

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 984**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/24** (2006.01)  
**H01M 10/28** (2006.01)  
**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 4/26** (2006.01)  
**H01M 4/32** (2006.01)  
**H01M 4/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2012 E 12170988 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2533330**

54 Título: **Electrodo negativo para una batería recargable de níquel-hidrógeno y una batería recargable de níquel-hidrógeno que utiliza el mismo**

30 Prioridad:

**09.06.2011 JP 2011129051**

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

**16.04.2014**

73 Titular/es:

**FDK TWICELL CO., LTD. (100.0%)  
307-2, Koyagi-machi  
Takasaki-shi, Gunma 370-0071, JP**

72 Inventor/es:

**KIHARA, MASARU;  
ENDO, TAKAHIRO;  
SATO, TOSHIKI;  
SAGUCHI, AKIRA;  
WADA, SATOSHI;  
MUGIMA, ISAO;  
NAKAMURA, TOMOMI;  
ASANUMA, HIDEYUKI y  
TAMURA, MASANORI**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 455 984 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 una batería recargable de níquel-hidrógeno y una batería recargable de níquel-hidrógeno que utiliza el mismo.

Antecedentes de la invención

## 5 Campo de la invención

La presente invención se relaciona con un electrodo negativo para una batería recargable de níquel-hidrógeno y una batería recargable de níquel-hidrógeno que utiliza el electrodo negativo.

Descripción de la técnica relacionada

10 Un tipo bien conocido de batería recargable alcalina es la batería recargable de níquel-hidrógeno. La batería recargable de níquel-hidrógeno tiene una capacidad más alta y es ambientalmente más segura que una batería recargable de níquel-cadmio. Por estas razones, la batería recargable de níquel-hidrógeno se utiliza para una variedad de aplicaciones incluyendo diversos portátiles, vehículos eléctricos híbridos, etc. Debido a estas diversas aplicaciones, se ha anticipado que la batería recargable de níquel-hidrógeno será incrementada adicionalmente en capacidad.

15 La capacidad del electrodo positivo de una batería recargable de níquel-hidrógeno está determinada por la cantidad de hidróxido de níquel mantenido en una placa de electrodo positiva. La capacidad del electrodo negativo de la batería recargable de níquel-hidrógeno está determinada por la cantidad de aleación para almacenamiento de hidrógeno mantenida en una placa de electrodo negativa. De acuerdo con lo anterior, con el fin de incrementar la capacidad de la batería recargable de níquel-hidrógeno, es necesario incrementar la cantidad del hidróxido de níquel  
20 y de la aleación para almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, el tamaño de las baterías está estandarizado, y es imposible incrementar el volumen interno. Con el fin de incrementar la capacidad de la batería, se requiere incrementar la densidad del llenado del hidróxido de níquel y de la aleación para almacenamiento de hidrógeno para ser infiltrada en las placas del electrodo.

25 En el caso de la batería recargable de níquel-hidrógeno, el electrodo negativo está diseñado para tener una capacidad superior que el electrodo positivo porque, cuando la batería está sobrecargada, el gas oxígeno producido en el electrodo positivo se reduce en el electrodo negativo para evitar que la presión interna de la batería recargable se incremente. Entonces se requiere altamente que la aleación para almacenamiento de hidrógeno en el electrodo negativo de la batería recargable de níquel-hidrógeno se densifique altamente. El electrodo negativo que tiene una aleación para almacenamiento de hidrógeno de alta densidad se fabrica generalmente como sigue. Primero, se une  
30 una capa de mezcla negativa que contiene aleación para almacenamiento de hidrógeno a un cuerpo de núcleo que sirve como placa de electrodo tal como una lámina de metal perforada. En la siguiente etapa, la capa de mezcla negativa sufre un proceso de enrollamiento al ser aplicada con una carga de enrollamiento alta. De esta manera, se fabrica un electrodo negativo en el cual la aleación para almacenamiento de hidrógeno se densifica altamente (véase la Publicación de Patente Japonesa no examinada No. 2000-228201, por ejemplo).

35 Si la carga de enrollamiento se incrementa para alcanzar la densidad más alta de la aleación para almacenamiento de hidrógeno en el electrodo negativo, las partículas de aleación almacenamiento de hidrógeno se pulverizan y disminuyen en diámetro. Si el diámetro de las partículas de aleación almacenamiento de hidrógeno disminuye, esto incrementa el área superficial total por unidad de masa, a saber, el área de superficie específica, del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenido en el electrodo negativo. Si el área de superficie específica  
40 es incrementada, una región de contacto entre la aleación para almacenamiento de hidrógeno y el electrolito alcalino crece aún más. De acuerdo con lo anterior, la reacción de corrosión de la aleación para almacenamiento de hidrógeno se acelera. Esto produce el problema de que la vida cíclica de la batería sea corta.

45 Una manera considerable de evitar tal problema es utilizar partículas de aleación almacenamiento de hidrógeno que tienen un diámetro grande. En otras palabras, las partículas de aleación almacenamiento de hidrógeno que tienen partículas grandes no son pulverizadas fácilmente al ser aplicadas con una carga de enrollamiento alta, de tal manera que el diámetro de las partículas permanece grande, y el área superficial específica del polvo de aleación almacenamiento de hidrógeno disminuye. Como resultado, la reacción de corrosión de la aleación almacenamiento de hidrógeno se retarda, y pueden esperarse características de mejoramiento en la vida cíclica.

50 Sin embargo, si el diámetro de partícula del polvo de aleación almacenamiento de hidrógeno completo se incrementa simplemente, esto incrementa el daño producido sobre el cuerpo de núcleo de las partículas de la aleación almacenamiento de hidrógeno durante el proceso de enrollamiento. El electrodo negativo producido de esta manera tiene una forma ondulante en vez de ser plano, y así se deteriora en la calidad de la forma. Si este electrodo negativo de baja calidad se enrolla con un separador y un electrodo positivo, el grupo de electrodos así producido tiene una forma deformada. Esto hace imposible ensamblar una batería.

5 La JP 3266371 A divulga una batería que comprende un electrodo positivo de níquel y un electrodo negativo que contiene una aleación de occlusión granular de hidrógeno enrollada espiralmente a través de un separador dentro de un recipiente de batería. El diámetro medio de la aleación de occlusión de hidrógeno en el centro de la batería es más pequeño que en la periferia de la batería, y el espesor del electrodo negativo en la periferia de la batería es más grueso que en el centro de la batería.

10 La JP 2009-211970 A divulga una batería de almacenamiento de níquel-hidrógeno cilíndrica en la cual un grupo de placa de electrodo formado enrollando un electrodo positivo que contiene hidróxido de níquel y una placa de electrodo negativo que contiene una aleación para almacenamiento de hidrógeno a través de un separador se aloja en una lata de metal cilíndrico. El tamaño de partícula medio de un polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno de la palca de electrodo negativa en la vecindad de un núcleo de enrollamiento del grupo de placas de electrodo se hace más grande que el del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno de la placa de electrodo negativo en otros lugares.

Resumen de la invención

15 La presente invención ha sido hecha a la luz de las circunstancias anteriores. Es un objetivo de la invención proveer un electrodo negativo para una batería recargable de níquel-hidrógeno, en la cual tanto las características de ciclo de vida de la batería y la calidad de la forma del electrodo negativo pueden ser mejoradas, y una batería recargable de níquel-hidrógeno utilizando el electrodo negativo.

20 Con el fin de alcanzar el objetivo, un electrodo negativo para una batería recargable alcalina de acuerdo con la invención es un electrodo negativo en forma de banda que forma un grupo de electrodo con un electrodo positivo y un separador, el cual está contenido en una lata externa de la batería recargable de níquel-hidrógeno, estando formado el electrodo negativo por un cuerpo de núcleo y una capa de mezcla negativa que cubre ambos lados del cuerpo de núcleo y contiene un número grande de partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno, incluyendo una sección principal cuyo ambos lados enfrentan el electrodo positivo con el separador que interviene entre ellos como se ve en un estado de enrollamiento donde el electrodo negativo forma el grupo de electrodos con el electrodo positivo y el separador, y una región sobresaliente que sobresale de un extremo de la sección principal en una dirección de enrollamiento y enfrenta el electrodo positivo con el separador que interviene entre ellos solamente con un lado. Las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en al menos una parte de la región sobresaliente tiene un diámetro promedio mayor que un diámetro promedio de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno en la sección principal.

30 Preferiblemente, la región sobresaliente incluye una porción circunferencial más externa del electrodo negativo que va a entrar en contacto con una pared circunferencial de la lata externa como se observa en el estado enrollado.

Preferiblemente, la región sobresaliente incluye una porción circunferencial más interna del electrodo negativo como se observa en el estado enrollado.

35 Las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la región sobresaliente tienen una densidad de llenado inferior a la de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la sección principal.

40 La región sobresaliente del electrodo negativo para una batería recargable de níquel-hidrógeno es una porción que encara al electrodo positivo solamente con un lado del mismo, y por lo tanto contribuye menos a la reacción de carga/descarga de la batería que la sección principal. Por esta razón, no se requiere grandemente densificar las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno en la región sobresaliente. Durante el proceso de enrollamiento, la carga de enrollamiento aplicada a la región sobresaliente no tiene que ser tan alta. Por lo tanto es posible disponer partículas que tengan un diámetro promedio más grande en la región sobresaliente que en la sección principal. Si las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno que tienen un diámetro de promedio grande se disponen en una porción apropiada que no tiene que ser aplicada con una carga de enrollamiento alta como se mencionó anteriormente, se evita que el núcleo de electrodo negativo sea dañado durante el proceso de enrollamiento. Por lo tanto es posible retener la calidad de la forma del electrodo negativo reducir el área superficial específica del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenido en el electrodo negativo. Como resultado, el proceso de deterioro de la aleación para almacenamiento de hidrógeno como un todo puede ser desacelerado, lo cual contribuye a la mejora de las características de ciclo de vida de la batería.

50 La porción circunferencial más externa localizada en un extremo del terminado del enrollamiento del electrodo negativo corresponde sustancialmente con la circunferencia externa completa del grupo de electrodos. Esto hace posible incrementar el diámetro de la aleación para almacenamiento de hidrógeno en una región relativamente amplia, contribuyendo a la mejora de las características del ciclo de vida de la batería. La porción circunferencial más interna localizada en el extremo de partida de enrollamiento del electrodo negativo es más estrecha que la porción circunferencial externa. La porción circunferencial interna está localizada en el centro del grupo de electrodos donde el calor tiende a estar confinado durante la reacción de carga/descarga de la batería. Si las

partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno de diámetro grande difíciles de ser corroídas por el electrodo alcalino en comparación con las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno de diámetro pequeño están dispuestas en el centro del grupo de electrodos donde el calor tiende a ser confinado, es efectivo en disminuir el proceso de deterioro en la aleación para almacenamiento de hidrógeno.

5 La densidad de llenado de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la región sobresaliente es inferior que la densidad de llenado de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la sección principal, limitando por lo tanto el daño del cuerpo del núcleo durante el proceso de enrollamiento. El electrodo negativo obtenido tiene una calidad de forma alta.

10 Como se describió anteriormente, el electrodo negativo para una batería recargable de níquel-hidrógeno de la invención hace posible prolongar el ciclo de vida de la batería sin degradar la calidad de la forma del electrodo negativo.

La invención también provee una batería recargable de níquel-hidrógeno. La batería recargable de níquel-hidrógeno de acuerdo con la invención utiliza cualquiera de los electrodos negativos de la invención que se describe anteriormente, y por lo tanto son excelentes en las características de ciclo de vida.

15 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva que muestra una batería recargable de níquel-hidrógeno de una realización de la presente invención separada parcialmente;

la figura 2 es una vista en sección transversal de la batería recargable de níquel-hidrógeno de una realización de la presente invención; y

20 la figura 3 es una vista en perspectiva que muestra esquemáticamente un electrodo negativo utilizado para la batería recargable de níquel-hidrógeno de una realización de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Una batería recargable de níquel-hidrógeno en el cual se instala un electrodo negativo de la invención (de aquí en adelante denominada como batería) será descrita más abajo con referencia a los dibujos acompañantes.

25 La figura 1 muestra, por ejemplo, una batería cilíndrica 2 de tamaño AA.

30 La batería 2 incluye una lata externa 10 que tiene una forma similar a un cilindro con fondo. La lata externa 10 tiene un extremo superior conformado en un extremo abierto. La lata exterior 10 posee conductividad y tiene una pared inferior 35 que funciona como un terminal negativo. Dentro del extremo abierto de la lata exterior 10, se fija una placa de tapa conductora en forma de disco 14 con un empaquetamiento de aislamiento 12 en forma de anillo, el cual circunda la placa de tapa 14, interviniendo entre el extremo abierto y la placa de tapa 14. La placa de tapa 14 y el empaquetamiento de aislamiento 12 están fijados al extremo de apertura de la lata exterior 10 doblando la pestaña del extremo abierto de la lata externa 10. La placa de tapa 14 y el empaquetamiento de aislamiento 12 cierran herméticamente el extremo abierto de la lata externa 10 en cooperación de uno con otra.

35 La placa de tapa 14 tiene un orificio de ventilación 16 en el centro del mismo. Un cuerpo de válvula de goma 18 que cierra el orificio de ventilación 16 está colocado sobre alguna superficie exterior de la placa de tapa 14. Adicionalmente, el terminal 20 positivo plegado cilíndrico está fijado sobre la superficie exterior de la placa de tapa 14 de tal manera que cubre el cuerpo de válvula 18. El terminal positivo 20 presiona el cuerpo de válvula 18 hacia la placa de tapa 14. De acuerdo con lo anterior, el orificio de ventilación 16 está cerrado usualmente por el cuerpo de válvula 18 de una manera hermética. Si se genera gas en la lata externa 10, la presión interna se incrementa, el cuerpo de válvula 18 se comprime por la presión interna y abre el orificio de ventilación 16. Como resultado, el gas es descargado de la lata exterior 10 a través del orificio de ventilación 16 y el terminal positivo 20. En resumen, el orificio de ventilación 16, el cuerpo de válvula 18 y el terminal positivo 20 forman una válvula de seguridad para la batería.

40 La lata externa 10 contiene un grupo de electrodos 22. El grupo de electrodos 22 incluye un electrodo positivo 24, un electrodo negativo 26 y un separador 28 teniendo cada uno una forma de banda. El electrodo positivo 24, el electrodo negativo 26 y el separador 28 están enrollados en forma de rollo con el separador 28 intercalado entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26. Es decir, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 están superpuestos uno sobre otro con un separador 28 interviniendo entre ellos.

45 En la lata externa 10, se dispone un cable positivo 30 entre un extremo del grupo de electrodos 22 y la placa de tapa 14. Un extremo del cable positivo 30 está conectado al electrodo positivo 24, y el otro extremo a la placa de tapa 14. El electrodo positivo 24 está conectado eléctricamente al terminal positivo 20 a través del cable positivo 30 y la placa de tapa 14. Dispuesto entre la placa de tapa 14 y el grupo de electrodos 22 hay un miembro aislante circular 32. El

cable positivo 30 se extiende a través de una ranura 33 formada en el miembro de aislamiento 32. Además, un miembro 34 de aislamiento circular está dispuesto entre el grupo de electrodo 22 y la parte inferior de la lata externa 10.

5 La lata externa 10 está rellena con una cantidad predeterminada de electrolito alcalino, no mostrado. El electrodo positivo 24, el electrodo negativo 26 y el separador 28 están impregnados con el electrolito alcalino. El electrolito alcalino acelera una reacción de carga/descarga entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26. El electrolito alcalino no está limitado particularmente en clase, y puede ser, por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido de sodio, una solución acuosa de hidróxido de litio, una solución acuosa de hidróxido de potasio, una solución acuosa preparada mezclando dos o más de las soluciones acuosas antes mencionadas o similares. De la misma forma, el electrolito alcalino no está limitado particularmente en concentración. La concentración puede ser, por ejemplo, 8N (normalidad).

Con referencia a la figura 2, en el grupo de electrodos 22, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 están superimpuestos uno sobre otro en una dirección radial desde el grupo de electrodos 22 con el separador 28 intercalado entre ellos.

15 Más específicamente, el grupo de electrodos 22 se forma preparando el electrodo positivo 24, el electrodo negativo 26 y el separador 28, teniendo cada uno una forma de banda, y enrollando el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 del lado del primer extremo de los electrodos 24 y 26 en forma de rollo con el separador 28 intercalado entre ellos utilizando un núcleo de enrollamiento. Los primeros extremos (extremos de inicio del enrollamiento) 36 y 38 del electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 se posicionan en un lado central del grupo de electrodos 22 mientras que los segundos extremos (extremos de acabado del enrollamiento) 40 y 42 del electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 se posicionan en un lado circunferencial externo del grupo de electrodos 22. La circunferencia externa del grupo de electrodos 22 no es cubierta con el separador 28. Una porción circunferencial 50 más externa del electrodo negativo 26 forman la circunferencia externa del grupo de electrodos 22. Una cara hacia afuera (superficie exterior) 52 de la porción circunferencial 50 más externa del electrodo negativo 26 como se observa en una dirección radial del grupo de electrodos no es cubierta con el separador 28 por lo tanto está expuesta. La superficie externa 52 y una pared circunferencial de la lata externa 10 están en contacto una con otra. Este electrodo 26 negativo y el exterior 10 pueden selectivamente estar conectados uno con otro. Una cara hacia adentro (superficie interna) 54 de la porción circunferencial 50 más externa del electrodo 26 negativo se observa en la dirección radial del grupo de electrodos que encara el electrodo positivo 24 con el separador 28 que interviene entre ellos. Para ponerlo de manera diferente, la porción circunferencial 50 más externa del electrodo negativo 26 hace posible el electrodo 24 solamente con la superficie interna 54 del mismo.

En el electrodo negativo 26, la sección principal 56 continua extendiéndose más hacia adentro que la porción circunferencial 50 más externa. Una porción circunferencial 58 más interna continua extendiéndose en la vecindad del centro del rollo del grupo 22 de electrodo, el cual está localizado adicionalmente dentro de la sección principal 56. La sección 56 principal es una porción en la cual tanto la superficie exterior 52, como la superficie interior 54 del electrodo negativo 26 están de cara al electrodo positivo 24 con el separador 28 intercalado entre ellas. La sección principal 56 está enrollado en forma de rollo para extenderse hacia la vecindad del rollo del grupo de electrodos 22. La porción circunferencial 58 más interna está posicionada en el centro del grupo de electrodos 22. La superficie 52 externa de la porción circunferencial 58 más interna está de cara al electrodo positivo 24 con el separador 28 intercalado entre ellas.

El núcleo de enrollamiento es halado después del enrollamiento, con lo cual se forma un espacio 44 que tiene una forma correspondiente con la forma del núcleo enrollado en el centro del grupo de electrodos 22.

Los materiales utilizables para el separador 28 incluyen, por ejemplo, textil de poliamida no tejido, textil de poliolefina no tejido, tal como polietileno y polipropileno, provistos con una función hidrofílica, etc.

45 El electrodo positivo 24 está formado de un sustrato positivo conductor que tiene una estructura porosa y una mezcla positiva mantenida en orificios del sustrato positivo.

El sustrato positivo puede ser, por ejemplo, un cuerpo metálico similar a una red, similar a una esponja o fibroso que está recubierto con níquel.

50 La mezcla positiva contiene partículas de material activo de electrodo positivo, un material conductor y un agente de enlazamiento. El agente de enlazamiento enlaza las partículas de material activo del electrodo positivo y el material conductor entre sí, y une la mezcla positiva con el sustrato positivo.

Las partículas de material activo de electrodos positivos son partículas de hidróxido de níquel o partículas de hidróxido de níquel de un orden superior. Las partículas de hidróxido de níquel pueden ser una solución sólida que contiene cobalto, zinc, cadmio o similares.

- 5 El material conductor puede ser, por ejemplo, uno o más materiales seleccionados de compuesto de cobalto que incluyen óxido de cobalto (CoO), hidróxido de cobalto (Co(OH)<sub>2</sub>), y similares y cobalto (Co). El material conductor es agregado a la mezcla positiva según sea apropiado. El material conductor puede ser agregado a la mezcla positiva en la forma de polvo o puede estar contenida en la mezcla positiva de tal manera que recubra la superficie del material activo de electrodo positivo.
- El agente de unión de la mezcla positiva puede ser, por ejemplo, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno), dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa) o similares.
- El electrodo positivo 24 se fabrica, por ejemplo, de la siguiente manera.
- 10 Primero, se preparan e incorporan en la pasta positiva un polvo de material activo de electrodo positivo que incluye partículas de hidróxido de níquel, agua, un material conductor y un agente de enlazamiento. La pasta positiva se infiltra, por ejemplo, en un cuerpo metálico de níquel similar a una esponja y luego se deshidrata. Después de que la pasta positiva se deshidrata, el cuerpo metálico relleno con las partículas de hidróxido de níquel o similar sufre un proceso de enrollamiento y un proceso de corte. De esta manera, se fabrica el electrodo positivo 24. Como se muestra en la figura 3, el electrodo negativo 26 tiene un núcleo 60 de electrodo negativo conductor en forma de
- 15 banda. Una mezcla negativa 62 se mantiene en el núcleo 60 de electrodo negativo.
- El núcleo 60 de electrodo negativo esta hecho de un miembro metálico similar a una lámina en el cual se distribuyen orificios que lo atraviesan. Por ejemplo, el núcleo 60 puede hacerse mediante la punción de una lámina metálica o un sustrato sinterizado obtenido sometiendo polvo metálico a un proceso de formación por moldeado y sinterización. La mezcla negativa 62 no se infiltra solamente en los orificios que atraviesan el núcleo 60 de electrodo negativo sino
- 20 que también se mantienen en una capa a cada lado del núcleo 60 de electrodo negativo.
- La mezcla negativa 62 contiene partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno capaces de almacenar y descargar hidrógeno que sirven como material activo del electrodo negativo, un material conductor y un agente de enlazamiento. Como agente de enlazamiento, puede utilizarse un polímero hidrofílico o hidrófobo o similares. Como material conductor, pueden utilizarse grafito, negro de carbono, negro de ketjen o similares.
- 25 La aleación para almacenamiento de hidrógeno de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno no está limitada particularmente, y puede ser, por ejemplo, tipo AB<sub>5</sub> (estructura tipo CaCu<sub>5</sub>), tipo AB<sub>3.5</sub> (estructura tipo Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>), tipo AB<sub>3.8</sub> (estructura tipo Pr<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>) o similares.
- Las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno pueden ser obtenidas, por ejemplo, de la siguiente manera.
- 30 Los materiales metálicos crudos son pesados y mezclados entre sí para mantener una composición predeterminada. Esta mezcla se funde, por ejemplo, mediante un horno de fusión por inducción, y luego se refrigeran para formar un lingote. El lingote así obtenido es sometido a tratamiento por calor en el cual el lingote es calentado bajo una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 900 a 1200 grados centígrados durante 5 a 24 horas. El tratamiento por calor homogeniza el lingote. El lingote es pulverizado subsecuentemente convirtiéndolo en partículas.
- 35 Las partículas así producidas se clasifican por tamizado, obteniéndose por lo tanto partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno de diversos diámetros. Entre las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno así obtenidas, se seleccionan dos clases de grupos de diferentes diámetros. Preferiblemente uno es un grupo de partículas relativamente pequeñas en diámetro promedio (de aquí en adelante, denominadas como primeras partículas), y el otro es un grupo de partículas de diámetro promedio más grande que las primeras partículas (de aquí en adelante, denominadas como segundas partículas). Por ejemplo, las primeras partículas tienen un diámetro promedio que varía de 40 a 50 μm, y las segundas partículas de 50 a 125 μm. Preferiblemente, una relación de diámetro de las primeras partículas a las segundas partículas (primeras partículas: segundas partículas) varía de 1:1.25 a 1:2.5, y más preferiblemente, 1:1.25 a 1:2.0.
- 40 El electrodo negativo 26 se fabrica, por ejemplo, de la siguiente manera.
- 45 Primero, se incorporan en una pasta negativa polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno consistente de las primeras partículas de la aleación para almacenamiento de hidrógeno, un material conductor, un agente de enlazamiento y agua (de aquí en adelante denominada, primera pasta). De la misma forma, se incorporan en una pasta negativa (de aquí en adelante, segunda pasta) polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno consistente de la segundas partículas de la aleación para almacenamiento de hidrógeno, un material conductor, un
- 50 agente de enlazamiento y agua.
- La primera pasta así obtenida se aplica sobre el núcleo 60 de electrodo negativo tal como una lámina de metal puncionada, y luego se deshidrata. En este proceso, la primera pasta se aplica sobre ambos lados de una porción de la lámina de metal puncionada 60, la cual corresponde a la sección principal 56, de tal manera que quede homogénea y constante en espesor.

Después de la deshidratación de la primera pasta, ambos lados de una porción separada de la porción correspondiente a la sección principal 56, esto es, ambos lados de una porción correspondiente a la porción 50 circunferencial más externa y a la porción 58 circunferencial más interna, se aplican con la segunda pasta de manera homogénea y constante en espesor. Esta segunda pasta se deshidrata posteriormente.

5 Preferiblemente, el contenido de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno por volumen de la segunda pasta es la mitad del contenido de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno por volumen de la primera pasta.

10 A continuación, la lámina 60 de metal punccionado que sostiene la mezcla 62 negativa obtenida por deshidratación de la primera pasta y la segunda pasta se somete al proceso de enrollamiento para tener un espesor predeterminado, y luego se corta en un tamaño predeterminado, para obtener de esa manera el electrodo negativo 26.

15 Más específicamente, la lámina de metal 60 punccionada que sostiene la mezcla negativa 62 deshidratada se introduce en una brecha entre un par de rodillos y se presiona desde ambos lados en la dirección del espesor de la misma para ser extendida. En el proceso de enrollamiento, la fuerza de presión de los rodillos es sometida a control variable de tal manera que sea más pequeña en la porción circunferencial 50 más externa y la porción circunferencial 58 más interna que en la sección principal 56. Debido al control variable, en el electrodo negativo 26, el diámetro promedio de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la porción circunferencial 50 más externa y en la porción circunferencial 58 más interna es mayor que la de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la sección principal 56.

20 Preferiblemente, una relación de espesor de la sección principal 56 de las porciones circunferenciales 50 y 58 más externas y más internas varía de 1:1 a 1:0.85. Es decir, si la porción circunferencial más externa 50 y la porción circunferencial más interna 58 se forman para ser delgadas aplicándose una fuerza de presión extremadamente alta, las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la misma son pulverizadas, reduciendo el diámetro de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno. Como resultado, el área superficial específica del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenido en el electrodo negativo 26 se incrementa, lo cual acelera el proceso de reacción de corrosión del electrodo negativo completo en relación con el electrolito. Adicionalmente, si la porción circunferencial 50 más externa y la porción circunferencial 58 más interna se forman para ser delgadas aplicándose una fuerza de presión extremadamente alta, el núcleo de electrodo negativo también se deteriora, lo cual deteriora la calidad de forma del electrodo negativo. Preferiblemente, por lo tanto, el espesor de las porciones circunferenciales 50 y 58 más externa y más interna se fijan para que caigan en un rango de 1 a 0.85, en donde el espesor de la sección principal 56 es 1.

30 Como se ilustra en la figura 3 que muestra una vista en desarrollo del electrodo negativo 26 obtenido como se describió anteriormente, el electrodo negativo 26 tiene la sección principal 56 en el centro del mismo, y las porciones circunferenciales 50 y 58 más externa y más interna se extienden desde ambos extremos de la sección principal 56 de manera continua.

35 La aleación para almacenamiento de hidrógeno contenida en la sección principal 56 consiste de las primeras partículas cuyo diámetro promedio es relativamente pequeño. De esta manera, se evita que el electrodo negativo 60 se deteriore, y al mismo tiempo, la aleación para almacenamiento de hidrógeno se incrementa en densidad. La sección principal 56 es una porción de cara al electrodo positivo 24 en ambos lados y contribuye enormemente a la reacción de carga/descarga de la batería. Si la densidad de la aleación para almacenamiento de hidrógeno es alta en esta porción, esto permite que la batería tenga alta capacidad.

40 La aleación para almacenamiento de hidrógeno contenida en la porción circunferencial 50 más externa y la porción circunferencial 58 más interna consiste de las segundas partículas cuyo diámetro promedio es relativamente grande. Puesto que la porción circunferencial 50 más externa y la porción circunferencial 58 más interna son porciones de cara al electrodo positivo 24 solamente en un lado, contribuyen por lo tanto relativamente poco a la carga/descarga de la batería en comparación con la sección principal 56. Por esta razón, la necesidad de densificación de la aleación para almacenamiento de hidrógeno es inferior en la porción circunferencial 50 más externa y en la porción circunferencial 58 más interna que en la sección principal 56. Por lo tanto no se requiere incrementar la carga de enrollamiento aplicada a la porción circunferencial 50 más externa y a la porción circunferencial 58 más interna. De acuerdo con lo anterior, incluso si las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno cuyo diámetro particular es grande están dispuestas en la porción circunferencial 50 más externa y en la porción circunferencial 58 más interna, el daño producido sobre el núcleo de electrodo negativo 60 es menor. Si las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno con diámetro promedio grande están dispuestas en las porciones apropiadas como se describió, el área superficial total de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en el electrodo negativo 26 completo puede ser reducida. Puesto que el área superficial específica del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenido en el electrodo negativo se reduce, el proceso de reacción de corrosión en relación con el electrolito alcalino puede ser retardado, de tal manera que la batería así obtenida tiene características mejoradas de ciclo de vida.

Consecuentemente, en el electrodo negativo 26, el diámetro de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno es ligeramente reducido por el proceso de enrollamiento, pero el diámetro promedio de la aleación para almacenamiento de hidrógeno en la porción circunferencial 50 más externa y en la porción circunferencial 58 más interna se mantiene más grande que el de la aleación para almacenamiento de hidrógeno en la sección principal 56.

5 En el electrodo negativo 26, la densidad de llenado de la aleación para almacenamiento de hidrógeno en la porción circunferencial 50 más externa y en la porción circunferencial 58 más interna es inferior a la densidad de llenado de la aleación para almacenamiento de hidrógeno en la sección principal 56.

10 La invención no está limitada a la realización antes descrita y puede ser modificada de diversas maneras. De acuerdo con la realización, el electrodo negativo completo excepto por la sección principal 56, a saber, la porción circunferencial 50 más externa y la porción circunferencial 58 más interna completas contienen las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno con diámetro promedio más grande (de aquí en adelante, denominada como partículas de diámetro grande) que las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno (de aquí en adelante, denominadas como partículas de diámetro pequeño) contenidas en la sección principal 56. La invención no está limitada a este aspecto pero es aplicable a cualquier aspecto en tanto las partículas de diámetro grande estén contenidas en al menos una parte de la porción del electrodo negativo, separada de la sección principal 56. Tales aspectos incluyen, por ejemplo, uno en el cual las partículas de diámetro grande están contenidas solamente en una región entre el centro (mostrado por una línea 63 punteada de cadena doble en la figura 3) de la porción circunferencial 50 más externa y el extremo 42 de acabado de enrollamiento, y las partículas de diámetro pequeño están contenidas en la otra región que se expande desde el centro 63 de la porción circunferencial 50 más externa a través de la sección principal 56 hasta la porción circunferencial 58 más interna; una en el cual las partículas de diámetro grande están contenidas solamente en una región entre el centro (mostrado en una línea 64 punteada de cadena doble en la figura 3) y el extremo de inicio 38 del enrollamiento, y las partículas de diámetro pequeño están contenidas en la otra región que se expande desde el centro 64 de la porción circunferencial 58 más interna a través de la sección principal 56 hasta la porción circunferencial 50 más externa; uno en el cual las partículas de diámetro grande están contenidas solamente en la porción circunferencial 50 más externa completa y las partículas pequeñas están contenidas en la sección principal 56 y en la porción circunferencial 58 más externa; uno en el cual las partículas de diámetro grande están contenidas solamente en la porción circunferencial 58 más interna, y las partículas de diámetro pequeño están contenidas en la sección principal 56 y la porción circunferencial 50 más externa, y similares.

30 Realizaciones

1. Producción de una batería

Realización 1

(1) Fabricación de un electrodo negativo

35 Se preparó un ingrediente con tierras raras de tal forma que contuviera La de 60 por ciento, Ce de 20 por ciento, Pr de 5 por ciento y Nd de 15 por ciento. El ingrediente de tierras raras, Ni, Co, Mn y Al se mezclaron juntos a una relación molar de 1.00:3.80:0.70:0.25:0.35. El resultado fue fundido en un horno de fusión por inducción y luego refrigerado para formar un lingote.

40 El lingote fue sometido a tratamiento por calor calentando el lingote durante 10 horas bajo una atmósfera de gas argón a una temperatura de 1000 grados centígrados para ser homogenizado. El lingote fue mecánicamente pulverizado entonces bajo la atmósfera de gas argón, convirtiéndolo entonces en polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno. El polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno así obtenido fue tamizado y clasificado en dos grupos de polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno que tienen diferentes tamaños. La distribución de tamaño de partícula de cada grupo del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno fue medida por medio de un dispositivo de dispersión por difracción con láser para medir la distribución del tamaño de partícula. El diámetro de partícula promedio del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno de 50 por ciento en peso integral en uno de los grupos (primeras partículas) fue 45  $\mu\text{m}$  y el del otro grupo (segundas partículas) fue de 100  $\mu\text{m}$ .

50 De acuerdo con un análisis de la composición del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno por medio de un espectrómetro de emisión por plasma inductivamente acoplado (ICP), la composición fue  $(\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.20}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.15})\text{Ni}_{3.80}\text{Co}_{0.70}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.35}$ . Además, el polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno fue sometido a una medición de difracción por rayos X (medición XRD). Se encontró que el polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno tiene una estructura cristalina tipo  $\text{CaCu}_5$ .

55 100 partes en peso de polvo de las primeras partículas fueron agregadas a 0.1 partes en peso de carboximetilcelulosa, 0.5 partes en peso (en equivalente de contenido sólido) de una dispersión de goma de copolímero de estireno-butadieno (SBR) (50 por ciento en peso en contenido sólido), 0.5 partes en peso de negro de



ketjen, 50 partes en peso de agua. El resultado fue incorporado a temperatura ambiente, para preparar una pasta negativa (primera pasta).

5 100 partes en peso de polvo de las segundas partículas fueron agregadas con 0.1 partes en peso de carboximetilcelulosa, 0.5 partes en peso (en equivalente de contenido sólido) de una dispersión de goma de copolímero de estireno-butadieno (SBR) (50 por ciento en peso en contenido sólido), 0.5 partes en peso de negro de ketjen, 50 partes en peso de agua. El resultado fue incorporado a temperatura ambiente, para de esta manera preparar pasta negativa (segunda pasta).

10 La primera pasta fue aplicada sobre ambos lados de una lámina porosa metálica desde el centro 63 de una porción que sirve como porción circunferencial 50 más externa de un grupo de electrodos donde la lámina fue enrollada a la sección principal 56 y la porción circunferencial 58 más interna de tal manera que sea uniforme y constante en espesor. La primera pasta fue luego deshidratada. La primera pasta fue aplicada de tal manera que el espesor de la misma fue de 0.745 mm y de tal forma que el contenido de la aleación para almacenamiento de hidrógeno por unidad de volumen fue de 2.8 g/cm<sup>3</sup>.

15 La segunda pasta fue aplicada sobre ambos lados de una región que se expande desde el centro 63 de una porción que sirve como porción circunferencial 50 más externa hacia el extremo 42 de acabado de enrollamiento de tal manera que fuera uniforme y constante en espesor. La segunda pasta fue luego deshidratada. La segunda pasta fue aplicada de tal manera que el espesor de la misma fue de 0.425 mm y de tal forma que el contenido de la aleación para almacenamiento de hidrógeno por unidad de volumen fue de 2.8 g/cm<sup>3</sup>.

La lámina porosa tenía un espesor de 60 µm y estaba recubierta con níquel.

20 Después de la deshidratación de la primera pasta y de la segunda pasta, la lámina porosa que soportaba una capa de mezcla negativa que contenía el polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno fue enrollada y cortada en electrodo negativo 26 tamaño AA. El contenido de la aleación para almacenamiento de hidrógeno por electrodo negativo fue fijado en 9.0 gramos.

25 Se utilizaron rodillos con un diámetro de 300 mm para llevar a cabo el proceso de enrollamiento después de que los rodillos fueron ajustados de tal manera que una fuerza de presión actuando sobre la región de la porción circunferencial 50 más externa, la cual fue aplicada con la primera pasta, la sección principal 56 y la porción circunferencial 58 más interna fue de 100 kN y de tal manera que una fuerza de presión actuando sobre la región de la porción circunferencial 50 más externa, la cual fue aplicada con la segunda pasta fue de 10 kN.

30 Después del proceso de enrollamiento, el espesor de la región de la porción circunferencial 50 más externa, la cual fue aplicada con la primera pasta, la sección principal 56 y la porción circunferencial 58 más interna fue de 0.390 mm, y la región de la porción circunferencial 50 más externa, la cual fue aplicada con la segunda pasta fue de 0.370 mm. Una relación de espesor de la sección principal 56 a la porción de la porción circunferencial 50 más externa, la cual fue localizada más cercana al extremo 42 de acabado de enrollamiento (región de la porción circunferencial 50 más externa, la cual fue aplicada, con la segunda pasta), fue de 1:0.95.

35 Se midió el diámetro de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno del electrodo negativo 26 así obtenido. Las partículas de aleación contenidas en la región de la porción circunferencial 50 más externa, la cual fue aplicada con la primera pasta, la sección principal 56 y la porción circunferencial 58 más interna tenían un diámetro de 32 µm. Las partículas de aleación contenidas en la región entre el centro 63 de la porción 50 circunferencial más externa y el extremo 42 de acabado de enrollamiento tenía un diámetro de 58 µm. La densidad de llenado de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno fue de 5.6 g/cm<sup>3</sup> en la región de la porción circunferencial 50 más externa, la cual recibió la aplicación de la primera pasta, la sección principal 56 y la porción circunferencial 58 más interna y 3.2 g/cm<sup>3</sup> en la región entre el centro 63 de la porción circunferencial 50 más externa y el extremo de acabado 42 de enrollamiento.

#### (2) Fabricación de un electrodo positivo

45 Una solución acuosa de hidróxido de sodio de 1 mol/l fue agregada gota a gota en una solución acuosa mixta de sulfato de níquel, sulfato de zinc y sulfato de cobalto mientras que la solución acuosa estaba siendo agitada de tal forma que el zinc representará 3.0 por ciento en masa y que el cobalto fuera 1 por ciento en masa en relación con el níquel metálico. El depósito fue producido de tal forma que se mantuvo el pH a 13 a 14 durante la reacción anterior. El depósito producido fue separado por filtración y enjuagado con 10 partes de agua pura tres veces. El depósito fue desaguado y deshidratado subsecuentemente. De esta manera, se obtuvo polvo de hidróxido de níquel que sirve como material activo del electrodo positivo.

50 La pasta positiva fue preparada añadiendo 40 por ciento en peso de solución en dispersión de hidroxipropilcelulosa que sirve como agente de enlazamiento en polvo mezclado consistente de 89.5 por ciento en peso del polvo de hidróxido de níquel obtenido como se mencionó, 10 por ciento en peso de hidróxido de cobalto y 0.5 por ciento en

peso de óxido de itrio de tal manera que la solución en dispersión de hidroxipropilcelulosa fue 500 por ciento en peso de la masa del polvo mixto.

5 La pasta positiva fue infiltrada en una espuma de níquel que tenía aproximadamente 600 g/m<sup>2</sup> en densidad de área (densidad), 95 por ciento en porosidad y aproximadamente 2 mm de espesor. El resultante fue deshidratado, sometido al proceso de enrollamiento para tener una densidad de material activo de electrodo positivo y aproximadamente 2.9 g/cm<sup>3</sup>, y luego cortada en tamaño predeterminado, de esta manera se obtuvo el electrodo positivo 24 hecha de electrodo de níquel no sinterizado.

### (3) Ensamblaje de una batería recargable de níquel-hidrógeno

10 Los electrodos 24 y 26 positivo y negativo así obtenidos fueron enrollados en forma de rollo con el separador 28 intercalado entre ellos, y así, se produjo el grupo de electrodos 22. El separador 28 utilizado para producir el grupo de electrodos 22 fue hecho de un paño no tejido de fibra de polipropileno y tenía 0.1 mm de espesor (40 g/m<sup>2</sup> en densidad de fibra).

15 El grupo de electrodo 22 fue acomodado en una lata externa 10 que tiene una forma similar a un cilindro con fondo. Además, se inyectaron 2.2 gramos de electrolito alcalino (30 por ciento en peso de una solución acuosa de hidróxido de sodio que contenía litio y potasio) en la lata externa 10. La abertura de la lata externa 10 fue cerrada con una placa de tapa 14 o similar. De esta manera, se ensambló una batería 2 recargable de níquel-hidrógeno sellada tamaño AA con una capacidad nominal de 1600 mAh. La batería recargable de níquel-hidrógeno se denomina batería A.

#### Realización 2

20 La primera pasta fue aplicada sobre la primera sección 56 y la porción circunferencial 58 más interna, y la segunda pasta sobre la porción circunferencial 50 más externa completa. El proceso de enrollamiento fue llevado a cabo de tal manera que la fuerza de presión que actuaba sobre la sección principal 56 y la porción circunferencial 58 más interna fue de 100 kN de tal manera que la fuerza de presión que actuaba sobre la porción circunferencial 50 más externa fue de 10 kN. Aparte de esto, se ensambló una batería recargable de níquel-hidrógeno (batería B) de la misma forma que la batería A de la Realización 1.

25 Se midió el diámetro de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno del electrodo negativo 26 así obtenido. Las partículas de aleación contenidas en la sección principal 56 y en la porción circunferencial 58 más interna tenían un diámetro de 32 μm. Las partículas de aleación contenidas en la porción circunferencial 50 más externa tenían un diámetro de 58 μm. La densidad de llenado de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno fue de 5.6 g/cm<sup>3</sup> en la sección principal 56 y en la porción circunferencial 58 más interna, y 3.2 g/cm<sup>3</sup> en la porción circunferencial 50 más externa.

#### Realización 3

35 La primera pasta fue aplicada sobre la primera sección principal 56 y la porción circunferencial 50 más externa, y la segunda pasta sobre la porción circunferencial 58 más interna completa. El proceso de enrollamiento fue llevado a cabo de tal manera que la fuerza de presión que actuaba sobre la sección principal 56 y la porción circunferencial 50 más externa fue de 100 kN y de tal forma que la fuerza de presión que actuaba sobre la porción circunferencial 58 más interna fue de 10 kN. Aparte de esto, se ensambló una batería recargable de níquel-hidrógeno (batería C) de la misma manera que la batería A de la Realización 1.

40 Se midió el diámetro de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno del electrodo negativo 26 así obtenido. Las partículas de aleación contenidas en la sección principal 56 y en la porción circunferencial 50 más externa tenían un diámetro de 32 μm. Las partículas de aleación contenidas en la porción circunferencial 58 más interna tenían un diámetro de 58 μm. La densidad de llenado de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno fue de 5.6 g/cm<sup>3</sup> en la sección principal 56 y en la porción circunferencial 50 más externa, y 3.2 g/cm<sup>3</sup> en la porción circunferencial 58 más interna.

#### 45 Realización 4

50 La primera pasta fue aplicada sobre la sección principal 56, y la segunda pasta sobre la porción circunferencial 50 más externa completa y la porción circunferencial 58 interna completa. El proceso de enrollamiento fue llevado a cabo de tal manera que la fuerza de presión que actuaba sobre la sección principal 56 fue de 100 kN y de tal forma que la fuerza de presión que actuaba sobre la porción circunferencial 50 más externa y la porción circunferencial 58 más interna fue de 10 kN. Aparte de esto, se ensambló una batería recargable de níquel-hidrógeno (batería D) de la misma manera que la batería A de la Realización 1.

Se midió el diámetro de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno del electrodo negativo 26 así obtenido. Las partículas de aleación contenidas en la sección principal 56 tenían un diámetro de 32 μm. Las

partículas de aleación contenidas en la porción circunferencial 50 más externa y en la porción circunferencial 58 más interna tenían un diámetro de 58  $\mu\text{m}$ . La densidad de llenado de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno fue de 5.6  $\text{g/cm}^3$  en la sección principal 56, y 3.2  $\text{g/cm}^3$  en la porción circunferencial 50 más externa y en la porción circunferencial 58 más interna.

## 5 Ejemplo comparativo 1

La primera pasta fue aplicada exhaustivamente sobre la sección principal 56, la porción circunferencial 50 más externa y la porción circunferencial 58 más interna. El proceso de enrollamiento se llevó a cabo de tal manera que la fuerza de presión que actuaba sobre la sección principal 56, la porción circunferencial 50 más externa y la porción circunferencial 58 más interna fue de 100 kN. Aparte de esto, se ensambló una batería recargable de níquel-hidrógeno (batería E) de la misma manera que la batería A de la Realización 1.

Se midió el diámetro de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno del electrodo negativo 26 así obtenido. Las partículas de aleación tenían 32  $\mu\text{m}$  de diámetro y 5.6  $\text{g/cm}^3$  de densidad de llenado.

## Ejemplo comparativo 2

La segunda pasta fue aplicada exhaustivamente sobre la sección principal 56, la porción circunferencial 50 más externa y la porción circunferencial 58 más interna. El proceso de enrollamiento se llevó a cabo de tal manera que la fuerza de presión que actuaba sobre la sección principal 56, la porción circunferencial 50 más externa y la porción circunferencial 58 más interna fue de 100 kN. Aparte de esto, el electrodo negativo 26 fue fabricado de la misma manera que la Realización 1. Sin embargo, el electrodo negativo 26 sometido al proceso de enrollamiento estaba en una forma ondulante en vez de ser plano. Como consecuencia, fue imposible ensamblar una batería utilizando el electrodo negativo 26.

### 2. Pruebas de batería recargables de níquel-hidrógeno

#### (1) Proceso de activación inicial

Las baterías A a E experimentaron dos veces un ciclo de carga-descarga en el cual las baterías fueron cargadas durante 16 horas a una temperatura de 25 grados centígrados y a una corriente de carga de 0.1 C y luego descargadas a una corriente de descarga de 0.2 C hasta que se alcanzó un voltaje de batería de 0.5 V. De esta manera, las baterías A a E fueron sometidas a un proceso de activación inicial.

#### (2) Medición de la capacidad de la batería

Las baterías A a E sometidas al proceso de activación inicial fueron cargadas durante 16 horas a una corriente de carga de 0.1 C y descargadas a una corriente de descarga de 0.2 C hasta que el voltaje de la batería alcanzó 0.8 V. Se midió la capacidad de cada batería.

Se obtuvo una relación de cada capacidad de batería con respecto a la capacidad de la batería E del Ejemplo Comparativo 1, siendo la capacidad de la batería E 100. El resultado se muestra en la Tabla 1 como relación de capacidad de batería.

#### (3) Prueba de características de ciclo de vida

Las baterías A a E sometidas al proceso de evaluación inicial fueron cargadas a una corriente de carga de 1.0 C en atmósfera a una temperatura de 25 grados centígrados de tal manera que el voltaje de batería se redujo a 10 mV después de alcanzar un valor máximo. Después de esto, las baterías A a E fueron dejadas en reposo durante 30 minutos.

Las baterías A a E fueron descargadas a una corriente de descarga de 1.0 C en la misma atmósfera hasta que el voltaje de batería alcanzó 0.8 V, y luego se dejó en reposo durante 30 minutos.

Assumiendo que el ciclo de carga-descarga fue de 1 ciclo, el número de ciclos antes de que las baterías no fuesen capaces de ser descargadas se contó y se consideró como ciclo de vida. Una relación del ciclo de vida de cada batería al ciclo de vida de la batería E del Ejemplo Comparativo 1 fue encontrado, siendo 100 el número de ciclos de batería de la batería E necesarios para alcanzar el ciclo de vida. El resultado se muestra en la Tabla 1 como relación de características de ciclo de vida.

[Tabla 1]

	Región del electrodo negativo, en la cual existen partículas de diámetro grande (segundas partículas)		Relación de capacidad de batería	Relación de características de ciclo de vida
	Porción circunferencial más externa	Porción circunferencial más interna		
Realización 1 (Batería A)	Parte	Ninguno	100	120
Realización 2 (Batería B)	Todo	Ninguno	100	135
Realización 3 (Batería C)	Ninguno	Todo	100	134
Realización 4 (Batería D)	Todo	Todo	100	192
Ejemplo Comparativo 1 (Batería E)	Ninguno	Ninguno	100	100

### 3. Evaluación de las baterías

5 (1) La Tabla 1 muestra que las baterías A, B, C y D no difieren de la batería E en términos de capacidad de batería. Puede decirse que las baterías A, B, C y D de la presente invención son de alta capacidad como una batería, como la batería E diseñada para tener alta capacidad densificando la aleación para contenido de hidrógeno contenida en el electrodo negativo completo. Esto puede ser considerado como un resultado de los hechos más adelante.

10 En los electrodos negativos incluidos en las baterías A, B, C y D, el diámetro de la parte de la aleación para almacenamiento de hidrógeno se incrementa, y la densidad de la aleación para almacenamiento de hidrógeno se reduce. Para ser específicos, en la porción circunferencial más externa o más interna del electrodo negativo, el diámetro de la aleación para almacenamiento de hidrógeno se incrementa, y la densidad de la misma se reduce. La porción circunferencial más externa o más interna enfrenta al electrodo positivo solamente en un lado del mismo, contribuyendo relativamente menos a la reacción de carga/descarga de la batería, y no afecta mucho la reacción de la batería. En la sección principal del electrodo negativo de cada una de las baterías A, B, C y D, la cual contribuye mucho a la reacción de carga/descarga de la batería, la densidad de la aleación para almacenamiento de hidrógeno se incrementa tanto como en la batería E.

20 (2) La Tabla 1 muestra también que la batería A de la Realización 1 está mejorada en características de ciclo de vida, en comparación con la batería E del Ejemplo Comparativo 1. Esto se considera así porque la batería A contiene parcialmente las partículas de diámetro grande de la aleación para almacenamiento de hidrógeno en la porción circunferencial más externa de la misma, y esto redujo el área superficial específica del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenido en el electrodo negativo e hizo que el proceso de la reacción de corrosión causada por el electrodo alcalino fuera más lento que en la batería E.

25 (3) Es claro que la batería B de la Realización 2 es mejorada adicionalmente en las características de ciclo de vida, en comparación con la batería E del Ejemplo Comparativo 1. Esto se considera porque las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la batería B se hicieron grandes en diámetro en la porción circunferencial más externa completa, y la cantidad de aleación para almacenamiento de hidrógeno de diámetro grande se incrementó relativamente, lo cual redujo adicionalmente el área superficial específica.

30 (4) También es evidente que la batería C de la Realización 3 es mejorada en características de ciclo de vida tanto como en la Realización 2, en comparación con la batería E del Ejemplo Comparativo 1. Las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en el electrodo negativo de la batería C se hacen grandes en diámetro en la porción circunferencial más interna que es más pequeña en región que la porción circunferencial más externa. A pesar de esto, la batería C ejerce las características de ciclo de vida del mismo nivel que la batería B. Una razón posible para esto es que, como una porción central del grupo de electrodos esta donde el calor generado por la reacción de la batería C se confina fácilmente, el efecto de hacer la aleación para almacenamiento de

hidrógeno grande en diámetro es más visible en la porción circunferencial interna del electrodo negativo localizado en la posición central.

5 (5) También es evidente que la batería D de la Realización 4 se mejora adicionalmente en las características de ciclo de vida, en comparación con las baterías A, B y C. Esto se considera así porque el diámetro de la aleación para almacenamiento de hidrógeno fue grande tanto en las porciones circunferenciales más externa como más interna de la batería D, y así, el área superficial específica del polvo de la aleación para almacenamiento de hidrógeno se redujo adicionalmente.

10 (6) En el Ejemplo Comparativo 2 donde el diámetro de la aleación para almacenamiento de hidrógeno se incrementó en el electrodo negativo completo, fue imposible ensamblar la batería. En los electrodos negativos de la Realizaciones 1 a 4, sin embargo, fue posible ensamblar las baterías A, B, C y D. Esto se debe a las razones expuestas más adelante.

15 En los electrodos negativos de las baterías A, B, C, y D, el diámetro de la aleación para almacenamiento de hidrógeno se hizo grande en una porción que tiene un efecto pequeño sobre la reacción de la batería. En esta porción, la aleación para almacenamiento de hidrógeno no necesita ser densificada altamente, de tal forma que la carga aplicada durante el proceso de enrollamiento puede ser baja. Esto hace posible minimizar el daño causado sobre el núcleo de electrodo negativo, y el electrodo negativo así obtenido está potenciado en calidad de forma. Por esta razón, las baterías pudieron ser ensambladas en las Realizaciones 1 a 4.

20 (7) De acuerdo con la invención, es posible obtener el electrodo negativo para una batería recargable de níquel-hidrógeno, la cual es capaz de mejorar las características de ciclo de vida de la batería y potenciar la calidad de forma del electrodo negativo al mismo tiempo, si la densidad de llenado se fija baja usando las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno cuyo diámetro promedio es relativamente grande en las porciones circunferenciales más externa y más interna del electrodo negativo. Puesto que una batería recargable de níquel-hidrógeno excelente en características de ciclo de vida puede ser producida utilizando el electrodo negativo, esta invención es muy importante en valor industrial.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un electrodo negativo para una batería recargable de níquel-hidrógeno, el cual es un electrodo negativo (26) en forma de banda que forma un grupo de electrodos (22) con un electrodo positivo (24) y un separador (28), el cual está contenido en una lata externa (10) de una batería recargable (2) de níquel-hidrógeno, siendo formado el electrodo negativo (26) de un cuerpo de núcleo (60) y una capa de mezcla negativa que cubre ambos lados del cuerpo de núcleo (60) y contiene un gran número de partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno, que comprende:
- 10 una sección principal (56), ambos lados de la cual enfrentan el electrodo positivo (24) con el separador (28) intercalado entre ellos como se ve en un estado enrollado en donde el electrodo negativo (26) forma el grupo de electrodos (22) con el electrodo positivo (24) y el separador (28) y
- una región sobresaliente que sobresale de un extremo de la sección principal (56) en una dirección de enrollamiento y enfrenta el electrodo positivo (24) con el separador (28) intercalado entre ellos solamente con un lado, en donde:
- 15 las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en al menos una parte de la región sobresaliente tienen un diámetro promedio mayor que un diámetro promedio de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la sección principal (56), caracterizado porque
- las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la región sobresaliente tienen una densidad de llenado inferior a la de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno contenidas en la sección principal (56).
2. El electrodo negativo (26) de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque:
- 20 la región sobresaliente incluye:
- una porción circunferencial (50) más externa del electrodo negativo (26) la cual está en contacto con una pared circunferencial de la lata externa (10) como se observa en un estado enrollado.
3. El electrodo negativo (26) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque:
- la región sobresaliente incluye:
- 25 una porción circunferencial (58) más interna del electrodo negativo (26) como se observa en el estado enrollado.
4. Una batería recargable (2) de níquel-hidrógeno que comprende:
- una lata externa (10) que tiene una forma similar a un cilindro con fondo, y
- Un grupo de electrodos (22) contenidos en la lata externa (10) y formado por enrollamiento de un electrodo negativo (26) y un electrodo positivo (24) en forma de rollo con un separador (28) intercalado entre ellos, en donde:
- 30 el electrodo negativo (26) es el electrodo negativo (26) reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

FIG. 1

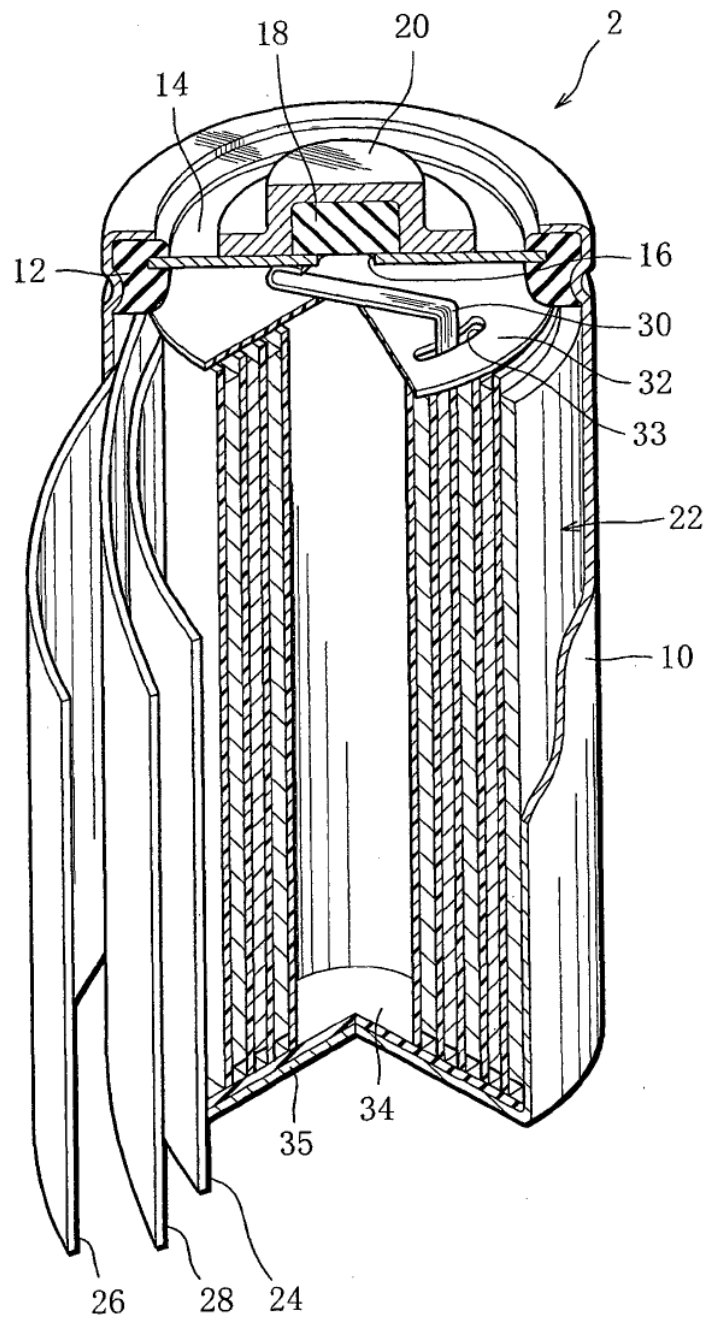


FIG. 2

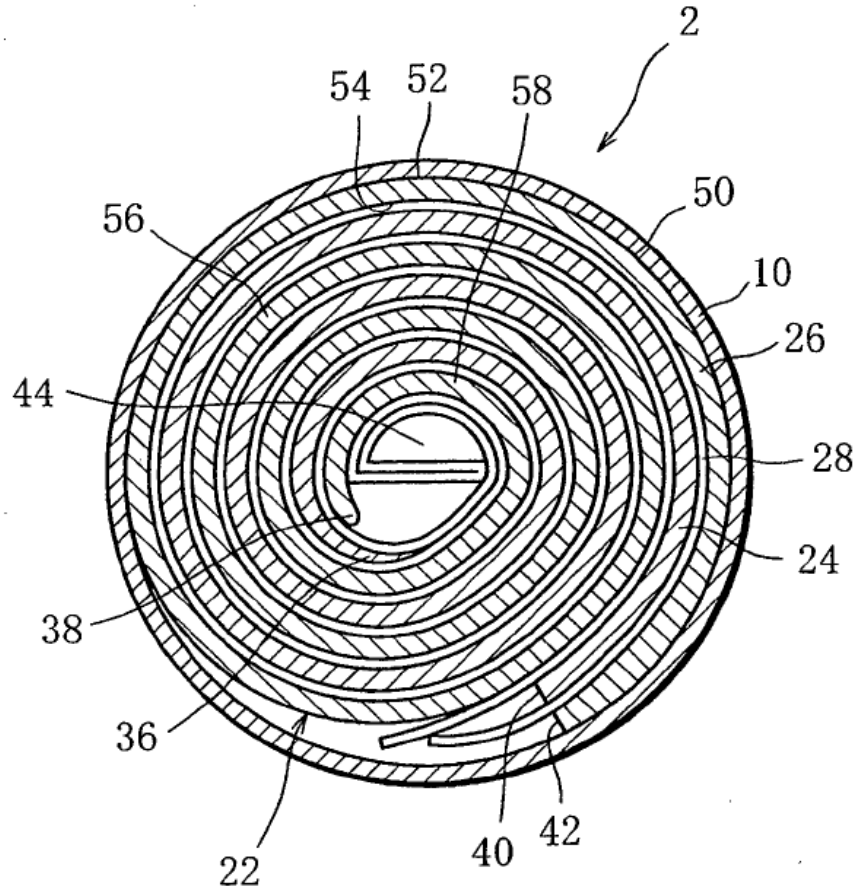




FIG. 3

