluye un electrodo negativo 26 que tiene una capa de resina de flúor 90, que suprime el aumento de la presión interna de la batería durante la sobrecarga, de modo que, en primer lugar de todo, se puedan lograr excelentes características de duración de la vida útil por ciclo. Además, la cantidad de la resina de flúor 85 que constituye la primera capa de resina de flúor 82 dispuesta en una parte de la primera región periférica más externa 74 de la capa de mezcla de electrodo negativo localizada en la periferia más externa 50 del grupo de electrodos 22 es mayor que la cantidad de la resina de flúor 85 que constituye la segunda capa de resina de flúor 84 dispuesta en una parte de la segunda región periférica más externa 78 opuesta a la primera región periférica más externa 74. Se dispone una mayor cantidad de la resina de flúor 85 en la periferia más externa 50 del grupo de electrodos 22, que es una parte en contacto directo con la lata de envase externa 10, de modo que la mezcla de electrodo negativo de la periferia más externa 50 se retiene firmemente y hace fácilmente un contacto deslizante con la pared periférica interna de la lata de envase externa 10. Como resultado, cuando el grupo de electrodos 22 se inserta en la lata de envase externa 10, se pueden prevenir la disminución de la mezcla de electrodo negativo y los defectos de inserción del grupo de electrodos 22 insertado en la lata de envase externa 10. La batería 2 de la presente invención es, por lo tanto, una batería excelente que logra tanto la mejora de la duración de la vida útil por ciclo como la mejora de la eficacia de producción y calidad de producto de una batería.

[Ejemplos]

1. Producción de batería

50 (Ejemplo 1)

(1) Producción de electrodo positivo

Se añadió una cantidad especificada de sulfato de níquel a una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 N que contenía

iones de amonio para preparar una solución acuosa mixta. Al tiempo que se agitaba la solución acuosa mixta así obtenida, se añadía gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 10 N a la solución acuosa mixta para provocar una reacción. El pH se estabilizó a entre 13 y 14 durante la reacción. Por tanto, se produjeron partículas de hidróxido de níquel (partículas de material activo de electrodo positivo).

- 5 Las partículas de hidróxido de níquel obtenidas se lavaron 3 veces con agua pura en una cantidad de 10 veces la cantidad de las partículas de hidróxido de níquel y, a continuación, se deshidrataron y secaron. De este modo, se obtuvo un polvo de hidróxido de níquel que es un agregado de partículas de hidróxido de níquel. El tamaño de partícula de las partículas de hidróxido de níquel obtenidas se midió usando un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción/dispersión de láser. Como resultado, las partículas de hidróxido de níquel tenían un tamaño de partícula promedio en volumen (MV) de 8 μm .

Posteriormente, a 10 partes en masa del polvo de hidróxido de níquel así obtenido, se añadieron 0,01 partes en masa de polvo de monóxido de cobalto, 0,003 partes en masa de polvo de carboximetil celulosa y 5 partes en masa de agua. La mezcla se amasó para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo.

- 15 Posteriormente, se llenó una espuma de metal de tipo lámina como sustrato de electrodo positivo con la suspensión de mezcla de electrodo positivo. Como espuma de metal, se usó una que tenía una densidad de superficie (peso base) de aproximadamente 300 g/m^2 , una porosidad del 95 % y un espesor de aproximadamente 2 mm. La espuma de metal para su uso fue una espuma de metal sometida a galvanoplastia con aleación de níquel.

- 20 La espuma de metal llenada con la suspensión de mezcla de electrodo positivo se laminó después del secado de la suspensión y, a continuación, se cortó hasta dar las dimensiones especificadas. De este modo, se obtuvo un electrodo positivo 24 para su uso en baterías de tamaño AA.

(2) Producción de electrodo negativo

- 25 Cada uno de los materiales de metal de La, Sm, Mg, Ni y Al se mezcló para obtener una mezcla que tenía relaciones molares especificadas. La mezcla se fundió en un horno de fundición por inducción de alta frecuencia en una atmósfera de gas inerte (gas argón) para obtener un metal en estado fundido, que se coló en un molde y, a continuación, se enfrió hasta temperatura ambiente para obtener un lingote de aleación. El lingote de aleación se sometió a tratamiento térmico en una atmósfera de gas argón a 1.000 °C durante 10 horas a fin de homogeneizarlo. A continuación, el lingote se pulverizó mecánicamente en una atmósfera de gas argón para obtener un polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno de tierras raras-Mg-Ni. La distribución de tamaño de partícula del polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno de tierras raras-Mg-Ni obtenido se midió usando un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción/dispersión de láser. Como resultado, el tamaño de partícula promedio en volumen (MV) fue de 65 μm .

Además, la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno obtenida se analizó usando un analizador espectroscópico de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP en inglés). Como resultado, se identificó que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno era $\text{La}_{0,194}\text{Sm}_{0,776}\text{Mg}_{0,03}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,20}$.

- 35 Posteriormente, a 10 partes en masa del polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno obtenido, se añadieron 0,005 partes en masa de polvo de carboximetil celulosa, 0,05 partes en masa de polvo de negro de carbono y 2,5 partes en masa de agua. La mezcla se amasó para preparar una pasta de mezcla de electrodo negativo.

- 40 La pasta de mezcla de electrodo negativo se aplicó a una primera superficie (superficie del lado delantero) y una segunda superficie (superficie del lado trasero) de una lámina de metal perforada como núcleo de electrodo negativo. La lámina de metal perforada es una cinta preparada de lámina de acero laminada en frío (lámina de acero SPCC) que tiene muchos orificios pasantes con un diámetro de 1 mm, teniendo la lámina de metal un espesor de 60 μm , estando la superficie de la misma sometida a galvanoplastia con aleación de níquel. Los orificios pasantes de la lámina de metal perforada también se llenaron con la pasta de mezcla de electrodo negativo.

- 45 El espesor de la pasta de mezcla de electrodo negativo se ajustó en 0,14 mm en una parte para preparar la primera región periférica más externa 74 y en 0,25 mm en partes para preparar la segunda región periférica más externa 78, la primera región periférica interna 76 y la segunda región periférica interna 80, respectivamente.

Posteriormente, después del secado de la pasta de mezcla de electrodo negativo, la mezcla de electrodo negativo soportada sobre la lámina de metal perforada se laminó y, a continuación, se cortó hasta dar los tamaños especificados. De este modo, se obtuvo el producto intermedio 60 de un electrodo negativo.

- 50 Posteriormente, el producto intermedio 60 de un electrodo negativo se sometió a una etapa de aplicación para la aplicación de una dispersión que contenía PTFE como resina de flúor con un cepillo en un entorno a una temperatura de 25 °C y, a continuación, se secó para evaporar la humedad de la dispersión. En el tratamiento de secado, el producto intermedio de un electrodo negativo se mantuvo en un entorno a 60 °C durante 15 minutos. De ese modo,

se obtuvo un electrodo negativo 26.

En la etapa de aplicación, se aplicó la dispersión que contenía resina de flúor en una cantidad especificada para cada una de las regiones. Los detalles son los siguientes.

Representando D1 una cantidad especificada de dispersión para su aplicación a la primera región periférica más externa 74, una resina de flúor en una cantidad de 14 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 en la primera región periférica más externa 74, estaba contenida en la dispersión en una cantidad especificada D1. De este modo, después del secado, una primera capa de resina de flúor 82 se forma de la resina de flúor en una cantidad de 14 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 en la primera región periférica más externa 74.

Representando D2 una cantidad especificada de dispersión para su aplicación a la segunda región periférica más externa 78, una resina de flúor en una cantidad de 4 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo 72 en la segunda región periférica más externa 78, estaba contenida en la dispersión en una cantidad especificada D2. De este modo, después del secado, una segunda capa de resina de flúor 84 se forma de la resina de flúor en una cantidad de 4 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo 72 en la segunda región periférica más externa 78.

Representando D3 una cantidad especificada de dispersión para su aplicación a la primera región periférica interna 76, una resina de flúor en una cantidad de 4 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 en la primera región periférica interna 76, estaba contenida en la dispersión en una cantidad especificada D3. De este modo, después del secado, una tercera capa de resina de flúor 86 se forma de la resina de flúor en una cantidad de 4 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 en la primera región periférica interna 76.

Representando D4 una cantidad especificada de dispersión para su aplicación a la segunda región periférica interna 80, una resina de flúor en una cantidad de 4 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo 72 en la segunda región periférica interna 80, estaba contenida en la dispersión en una cantidad especificada D4. De este modo, después del secado, una cuarta capa de resina de flúor 88 se forma de la resina de flúor en una cantidad de 4 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo 72 en la segunda región periférica interna 80.

Con el fin de confirmar si la cantidad de la resina de flúor en la primera capa de resina de flúor 82 obtenida a partir de la dispersión en una cantidad especificada D1 en la primera región periférica más externa 74 era igual a 14 mg/g y con el fin de confirmar si la cantidad de la resina de flúor en la segunda capa de resina de flúor 84 obtenida a partir de la dispersión en una cantidad especificada D2 en la segunda región periférica más externa 78 era igual a 4 mg/g, se realizó la siguiente operación de confirmación.

En primer lugar, se midió la masa del producto intermedio 60 de un electrodo negativo (en lo sucesivo en el presente documento, denominada masa fundamental). Posteriormente, después de la aplicación de la dispersión de resina de flúor en una cantidad especificada de D1 a la primera región periférica más externa 74, el producto intermedio 60 se secó en un entorno a 60 °C durante 15 minutos. Después del secado, se midió la masa del producto intermedio 60 (en lo sucesivo en el presente documento, denominada masa después de la aplicación de D1). A continuación, la masa fundamental se restó de la masa después de la aplicación de D1 a fin de obtener la masa total de la primera capa de resina de flúor 82. A continuación, a partir de la masa total de la primera capa de resina de flúor 82 y la masa unitaria del material activo de electrodo negativo de la primera región periférica más externa 74, se calculó la cantidad de la resina de flúor expresada en masa por unidad de masa de la primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 en la primera región periférica más externa 74. Como resultado, se confirmó que la cantidad de la resina de flúor era igual a 14 mg/g. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Posteriormente, después de la aplicación de la dispersión de resina de flúor en una cantidad especificada D2 a la segunda región periférica más externa 78, el producto intermedio 60 se secó en un entorno a 60 °C durante 15 minutos. Se midió la masa del producto intermedio 60 después del secado (en lo sucesivo en el presente documento, denominada masa después de la aplicación de D2). La masa después de la aplicación de D1 se restó de la masa después de la aplicación de D2 a fin de obtener la masa total de la segunda capa de resina de flúor 84 en la segunda región periférica más externa 78. A continuación, a partir de la masa total de la segunda capa de resina de flúor 84 y la masa unitaria del material activo de electrodo negativo en la segunda región periférica más externa 78, se calculó la cantidad de la resina de flúor expresada en masa por unidad de masa de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo 72 en la segunda región periférica más externa 78. Como resultado, se confirmó que la cantidad de la resina de flúor era igual a 4 mg/g. Los resultados se mostraron en la Tabla 1.

(3) Construcción de batería secundaria de níquel-hidrógeno

Se proporcionan dos láminas de separadores 28 y se proporcionaron el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 así obtenidos. A continuación, el separador 28, el electrodo positivo 24, el separador 28 y el electrodo negativo 26 se apilaron en este orden. En un extremo del separador 28 como capa más baja, se dispuso un núcleo de enrollado. El laminado con el electrodo negativo 26 dispuesto en el lado externo se enrolló en espiral para producir un grupo de electrodos 22. El separador 28 para su uso en la producción del grupo de electrodos 22 es un tejido no tejido de fibra de polipropileno sulfonado, que tenía un espesor de 0,15 mm (peso base: 53 g/m²). El grupo de electrodos 22 en espiral se alojó en una lata de envase externa cilíndrica con fondo preparada de lámina de acero SPCC sometida a galvanoplastia con aleación de níquel (etapa de alojamiento).

A su vez, una solución acuosa que contenía KOH, NaOH y LiOH como solutos se proporcionó como electrolito alcalino. El electrolito alcalino tiene relaciones de mezclado en masa entre KOH, NaOH y LiOH de KOH:NaOH:LiOH = 11,0:2,6:1,0. El electrolito alcalino tiene una normalidad de 8 N.

Después de la etapa de alojamiento, se vertieron 2 g del electrolito alcalino proporcionado en la lata de envase externa 10 cilíndrica con fondo con el grupo de electrodos 22 alojado en la misma. A continuación, se selló la abertura de la lata de envase externa 10 con un cuerpo de sellado 11, de modo que se construyó una batería 2 de tamaño AA que tenía una capacidad nominal de 2.000 mAh. Se produjeron 100 piezas de las baterías 2.

(Ejemplo 2)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una dispersión que contenía PFA en lugar de PTFE como resina de flúor. Asimismo, en la operación de confirmación, se confirmó que la cantidad de la resina de flúor en la primera región periférica más externa 74 era igual a 14 mg/g y la cantidad de la resina de flúor en la segunda región periférica más externa 78 era igual a 4 mg/g.

(Ejemplo 3)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una dispersión que contenía PFA en lugar de PTFE como resina de flúor y se empleó, como cantidad especificada D1 de la dispersión, una cantidad especificada de una resina de flúor de 30 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 en la primera región periférica más externa 74. Asimismo, en la operación de confirmación, se confirmó que la cantidad de la resina de flúor en la primera región periférica más externa 74 era igual a 30 mg/g y la cantidad de la resina de flúor en la segunda región periférica más externa 78 era igual a 4 mg/g.

(Ejemplo 4)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de lo siguiente: se usó una dispersión que contenía PFA en lugar de PTFE como resina de flúor; se empleó, como cantidad especificada D1 de la dispersión, una cantidad especificada de la resina de flúor de 30 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 en la primera región periférica más externa 74; y se empleó, como cantidad especificada D2 de la dispersión, una cantidad especificada de la resina de flúor de 10 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo 72 en la segunda región periférica más externa 78. Asimismo, en la operación de confirmación, se confirmó que la cantidad de la resina de flúor en la primera región periférica más externa 74 era igual a 30 mg/g y la cantidad de la resina de flúor en la segunda región periférica más externa 78 era igual a 10 mg/g.

(Ejemplo comparativo 1)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una dispersión que contenía PFA en lugar de PTFE como resina de flúor y se empleó, como cantidad especificada D1 de la dispersión, una cantidad especificada de la resina de flúor de 4 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 en la primera región periférica más externa 74. Asimismo, en la operación de confirmación, se confirmó que la cantidad de la resina de flúor en la primera región periférica más externa 74 era igual a 4 mg/g y la cantidad de la resina de flúor en la segunda región periférica más externa 78 era igual a 4 mg/g.

(Ejemplo comparativo 2)

Se produjo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de lo siguiente: se usó una dispersión que contenía PFA en lugar de PTFE como resina de flúor; se empleó, como cantidad especificada D1 de la dispersión, una cantidad especificada de la resina de flúor de 10 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la primera capa de mezcla de electrodo negativo 70 en la primera región periférica más externa 74; y se empleó, como cantidad especificada D2 de la dispersión, una cantidad especificada de la resina de flúor de

10 mg/g, expresada en masa por unidad de masa de la segunda capa de mezcla de electrodo negativo 72 en la segunda región periférica más externa 78. Asimismo, en la operación de confirmación, se confirmó que la cantidad de la resina de flúor en la primera región periférica más externa 74 era igual a 10 mg/g y la cantidad de la resina de flúor en la segunda región periférica más externa 78 era igual a 10 mg/g.

5 2. Evaluación sobre la construcción de batería

(1) Medición de la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa

10 Durante la inserción del grupo de electrodos 22 en la lata de envase externa 10 en la etapa de alojamiento en la construcción de una batería en los Ejemplos y Ejemplos comparativos, cualquiera de los grupos de electrodos 22 atrapados en la parte intermedia sin llegar a la parte inferior de la lata de envase externa 10 mediante una acción de inserción individual se definió como producto con defectos de inserción. Se recontó el número de los productos con defectos de inserción para calcular la relación del número de los productos con defectos de inserción respecto el número total de las baterías construidas. El resultado del cálculo expresado en porcentaje se definió como relación de defectos de inserción en la lata de envase externa. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. Se indica que la eficacia de producción de la batería aumenta con la disminución de la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa.

(2) Medición de la relación de disminución de la mezcla

20 En la producción de un electrodo negativo 26, se midió de antemano la masa de una lámina de metal perforada por lámina del electrodo negativo. Asimismo, se midió la masa del electrodo negativo 26 completado. La masa de la lámina de metal perforada se restó de la masa del electrodo negativo 26 para obtener la masa total de la mezcla de electrodo negativo.

25 En la etapa de alojamiento en la construcción de las baterías en los Ejemplos y Ejemplos comparativos, se confirmó la presencia de la mezcla de electrodo negativo disminuida del electrodo negativo periférico más externo del grupo de electrodos 22 durante la inserción del grupo de electrodos 22 en la lata de envase externa 10. Cuando estaba presente cualquier mezcla de electrodo negativo disminuida, se recogía la mezcla de electrodo negativo disminuida y se medía la masa de la mezcla de electrodo negativo disminuida.

30 Se calculó la relación de la masa de la mezcla de electrodo negativo disminuida respecto a la masa total de la mezcla de electrodo negativo obtenida, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados del cálculo expresados en porcentaje se definieron como relación de disminución de la mezcla. Se obtuvo el promedio de la relación de disminución de la mezcla de cada batería en los Ejemplos y Ejemplos comparativos. Los resultados se muestran como relación de disminución de la mezcla en la Tabla 1. Se indica que la calidad más alta con la mezcla de electrodo negativo retenida en el electrodo negativo, tal como se diseña, se logra a medida que disminuye la relación de disminución de la mezcla.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Tipo de resina de flúor	Cantidad de resina de flúor [mg/g]		Relación de defectos de inserción en la lata de envase externa [%]	Relación de disminución de la mezcla [%]
		Primera región periférica más externa	Segunda región periférica más externa		
Ejemplo 1	PTFE	14	4	0,02	0,06
Ejemplo 2	PFA	14	4	0,01	0,04
Ejemplo 3	PFA	30	4	0,00	0,01
Ejemplo 4	PFA	30	10	0,00	0,02
Ejemplo comparativo 1	PFA	4	4	0,09	0,13
Ejemplo comparativo 2	PFA	10	10	0,07	0,09

35 (3) Consideración

En los Ejemplos comparativos 1 y 2, donde la primera región periférica más externa 74 y la segunda región periférica más externa 78 tienen la misma cantidad de la resina de flúor en la periferia más externa 50 del grupo de electrodos

22, la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa es del 0,07 al 0,09 % y la relación de disminución de la mezcla es del 0,09 al 0,13 %.

Por el contrario, en aspectos de los Ejemplos 1 a 4, donde la cantidad de la resina de flúor en la primera región periférica más externa 74 en contacto con la pared periférica interna de la lata de envase externa 10 es mayor que la cantidad de la resina de flúor en la segunda región periférica más externa 78 opuesta a la misma, la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa es del 0,00 al 0,02 % y la relación de disminución de la mezcla es del 0,01 al 0,06 %. Por lo tanto, se muestra que tanto la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa como la relación de disminución de la mezcla se mejoran en comparación con las de los Ejemplos comparativos 1 y 2.

Por lo tanto, se puede decir que la cantidad de resina de flúor en la primera región periférica más externa 74 en contacto con la pared periférica interna de la lata de envase externa 10 mayor que la cantidad de resina de flúor en la segunda región periférica más externa 78 opuesta a la misma resulta eficaz para mejorar tanto la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa como la relación de disminución de la mezcla. En particular, se puede decir que el efecto para la mejora de la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa y la relación de disminución de la mezcla se puede lograr con la cantidad de resina de flúor en la primera región periférica más externa 74 que triplica o supera la cantidad de resina de flúor en la segunda región periférica más externa 78.

En el Ejemplo 1, donde el tipo de la resina de flúor para su uso es PTFE, la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa es del 0,02 % y la relación de disminución de la mezcla es del 0,06 %.

Por el contrario, en el Ejemplo 2, donde el tipo de la resina de flúor para su uso es PFA, la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa es del 0,01 % y la relación de disminución de la mezcla es del 0,04 %. Por lo tanto, se muestra que tanto la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa como la relación de disminución de la mezcla se mejoran en comparación con aquellas del Ejemplo 1.

A partir de esto, se puede decir que el uso de PFA como tipo de la resina de flúor es más eficaz para mejorar tanto la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa como la relación de disminución de la mezcla en comparación con el uso de PTFE.

Además, en los Ejemplos 2, 3 y 4, la diferencia en la cantidad de resina de flúor entre la primera región periférica más externa y la segunda región periférica más externa es la siguiente. La diferencia en la cantidad de resina de flúor en el Ejemplo 2 es de 10 mg/g, la diferencia en la cantidad de resina de flúor en el Ejemplo 3 es de 26 mg/g y la diferencia en la cantidad de resina de flúor en el Ejemplo 4 es de 20 mg/g. En comparación con la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa y la relación de disminución de la mezcla en los Ejemplos 2, 3 y 4, se muestra que aquellas del Ejemplo 3 son las más excelentes, aquellas del Ejemplo 4 son excelentes junto a aquellas del Ejemplo 3 y aquellas del Ejemplo 2 son excelentes junto a aquellas del Ejemplo 4.

A partir de esto, se puede decir que hacer que la diferencia en la cantidad de resina de flúor entre la primera región periférica más externa 74 y la segunda región periférica más externa 78 sea lo más grande posible resulta eficaz para la mejora de la relación de defectos de inserción en la lata de envase externa y la relación de disminución de la mezcla.

La presente invención no se limita a la realización y los Ejemplos descritos anteriormente y se pueden realizar diversas modificaciones. Por ejemplo, aunque en los Ejemplos se describió una batería secundaria de níquel-hidrógeno, no obstante, los aspectos no se limitan a la misma y se puede obtener el mismo efecto mediante la aplicación de la presente invención a otras baterías secundarias alcalinas, tales como una batería secundaria de níquel-cadmio.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo negativo (26) para una batería secundaria alcalina que comprende un núcleo de electrodo negativo (62) de tipo cinta que tiene conductividad, capas de mezcla de electrodo negativo (68) preparadas de una mezcla de electrodo negativo soportada sobre una primera superficie (64) del núcleo de electrodo negativo (62) y una segunda superficie (66) opuesta a la primera superficie (64) y una capa de resina de flúor (90) preparada de una resina de flúor (85) dispuesta sobre una superficie de la capa de mezcla de electrodo negativo (68), estando el electrodo negativo (26) configurado para combinarse con un electrodo positivo (24) y un separador (28), estando cada uno en forma de tipo cinta enrollados para constituir una parte de un grupo de electrodos cilíndrico (22);
- 5 **caracterizado por que** las capas de mezcla de electrodo negativo (68) comprenden una primera capa de mezcla de electrodo negativo (70) localizada sobre el lado de la primera superficie (64) y una segunda capa de mezcla de electrodo negativo (72) localizada sobre el lado de la segunda superficie (66);
- 10 la primera capa de mezcla de electrodo negativo (70) comprende una primera región periférica más externa (74) configurada para formar un extremo final (42) localizado en una periferia más externa del grupo de electrodos (22) y una primera región periférica interna (76) que se extiende hasta la primera región periférica más externa (74) configurada para formar un extremo inicial (38) localizado en un lado central del grupo de electrodos (22);
- 15 la segunda capa de mezcla de electrodo negativo (72) comprende una segunda región periférica más externa (78) localizada opuesta a la primera región periférica más externa (74) con respecto al núcleo de electrodo negativo (62), en un intervalo correspondiente a la primera región periférica más externa (74), y una segunda región periférica interna (80) localizada opuesta a la primera región periférica interna (76) con respecto al núcleo de electrodo negativo (62),
- 20 en un intervalo correspondiente a la primera región periférica interna (76);
- la primera región periférica más externa (74) tiene un espesor (t1) más delgado que los espesores (t2, t3, t4) de cada una de la segunda región periférica más externa (78), la primera región periférica interna (76) y la segunda región periférica interna (80); y
- 25 la primera región periférica más externa (74) comprende una cantidad A de la resina de flúor (85) que constituye la capa de resina de flúor (90) y la segunda región periférica más externa (78) comprende una cantidad B de la resina de flúor (85) que constituye el capa de resina de flúor (90), en donde la cantidad A se expresa en masa por unidad de masa de la mezcla de electrodo negativo en la primera región periférica más externa (74) y la cantidad B se expresa en masa por unidad de masa de la mezcla de electrodo negativo en la segunda región periférica más externa (78) y se configuran de tal manera que A es 3 veces o más que B.
- 30 2. El electrodo negativo (26) para una batería secundaria alcalina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la resina de flúor (85) se prepara de perfluoroalcoxialcano.
3. El electrodo negativo (26) para una batería secundaria alcalina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** la mezcla de electrodo negativo comprende una aleación de almacenamiento de hidrógeno.
- 35 4. El electrodo negativo (26) para una batería secundaria alcalina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la A expresada en masa por unidad de masa de la mezcla de electrodo negativo en la primera región periférica más externa (74) se encuentra en el intervalo de 14 mg/g o más y 30 mg/g o menos y la B expresada en masa por unidad de masa de la mezcla de electrodo negativo en la segunda región periférica más externa (78) se encuentra en el intervalo de 4 mg/g o más y 10 mg/g o menos.
- 40 5. Una batería secundaria alcalina (2) que comprende un recipiente y un grupo de electrodos (22) alojado junto con un electrolito alcalino en el recipiente, **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), y
- 45 el electrodo negativo (26) es un electrodo negativo (26) para una batería secundaria alcalina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

FIG. 1

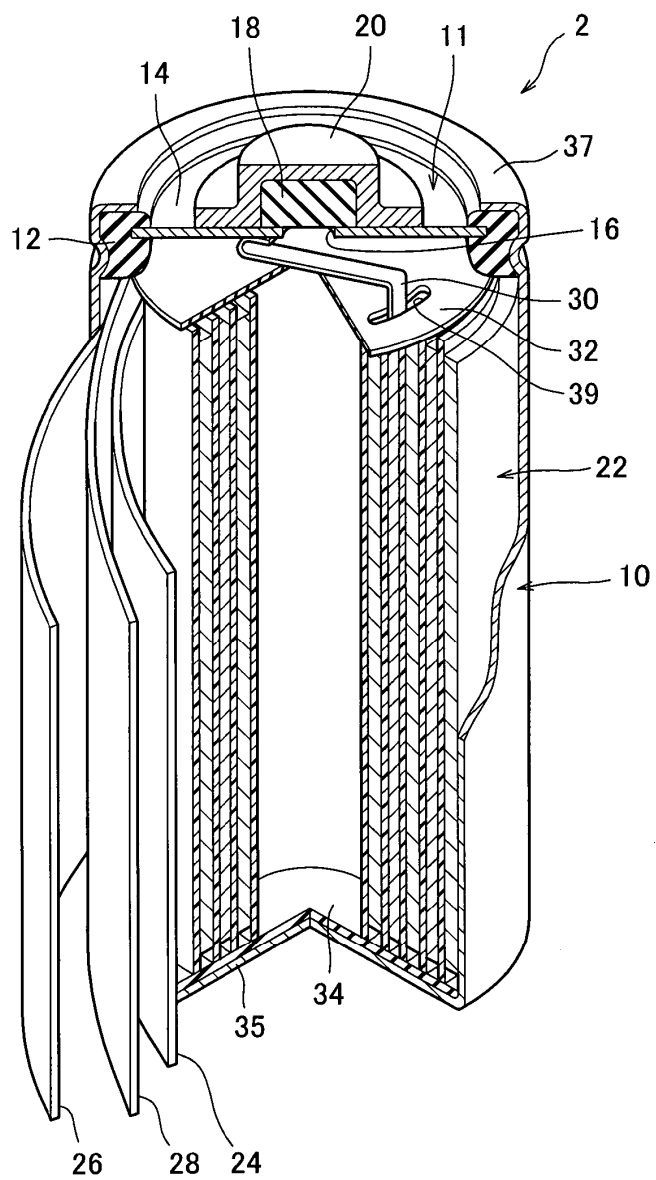


FIG. 2

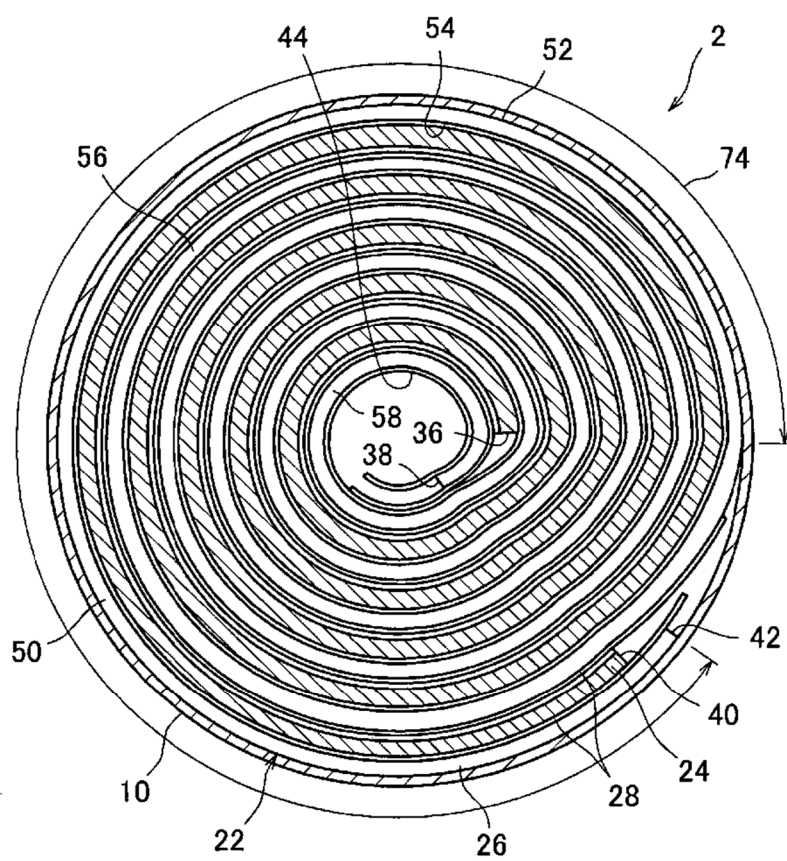


FIG. 3

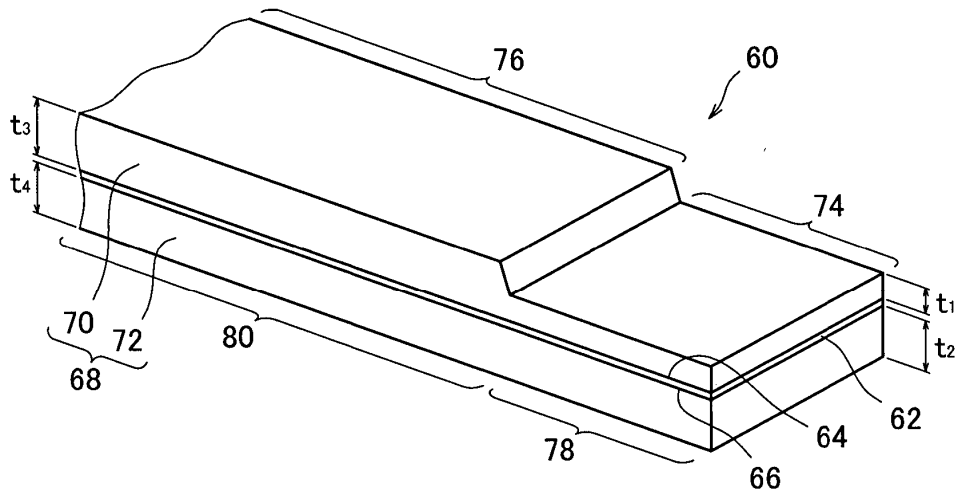


FIG. 4

