

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 737**

51 Int. Cl.:

H01M 4/24 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 10/34 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01)
C22C 19/00 (2006.01)
H01M 10/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2021** **E 21191085 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2024** **EP 3961765**

54 Título: **Aleación absorbente de hidrógeno, electrodo negativo que comprende la misma y pila secundaria de níquel-hidruro metálico que comprende la misma**

30 Prioridad:

31.08.2020 JP 2020145827
28.07.2021 JP 2021123214

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

OHATA, SHOTA;
ISHIDA, JUN;
EHARA, YUKI y
KIHARA, MASARU

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 980 737 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

Aleación absorbente de hidrógeno, electrodo negativo que comprende la misma y pila secundaria de níquel-hidruro metálico que comprende la misma

5

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a una aleación absorbente de hidrógeno, un electrodo negativo que comprende la misma y una pila secundaria de níquel-hidruro metálico que comprende la misma.

Descripción de la materia relacionada

15 Las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico se conocen como tipos de pilas secundarias alcalinas. Esta pila secundaria de níquel-hidruro metálico tiene una capacidad superior a la de una pila secundaria de níquel-cadmio y también es excelente en seguridad medioambiental, por lo que se ha utilizado en diversos dispositivos portátiles y diversos dispositivos de vehículos eléctricos híbridos, etc., ampliando las aplicaciones de la misma. Debido a esta expansión de las aplicaciones, se desea que las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico ofrezcan un mayor rendimiento.

20

Una de las prestaciones avanzadas que requieren las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico son las características de descarga a baja temperatura. Aquí, las características de descarga a baja temperatura son el grado de descarga en un entorno de baja temperatura, y una pila con excelentes características de descarga a baja temperatura se refiere a una pila que puede descargar una alta capacidad durante mucho tiempo incluso en un entorno de baja temperatura.

25

Se han realizado muchas investigaciones mucho sobre las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico para mejorar las características de descarga a baja temperatura y, por ejemplo, la pila secundaria de níquel-hidruro metálico descrita en la Patente japonesa abierta al público No. 2000-030702 se ha dado a conocer. En la Patente japonesa abierta al público No. 2000-030702 se ha intentado mejorar las características de descarga a baja temperatura de la pila secundaria de níquel-hidruro metálico utilizando un método que implica la modificación de las superficies de las partículas de la aleación absorbente de hidrógeno. Además, se ha llevado a cabo una mejora de las características de descarga a baja temperatura de las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico mediante un método que implica la mejora de la composición de una aleación absorbente de hidrógeno y un método que implica la reducción del tamaño de las partículas de la aleación absorbente de hidrógeno. Cuando se adoptan estos métodos, se potencia la actividad de la superficie de la aleación absorbente de hidrógeno, acompañada de una mejora de la reactividad del electrodo negativo, que puede presentar características de descarga favorables incluso en un entorno de baja temperatura.

30

35

En el método para mejorar las características de descarga a baja temperatura descrito anteriormente, dado que la actividad de la superficie de la aleación absorbente de hidrógeno está básicamente potenciada, la reacción entre la aleación absorbente de hidrógeno y una disolución electrolítica alcalina tiende a ser excesiva. Por lo tanto, es probable que la corrosión de la aleación absorbente de hidrógeno prosiga, provocando el deterioro de la aleación absorbente de hidrógeno en una fase temprana. El deterioro de la aleación absorbente de hidrógeno dificulta la absorción/liberación de hidrógeno, dificulta la reacción de la pila y acorta su vida de ciclo en una fase temprana. Además, la reacción entre la aleación absorbente de hidrógeno y la disolución electrolítica alcalina acompaña el consumo y la disminución de la disolución electrolítica alcalina. Cuando se disminuye la cantidad de disolución electrolítica alcalina, la pila apenas se descarga porque la resistencia interna de la misma aumenta debido a la desecación del separador, con lo que la vida de ciclo de la pila se acorta en una fase temprana.

40

45

Como se ha descrito anteriormente, si se potencia la actividad superficial de la aleación absorbente de hidrógeno para mejorar las características de descarga a baja temperatura, se pueden mejorar las características de descarga a baja temperatura, sin embargo, existe el problema de que disminuyen las características de vida de ciclo.

50

A las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico también se les exige una larga vida útil para que puedan soportar un uso repetido tantas veces como sea posible. Por lo tanto, se desea desarrollar una pila secundaria de níquel-hidruro metálico que tenga tanto excelentes características de descarga a baja temperatura como excelentes características de vida de ciclo. US 2010/178561 A1 divulga una aleación de almacenamiento de hidrógeno que se caracteriza porque dos o más fases cristalinas que tienen estructuras cristalinas diferentes están estratificadas en una dirección del eje c de las estructuras cristalinas. La aleación de almacenamiento de hidrógeno se caracteriza además porque una diferencia entre un valor máximo y un valor mínimo de una constante de red a en las estructuras cristalinas de las dos o más fases cristalinas laminadas es de 0,03 Å o inferior. US 2010/323243 A1 divulga una aleación absorbente de hidrógeno para una pila de almacenamiento alcalina con características de alta potencia y excelente estabilidad de la potencia de salida, y se proporciona un método para fabricar la misma. La aleación absorbente de hidrógeno para una pila alcalina de almacenamiento de la invención está representada por AB_n (A: $LaxReyMg_{1-x-y}$, B: $Nin-zTz$, Re: al menos un elemento seleccionado entre los elementos de tierras raras, incluido el Y (distinto del La), T: al menos un elemento seleccionado entre Co, Mn, Zn y Al, y $z > 0$) y tiene una relación estequiométrica n de 3,5 a 3,8, una relación La/Re (x/y) igual o inferior a 3,5, al menos una estructura de tipo A5B19 y una longitud media del eje C α de la red cristalina de 30 a 41 Å. US

60

65

2011/151320 A1 divulga una pila alcalina de almacenamiento que tiene un electrodo negativo que utiliza una aleación absorbente de hidrógeno representada por una fórmula general $Ln_1-xMgxNiyAz$, en donde Ln es al menos un elemento seleccionado entre los elementos de tierras raras que incluyen Y, Ca, Zr y Ti, A es al menos un elemento seleccionado entre Co, Fe, Mn, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P y B, y $0,15 \leq x \leq 0,30$, $0 < z \leq 1,5$, y $2,8 \leq y+z \leq 4,0$ se satisfacen. La aleación absorbente de hidrógeno tiene una estructura cristalina de sistema hexagonal o una estructura cristalina de sistema romboédrico como su fase principal y tiene una subfase de línea cuyo número promedio de no menos de 50 nm de espesor existente en el rango de $10 \mu m \times 10 \mu m$ en la sección transversal de la fase principal es 3 o menos. EP 2 214 229 A1 proporciona una pila de níquel-hidruro metálico que tiene un electrodo negativo que incluye una aleación absorbente de hidrógeno basada en La-Mg-Ni, en donde la aleación absorbente de hidrógeno tiene una fase cristalina con estructura cristalina de tipo Gd₂Co₇ y contiene calcio.

Breve descripción de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar una aleación absorbente de hidrógeno que pueda mejorar las características de descarga a baja temperatura de una pila secundaria de níquel-hidruro metálico sin disminuir las características de vida de ciclo de la pila, un electrodo negativo que comprenda la misma, y una pila secundaria de níquel-hidruro metálico que comprenda la misma.

Para lograr el objeto anterior, la presente invención proporciona una aleación absorbente de hidrógeno para pilas secundarias de níquel-hidruro metálico de acuerdo con la reivindicación 1, un electrodo negativo para pilas secundarias de níquel-hidruro metálico de acuerdo con la reivindicación 3, y una pila secundaria de níquel-hidruro metálico de acuerdo con la reivindicación 4. Una realización preferida se establece en la reivindicación 2.

La aleación absorbente de hidrógeno para pilas secundarias de níquel-hidruro metálico de la presente invención tiene una composición única, y está compuesta por una pluralidad de fases cristalinas. La pila secundaria de níquel-hidruro metálico a la que se incorpora un electrodo negativo que comprende la aleación absorbente de hidrógeno de la presente invención puede conseguir tanto una mejora de las características de descarga a baja temperatura como una mejora de las características de vida de ciclo. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar una aleación absorbente de hidrógeno que contribuya a conseguir tanto las características de descarga a baja temperatura como las características de vida de ciclo de una pila secundaria de níquel-hidruro metálico.

Breve descripción de las figuras

FIG. 1 es una vista en perspectiva de la pila secundaria de níquel-hidruro metálico parcialmente rota de acuerdo con una realización.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

A continuación, se describirá una realización mediante una pila secundaria cilíndrica de níquel-hidruro metálico de tamaño AA (en lo sucesivo, pila) 2, tal y como se muestra en la FIGURA 1 como un ejemplo.

Como se muestra en la FIGURA 1, la pila 2 está provista de una lata exterior 10 que tiene una forma cilíndrica con fondo y un extremo superior abierto. La lata exterior 10 tiene conductividad, y una pared inferior 35 de la misma funciona como una terminal de electrodo negativo. Un conjunto de sellado 11 se fija a la abertura de la lata exterior 10. El conjunto de sellado 11 comprende una placa de la tapa 14 y un terminal de electrodo positivo 20, sella la lata exterior 10 y proporciona el terminal de electrodo positivo 20. La placa de la tapa 14 es un miembro en forma de disco con conductividad. La placa de la tapa 14 y una empaquetadura aislante en forma de anillo 12 que rodea la placa de la tapa 14 se disponen en la abertura de la lata exterior 10, y la empaquetadura aislante 12 se fija a un borde de abertura 37 de la lata exterior 10 calafateando el borde de abertura 37 de la lata exterior 10. En específico, la placa de la tapa 14 y la empaquetadura aislante 12 cooperan entre sí para taponar herméticamente la abertura de la lata exterior 10.

Aquí, la placa de la tapa 14 tiene un orificio de paso central 16 en el centro, y un miembro de la válvula de caucho 18 que obstruye el orificio de paso central 16 está dispuesto en la superficie exterior de la placa de la tapa 14. Además, el terminal de electrodo positivo metálico 20 que tiene forma de cilindro embridado para cubrir el miembro de la válvula 18 está conectado eléctricamente en la superficie exterior de la placa de la tapa 14. Este terminal de electrodo positivo 20 presiona el miembro de válvula 18 hacia la placa de la tapa 14. El terminal de electrodo positivo 20 está provisto de un orificio de ventilación de gas (no mostrado).

Normalmente, el orificio de paso central 16 está cerrado herméticamente por el miembro de válvula 18. Por otro lado, cuando se genera gas en la lata exterior 10 para aumentar la presión interna de la misma, el miembro de la válvula 18 se comprime por la presión interna para abrir el orificio de paso central 16, lo que da como resultado la liberación de gas de la lata exterior 10 al exterior a través de los orificios de ventilación de gas (no mostrados) del orificio de paso central 16 y el terminal de electrodo positivo 20. En específico, un sistema de válvula de seguridad para la pila 2 está configurado por la combinación del orificio de paso central 16, el miembro de la válvula 18 y el terminal de electrodo positivo 20.

Un grupo de electrodos 22 se aloja en la lata exterior 10. El grupo de electrodos 22 comprende cada uno un electrodo

positivo en forma de banda 24, un electrodo negativo 26 y un separador 28. Específicamente, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 están enrollados en espiral en un estado de interposición del separador 28 entre ellos. En específico, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 están superpuestos uno sobre otro con el separador 28 interpuesto entre ellos. La circunferencia más externa del grupo de electrodos 22 está formada por una parte (porción circunferencial más externa) del electrodo negativo 26, y entra en contacto con la pared circunferencial interna de la lata exterior 10. En específico, el electrodo negativo 26 y la lata exterior 10 están conectados eléctricamente entre sí.

En la lata exterior 10, un conductor de electrodo positivo 30 está dispuesto entre un extremo del grupo de electrodos 22 y la placa de la tapa 14. Específicamente, un extremo del cable del electrodo positivo 30 está conectado al electrodo positivo 24 y el otro extremo está conectado a la placa de la tapa 14. Por lo tanto, el terminal del electrodo positivo 20 y el electrodo positivo 24 están conectados eléctricamente entre sí a través del cable del electrodo positivo 30 y la placa de la tapa 14. Un miembro aislante superior circular 32 está dispuesto entre la placa de la tapa 14 y el grupo de electrodos 22, y el cable del electrodo positivo 30 se extiende a través de una hendidura 39 proporcionada en el miembro aislante superior 32. Además, un miembro aislante inferior circular 34 también está dispuesto entre el grupo de electrodos 22 y el fondo de la lata exterior 10.

Además, se ha inyectado en la lata exterior 10 una cantidad predeterminada de una disolución electrolítica alcalina (no mostrada). El grupo de electrodos 22 se impregna con esta disolución electrolítica alcalina para que la disolución electrolítica alcalina promueva las reacciones de carga/descarga entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26. Como la disolución electrolítica alcalina se utiliza preferiblemente una disolución acuosa alcalina que comprende, KOH, NaOH, LiOH, etc., como soluto.

Entre los ejemplos del material del separador 28 utilizado se incluyen una tela no tejida de fibra de poliamida a la que se ha impartido un grupo funcional hidrófilo y una tela no tejida de fibra de poliolefina, tal como el polietileno o el polipropileno, a la que se ha impartido un grupo funcional hidrófilo. Específicamente, se utiliza preferiblemente una tela no tejida compuesta principalmente por fibras de poliolefina que ha sido sometida a un tratamiento de sulfonación para impartirle un grupo sulfona. Aquí, el grupo sulfona se imparte tratando la tela no tejida con un ácido que comprende un grupo ácido sulfúrico, tal como el ácido sulfúrico o el ácido sulfúrico fumante. Una pila que utiliza un separador de este tipo que comprende fibras con grupos sulfona presenta unas características de autodescarga excelentes.

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

Entre los ejemplos del sustrato del electrodo positivo utilizado según lo descrito anteriormente se incluyen un material metálico en forma de red, esponjoso o fibroso que ha sido sometido a un niquelado, y níquel espumado.

La mezcla del electrodo positivo comprende un material activo para el electrodo positivo, un material conductor, un aditivo para el electrodo positivo y un aglutinante. Este aglutinante sirve para unir el material activo del electrodo positivo, el material conductor y el aditivo del electrodo positivo, y también para unir la mezcla del electrodo positivo al sustrato del electrodo positivo. En este caso, algunos ejemplos del aglutinante utilizado son la carboximetilcelulosa, la metilcelulosa, la dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno) y la dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa).

La partícula de material activo del electrodo positivo es una partícula de hidróxido de níquel o una partícula de hidróxido de níquel de orden superior. Al menos uno de los zinc, magnesio y cobalto forma preferentemente una disolución sólida en estas partículas de hidróxido de níquel.

Como el material conductor pueden utilizarse, por ejemplo, uno o varios seleccionados entre un compuesto de cobalto y cobalto (Co). Algunos ejemplos del compuesto de cobalto son el óxido de cobalto (CoO) y el hidróxido de cobalto (Co(OH)₂). Este material conductor se añade a la mezcla del electrodo positivo según sea necesario. El material conductor puede añadirse en forma de polvo a la mezcla del electrodo positivo o, alternativamente, puede incluirse en forma de una capa de recubrimiento que cubra la superficie del material activo del electrodo positivo en la mezcla del electrodo positivo.

El aditivo del electrodo positivo debe añadirse para mejorar las características del electrodo positivo y, por ejemplo, puede utilizarse óxido de itrio, óxido de zinc, etc.

El electrodo positivo 24 puede fabricarse, por ejemplo, como se indica a continuación.

En primer lugar, el material conductor, el aditivo para electrodos positivos, el agua y el aglutinante se añaden al polvo de material activo para electrodos positivos que es un agregado de las partículas del material activo para electrodos positivos descrito anteriormente, y la mezcla se amasa para preparar una suspensión acuosa de la mezcla para electrodos positivos. La suspensión acuosa de la mezcla de electrodos positivos obtenida se usa para rellenar, por ejemplo, espuma de níquel y se somete a un tratamiento de secado. Tras el secado, la espuma de níquel rellena de partículas de hidróxido de níquel, etc., se enrolla y luego se corta. De este modo, se obtiene el electrodo positivo 24 portador de la mezcla de electrodo positivo.

A continuación, se describirá el electrodo negativo 26.

El electrodo negativo 26 tiene un sustrato de electrodo negativo conductor en forma de banda (cuerpo central), y la mezcla del electrodo negativo se mantiene en este sustrato de electrodo negativo.

5 El sustrato del electrodo negativo es un material metálico en forma de lámina en el que se distribuyen orificios de paso y, por ejemplo, puede utilizarse una lámina metálica punzonada o un sustrato sinterizado obtenido por moldeo y sinterización de polvo metálico. La mezcla del electrodo negativo no sólo se usa para rellenar los orificios de paso del sustrato del electrodo negativo, sino que también se mantiene en forma de capas a ambos lados del sustrato del electrodo negativo.

10 La mezcla del electrodo negativo comprende las partículas de la aleación absorbente de hidrógeno, que permite absorber y liberar hidrógeno, como el material activo del electrodo negativo, el material conductor y el aglutinante. Este aglutinante sirve no sólo para unir entre sí las partículas de la aleación absorbente de hidrógeno, el aditivo del electrodo negativo y el material conductor, sino también para unir la mezcla de electrodo negativo al sustrato del electrodo negativo. En este caso, puede utilizarse un polímero hidrófilo o hidrófobo, por ejemplo, como el aglutinante, y negro de carbono o grafito como el material conductor. Además, puede añadirse un aditivo de electrodo negativo según sea necesario.

15 Aquí, la aleación absorbente de hidrógeno es generalmente una combinación de un elemento metálico que tiene una alta afinidad por el hidrógeno (en lo sucesivo denominado elemento A) y un elemento metálico que tiene una baja afinidad por el hidrógeno (en lo sucesivo denominado elemento B), y se clasifica según la relación del elemento A y el elemento B (AB₂, AB₃, AB₅, etc.). La fase cristalina también cambia principalmente en función de la relación de estos elementos. En específico, generalmente se obtiene una fase monocristalina en una aleación absorbente de hidrógeno que tiene una composición única. Estas fases cristalinas difieren en el comportamiento de micronización (deterioro) de las partículas cuando se absorbe y libera hidrógeno repetidamente y, en general, es poco probable que una fase cristalina que tenga una mayor proporción del elemento B con respecto al elemento A, tal como una de tipo CaCus, provoque la micronización de las partículas cuando se repite la absorción/liberación de hidrógeno, y una fase cristalina que tenga una menor relación del elemento B con respecto al elemento A, tal como una de tipo Ce₂Ni₇, tiende a provocar la micronización de las partículas mencionada anteriormente.

20 Cuando se utiliza una aleación absorbente de hidrógeno para las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico, el comportamiento de micronización de las partículas en la fase cristalina de la aleación absorbente de hidrógeno produce efectos contradictorios en las características de descarga a baja temperatura y en las características de vida de ciclo entre las características de la pila. Específicamente, la fase cristalina propensa a la micronización de partículas tiene muchas superficies nuevas muy activas y, por lo tanto, las características de descarga a baja temperatura de la pila se potencian cuando se incorpora a una pila; sin embargo, la reacción con la disolución electrolítica alcalina es excesiva, lo que reduce las características de la vida de ciclo. Por otro lado, cuando se incorpora a una pila la fase cristalina que es poco probable que cause la micronización de las partículas, se suprime en cierta medida la reacción con la disolución electrolítica alcalina, por lo que puede prolongarse la vida de ciclo de la pila; sin embargo, la actividad superficial de la aleación absorbente de hidrógeno es baja, por lo que disminuyen las características de descarga a baja temperatura.

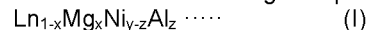
30 Dado que las aleaciones absorbentes de hidrógeno convencionales tienen cada una una única fase cristalina para una única composición, las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico no pueden sino sacrificar en cierta medida las características de descarga a baja temperatura con el fin de ampliar las características de vida de ciclo, y no pueden sino sacrificar en cierta medida las características de vida de ciclo con el fin de ampliar las características de descarga a baja temperatura.

35 Los presentes inventores han descubierto, como resultado de una experimentación diligente dirigida a conseguir tanto las características de descarga a baja temperatura como las características de vida de ciclo de las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico, que puede obtenerse una aleación absorbente de hidrógeno en la que se combina una pluralidad de fases cristalinas diferentes incluso para una composición única cambiando la proporción de los elementos constituyentes, las condiciones de producción (método de fundición, condiciones de tratamiento térmico), etc., y los presentes inventores han obtenido así una aleación absorbente de hidrógeno que tiene una composición única y está compuesta por una pluralidad de fases cristalinas. Dado que la aleación absorbente de hidrógeno de acuerdo con la presente solicitud tiene la pluralidad de fases cristalinas, coexisten una fase cristalina que contribuye a la mejora de las características de descarga a baja temperatura y una fase cristalina que contribuye a la mejora de las características de vida de ciclo. Específicamente, coexisten una fase cristalina con una elevada actividad superficial que contribuye a la reacción de la pila y una fase cristalina resistente a la reacción de corrosión provocada por la disolución electrolítica alcalina. Debido a la coexistencia de estas fases cristalinas de forma equilibrada, la pila secundaria de níquel-hidruro metálico en la que se adopta la aleación absorbente de hidrógeno puede aumentar las características de descarga a baja temperatura manteniendo las características de vida de ciclo.

40 En la aleación absorbente de hidrógeno de acuerdo con la presente solicitud, cuando se mide un patrón de difracción de rayos X para la pluralidad de fases cristalinas incluidas en la aleación utilizando rayos Cu-K α como una fuente de rayos X, la relación de intensidad A representada por I₁/I₂ está en el rango de 0,02 $\leq$ A<0,14, y la relación de intensidad B representada por I₃/I₂ está en el rango de 0,02<B<0,31, en donde I₁ representa la intensidad del pico de difracción a 2 θ =30,3°, I₂ representa la intensidad del pico de difracción a 2 θ =32,8°, e I₃ representa la intensidad del pico de difracción a 2 θ =31,5°. Aquí, el pico de difracción de 2 θ =30,3° se asigna a una fase cristalina de tipo CaCus, el pico de difracción de

2 θ =31,5° se asigna a una fase cristalina de tipo Ce₅Co₁₉, y el pico de difracción de 2 θ =32,8° se asigna a una fase cristalina de tipo Ce₂Ni₇. Cuando estas relaciones de intensidad se encuentran dentro de los rangos anteriores, la pila secundaria de níquel-hidruro metálico que incorpora dicha aleación absorbente de hidrógeno se encuentra en un modo en el que la fase cristalina que tiene una alta actividad superficial que contribuye a la reacción de la pila y la fase cristalina que tiene resistencia a la reacción de corrosión por la disolución electrolítica alcalina coexisten de forma equilibrada, lo que puede mejorar las características de descarga a baja temperatura sin disminuir las características de vida de ciclo de la pila secundaria de níquel-hidruro metálico.

Como la aleación absorbente de hidrógeno según la presente solicitud, se utiliza, por ejemplo, una aleación absorbente de hidrógeno a base de tierras raras-Mg-Ni, que comprende un elemento de tierras raras, Mg y Ni. Como la aleación absorbente de hidrógeno a base de tierras raras-Mg-Ni, específicamente, una aleación absorbente de hidrógeno que tenga la composición representada por la siguiente fórmula general (I):



en donde Ln representa al menos un elemento seleccionado entre los elementos de tierras raras, y los subíndices "x", "y" y "z" satisfacen las expresiones $x \leq 0,30$, $3,3 \leq y \leq 3,6$ y $z \leq 0,25$, respectivamente. En la presente, los elementos de tierras raras anteriormente mencionadas se refieren específicamente a La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y.

En este caso, si "x", "y" y "z", que representan las relaciones elementales de Mg, Ni y Al, respectivamente, están fuera de los rangos descritos anteriormente de 0,30 o menos, 3,3 o más y 3,6 o menos, y 0,25 o menos, respectivamente, la aleación absorbente de hidrógeno que se va a obtener tendrá una pequeña cantidad almacenable de hidrógeno y una alta presión de equilibrio en la absorción/liberación de hidrógeno por la aleación absorbente de hidrógeno y, por lo tanto, no podrá aplicarse al electrodo negativo de las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico. Por lo tanto, los subíndices "x", "y" y "z" se encuentran preferiblemente dentro de los rangos anteriores. Además, el mencionado elemento de tierras raras es preferiblemente La solo. El La es relativamente barato entre los elementos de tierras raras y contribuye a reducir el coste de producción de la aleación absorbente de hidrógeno.

Las partículas de la aleación absorbente de hidrógeno descrita anteriormente se obtienen, por ejemplo, como se indica a continuación.

En primer lugar, se pesan los materiales metálicos de partida y se mezclan de modo que la mezcla resultante tenga una composición predeterminada. Esta mezcla se funde, por ejemplo, en un horno de fusión por inducción, y después se enfría para formar un lingote. El lingote obtenido se trata térmicamente para mantenerlo entre 900 y 1200 °C durante 5 a 24 horas en una atmósfera de gas inerte. Posteriormente, el lingote enfriado a temperatura ambiente se pulveriza mecánicamente en una atmósfera de gas inerte y se tamiza para obtener las partículas de la aleación absorbente de hidrógeno con los tamaños de partícula deseados.

A continuación, el electrodo negativo 26 puede fabricarse, por ejemplo, como se indica a continuación.

En primer lugar, el polvo de la aleación absorbente de hidrógeno, que es un agregado de las partículas de la aleación absorbente de hidrógeno, el material conductor, el aglutinante y el agua se amasan para preparar una pasta de la mezcla de electrodo negativo. La pasta de mezcla de electrodo negativo obtenida se aplica al sustrato del electrodo negativo y se seca. Tras el secado, el sustrato del electrodo negativo al que están adheridas las partículas de la aleación absorbente de hidrógeno, etc., se somete a laminado y corte, con lo que se obtiene el electrodo negativo 26.

El electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 obtenidos como se describió anteriormente se enrollan en espiral con el separador 28 interpuesto entre ellos, con lo que se forma el grupo de electrodos 22.

El grupo de electrodos 22 así obtenido se aloja en la lata exterior 10. Posteriormente, se inyecta una cantidad predeterminada de la disolución electrolítica alcalina en la lata exterior 10. A continuación, la lata exterior 10 que alberga el grupo de electrodos 22 y la disolución electrolítica alcalina se sellan mediante la placa de la tapa 14 provista del terminal del electrodo positivo 20 a la pila obtenida 2. La pila 2 obtenida se somete a un tratamiento de activación inicial para que esté lista para su uso.

Ejemplos

1. Producción de pilas

(Ejemplo 1)

(1) Fabricación de la aleación absorbente de hidrógeno y del electrodo negativo

En primer lugar, La, Mg, Ni y Al se pesaron para preparar una mezcla con una relación molar de éstos de 0,763: 0,237: 3,30: 0,10. La mezcla obtenida se fundió en un horno de fusión por inducción, y el metal fundido se vertió en un molde, enfriándose después a temperatura ambiente (25 °C) para obtener un lingote de aleación absorbente de hidrógeno. La muestra recolectada de este lingote se sometió a un análisis de composición mediante espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) de alta frecuencia. Como resultado, la composición de la aleación absorbente de hidrógeno

fue $\text{La}_{0,763}\text{Mg}_{0,237}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,10}$.

A continuación, el lingote obtenido se usó para rellenar un recipiente, se sustituyó el interior del recipiente con gas argón y se selló el recipiente. Este recipiente se introdujo en un horno de tratamiento térmico y se mantuvo a una temperatura de 1000 °C durante 10 horas para tratar térmicamente el lingote en una atmósfera de gas argón. Tras este tratamiento térmico, el lingote de la aleación absorbente de hidrógeno enfriado a temperatura ambiente se pulverizó mecánicamente en una atmósfera de gas argón para obtener polvo de aleación absorbente de hidrógeno, que era un agregado de las partículas de la aleación absorbente de hidrógeno. Aquí, el tamaño de las partículas del polvo de aleación absorbente de hidrógeno obtenido se midió utilizando un analizador de distribución del tamaño de las partículas por difracción/dispersión láser, dando como resultado que el tamaño promedio volumétrico de las partículas (MV) de la aleación absorbente de hidrógeno era de 65 µm.

Además, se realizó una medición por difracción de rayos X (medición XRD) del polvo de aleación absorbente de hidrógeno obtenido. Para la medición se utilizó un difractómetro de rayos X de haz paralelo fabricado por Rigaku Corporation. Las especificaciones de medición en este caso fueron las siguientes: Fuente de rayos X: Cu-Kα, tensión del tubo: 50 kV, corriente del tubo: 300 mA, velocidad de exploración: 1°/min, y velocidad de rotación de la muestra: 60 rpm. A partir del perfil de los resultados de la medición, se midió la intensidad del pico I1 del pico de difracción de $2\theta=30,3^\circ$ asignado a la fase cristalina de tipo CaCu₅, la intensidad del pico I2 del pico de difracción de $2\theta=32,8^\circ$ asignado a la fase cristalina de tipo Ce₂Ni₇, y la intensidad del pico I3 del pico de difracción de $2\theta=31,5^\circ$ asignado a la fase cristalina de tipo Ce₅Co₁₉. A continuación, se calcularon la relación de intensidad A, representada por I1/I2, y la relación de intensidad B, representada por I3/I2. Los resultados de los cálculos se muestran en la Tabla 1.

A continuación, a 100 partes en peso del polvo de aleación absorbente de hidrógeno obtenido como se describió anteriormente, se añadieron 0,4 partes en peso de poliacrilato de sodio, 0,1 partes en peso de carboximetilcelulosa, 1,0 parte en peso de una dispersión sólida de caucho de estireno butadieno (SBR) al 50 %, 0,5 partes en peso de negro de carbono (negro de carbono hueco con estructuras huecas en forma de concha de partículas primarias, específicamente, Ketjenblack(R) fabricado por Lion Specialty Chemicals Co, Ltd.), y se añadieron 30 partes en peso de agua, y el resultante se amasó para preparar la pasta de mezcla del electrodo negativo.

Esta pasta de mezcla del electrodo negativo se aplicó uniformemente a ambos lados de una placa de hierro perforada como un sustrato del electrodo negativo con espesores uniformes. La placa perforada utilizada tenía un espesor de 60 µm y su superficie había sido sometida a un proceso de niquelado.

Una vez secada la pasta, la placa perforada a la que se adhirió el polvo de aleación absorbente de hidrógeno se volvió a laminar para aumentar la cantidad de aleación por volumen y, a continuación, se cortó para obtener un electrodo negativo 26 de tamaño AA.

(2) Fabricación del material activo del electrodo positivo y del electrodo positivo

El sulfato de níquel, el sulfato de zinc, el sulfato de magnesio y el sulfato de cobalto se pesaron de modo que las cantidades de zinc, magnesio y cobalto fueran del 3,0 % en peso, el 0,4 % en peso y el 1,0 % en peso, respectivamente, en relación con el níquel, y se añadieron a una disolución acuosa de hidróxido de sodio 1N que contenía iones de amonio para preparar una disolución acuosa mixta. Mientras se agitaba la disolución acuosa mixta obtenida, se añadió gradualmente una disolución acuosa de hidróxido de sodio 10N a la disolución acuosa mixta para que reaccionara, y el pH durante la reacción aquí se estabilizó entre 13 y 14 para generar partículas de hidróxido de níquel que incluían principalmente hidróxido de níquel y estaban en un estado de disolución sólida formada por zinc, magnesio y cobalto. Las partículas de hidróxido de níquel obtenidas se lavaron tres veces con una cantidad 10 veces mayor de agua pura, y después se sometieron a un paso de deshidratación y otro de secado para obtener polvo de material activo para electrodos positivos que era un agregado de partículas de hidróxido de níquel. Aquí, el tamaño de las partículas del polvo de material activo para electrodos positivos obtenido se midió con un analizador de distribución del tamaño de las partículas por difracción/dispersión láser, dando como resultado que el tamaño promedio volumétrico de las partículas (MV) del material activo para electrodos positivos era de 10 µm.

A continuación, se mezclaron 10 partes en peso de hidróxido de cobalto, 0,5 partes en peso de óxido de itrio, 40 partes en peso de HPC (hidroxipropilcelulosa), 0,3 partes en peso de óxido de zinc y 30 partes en peso de agua con 100 partes en peso del polvo de material activo del electrodo positivo para preparar una suspensión acuosa de la mezcla de electrodo positivo, y esta suspensión acuosa de la mezcla de electrodo positivo se usó para rellenar níquel espumado en forma de lámina como un sustrato de electrodo positivo. Después de secar la suspensión acuosa de la mezcla del electrodo positivo, la espuma de níquel rellena de la mezcla del electrodo positivo se laminó y después se cortó con una forma predeterminada para obtener un electrodo positivo 24 para el tamaño AA.

(3) Ensamble de la pila secundaria de níquel-hidruro metálico

El electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 obtenidos se enrollaron en espiral con el separador 28 interpuesto entre ellos para preparar el grupo de electrodos 22. El separador 28 utilizado aquí para fabricar el grupo de electrodos 22 era una tela no tejida de fibra de polipropileno sulfonado con un espesor de 0,1 mm (peso 53 g/m²).

Se proporcionó una disolución acuosa que contenía KOH, NaOH y LiOH como la disolución electrolítica alcalina. Aquí, la disolución electrolítica alcalina contenía KOH, NaOH y LiOH en una relación de KOH: NaOH: LiOH = 5,0: 1,5: 1,0.

- 5 A continuación, el grupo de electrodos 22 descrito anteriormente se alojó en la lata exterior cilíndrica de fondo 10 y se inyectó una cantidad predeterminada de la disolución electrolítica alcalina preparada. A continuación, se taponó la abertura de la lata exterior 10 con el conjunto de sellado 11 y se ensambló la pila secundaria 2 de níquel-hidruro metálico de tamaño AA con una capacidad nominal de 2300 mAh. Aquí, la capacidad nominal fue la capacidad de descarga de la pila, en un entorno a una temperatura de 25 °C, cuando se cargó a 0,23 A durante 16 horas y luego se descargó a 0,46 A hasta que la tensión de la pila alcanzó 1,0 V.

(4) Tratamiento de activación inicial

- 15 En un entorno a una temperatura de 25 °C, la operación de carga/descarga en la que la pila 2 se cargó a 0,23 A durante 16 horas y luego se descargó a 0,46 A hasta que la tensión de la pila alcanzó 1,0 V, se repitió 5 veces para llevar a cabo el tratamiento de activación inicial. La pila 2 estaba lista para ser utilizada de esta manera.

(Ejemplos 2 y 3, Ejemplos comparativos 1 y 2)

- 20 Se montó una pila secundaria de níquel-hidruro metálico de la misma manera que en El ejemplo 1, salvo que la relación de intensidad A y la relación de intensidad B se ajustaron a los valores indicados en la Tabla 1 cambiando la temperatura de tratamiento térmico de la aleación absorbente de hidrógeno.

2. Evaluación de la pila secundaria de níquel-hidruro metálico

(1) Características de descarga a baja temperatura

- 30 En un ambiente a 25 °C, se hizo pasar una corriente de carga de 2,3 A a través de cada una de las pilas fabricadas de los Ejemplos 1 a 3 y de los Ejemplos comparativos 1 y 2, y después de que la tensión de la pila alcanzara el valor máximo, cada pila se cargó hasta que la tensión de la pila descendió 10 mV, y después se dejó reposar durante 1 hora. A continuación, después de haber reposado durante 1 hora, la pila se descargó en un ambiente a 25 °C a una corriente de descarga de 2,3 A hasta que la tensión de la pila alcanzó 1,0 V. En este momento, se midió la capacidad de descarga, y esta capacidad de descarga se utilizó como capacidad inicial de la pila.

- 35 En un entorno a 25 °C, se hizo pasar una corriente de carga de 2,3 A a través de cada una de las pilas de los Ejemplos 1 a 3 y de los Ejemplos comparativos 1 y 2 después de haber medido la capacidad inicial, y una vez que la tensión de la pila alcanzó el valor máximo, se cargó cada pila hasta que la tensión cayó 10 mV, y después se dejó reposar durante 3 horas en un entorno a -10 °C.

- 40 A continuación, después de haber reposado durante 3 horas, la pila se descargó en un ambiente a -10 °C a una corriente de descarga de 2,3 A hasta que la tensión de la pila alcanzó 1,0 V, y se determinó la capacidad de descarga en ese momento. Esta capacidad de descarga se definió como la capacidad en un entorno de baja temperatura.

- 45 A continuación, se calculó la relación entre la capacidad en el entorno de baja temperatura a -10 °C y la capacidad en el entorno de temperatura ambiente a 25 °C (capacidad inicial) mediante la siguiente ecuación (II): Relación de capacidad de descarga a baja temperatura = capacidad en el entorno de baja temperatura/capacidad inicial × 100 —(II) Esta relación se definió como la relación de capacidad de descarga a baja temperatura. Cuanto mayor sea el valor de la relación de capacidad de descarga a baja temperatura, menor será el grado de disminución de la capacidad de descarga a baja temperatura.

- 50 Aquí se obtuvo el valor relativo de la relación de capacidad de descarga a baja temperatura de cada pila con respecto a la relación de capacidad de descarga a baja temperatura del Ejemplo comparativo 1, considerándose esta última como 100. Los resultados se muestran en la Tabla 1 como la relación de características de descarga a baja temperatura.

- 55 Un valor mayor de esta relación de características de descarga a baja temperatura indica que la pila tiene mejores características de descarga a baja temperatura.

(2) Características de vida de ciclo

- 60 En un ambiente a 25 °C, se hizo pasar una corriente de carga de 2,3 A a través de cada una de las pilas fabricadas de los Ejemplos 1 a 3 y de los Ejemplos comparativos 1 y 2, y después de que la tensión de la pila alcanzara el valor máximo, cada pila se cargó hasta que la tensión de la pila descendió 10 mV, y después se dejó reposar durante 1 hora. A continuación, después de haber reposado durante 1 hora, cada pila se descargó en un ambiente a 25 °C a una corriente de descarga de 2,3 A hasta que la tensión de la pila alcanzó 1,0 V, y después se dejó reposar durante 1 hora. Se repitió este ciclo de carga/descarga y se contó el número de ciclos. En ese momento, se midió la capacidad de descarga en cada ciclo. A continuación, el número ordinal del ciclo en el que la capacidad de descarga cayó por primera vez por debajo del

60 % de la capacidad de descarga en el primer ciclo se definió como la vida de ciclo.

Aquí, se obtuvo el valor relativo de la vida de ciclo de cada pila con respecto a la vida de ciclo en el Ejemplo comparativo 1, considerándose esta última como 100. Los resultados se muestran en la Tabla 1 como la relación de las características de vida de ciclo.

Un valor mayor de esta relación de características de vida de ciclo indica que la pila tiene mejores características de vida de ciclo.

[Tabla 1]

[Tabla 1]					
	Composición	Relación de intensidad A	Relación de intensidad B	Relación de características de descarga a baja temperatura	Relación de características de vida de ciclo
Ejemplo 1	$\text{La}_{0,763}\text{Mg}_{0,237}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,10}$	0,02	0,03	103	100
Ejemplo 2	$\text{La}_{0,763}\text{Mg}_{0,237}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,10}$	0,05	0,17	114	125
Ejemplo 3	$\text{La}_{0,763}\text{Mg}_{0,237}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,10}$	0,07	0,22	110	100
Ejemplo comparativo 1	$\text{La}_{0,763}\text{Mg}_{0,237}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,10}$	0,02	0,02	100	100
Ejemplo comparativo 2	$\text{La}_{0,763}\text{Mg}_{0,237}\text{Ni}_{3,30}\text{Al}_{0,10}$	0,14	0,31	102	96

(3) Consideración

A partir de los resultados de la Tabla 1, se confirmó que todos los Ejemplos 1, 2, 3 y el Ejemplo comparativo 2 presentaban mejores características de descarga a baja temperatura y tenían un tiempo de descarga más largo en entornos de baja temperatura que el Ejemplo comparativo 1. Además, también se confirmó que los Ejemplos 1, 2 y 3 presentaban unas características de vida de ciclo iguales o superiores a las del Ejemplo comparativo 1. Por otro lado, se confirmó que el Ejemplo comparativo 2 era inferior en las características de vida de ciclo con respecto al Ejemplo comparativo 1.

Las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico de los Ejemplos 1, 2 y 3 incluían cada una un electrodo negativo que incluía una aleación absorbente de hidrógeno que tenía una composición única y estaba compuesta por una pluralidad de fases cristalinas, y al medir un patrón de difracción de rayos X para cada aleación utilizando rayos Cu-K α como una fuente de rayos X, la relación de intensidad A representada por I1/I2 estaba en el rango de $0,02 \leq A < 0,14$ y la relación de intensidad B representada por I3/I2 estaba en el rango de $0,02 < B < 0,31$, en donde I1 representa la intensidad del pico de difracción a $2\theta=30,3^\circ$, I2 representa la intensidad del pico de difracción a $2\theta=32,8^\circ$, e I3 representa la intensidad del pico de difracción a $2\theta=31,5^\circ$. A partir de los resultados descritos anteriormente, se descubre que las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico como las de los Ejemplos 1, 2 y 3 permiten mejorar las características de descarga a baja temperatura sin disminuir las características de vida de ciclo, en comparación con las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico que incluyen un electrodo negativo que incluye una aleación absorbente de hidrógeno que tiene una relación de intensidad A y una relación de intensidad B fuera de los rangos descritos anteriormente como en los Ejemplos comparativos 1 y 2.

En específico, fijar los rangos de la relación de intensidad A y de la relación de intensidad B descritos anteriormente en $0,02 \leq A < 0,14$ y $0,02 < B < 0,31$, respectivamente, es eficaz para mejorar las características de descarga a baja temperatura sin disminuir las características de vida de ciclo. En particular, cuando la relación de intensidad A y la relación de intensidad B superan los rangos descritos anteriormente, como en el Ejemplo comparativo 2, las características de vida de ciclo disminuyen y, por lo tanto, es difícil conseguir tanto las características de descarga a baja temperatura como las características de vida de ciclo.

De lo anterior se desprende que, estableciendo los rangos de la relación de intensidad A y la relación de intensidad B antes mencionadas en $0,02 \leq A < 0,14$ y $0,02 < B < 0,31$, respectivamente, se puede mejorar la problemática relación de compensación entre las características de descarga a baja temperatura y las características de vida de ciclo en las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico convencionales para obtener las pilas secundarias de níquel-hidruro metálico que tienen unas características de descarga a baja temperatura elevadas sin disminuir las características de vida de ciclo.

REIVINDICACIONES

1. Una aleación absorbente de hidrógeno para pilas secundarias de níquel-hidruro metálico, en donde la aleación absorbente de hidrógeno tiene una composición única y compuesta por una pluralidad de fases cristalinas, **caracterizada porque**
..... se mide un patrón de difracción de rayos X para la pluralidad de fases cristalinas utilizando rayos Cu-K α como una fuente de rayos X, una relación de intensidad A representada por I_1/I_2 está en un rango de $0,02 \leq A < 0,14$ y una relación de intensidad B representada por I_3/I_2 está en un rango de $0,02 < B < 0,31$, en donde I_1 representa una intensidad de un pico de difracción a $2\theta=30,3^\circ$, I_2 representa una intensidad de un pico de difracción a $2\theta=32,8^\circ$, e I_3 representa una intensidad de un pico de difracción a $2\theta=31,5^\circ$, y la composición está representada por una fórmula general: $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-z}Al_z$ en donde Ln representa al menos un elemento seleccionado entre los elementos de tierras raras, y los subíndices "x", "y" y "z" satisfacen $x \leq 0,30$, $3,3 \leq y \leq 3,6$, $z \leq 0,25$, respectivamente.
2. La aleación absorbente de hidrógeno de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el Ln en la fórmula general es La.
3. Un electrodo negativo (26) para pilas secundarias de níquel-hidruro metálico, **caracterizado porque** el electrodo negativo (26) comprende la aleación absorbente de hidrógeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2.
4. Una pila secundaria de níquel-hidruro metálico (2) que comprende un contenedor (10) y un grupo de electrodos (22) alojados junto con una disolución electrolítica alcalina en el contenedor (10), **caracterizada porque** el grupo de electrodos (22) comprende un electrodo positivo (24) y un electrodo negativo (26) superpuestos con un separador (28) interpuesto entre ellos, y el electrodo negativo (26) es el electrodo negativo (26) de acuerdo con la reivindicación 3.

FIG. 1

