

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 897 874**

51 Int. Cl.:

C25D 3/54 (2006.01)

H01M 50/124 (2011.01)

H01M 50/502 (2011.01)

H01M 50/543 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2018 PCT/EP2018/068698**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2019 WO19011932**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2018 E 18735346 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.09.2021 EP 3625838**

54 Título: **Material de baja resistencia al contacto interfacial, uso del mismo y método de producción de dicho material**

30 Prioridad:

12.07.2017 EP 17180863

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2022

73 Titular/es:

**HILLE & MÜLLER GMBH (100.0%)
Am Trippelsberg 48
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**VOM BEY, ERNST, WILHELM;
ONINK, MARCEL;
FLECHTNER, KEN-DOMINIC y
JANSEN, MAURICE, JEAN, ROBERT**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 897 874 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

Material de baja resistencia al contacto interfacial, uso del mismo y método de producción de dicho material

5 Esta invención se refiere a un material de baja resistencia al contacto interfacial, a un método para producir dicho material y a baterías y material de conector producido a partir del mismo.

10 Los materiales utilizados para las baterías y los materiales de los conectores se benefician de una baja resistencia de contacto interfacial (ICR). Cuanto menor sea el ICR, menores serán las pérdidas internas de la batería o el calentamiento óhmico en el conector.

15 Actualmente, la banda de acero es el material de elección utilizado para baterías o materiales de conectores. El acero es relativamente barato, fácil de reciclar y permite grandes deformaciones. La base de muchas baterías, como la AA y AAA, es una lata embutida y planchada en la pared. La Figura 5 muestra una batería AA típica (<http://www.varta-consumer.nl/nl-nl/insights/did-you-know/2015/how-are-batteries-made>) que muestra la lata de acero y (ánodo) tapa que conjuntamente forman la base estructural de la batería.

20 La banda de acero comúnmente utilizada para estas aplicaciones es una banda de acero electro-niquelada, como Hilumin®. Se crea mediante galvanoplastia de acero laminado en frío con níquel y recocido por difusión. HILUMIN® ofrece baja resistencia al contacto y alta resistencia a la corrosión. Se utiliza en latas de baterías alcalinas (incluidas AA, AAA, C, D y 9V) y todos los demás tipos de pilas, incluidas las recargables y ZincAir. El producto Hilumin Cobalt tiene un chapado de cobalto adicional para prolongar la vida útil y reducir la ICR.

25 Aunque estos materiales funcionan correctamente y satisfacen a los productores y consumidores de baterías, se encontró que una mejora adicional requeriría un material con un ICR más bajo que el material enchapado en Ni o Ni-Co. Además, el uso de un baño de chapado de cobalto aumenta el coste del proceso y también hace que el proceso de producción del material sea más complicado técnica y logísticamente. El documento JP 2007 051324 divulga una batería que comprende un sustrato de banda de acero provisto en un lado con una capa de níquel y provisto en el otro lado con una capa de aleación de níquel-molibdeno.

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar un material con una menor resistencia de contacto interfacial que el actual material niquelado con Ni o niquelado con Ni-Co.

35 También es un objeto de la presente invención proporcionar un material con una resistencia de contacto interfacial más baja que el material actual niquelado con Ni o niquelado con Ni-Co que no requiera una capa de chapado de cobalto.

40 Uno o más de los objetos son alcanzados por el material de baja resistencia al contacto interfacial para uso en baterías o conectores que comprenden un sustrato (1) de banda de acero provisto en ambos lados con una capa (2a, 2b) de níquel, y provisto en al menos un lado con una capa (3) de aleación de níquel-molibdeno en el que la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno es como máximo $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

45 De acuerdo con la invención, el material de baja resistencia al contacto interfacial para su uso en baterías o conectores, se produce proporcionando un sustrato (1) de banda de acero en un lado con una capa (2b) de níquel, y provisto en el otro lado con una capa (3) de aleación de níquel-molibdeno que es una capa de difusión que contiene níquel y molibdeno en la que el níquel se origina a partir de la primera capa de níquel o a base de níquel depositada sobre el sustrato de banda de acero y el molibdeno se origina a partir de la capa al menos parcial y una capa de óxido de molibdeno preferiblemente totalmente reducida depositada sobre la capa de níquel o base de níquel, en la que la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno resultante es como máximo $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, cuando se mide a una presión P de 1.37 MPa (200 psi) de acuerdo con el método descrito en la descripción.

50 El material de baja resistencia al contacto interfacial para uso en baterías o conectores que comprende un sustrato (1) de banda de acero está provisto en ambos lados con una capa (2a, 2b) de níquel y provisto en al menos un lado de la capa (3) de aleación con níquel-molibdeno tras la cual se somete a una etapa de recocido. La capa o capas de níquel provistas de la capa de óxido de molibdeno se convierte en una capa de aleación de níquel-molibdeno que tiene una resistencia de contacto interfacial de como máximo $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ por reducción del óxido de molibdeno a molibdeno metálico y por difusión del molibdeno metálico. en la capa o capas de níquel. Si solo se proporciona una capa de níquel con una capa de óxido de molibdeno, entonces la otra capa de níquel sigue siendo una capa de níquel. Si ambas capas de níquel están provistas de una capa de óxido de molibdeno, no queda ninguna capa de níquel puro después del recocido.

60 El valor de $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ mencionado anteriormente en este documento se mide usando el método descrito a continuación, y se mide a una presión P de 200 psi (= 13.8 bar o 1.37 MPa). Preferiblemente, la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno es como máximo $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ para cualquier presión P superior a 10 bar (= 145 psi o 1.0 MPa) o incluso para cualquier presión P superior a 5 en esta medición. Esto se muestra, por ejemplo, en la Figura 7 para un espesor de sustrato de 0.25 mm, que tiene un valor de 1.07 a P = 13.8 bar (200 psi), y tiene un valor por debajo de 5 para todas las presiones P desde 5 bar en adelante.

65

En el contexto de esta invención, está claro que la capa de aleación de níquel-molibdeno es idéntica a la capa de difusión de níquel-molibdeno, y se abrevia como capa de NiMo o capa de aleación de NiMo.

5 Preferiblemente, la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno es como máximo de 15 $m\Omega \cdot cm^{-2}$. Más preferiblemente, la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno es como máximo 10 $m\Omega \cdot cm^{-2}$ o incluso como máximo 5 $m\Omega \cdot cm^{-2}$. Preferiblemente, la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno es como máximo 15, 10 o 5 $m\Omega \cdot cm^{-2}$ para cualquier presión P superior a 10, o incluso para cualquier presión P superior a 5 bar en esta medición.

10 La invención también se incorpora en una batería o en un material conector producido utilizando el material de baja resistencia al contacto interfacial de acuerdo con la invención. El material del conector puede usarse para conectar baterías en un paquete de baterías para generar un voltaje más alto. Alternativamente, el material del conector puede usarse en conmutadores u otros conectores eléctricos donde es importante una baja resistencia de contacto interfacial.

15 La invención también se incorpora en una batería en la que la lata y/o la tapa se fabrican a partir del material de baja resistencia al contacto interfacial de acuerdo con la invención. De este modo, la lata y la tapa se producen de forma que el lado con la capa de NiMo esté en el interior de la batería.

20 De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona un método para producir una batería o material de conector que comprende las siguientes etapas. El método comprende las siguientes etapas:

- proporcionar un sustrato de acero en forma de banda laminada en frío;
- proporcionar una capa de níquel en uno o ambos lados del sustrato de acero para formar un sustrato niquelado;
- 25 – electrodeposición de una capa de óxido de molibdeno de una solución acuosa sobre el sustrato niquelado en el que el sustrato enchapado actúa como un cátodo, en el que la solución acuosa comprende una sal de molibdeno y un fosfato de metal alcalino y en el que el pH de la solución acuosa se ajusta entre 4.0 y 6.5;
- 30 – en el que el sustrato chapado provisto de la capa de óxido de molibdeno se somete a una etapa de recocido en una atmósfera reductora para, al menos en parte y preferiblemente completamente, reducir el óxido de molibdeno en la capa de óxido de molibdeno a metal de molibdeno en una etapa de recocido por reducción y para formar, simultáneamente o posteriormente, en la etapa de recocido una capa de difusión que contiene níquel y molibdeno,
- 35 en la que el níquel se origina a partir de la capa de níquel o a base de níquel y el molibdeno se origina en la capa de óxido de molibdeno.

La capa de difusión contiene níquel y molibdeno. Puede haber otros componentes en la capa de difusión tales como fosfato o fósforo que resultan del fosfato de metal alcalino. El material de resistencia de contacto interfacial para uso en baterías o conectores de acuerdo con la invención se considera bajo si la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno es como máximo 20 $m\Omega \cdot cm^{-2}$ cuando se mide de acuerdo con el método descrito en la descripción. Preferiblemente, la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno es como máximo de 15 $m\Omega \cdot cm^{-2}$. Más preferiblemente, la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno es como máximo 10 $m\Omega \cdot cm^{-2}$ o incluso como máximo 5 $m\Omega \cdot cm^{-2}$. Preferiblemente, la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno es como máximo 15, 10 o 5 $m\Omega \cdot cm^{-2}$ para cualquier presión P superior a 10, o incluso para cualquier presión P superior a 5 bar en esta medición.

El sustrato metálico, que puede proporcionarse en forma de una banda de acero enrollada como el acero (bajo) en carbono con una composición química adecuada para la aplicación del producto final, está provisto de una capa de níquel para formar un sustrato de capa chapada. Las capas de níquel se pueden depositar, por ejemplo, sobre el sustrato en un baño de chapado Watts. La capa de níquel puede contener algunas impurezas, pero el término “capa de níquel” en lo sucesivo pretende significar una capa de chapado en la que el metal depositado es predominantemente, y preferiblemente exclusivamente, níquel. Se observa que normalmente el grosor de la capa de níquel no es el mismo en ambos lados porque en la mayoría de los casos se utiliza un revestimiento diferencial. La elección del espesor de la capa de chapado depende de la aplicación posterior del material.

55 A continuación, el sustrato niquelado se conduce a través de dicha solución acuosa en un dispositivo de galvanoplastia en el que el sustrato chapado actúa como cátodo y está provisto de la capa de óxido de molibdeno. El óxido de molibdeno en la capa de óxido de molibdeno se reduce luego a molibdeno metálico en una etapa de recocido por reducción y, como consecuencia de la alta temperatura durante la etapa de recocido por reducción, el molibdeno se difunde en la capa de níquel, formando así una capa de difusión que comprende níquel y molibdeno. Por tanto, la etapa de recocido por reducción es también la etapa de recocido por difusión. Este es el caso preferible. Sin embargo, si es necesario, la etapa de recocido se puede prolongar para promover más la difusión después de que se haya completado la reducción del óxido de molibdeno. Preferiblemente, la atmósfera reductora es una atmósfera que contiene hidrógeno, tal como hidrógeno sustancialmente puro o HNX.

65

Los inventores encontraron que la capa de difusión que comprende níquel y molibdeno no tiene poros y proporciona una excelente protección del sustrato. Los poros de la capa de níquel, si están presentes, se cierran como resultado del uso del método de acuerdo con la invención.

- 5 Debe observarse que después de la etapa de recocido por reducción, en principio, todo el óxido de molibdeno se reduce a molibdeno metálico. Sin embargo, después de la exposición de la tira recocida a la atmósfera ambiente, la superficie más externa puede volver a oxidarse. En una capa de difusión de 150 nm de espesor, puede estar presente una capa de óxido de 20 a 30 nm de espesor.
- 10 En una realización, la sal de molibdeno es molibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$. La ventaja del uso de amonio como catión es que se descompone durante el tratamiento térmico. Otras sales de molibdeno resultarían en depósitos en la superficie, por ejemplo, el molibdato de sodio daría como resultado la presencia de sodio en la superficie, lo que daría como resultado una reacción de corrosión alcalina indeseable.
- 15 En una realización, el fosfato es dihidrogenofosfato de sodio $(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$. Esta función actúa tanto como una sal conductora en el electrolito como como una sal tampón. El tampón asegura que se mantenga el valor de pH correcto del electrolito. Técnicamente, también se podría utilizar dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4) , solo o en mezcla con NaH_2PO_4 , pero el KH_2PO_4 es actualmente más caro y, por tanto, económicamente menos atractivo.
- 20 En otras formas de realización de la invención, la capa de níquel proporcionada sobre el sustrato tiene un grosor de entre 0.1 y 5 μm . Este intervalo de espesores proporciona un espesor suficiente para que la capa de difusión después del recocido por reducción sea eficaz. Es preferible que la capa de difusión que comprende níquel, procedente de la capa de níquel y molibdeno, procedente de la capa de óxido de molibdeno reducido, tenga un espesor de entre 10 y 200 nm. Un espesor mínimo preferible es 20 nm y un espesor máximo preferible es 150 nm. Preferiblemente, el espesor de la capa de difusión está entre 50 y 100 nm.
- 25

En una realización

- 30 • la temperatura de la solución acuosa para la electrodeposición de la capa de óxido de molibdeno sobre el sustrato niquelado está entre 40 °C y 75 °C, y/o
- el tiempo de chapado para la electrodeposición de la capa de óxido de molibdeno sobre el sustrato niquelado es de entre 5 y 30 segundos, y/o
- 35 • la densidad de corriente para la electrodeposición de la capa de óxido de molibdeno sobre el sustrato niquelado está entre 2 y 25 A/dm², y/o
- la temperatura máxima de recocido durante la etapa de recocido está entre 500 y 1050 °C, y/o
- 40 • el tiempo de recocido es entre 6 y 10 horas para un proceso de recocido por lotes o entre 10 y 120 segundos para un proceso de recocido continuo.

Estas características son independientes y se pueden aplicar por separado o en combinación.

- 45 Preferiblemente, la temperatura de la solución acuosa es al menos 51 °C y/o como máximo 69 °C. El tiempo de chapado es preferiblemente de 20 segundos como máximo, mientras que es preferible que la densidad de corriente para la electrodeposición de la capa de óxido de molibdeno sea al menos 6 y/o como máximo 22 A/dm². Más preferiblemente, la temperatura de la solución acuosa es al menos 55 °C y/o como máximo 65 °C.

- 50 En relación con la temperatura máxima de recocido durante la etapa de recocido, se puede hacer una distinción en función del sustrato. Se encontró que para un sustrato de acero con bajo contenido de carbono, la temperatura máxima de recocido es 700 °C, preferiblemente 650 °C y más preferiblemente 600 °C para evitar un impacto demasiado grande en las propiedades del sustrato de acero. El límite inferior de la temperatura de recocido está controlado en gran medida por la disposición de las instalaciones de recocido y la economía del proceso. Cuanto menor sea la temperatura, más tiempo tardará en formarse una capa de difusión de Ni-Mo del grosor deseado.
- 55

- El tiempo de recocido en el proceso de recocido por lotes es de entre 6 y 10 horas, preferiblemente como máximo 8.5 horas y más preferiblemente como máximo 7.5 horas. Para un proceso de recocido continuo, el tiempo de recocido es como máximo 120 segundos, preferiblemente como máximo 95 s, más preferiblemente como máximo 75 s y aún más preferiblemente como máximo 40 s. Una temperatura de recocido continua mínima adecuada es 5 s, preferiblemente al menos 10 s. Existe un grado de intercambiabilidad entre el tiempo de recocido y la temperatura de recocido. Cabe señalar que cuando se hace referencia a un tiempo de recocido de 8.5 horas en un horno de recocido discontinuo, esto significa que el punto más frío del material (enrollado) alcanza la temperatura establecida en 8.5 horas, después de lo cual comienza el enfriamiento. Por lo tanto, un ciclo total de calentamiento y enfriamiento puede durar considerablemente más
- 60
- 65 de 8.5 horas y ser más del doble de ese valor.

En una realización, la solución acuosa para la electrodeposición de la capa de óxido de molibdeno sobre el sustrato chapado comprende:

- entre 10 y 50 g/l de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, y/o
- entre 20 y 80 g/l de NaH_2PO_4 .

Esta composición permite depositar de forma eficaz y reproducible la capa de óxido de molibdeno. Se observa que 30 g/l de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ corresponden a 0.024 mol/l y 50 g/l de NaH_2PO_4 a 0.42 mol/l.

En una realización preferible, el espesor de la capa de óxido de molibdeno depositada es como máximo 100 nm, preferiblemente como máximo 75, más preferiblemente 50 nm e incluso más preferiblemente 40 nm. Preferiblemente, el espesor mínimo es de al menos 10 nm.

En una realización, el pH de la solución acuosa es al menos 4.5 y/o como máximo 6. Preferiblemente, el pH es al menos 5.25 y/o como máximo 5.75.

En una realización, la solución acuosa se mantiene a una temperatura entre 50 y 70 °C y/o

En una realización preferible en la que la densidad de corriente catódica para depositar la capa de óxido de molibdeno es al menos 12.5 A/dm² y preferiblemente al menos 15 A/dm². Preferiblemente, la densidad de corriente catódica es como máximo 22.5 A/dm².

Preferiblemente, el sustrato de acero es un acero al carbono, preferiblemente un acero con bajo contenido de carbono, acero con muy bajo contenido de carbono o un acero HSLA. Estos aceros sin alear (LC y ELC) o microaleados (HSLA) son sustratos relativamente baratos y proporcionan buena resistencia y conformabilidad. Los aceros se producen mediante procesos comúnmente conocidos como la fundición, la laminación en caliente y la laminación en frío. Los aceros con bajo contenido de carbono típicamente comprenden 0.05 a 0.15 % en peso de C y los aceros con extra bajo contenido de carbono típicamente comprenden 0.02 a 0.05 % en peso de C. Otros elementos pueden estar presentes además del carbono de acuerdo con EN 10020-2000 que prescribe la cantidad de un determinado elemento puede estar presente para seguir considerándose un acero sin alear. Los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA) (también conocidos como aceros microaleados) están diseñados para proporcionar mejores propiedades mecánicas y/o mayor resistencia a la corrosión atmosférica que los aceros al carbono. Los aceros HSLA tienen un bajo contenido de carbono (0.05-0.15 % C) para producir una conformabilidad y soldabilidad adecuadas, y tienen un contenido de manganeso de hasta 2.0 %. Se utilizan pequeñas cantidades de cromo, níquel, molibdeno, cobre, nitrógeno, vanadio, niobio, titanio y circonio en varias combinaciones para lograr las propiedades deseadas. Es preferible que el sustrato de acero haya sido laminado en frío hasta su espesor final, normalmente entre 0.15 y 1.5 mm, y el sustrato de acero laminado en frío puede o no haber sido recocido por recristalización o recuperación antes de depositar la capa de níquel de acuerdo con la invención. El sustrato de acero se suministra preferiblemente en forma de banda enrollada.

En una realización, la capa de difusión que comprende níquel procedente de la capa de níquel y molibdeno procedente de la capa de óxido de molibdeno también comprende fósforo, preferiblemente 5 a 15 % en peso de fósforo, más preferiblemente 6 a 13 % en peso. Una cantidad máxima adecuada es 10 % en peso. Una cantidad mínima adecuada es 7 % en peso. Aunque no se conoce con exactitud el estado de oxidación del fósforo, se considera que el fósforo se originó a partir del fosfato en el electrolito. Incluso puede estar presente como fosfato en la capa. Se considera que su presencia contribuye a la protección contra la corrosión de la capa.

La invención también se incorpora en un material de baja resistencia al contacto interfacial que consiste en una banda de acero como sustrato provista de una capa de difusión que comprende níquel y molibdeno, producida de acuerdo con la invención en la que la capa de difusión (es decir, la capa de difusión de Ni-Mo) tiene un espesor de entre 10 y 200 nm. Un espesor mínimo preferible es 20 nm y un espesor máximo preferible es 150 nm. Preferiblemente, el espesor de la capa de difusión de Ni-Mo está entre 50 y 100 nm. Este espesor se puede determinar, por ejemplo, mediante GDOES. El grosor de la capa se determina localizando el valor medio (ignorando los efectos de la superficie) de la curva de Mo. El espesor de la Figura 2 (antes del recocido) da como resultado un espesor de capa de Ni-Mo de 60 nm y en la Figura 3, una capa de aleación de Mo de 80 nm. Se observa que la Figura 3 muestra que la cola de la señal de Mo en la Figura 3 es mucho más pronunciada que en la Figura 2 como resultado de la difusión del Mo en la capa de níquel.

En una realización preferible, el proceso de producción de la batería comprende:

- una etapa de embutición profunda y/o planchado de paredes para producir la lata de acero a partir de una pieza en bruto producida a partir del material de baja resistencia al contacto interfacial en la que el lado de la pieza en bruto provisto de la capa (3) de aleación de níquel-molibdeno se convierte en el interior de la lata y/o
- una etapa de formación para producir la tapa para cubrir el extremo abierto de la lata de acero a partir del material de baja resistencia al contacto interfacial en el que el lado de la tapa provisto de la capa (3) de aleación de níquel-molibdeno se convierte en el interior de la tapa.

En una realización, el material de baja resistencia de contacto interfacial se proporciona en una forma adecuada para su uso como material de conector, y en el que el material de conector se usa para conectar baterías individuales en un paquete de baterías, en el que el lado del material de conector se proporciona con la capa de aleación de níquel-molibdeno que está conectada al ánodo o cátodo de las baterías individuales.

La invención se explicará ahora con más detalle por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Para las diversas capas de níquel se utiliza un baño de chapado Watts convencional. El electrolito Watts combina sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico. El pH se mantiene entre 3.5 y 4.2 (objetivo 3.7) y la temperatura del baño está entre 60 y 65 °C. El sulfato de níquel es la fuente de la mayoría de los iones de níquel y generalmente se mantiene en el rango de 150 a 300 g/l. Es la sal de níquel menos cara y el anión sulfato tiene poco efecto sobre las propiedades de depósito. El cloruro de níquel mejora la conductividad del baño de chapado. El rango operativo típico es 30-150 g/l. El ácido bórico amortigua la concentración de iones de hidrógeno (pH) en la película del cátodo. Si no fuera por esta acción amortiguadora, el pH de la película del cátodo en las regiones de mayor densidad de corriente superaría rápidamente 6.0, y el hidróxido de níquel se precipitaría y se depositaría conjuntamente con el hidrógeno, dando como resultado una nodulación verde o un depósito quemado.

Se preparó una solución acuosa compuesta por 30 g/l de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (0.024 mol/l) y 50 g/l de NaH_2PO_4 (0.42 mol/l) con un pH de 5.5 y mantenido a 60 °C. Se depositó una capa de óxido de molibdeno sobre diferentes tiras de acero de bajo carbono niqueladas utilizando una densidad de corriente de 20 A/dm² y un tiempo de chapado de 15 y 10 segundos. A continuación, este material se recoció en una atmósfera de hidrógeno reductor durante 7.3 horas en un horno de recocido discontinuo. La capa de difusión de Ni-Mo resultante tiene un espesor de aproximadamente 150 nm en la superficie del sustrato revestido.

Los experimentos que usan las condiciones anteriores dan como resultado la siguiente dependencia lineal de la cantidad de Mo depositado en el tiempo de chapado (medida después del recocido usando espectroscopía de absorción atómica después de la disolución de la capa del sustrato en HCl (1: 1)).

Tiempo (s) de chapado	A/dm ²	mg (Mo)/m ²
5	20	94
10	20	128
15	20	174
20	20	220

La figura 1 muestra un ejemplo no limitativo de la implementación del proceso de acuerdo con la invención. El producto de partida laminado en caliente se decapa para eliminar los óxidos de la tira y limpiar la superficie. Después del decapado, la tira se lamina en frío. El grado de acero utilizado es DC04 (EN10139). En la etapa de chapado se electrodepositan las distintas capas. En la etapa de recocido tiene lugar el recocido por difusión. Obviamente, el laminado en frío también puede tener lugar en otros lugares cuando la bobina laminada en frío se compra a un proveedor de bobina laminada en frío.

La Figura 2 muestra una medición GDOES de la superficie después de depositar el óxido de molibdeno sobre la capa de níquel. El eje X da el espesor en nm y el eje Y da la concentración en % en peso. Tenga en cuenta que los valores de carbono y azufre son de hecho 10 veces más bajos que los presentados. Claramente visible es la capa de óxido de molibdeno en la parte superior de la capa de níquel. La capa de níquel es de 2 μm (es decir, 2000 nm), mientras que la capa de óxido de molibdeno es de aproximadamente 60 nm.

La Figura 3 muestra una medición GDOES de la superficie después de recocer las capas de la Figura 2. Tenga en cuenta que los valores de carbono y azufre son de hecho 10 veces más bajos que los presentados. La capa claramente discernible de óxido de molibdeno en la parte superior de la capa de níquel ha desaparecido y se muestra una capa de difusión que comprende níquel y molibdeno. Todavía hay un cierto grado de oxígeno presente en las capas superficiales, pero se considera que está asociado con la reoxidación de la superficie y con la presencia de fosfatos, y no con el óxido de molibdeno que se ha reducido a molibdeno metálico.

La Figura 4 muestra un dibujo esquemático de la estructura de capas antes (A) y después (B) del recocido por difusión. En este ejemplo, el sustrato 1 de acero está provisto en ambos lados de una capa 2a y 2b de níquel. El espesor de ambas capas de níquel puede ser diferente. Por lo general, la capa de níquel que se convierte en el exterior de la lata (2b) es más gruesa que la capa de níquel que se convierte en el interior de la lata (2a) después de embutir profundamente el

material de baja resistencia al contacto interfacial en una lata para usar en una batería. A continuación, se proporciona una capa 3 de óxido de molibdeno sobre la capa 2a de níquel.

Después del recocido por difusión (B), la capa 2b está prácticamente inalterada, posiblemente con alguna interdifusión menor de hierro y níquel en la interfaz entre el sustrato de acero y la capa de níquel 2b, pero la capa de óxido de molibdeno se ha reducido a molibdeno metálico y también a interdifusión de níquel y molibdeno que ha llevado a la formación de una capa de aleación de NiMo en la parte superior del sustrato de acero. Claramente, el mecanismo sería igual en ambos lados si se proporcionara una capa 3 de óxido de molibdeno en ambas capas 2a y 2b de níquel. En ese caso, el material resultante consistiría esencialmente en un sustrato de acero provisto de una capa de aleación de NiMo en ambos lados del sustrato. Inicialmente, todo el molibdeno se encuentra en la parte superior de la capa (2a) de níquel, y durante el recocido, el molibdeno se difunde en la capa de níquel. Por lo tanto, la concentración de molibdeno disminuye cuando se mueve a través de la capa de difusión hacia el sustrato de acero, como se ve claramente al comparar la figura 2 con la figura 3. Si la capa de níquel es muy gruesa en comparación con la capa de molibdeno y/o el tiempo de recocido no es muy largo, y/o la temperatura de recocido no es muy alta, entonces la concentración de molibdeno cerca del sustrato de acero será realmente muy baja. En consecuencia, la indicación esquemática de la situación después del recocido (B) en la figura 4 que indica la presencia de una capa de aleación de NiMo (3') en la parte superior del sustrato de acero significa que el molibdeno se ha difundido en la capa de níquel. Dependiendo de los espesores relativos de la capa de níquel original y la capa de molibdeno, el tiempo de recocido y la temperatura de recocido, la concentración de molibdeno en la capa de níquel original cerca del sustrato de acero puede ser insignificante, por lo que, en efecto, la situación después del recocido es que el sustrato de acero está provisto de una capa de níquel, que está prácticamente inalterada, posiblemente con alguna interdifusión menor de hierro y níquel en la interfaz entre el sustrato de acero y la capa de níquel, y que encima de esta capa de níquel prácticamente inalterada se proporciona una capa de difusión de níquel-molibdeno, en la que la concentración de molibdeno disminuye y la concentración de níquel aumenta cuando se mueve desde la superficie de la capa de aleación de NiMo hacia el sustrato de acero como se muestra en la Figura 3, y como se muestra esquemáticamente en la Figura 11. La Figura 11 muestra la situación inicial antes de la difusión de la concentración de Ni (línea discontinua) y Mo (línea continua), y la situación después de que se haya producido un cierto grado de difusión. Una capa completamente de Mo (izquierda) y una capa completamente de Ni (centro) se deposita sobre un sustrato de acero (Fe, derecha). Después del recocido a una cierta temperatura durante un cierto periodo de tiempo, se habrá establecido un perfil de difusión en el que el Ni se ha difundido en la capa de Mo y el Mo se ha difundido en la capa de Ni (cualquier diferencia en la velocidad de difusión de un elemento en el otro v.v. se ha ignorado). Como la capa de Mo inicial es más delgada que la capa de Ni inicial, el Mo no ha penetrado en todo el espesor de la capa de Ni, dejando la capa de Ni más cercana al sustrato de Fe sustancialmente libre de Mo, pero esto todavía es considerado parte de la capa 3' en la Figura 4B. Las capas 2 y 3, así como 3', como se muestra en la Figura 4 A y B, también se muestran en la Figura 11. Cuando el recocido está a una temperatura suficientemente alta durante un tiempo suficientemente largo, puede haber Mo que alcance la interfaz Ni-Fe.

La Figura 5 muestra una batería AA típica que muestra los elementos de una batería, incluida la lata de acero y la tapa (ánodo) que forman conjuntamente la base estructural de la batería.

La Figura 6 muestra un uso típico y esquemático del material del conector para producir paquetes de baterías.

Método para determinar la resistencia de contacto interfacial (ICR)

La figura 7 muestra la configuración para las mediciones de la resistencia de contacto interfacial. Esta configuración se utiliza también en las mediciones de la resistencia eléctrica CC total, incluida la resistencia de contacto interfacial, de las baterías de baterías de combustible (Properties of Molded Graphite Bi-Polar Plates for PEM Fuel Cell Stacks, F. Barbir, J. Braun and J. Neutzler, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 2, 197-200 (1999)).

La prueba de resistencia de contacto interfacial (ICR) se basa en la ley de Ohm, $R = V/I$, donde R es la resistencia en ohmios, V es la diferencia de potencial en voltios e I es la corriente en amperios. Se conduce una corriente de 10 amperios a través de la muestra y se mide el potencial, y este potencial se puede utilizar para calcular la resistencia sobre el área de la superficie de la muestra. Como placa de respaldo se utiliza una capa de difusión de gas (GDL) en ambos lados de la muestra (A). Para las pruebas que se presentan a continuación, se utilizó papel Toray TGP-H-120 como GDL. Este es un papel compuesto de fibra de carbono adecuado para su uso como capa de respaldo de catalizador. Tiene un espesor total de 370 μm (micrómetros). Al colocar primero la muestra entre dos GDL y luego colocar el GDL y la muestra entre las dos placas de presión de cobre chapadas en oro, el potencial se puede medir a cierta presión, la cantidad de presión que se aplica a la muestra depende del tamaño de la muestra, para cada nuevo valor de presión se utiliza un intervalo de 30 segundos antes de determinar la corriente. Las dimensiones de las placas de presión de cobre chapadas en oro son irrelevantes porque se impone una presión sobre la muestra, pero para los ensayos de esta invención placas rectangulares de $4 \times 4 \text{ cm}^2$ o placas de $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$. El valor de referencia de la presión P es 200 psi (= 13.8 bar o 1.37 MPa). Antes de la prueba de cualquier muestra A, se realizaron varias mediciones con solo dos GDL y sin muestra presente, el valor promedio de estas mediciones se resta de la medición realizada con la muestra de modo que lo que queda es el valor ICR de solo la muestra.

65

Resultados de ICR

5 Una banda de acero laminada en frío con bajo contenido de carbono de 0.25 mm (DC04 (EN 10139), 76 % CR, recocido a 610 °C) se revistió con un níquel de 1.8 µm en ambos lados y 77.5 mg/m² de molibdeno en un lado (muestra 330). Una banda de acero laminada en frío con bajo contenido de carbono de 0.61 mm (DC04 (EN 10139), CR1 doblemente reducido = 78 %, recocido de recristalización, CR2 = 55 %, recocido a 610 °C) se revistió con un níquel de 3.2 µm en ambos lados, y 50 mg/m² de molibdeno (muestra 257). El contenido de Mo se determina después del recocido, pero como el Mo no desaparece, la cantidad es la misma antes y después del recocido. Todas las muestras fueron laminadas en temple.

Resultados a P=200 psi (1.37 MPa)

	330	257	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)
#1	1.09	8.34	50.10	65.00	61.67	43.56	29.69	13.99
#2	1.15	7.99	-	-	-	-	-	-
#3	0.97	6.46	-	-	-	-	-	-
Promedio	1.07	7.60	50.10	65.00	61.67	43.56	29.69	13.99
stdevp	0.07	0.82	-	-	-	-	-	-
(i) 1.50/0.60 µm Ni (adentro/afuera) (ii) 0.30 Ni+0.10 Co/1.20 Ni (i/o) (iii) 1.20 Ni+0.10 Co/0.5 Ni (i/o) (iv) 1.30 Ni+0.20 Co/1.50 Ni (i/o) (v) 1.30 Ni+0.20 Co/1.50 Ni (i/o) (vi) 1.80 Ni+0.20 Co/0.20 Ni (i/o)								

10 La Figura 8 muestra el ICR para capas de NiMo con un grosor de sustrato diferente. Es evidente que la influencia del sustrato hace que la ICR medida aumente al aumentar el espesor del sustrato. Sin embargo, para los espesores de sustrato que se aplican a las baterías y los materiales de los conectores, el valor a 200 psi está muy por debajo del valor más bajo presentado en la tabla para los recubrimientos de Ni y Ni + Co.

15 En la Figura 9, la curva de Ni (i) se compara con una capa de aleación de NiMo. Es evidente de inmediato que los valores de ICR para la curva de trazos (330) son mucho más bajos.

20 En la Figura 10, las curvas de Ni + Co se comparan con una capa de aleación de NiMo. Es evidente de inmediato que los valores de la curva etiquetada como "330" son mucho más bajos incluso que la curva más baja para Ni + Co. Por tanto, incluso las capas de Ni + Co son superadas por el material de acuerdo con la invención.

Las pruebas realizadas en material de lata de batería de material embutido profundo revelaron que el ICR mostró mejoras similares y consistentes sobre las capas de Ni + Co y las capas de Ni.

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de un material de baja resistencia de contacto interfacial para su uso en baterías o conectores que comprende las siguientes etapas:
- 5 - proporcionar un sustrato de acero en la forma de una banda laminada en frío;
- proporcionar una capa de níquel o a base níquel en uno o ambos lados del sustrato de acero para formar un sustrato chapado;
- 10 - electrodepositar una capa de óxido de molibdeno de una solución acuosa sobre el sustrato chapado en el que el sustrato chapado actúa como un cátodo, en el que la solución acuosa comprende una sal de molibdeno y un fosfato de metal alcalino y en el que el pH de la solución acuosa se ajusta entre 4.0 y 6.5;
- 15 - en el que el sustrato chapado provisto de la capa de óxido de molibdeno se somete a una etapa de recocido en una atmósfera reductora para, al menos en parte y preferiblemente completamente, reducir el óxido de molibdeno en la capa de óxido de molibdeno a metal de molibdeno en una etapa de recocido por reducción y para formar, simultáneamente o posteriormente, en la etapa de recocido una capa de difusión que contiene níquel y molibdeno, en la que el níquel se origina a partir de la capa de níquel o a base de níquel y el molibdeno se origina en la capa de óxido de molibdeno.
- 20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de molibdeno es molibdato de amonio.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el fosfato es dihidrogenofosfato de sodio.
- 25 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de níquel o a base de níquel proporcionada sobre el sustrato tiene un espesor de entre 0.5 y 5 μm , y/o en el que la capa de difusión tiene un espesor de entre 10 y 200 nm.
- 30 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que:
- la temperatura de la solución acuosa para la electrodeposición de la capa de óxido de molibdeno sobre el sustrato de acero niquelado está entre 40 °C y 75 °C, y/o
- 35 - el tiempo de chapado para la electrodeposición de la capa de óxido de molibdeno sobre el sustrato de acero niquelado es de entre 5 y 30 segundos, y/o
- la densidad de corriente para la electrodeposición de la capa de óxido de molibdeno sobre el sustrato de acero niquelado está comprendida entre 2 y 25 A/dm², y/o
- 40 - la temperatura máxima de recocido durante la etapa de recocido está entre 500 y 1050 °C, y/o
- el tiempo de recocido es de entre 6 y 10 horas para un proceso de recocido por lotes y entre 10 y 120 segundos para un proceso de recocido continuo.
- 45 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la solución acuosa para la electrodeposición de la capa de óxido de molibdeno sobre el sustrato de acero niquelado comprende:
- entre 10 y 50 g/l de (NH₄)₆Mo₇O₂₄, y/o
- 50 - entre 20 y 80 g/l de NaH₂PO₄.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el proceso de producción de la batería comprende:
- 55 - una etapa de embutición profunda y/o planchado de paredes para producir la lata de acero a partir de una pieza en bruto producida a partir del material de baja resistencia al contacto interfacial en la que el lado de la pieza en bruto provisto de la capa (3) de aleación de níquel-molibdeno se convierte en el interior de la lata y/o
- una etapa de formación para producir la tapa para cubrir el extremo abierto de la lata de acero a partir del material de
- 60 baja resistencia al contacto interfacial en el que el lado de la tapa provisto de la capa (3) de aleación de níquel-molibdeno se convierte en el interior de la tapa.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material de baja resistencia de contacto interfacial se proporciona en una forma adecuada para su uso como material de conector, y en el que el material de conector se usa para conectar baterías individuales en un paquete de baterías, y en el que el lado del material conector provisto de la capa de aleación de níquel-molibdeno está conectado al ánodo o cátodo de las baterías individuales.
- 65

- 5 9. Batería o conector que comprende el material de baja resistencia al contacto interfacial producido de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, dicho material de baja resistencia al contacto interfacial comprende un sustrato (1) de banda de acero provisto en un lado de una capa (2b) de níquel, y provista en el otro lado de una capa (3) de aleación de níquel-molibdeno que es una capa de difusión que contiene níquel y molibdeno en la que el níquel se origina a partir de la capa de níquel o a base de níquel y el molibdeno se origina en las capas de óxido de molibdeno al menos parcial y preferiblemente totalmente reducidas, en la que la resistencia de contacto interfacial de la capa de aleación de níquel-molibdeno es como máximo $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ cuando se mide a una presión P de 1.37 MPa (200 psi) de acuerdo con el método descrito en la descripción.
- 10 10. Batería o conector que comprende el material de baja resistencia al contacto interfacial producido de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, dicho material de baja resistencia al contacto interfacial comprende un sustrato (1) de banda de acero provisto en ambos lados de una capa (3) de aleación de níquel-molibdeno que son capas de difusión que contienen níquel y molibdeno en el que el níquel se origina a partir de las capas de níquel o a base de níquel y el molibdeno se origina en las capas de óxido de molibdeno al menos parcial y preferiblemente totalmente reducidas, en la que la resistencia de contacto interfacial de las capas de aleación de níquel y molibdeno es como máximo de $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ cuando se mide a una presión P de 1.37 MPa (200 psi) de acuerdo con el método descrito en la descripción.
- 15 11. Batería o conector de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que la resistencia de contacto interfacial de la capa o capas de aleación de níquel-molibdeno es como máximo de $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$.
- 20 12. Batería o conector de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que la resistencia de contacto interfacial de la capa o capas de aleación de níquel-molibdeno es como máximo de $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$.
- 25 13. Batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en la que la lata y/o la tapa se fabrican a partir del material de baja resistencia al contacto interfacial.
- 30 14. Banda de conectores o conector de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, fabricado a partir del material de baja resistencia al contacto interfacial.

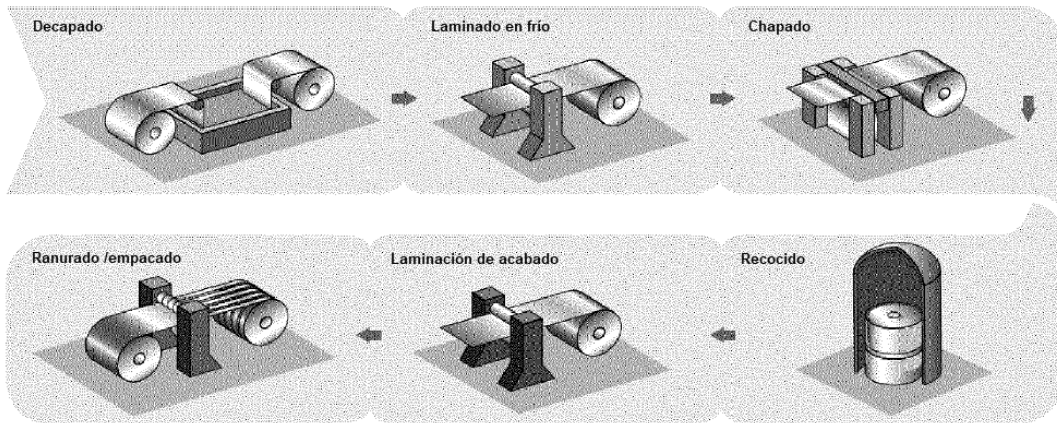


FIGURA 1

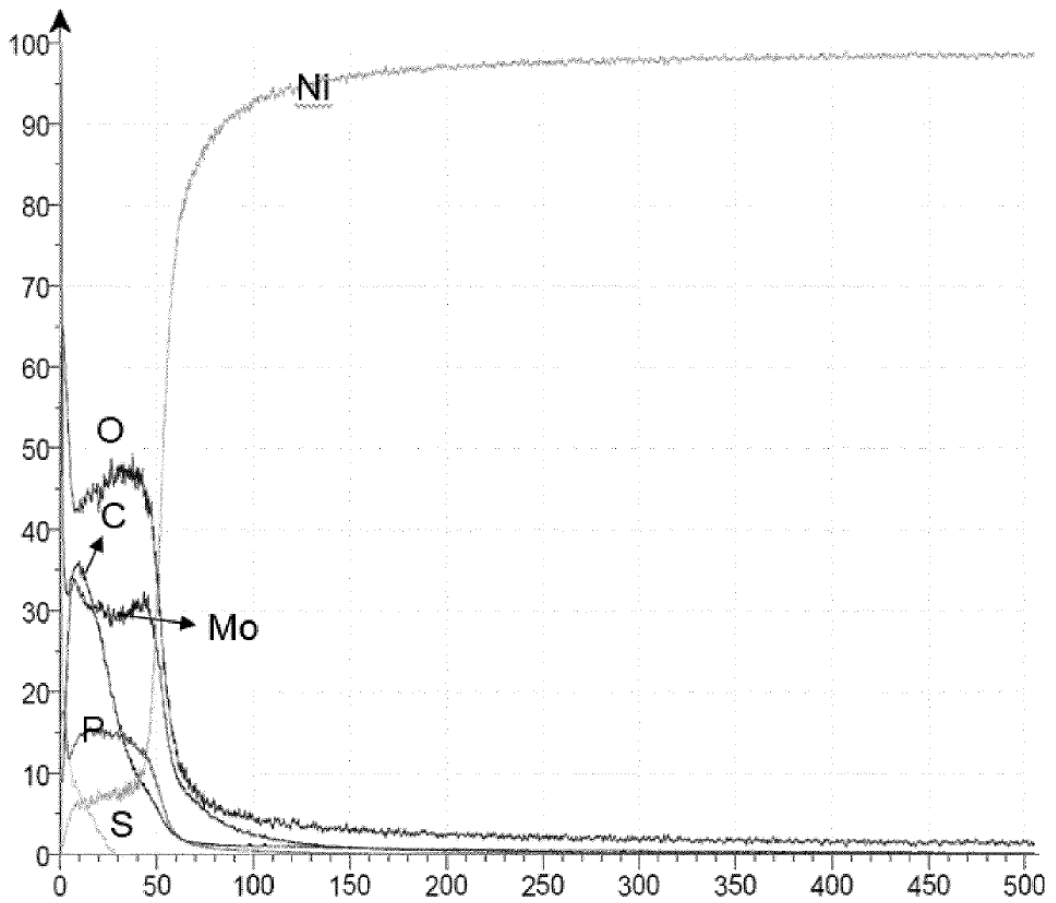


FIGURA 2

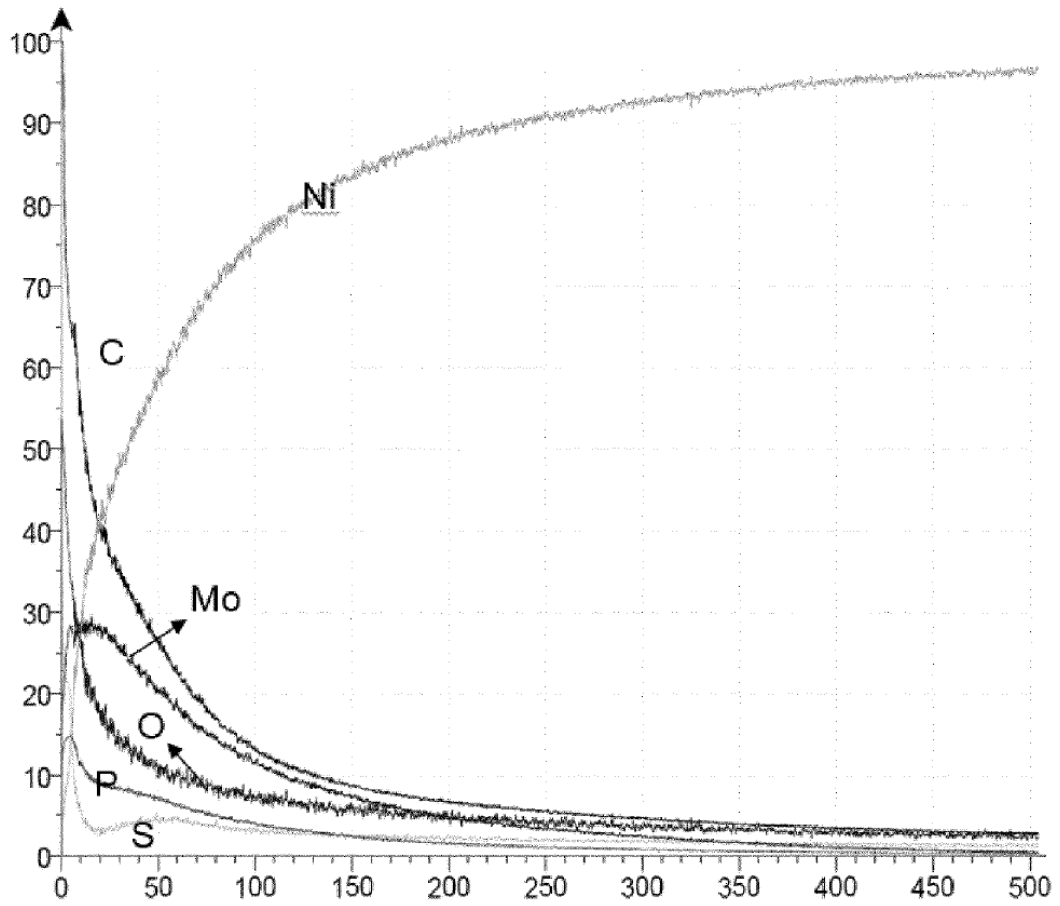


FIGURA 3

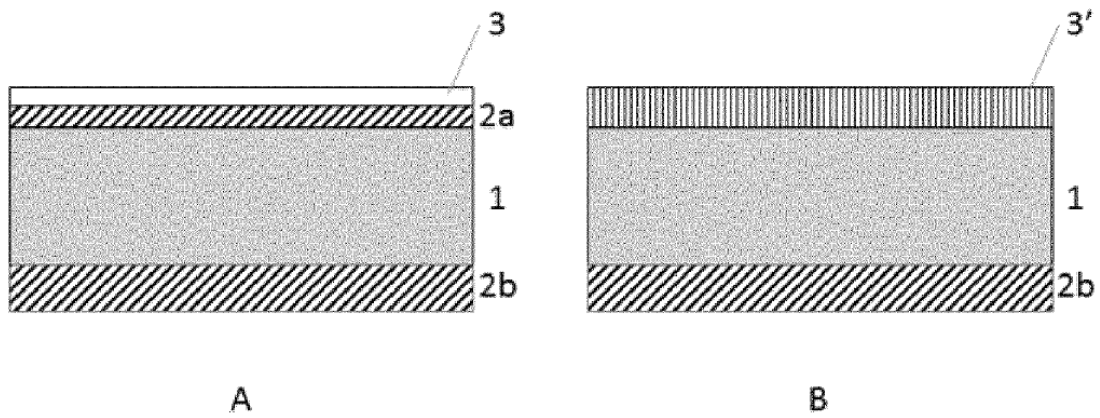


FIGURA 4

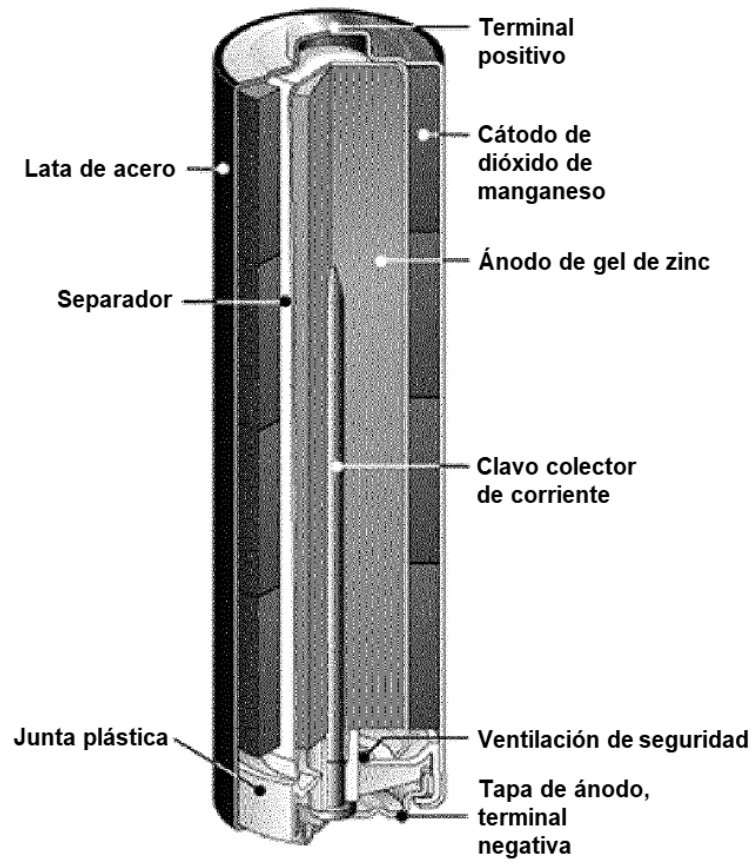


FIGURA 5

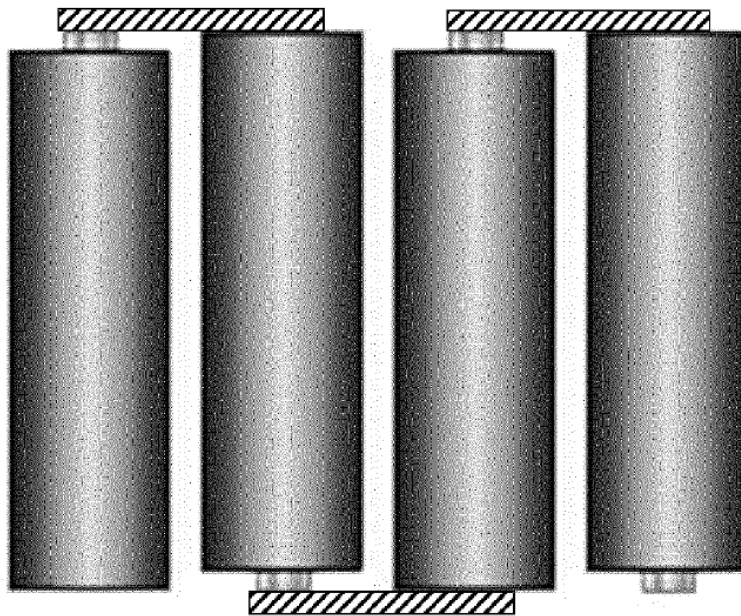


FIGURA 6

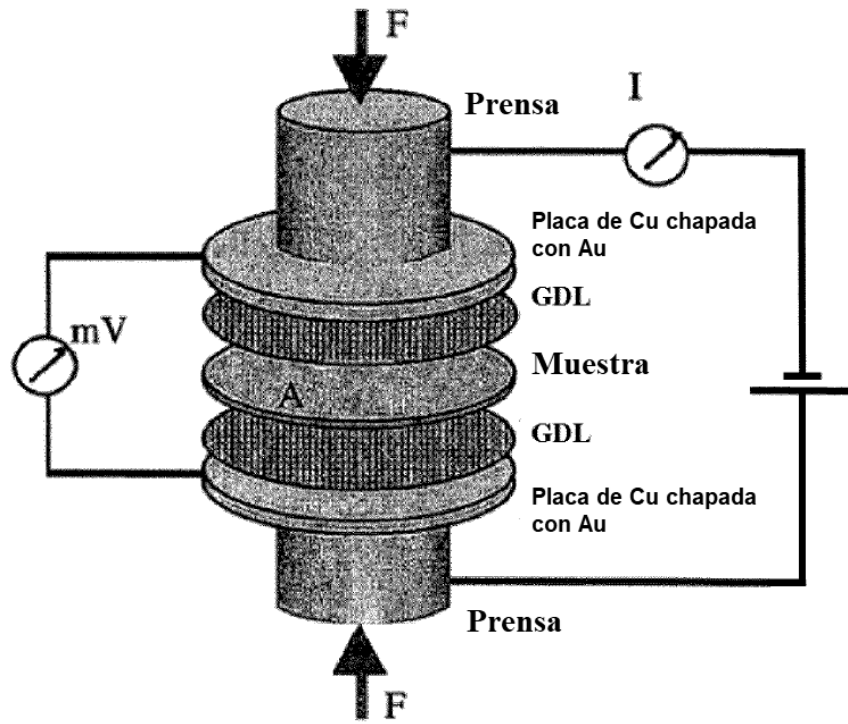


FIGURA 7

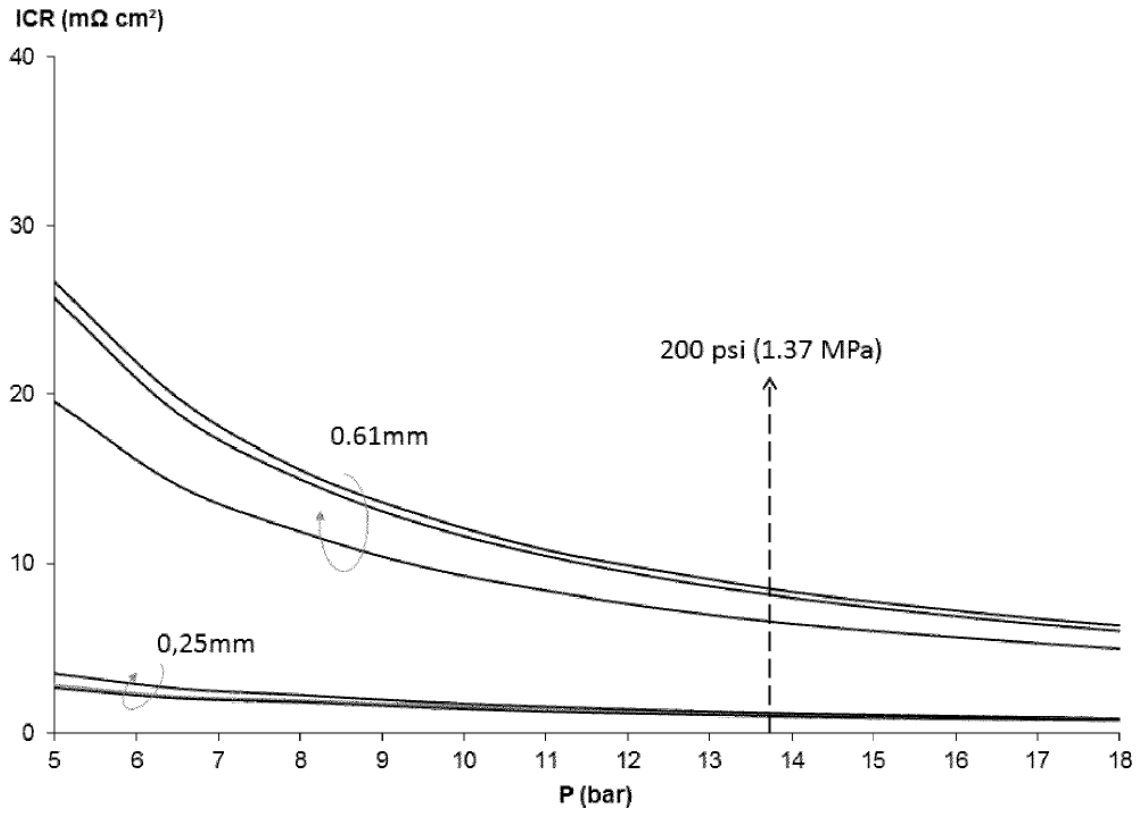


FIGURA 8

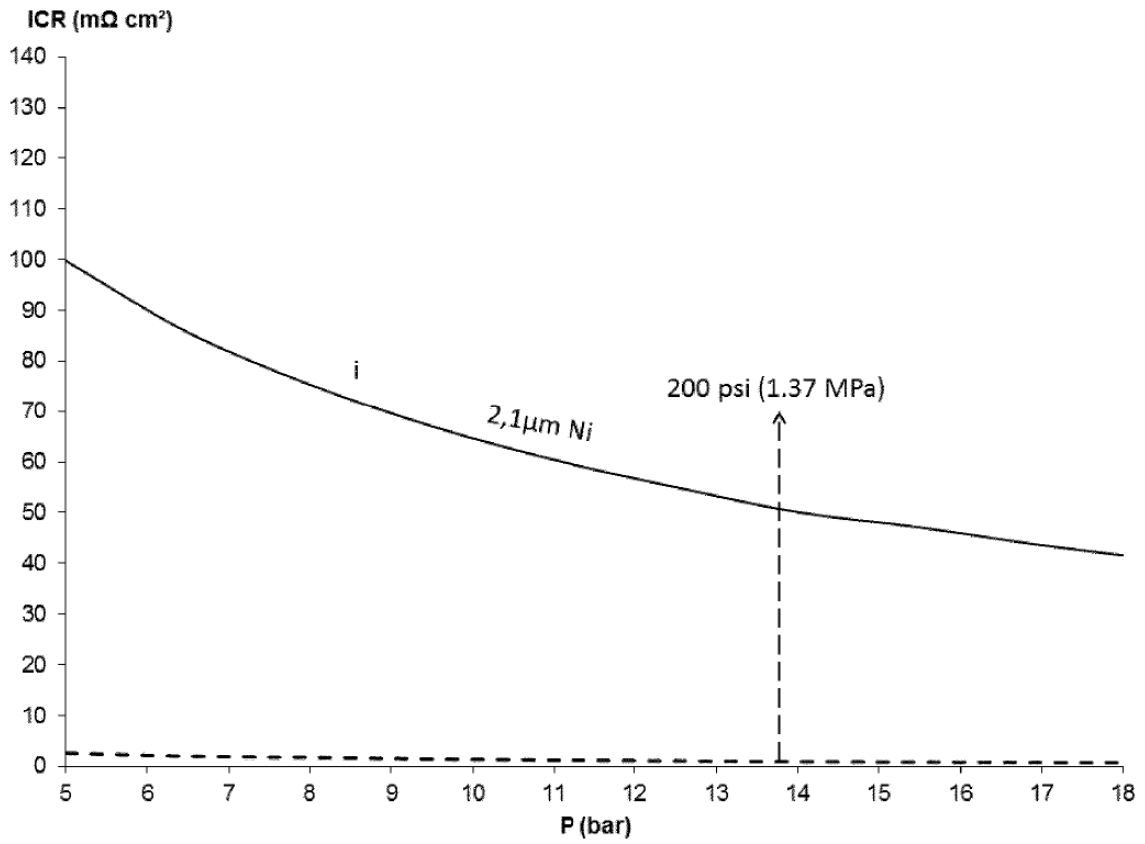


FIGURA 9

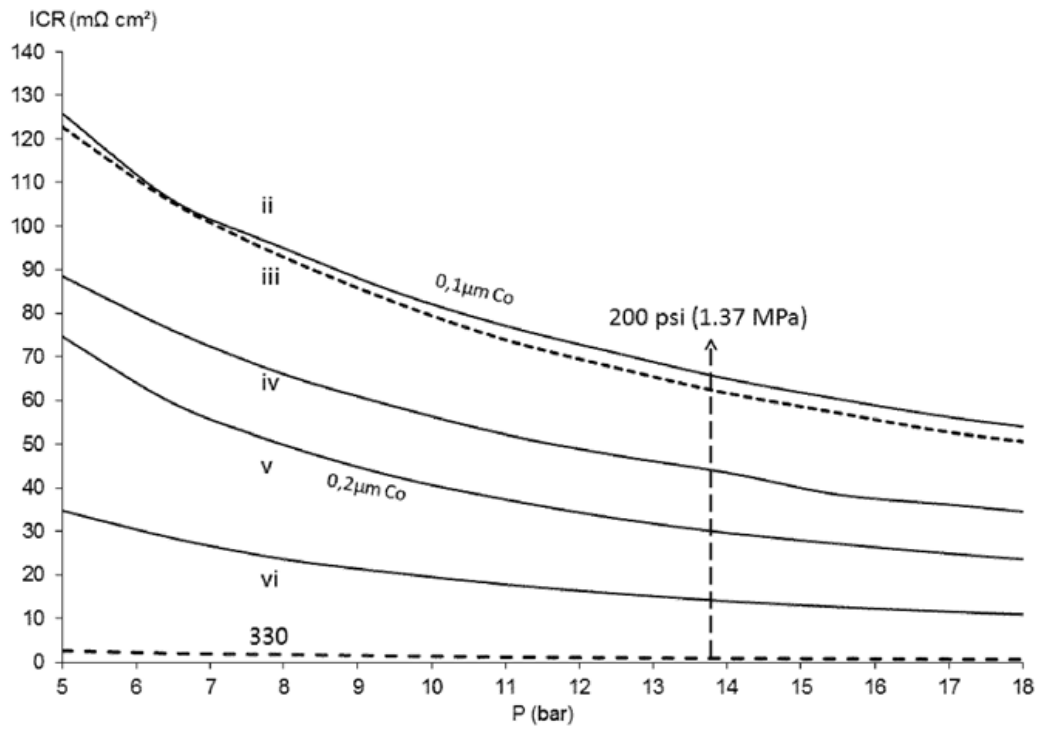


FIGURA 10

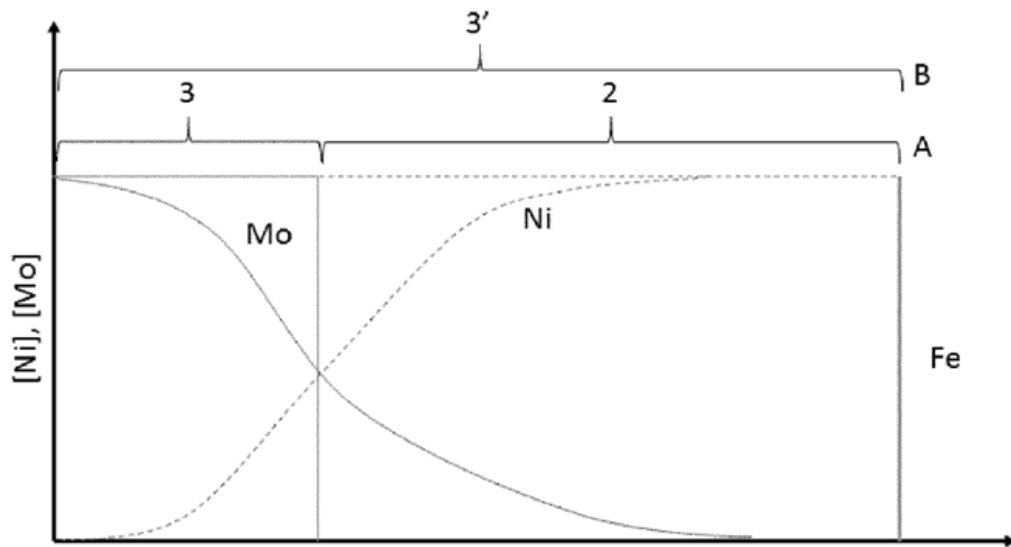


FIGURA 11