

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 546**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/24** (2006.01)

**H01M 4/38** (2006.01)

**H01M 10/34** (2006.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2011 E 11195813 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2469628**

54 Título: **Electrodo negativo para celda alcalina secundaria y celda alcalina secundaria que usa el mismo**

30 Prioridad:

**24.12.2010 JP 2010287458**

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

**25.02.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SAGUCHI, AKIRA;  
KIHARA, MASARU y  
ENDO, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 444 546 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Electrodo negativo para celda alcalina secundaria y celda alcalina secundaria que usa el mismo

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se relaciona con un electrodo negativo para una celda alcalina secundaria y una celda alcalina secundaria que usa este electrodo negativo

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Una de las celdas alcalinas secundarias bien conocidas es una celda secundaria de níquel-hidrógeno. La celda secundaria de níquel-hidrógeno tiene una capacidad más alta que una celda secundaria de níquel-cadmio y es segura ambientalmente. Por estas razones, la celda secundaria de níquel-hidrógeno ofrece aplicaciones versátiles en una variedad de dispositivos portátiles, automóviles híbridos eléctricos, etc. Debido a su versatilidad, la celda secundaria de níquel-hidrógeno requiere mejorar sus propiedades incluyendo su propiedad de ciclo de vida.

- 15 Una celda secundaria de níquel-hidrógeno que es conocida por una propiedad de ciclo de vida mejorado es la divulgada, por ejemplo, en el Documento de Patente 1 (Publicación de Patente Japonesa no examinada (Kokai) No. 2009-206004). Esta celda secundaria de níquel-hidrógeno contiene aceite de flúor repelente al agua en el electrón negativo que contiene la aleación de almacenamiento de hidrógeno. El aceite de flúor se aplica parcialmente sobre la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno y limita moderadamente el contacto entre la aleación de almacenamiento de hidrógeno y el electrolito alcalino. Esto evita que la aleación de almacenamiento de hidrógeno se deteriore debido a la oxidación causada por el electrolito alcalino cuando la celda secundaria de níquel-hidrógeno que contiene aceite de flúor se carga y descarga repetidamente. La celda secundaria de níquel-hidrógeno del Documento de Patente 1 se mejora así en cuanto a su propiedad de ciclo de vida.

El aceite de flúor se mezcla y entreteteje con el polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno, un agente conductor, etc., en un proceso de producción de pasta negativa. Con el transcurso del proceso del tejido, el aceite de flúor se adhiere a la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno.

- 25 El aceite de flúor simplemente se adhiere físicamente a la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno y por lo tanto es fácil de fluir y esparcirse sobre un área relativamente amplia de la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno durante el proceso de formación de la pasta. El aceite de flúor consiste de moléculas repelentes al agua. Por esta razón, se forma una película repelente al agua hecha de aceite de flúor sobre un área relativamente amplia de la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Cuando la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno está protegida por la película sobre el área relativamente amplia, la aleación de almacenamiento de hidrógeno se inhibe adecuadamente de ser oxidada. Consecuentemente, una celda que contenga la aleación de almacenamiento de hidrógeno con la película tiene una propiedad de ciclo de vida excelente.

- 35 Sin embargo, si la superficie de aleación de almacenamiento de hidrógeno está cubierta con aceite de flúor en un área amplia, la aleación de almacenamiento de hidrógeno está limitada más de lo necesario en contacto con el electrodo alcalino. En la celda secundaria de níquel-hidrógeno que contiene la aleación de almacenamiento de hidrógeno que está limitada en contacto con el electrolito alcalino, la reacción de la celda no se promueve especialmente bajo un ambiente de baja temperatura. En este aspecto, las celdas secundarias convencionales de níquel-hidrógeno provistas con el electrodo negativo que contiene aceite de flúor se degradan notablemente en cuanto a su propiedad de descarga bajo un ambiente de baja temperatura (de aquí en adelante, denominada como propiedad de descarga a baja temperatura). Una idea para mejorar una propiedad de descarga a baja temperatura de las celdas secundarias convencionales de níquel-hidrógeno es reducir la cantidad adicionada de aceite de flúor. Esto, sin embargo, acorta el ciclo de vida de las celdas.

- 45 Como se vio anteriormente, con respecto a las celdas secundarias convencionales de níquel-hidrógeno, la propiedad de descarga a baja temperatura tiene que ser sacrificada en alguna medida para potenciar la propiedad de ciclo de vida. Por otro lado, con el fin de potenciar la propiedad de descarga a baja temperatura, la propiedad de ciclo de vida necesita ser sacrificada hasta algún grado. En otras palabras, es difícil alcanzar un balance entre el potenciamiento de la propiedad de ciclo de vida y la propiedad de temperatura de descarga a temperatura baja de las celdas.

- 50 La JP-A-5159799 divulga un electrodo negativo para una celda secundaria alcalina que tiene una aleación de almacenamiento de hidrógeno, en donde la superficie o la superficie de partícula de una aleación metálica de almacenamiento de hidrógeno está recubierta con un acabado repelente al agua representado por un éster isociánico. Adicionalmente, se usa  $V_{33}Ti_{17}Zr_{17}Ni_{33}$  como aleación metálica para almacenamiento de hidrógeno.

La JP-A-9097605 se relaciona con un electrodo de aleación de almacenamiento de hidrógeno con alta capacidad. La superficie de una capa que comprende un polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno está recubierto con un repelente al agua de la familia del flúor representado por la fórmula  $Y-[R^1-(Rf-R^2)_a-Rf-R^1]-Y$ , en donde Rf es un grupo perfluoroalquileo, un grupo perfluoropoliéter divalente, un grupo divalente de combinación del grupo perfluoroalquileo y un grupo perfluoroéter divalente,  $R^1$ ,  $R^2$  son los mismos o diferentes grupo hidrocarburo divalentes sustituidos o no sustituidos, a es un entero de 0 o más y Y es un grupo sililo hidrolizable.

#### Resumen de la invención

La presente invención se ha hecho para resolver los problemas anteriores. Es un objeto de la invención proveer un electrodo negativo para una celda alcalina secundaria, el cual sea capaz de alcanzar un balance entre una propiedad de ciclo de vida y una propiedad de descarga a baja temperatura en una celda, y una celda secundaria alcalina que utilice este electrodo negativo.

El objetivo anterior ha sido alcanzado proveyendo un electrodo negativo para una celda alcalina secundaria de acuerdo con la reivindicación 1 y una celda alcalina secundaria que utiliza este electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 3.

El electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 1 tiene una aleación para almacenamiento de hidrógeno. La aleación para almacenamiento de hidrógeno preferiblemente tiene una composición que es representada por una fórmula general  $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a-b}Al_aM_b$ . En esta fórmula, Ln es al menos uno de los elementos seleccionados de un grupo consistente de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, Zr y Ti. M es al menos un elemento seleccionado del grupo consistente de V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B. Los subíndices a, b, x y y satisfacen las condiciones de que  $0.0 \leq a \leq 0.30$ ,  $0 \leq b \leq 0.50$ ,  $0.05 \leq x \leq 0.30$ , y  $2.8 \leq y \leq 3.9$ , respectivamente.

El electrodo negativo para una celda alcalina secundaria de acuerdo con la invención contiene un inhibidor de oxidación para inhibir que la aleación de almacenamiento de hidrógeno sea oxidada por un electrolito alcalino. El inhibidor de oxidación es un compuesto químico que tiene un extremo de formación de enlace químico que está enlazado químicamente a la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno y un extremo repelente al agua que tiene repelencia al agua. El inhibidor de oxidación está enlazado a la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno en el electrodo negativo a través del extremo de formación de enlace químico y limita el contacto entre el electrolito alcalino y la aleación de almacenamiento de hidrógeno en el extremo repelente al agua. El inhibidor de oxidación forma un enlace químico firme y estable en la superficie de aleación de almacenamiento de hidrógeno, de tal manera que el inhibidor de oxidación no se esparza a otros lugares diferentes a aquellos en los que se forma el enlace químico. El inhibidor de oxidación por lo tanto no cubre la superficie de aleación de almacenamiento de hidrógeno más de lo necesario, en comparación con el aceite de flúor que simplemente se adhiere físicamente a la superficie de aleación de almacenamiento de hidrógeno. El electrodo negativo de la invención es capaz entonces de inhibir apropiadamente que la aleación de almacenamiento de hidrógeno sea oxidada por el electrolito alcalino y también capaz de asegurar un área de contacto suficiente que sea requerida para la reacción de la celda entre el electrodo alcalino y la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno.

La invención provee adicionalmente una celda alcalina secundaria. Esta celda tiene un ensamblaje de electrodo, incluyendo el ensamblaje de electrodo un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador, y un electrolito alcalino, caracterizado porque el electrodo negativo es uno de los electrodos negativos descritos más arriba.

Con el electrodo negativo que contiene el inhibidor de oxidación, es posible incrementar un ciclo de vida de la celda alcalina secundaria de la invención sin reducir la propiedad de descarga a baja temperatura de la celda, y la celda es de valor industrial significativo.

#### Breve descripción de los dibujos

La presente invención será más completamente entendida a partir de la descripción detallada dada aquí en adelante y los dibujos acompañantes que sean a manera de ilustración solamente, y así, no son limitantes de la presente invención, y en donde: la figura 1 es una vista en perspectiva en corte parcial que muestra una celda secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con una realización de la invención.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Una celda secundaria de níquel-hidrógeno equipada con un electrodo negativo de la invención (de aquí en adelante, simplemente denominada como una celda) se describirá más adelante en detalle con referencia a la figura 1.

La figura 1 muestra una celda cilíndrica 2, como por ejemplo de tamaño AA.

5 La celda 2 incluye una lata externa 10 con fondo cilíndrico, cuya parte superior está conformada en un extremo abierto. La lata externa 10 incluye una pared de fondo conductora que funciona como terminal negativo. Se coloca una placa 14 de tapa en forma de disco en la parte superior de la lata externa 10 con una empaquetadura 12 de aislamiento en forma de anillo que interviene entre ellas. La placa 14 de tapa tiene propiedad conductora. La placa 14 de tapa y la empaquetadura 12 de aislamiento se fijan al extremo abierto de la lata 10 externa doblando una pestaña del extremo abierto de la lata 10 externa.

10 La placa 14 de tapa tiene un orificio 16 para ventilación de gas en el centro de la misma. Se coloca un elemento 18 de válvula de goma sobre una cara externa de la placa 14 de tapa. El elemento 18 de válvula bloquea el orificio 16 de ventilación de gas. Adicionalmente, un terminal 20 positivo con reborde cilíndrico es fijado sobre la superficie externa de la placa 14 de tapa. El terminal 20 positivo cubre y presiona el elemento 18 de válvula hacia la placa 14 de tapa. La lata 10 externa se cierra usualmente hermética al aire mediante la placa 14 de tapa a través de la empaquetadura 12 de aislamiento y el elemento de válvula 18. Cuando se genera gas dentro de la lata 10 externa, incrementando la presión interna de la lata externa 10, el elemento 18 de válvula se comprime por la presión interna y abre el orificio 16 de ventilación de gas. Como resultado, el gas en la lata 10 externa es liberado de la lata 10 externa a través del orificio 16 de ventilación de gas. En resumen, la placa 14 de tapa, el orificio 16 de ventilación de gas, el elemento de válvula 18 y el terminal 20 positivo forman una válvula de alivio para la celda.

20 La lata 10 externa contiene un ensamblaje 22 de electrodo. El ensamblaje 22 de electrodo incluye un electrodo positivo 24, un electrodo negativo 26 y un separador 28, teniendo cada uno una forma a manera de banda. El electrodo 24 positivo, el electrodo 26 positivo y el separador 28 están enrollados de tal manera que el separador 28 está en medio del electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26. Esto es, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 se ajustan entre sí con el separador 28 interviniendo entre ellos. La periferia más externa del ensamblaje 22 de electrodos se forma de una parte (porción periférica más externa) del electrodo negativo 26. El electrodo 26 negativo y la lata 10 externa están conectados eléctricamente uno con el otro mediante la porción periférica más externa del electrodo 26 negativo en contacto con una pared interna de la lata 10 externa.

25 La lata 10 externa contiene un cable positivo 30. El cable positivo 30 está fijado entre un extremo del ensamblaje 22 de electrodo y la placa 14 de tapa. Ambos extremos del cable 30 positivo están conectados a un extremo interno del electrodo positivo 24 y la placa 14 de tapa, respectivamente. El electrodo 24 positivo está conectado eléctricamente al terminal 20 positivo de la placa 14 de tapa a través del cable positivo 30. Entre la placa 14 de tapa y el ensamblaje 22 de electrodo, se dispone un miembro 32 aislante circular. El miembro 32 aislante tiene una ranura que permite que el cable 30 positivo pase a través del mismo. El cable 30 positivo se extiende de acuerdo con lo anterior a través de la ranura. Adicionalmente, se dispone un miembro 34 de aislamiento circular entre el ensamblaje 22 del electrodo y la pared inferior de la lata 10 externa.

35 La lata 10 externa se llena con una cantidad predeterminada de un electrolito alcalino, no mostrado. Una reacción de carga/descarga entre el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo avanza utilizando el electrolito alcalino absorbido en el electrodo 24 positivo, el electrodo 26 negativo y el separador 28. El electrolito alcalino no está limitado en su naturaleza. Por ejemplo, el electrolito alcalino puede ser hidróxido de sodio acuoso, hidróxido de litio acuoso, hidróxido de potasio acuoso, una solución en la cual se mezclan dos o más soluciones acuosas anteriores, o similares. El electrolito alcalino no está limitado en concentración. Por ejemplo, puede utilizarse un electrolito alcalino de 8N (normalidad).

40 El separador 28 puede ser hecho, de un textil no tejido de fibra de poliamida o un textil no tejido de fibra de poliolefina, tal como polietileno y polipropileno, los cuales están provistos de un grupo funcional hidrofílico.

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

45 Para fabricar el sustrato de electrodo positivo mencionado anteriormente, por ejemplo, puede ser utilizado un cuerpo de metal plateado con níquel en la forma de malla, esponjado fibra.

La mezcla positiva incluye partículas de material activo de electrodo positivo, un agente conductor y un agente de enlazamiento. El agente de enlazamiento funciona para enlazar las partículas de material activo del electrodo positivo y el agente conductor entre si y enlazar la mezcla positiva con el sustrato de electrodo positivo.

50 Las partículas de material activo de electrodo positivo son partículas de hidróxido de níquel o partículas de hidróxido de níquel de orden superior. Estas partículas de hidróxido de níquel pueden ser aquellas en las cuales se disuelven cobalto, zinc, cadmio y similares.

55 Como agente conductor, por ejemplo, pueden utilizarse uno o más elementos seleccionados de compuestos de cobalto que incluyen óxido de cobalto (CoO), hidróxido de cobalto (Co(OH)<sub>2</sub>), etc., y cobalto (Co). Este agente conductor está contenido en la mezcla positiva si se desea. El agente conductor puede ser agregado en la muestra positiva en la forma de polvo o incluido en la mezcla positiva en la forma de una película que cubre la superficie del material activo de electrodo positivo

## ES 2 444 546 T3

El agente de enlazamiento de la mezcla positiva puede ser, por ejemplo, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno), dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa) y similares.

El electrodo 24 positivo puede ser fabricado, por ejemplo, de la siguiente manera.

5 Primero, se prepara una pasta positiva, que contiene el polvo de material activo de electrodo positivo que consiste de partículas de hidróxido de níquel, agua, un agente conductor, y un agente de enlazamiento. La pasta positiva se absorbe en un cuerpo de metal de níquel, por ejemplo, en la forma de esponja, y luego se deshidrata. Después de que la pasta positiva se deshidrata, el cuerpo metálico lleno con las partículas de hidróxido de níquel o similares se somete a enrollamiento y corte, para fabricar de esta forma el electrodo 24 positivo.

10 El electrodo 26 negativo incluye un sustrato de electrodo negativo conductor (material base). El sustrato de electrodo negativo porta la mezcla negativa.

15 El sustrato de electrodo negativo está formado de una lámina metálica. Hay un gran número de orificios que pasan de un lado al otro distribuidos en la lámina metálica. Para ser específicos, el sustrato de electrodo negativo puede formarse, por ejemplo, a partir de una lámina metálica perforada o una lámina sinterizada hecha de polvo metálico. La lámina sinterizada se obtiene moldeando polvo de metal en una lámina y sinterizando esta lámina. La mezcla negativa incluye porciones vertidas en los orificios del sustrato de electrodo negativo y porciones que cubren exhaustivamente ambos lados del sustrato de electrodo negativo.

20 La mezcla negativa contiene partículas de aleación con almacenamiento de hidrógeno capaces de almacenar y descargar hidrógeno que sirve como material activo negativo, un inhibidor de la oxidación que inhibe las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno de ser oxidadas por el electrolito alcalino, un agente conductor y un agente de enlazamiento. Es posible usar un polímero hidrofílico o hidrófobo o similares como agente de enlazamiento. Como agente conductor, es posible utilizar grafito, negro de carbono, negro de ketjen, etc.

25 Aunque no hay una limitación particular a la aleación de almacenamiento de hidrógeno de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno, la invención utiliza una aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en tierras raras de Mg-Ni. La composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en tierras raras de Mg-Ni puede ser determinada arbitrariamente. Es preferible utilizar la composición representada por la siguiente fórmula general:



30 En la fórmula general (1) Ln es al menos un elemento seleccionado del grupo consistente de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, Zr y Ti. M es al menos un elemento seleccionado de un grupo consistente de V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B. Los subíndices a, b, x e y son números que satisfacen  $0.05 \leq a \leq 0.30$ ,  $0 \leq b \leq 0.50$ ,  $0.05 \leq x \leq 0.30$  y  $2.8 \leq y \leq 3.9$ .

35 Dependiendo de la composición, la aleación de almacenamiento de hidrógeno expresada por la fórmula general (1) tiene una estructura cristalina de tipo  $\text{CaCu}_5$ -,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  o  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  o cualquiera de las estructuras cristalinas relacionadas con  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  y  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ . Preferiblemente, sin embargo, la aleación de almacenamiento de hidrógeno tiene una composición que ofrece la estructura cristalina tipo  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ . Esto se debe a que la aleación con la estructura cristalina tipo  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  se comporta de manera diferente de la estructura cristalina tipo  $\text{CaCu}_5$  en términos de pulverización. La pulverización ocurre menos probablemente en la aleación con estructura cristalina de tipo  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  que en aquella con la estructura cristalina tipo  $\text{CaCu}_5$ . La pulverización crea nuevas caras en la aleación de almacenamiento de hidrógeno, sobre las cuales no hay inhibidor de oxidación, reduciendo el efecto de inhibición de la oxidación del inhibidor de oxidación. Por otro lado, la aleación de almacenamiento de hidrógeno es resistente a la pulverización y puede retener un porcentaje relativo de área en la cual existe el inhibidor de oxidación. Es posible inhibir la oxidación de la aleación de almacenamiento de hidrógeno durante un periodo largo de tiempo.

45 Las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno pueden ser obtenidas, por ejemplo, de la siguiente manera.

50 En primer lugar, se preparan materiales crudos metálicos de las composiciones respectivas incluidas en la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Los materiales crudos metálicos de las composiciones respectivas se miden de tal manera que representen los porcentajes predeterminados. Los materiales crudos metálicos que han sido medidos se mezclan entre sí, y se obtiene una mezcla de los materiales crudos metálicos. La mezcla obtenida es fundida, por ejemplo, en un horno de fusión por inducción y se convierte en lingotes. Este lingote se calienta en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 900 a 1200°C durante 5 a 24 horas. Este tratamiento con calor homogeniza el lingote. Después de esto, el lingote es pulverizado en partículas, las cuales son tamizadas y distribuidas. De esta

forma, se obtienen las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno con el diámetro de partícula deseado. En general, se forma una capa de hidróxido sobre la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno.

5 El inhibidor de oxidación se describirá más adelante. El inhibidor de oxidación es un compuesto químico que tiene una estructura química que incluye un extremo de formación de enlace químico que está enlazado químicamente a la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno y un extremo repelente al agua que tiene repelencia al agua. Uno de tales compuestos es un compuesto de flúor de éster de fosfato que tiene un grupo fosfoéster en el extremo de formación del enlace químico y una cadena de fluorocarbono en el extremo repelente al agua. El compuesto de flúor de éster de fosfato que tiene una estructura química en la cual el grupo fosfoéster existe en un extremo, y la cadena fluorocarbono existe en un extremo opuesto al grupo fosfoéster. La siguiente descripción detallada se refiere a la operación del compuesto de flúor de éster de fosfato.

15 En el momento de agregar agua al polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno y similares para preparar la pasta negativa, el compuesto de flúor de éster de fosfato antes mencionado se agregan conjuntamente. El grupo fosfoéster en el compuesto de flúor de éster de fosfato es hidrolizado y deshidrata un grupo hidroxilo de una capa de hidróxido y un grupo hidroxilo del ácido fosfórico sobre la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Como resultado, la aleación de almacenamiento de hidrógeno y el fósforo forman un enlace químico usando oxígeno. El grupo fosfoéster en el compuesto de flúor de éster de fosfato se enlaza entonces en el extremo opuesto del grupo fosfoéster. De acuerdo con esto, una capa repelente al agua hecha a partir de la cadena de fluorocarbono se fija sobre la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno a través del grupo fosfoéster. La capa repelente al agua limita el contacto entre el electrolito alcalino y la aleación de almacenamiento de hidrógeno e inhibe la oxidación de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. La celda incluyendo el electrodo negativo de la invención se mejora por lo tanto en sus propiedades de ciclo de vida. Fijada a la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno mediante el enlace químico firme y estable utilizando el grupo fosfoéster, la capa repelente al agua no se espacia a otros sitios diferentes a donde se forma este enlace químico. Por esta razón, a diferencia de una partícula repelente al agua hecha de aceite de flúor donde solamente se adhiere físicamente a la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, la capa repelente al agua no se esparce sobre un área amplia de la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. El electrodo negativo de la celda de acuerdo con la invención hace entonces posible mantener el área en la cual la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno está cubierta con la capa repelente al agua en un mínimo para retener la propiedad dada de ciclo de vida. Es decir, el área de contacto entre el electrolito alcalino y la aleación de almacenamiento de hidrógeno, que se requieren para la reacción en la celda, no se reduce más de lo necesario. La celda de la invención puede avanzar en una reacción de celda predeterminada incluso en un ambiente a baja temperatura. El electrodo negativo para una celda alcalina secundaria y la celda alcalina secundaria con este electrodo negativo de acuerdo con la invención son capaces de incrementar el ciclo de vida sin deteriorar la propiedad de descarga a baja temperatura de la celda, y son de significativo valor industrial.

El electrodo 26 negativo puede ser fabricado, por ejemplo, de la siguiente manera.

40 Primero, se mezclan y entretajan un polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno consistente de partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno, un inhibidor de oxidación, un agente conductor, un agente de enlazamiento y agua para formar una pasta negativa. La pasta negativa obtenida se aplica sobre un sustrato de electrodo negativo y se deshidrata. Después de que la pasta negativa se deshidrata, el sustrato de electrodo negativo unido a la mezcla negativa que incluye las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno y similares se somete a enrollamiento y corte, para obtener de esa forma el electrodo 26 negativo.

#### Realizaciones

##### 1. Producción de celda

##### 45 Realización 1

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

50 Polvo de hidróxido de níquel que contiene zinc de 2.5% en masa y cobalto de 1.0% en masa fue colocado en una solución de sulfato de cobre. Se administró una solución de hidróxido de sodio 1 mol/l en gotas a la solución de sulfato de cobalto que estaba en agitación, para de esta forma hacer que la solución de hidróxido de sodio reaccione con la solución de sulfato de cobalto. En este proceso, se produjeron sedimentos consistentes de partículas de hidróxido de sodio mientras que el pH se mantuvo en 11 durante la reacción. Los sedimentos producidos se separan por filtración, se enjuagan con agua y luego se someten a tratamiento de deshidratación al vacío. Por este medio se obtuvo el polvo de hidróxido de níquel. Las superficies de las partículas de hidróxido de níquel que constituyen el polvo de hidróxido de níquel fueron recubiertos con el hidróxido de cobalto del 5% en peso.

55 El polvo de hidróxido de níquel obtenido fue colocado en una solución de hidróxido de sodio del 25% en peso. Una relación de peso del polvo de hidróxido de níquel a la solución de hidróxido de sodio se fijó entre 1 a 10. La solución

de hidróxido de sodio que contiene el polvo de hidróxido de níquel sufrió tratamiento por calor en el cual la solución fue agitada en atmósfera a una temperatura de 85°C durante 8 horas.

5 Después del tratamiento con calor, el polvo de hidróxido de níquel fue enjuagado con agua y sometido a tratamiento de deshidratación a una temperatura de 65°C. El polvo de hidróxido de níquel sometido al tratamiento con calor y el tratamiento de deshidratación se denominará de aquí en adelante como polvo de material activo para electrodo positivo de níquel. Las superficies de las partículas de hidróxido de níquel que constituyen el polvo de material activo para electrodo positivo de níquel fueron recubiertas con óxido de cobalto de orden alto. El polvo de material activo para electrodo positivo de níquel obtenido del 95% en peso fue mezclado con óxido de zinc al 3% en peso e hidróxido de cobalto al 2% en peso, con lo cual se preparó el polvo mixto. El polvo mixto fue mezclado con una solución de hidroxipropilcelulosa al 0.2% en peso, para producir entonces una pasta positiva. Para producir la pasta positiva, la solución de hidroxipropilcelulosa fue agregada para constituir el 50% en peso del polvo mixto.

15 La pasta positiva fue inyectada en una espuma de níquel que tenía una densidad superficial (densidad) de aproximadamente 600 g/m<sup>2</sup>, una porosidad del 95%, y un espesor de aproximadamente 2 mm. La pasta positiva sufrió luego tratamiento por deshidratación. Después de que se deshidrató la pasta, la espuma de níquel fue sometida a enrollamiento y fue cortada en el tamaño predeterminado. Por este medio, se obtuvo el electrodo 24 positivo formado de un electrodo de níquel no sintetizado. El proceso de enrollamiento antes mencionado se llevó a cabo con un ajuste tal que el material activo de electrodo positivo tenía una densidad de aproximadamente 2.9 g/cm<sup>3</sup>-vacío.

### (2) Fabricación de un electrodo negativo

20 Como materiales crudos metálicos, se prepararon Nd, Sm, Mg, Ni y Al. Los materiales crudos metálicos preparados se mezclaron entre sí de tal manera que se estableció una relación molar predeterminada, y luego se convirtió esto en una mezcla de materiales crudos metálicos. Esta mezcla fue fundida en un horno de fusión por inducción y refrigerada subsecuentemente para formar lingotes.

25 El lingote fue homogenizado por tratamiento con calor en el cual el lingote fue calentado en una atmósfera de argón a una temperatura de 1000 °C durante 10 horas. El lingote sometido a tratamiento por calor fue pulverizado mecánicamente en una atmósfera de gas argón y así se conformó en un polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno basado en tierras raras-Mg-Ni. En cuanto a la distribución de tamaño de partícula de las partículas de aleación para almacenamiento de hidrógeno obtenidas en la pulverización anterior, el tamaño promedio de partícula es 65 µm, el cual corresponde a una integración en peso del 50%.

30 La composición del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno obtenido fue analizada mediante análisis espectroscópico de plasma en alta frecuencia (ICP). El resultado del análisis demostró que la aleación de almacenamiento de hidrógeno tenía una composición de Nd<sub>0.36</sub>Sm<sub>0.54</sub>Mg<sub>0.10</sub>Ni<sub>3.33</sub>Al<sub>0.17</sub>. Una estructura cristalina de la aleación de almacenamiento de hidrógeno fue especificada por medición de difracción de rayos X (medición de XRD). La estructura cristalina de la aleación de almacenamiento de hidrógeno obtenida fue del tipo Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>.

35 Se produjo una mezcla por un proceso en el cual 100 partes en peso del polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno obtenido se agregó con 0.2 partes en peso de poliacrilato de sodio, 0.2 partes en peso de carboximetilcelulosa, 0.5 partes en peso (conversión sólida) de dispersión (50% en peso en contenido sólido) de goma de copolímero de estirenobutadieno (SBR), 0.5 partes en peso de negro de ketjen, 50 partes en peso de agua, y 0.1 partes en peso en contenido sólido de compuesto de flúor de éster de fosfato. Esta mezcla fue tejida a una temperatura normal, y se obtuvo así una pasta negativa.

40 La pasta negativa fue aplicada de manera homogénea en ambos lados de una tabla de hierro perforada que sirve como sustrato de electrodo negativa hasta obtener una distribución homogénea y un espesor uniforme. La tabla perforada tiene un espesor de 60 µm y tenía una superficie plateada con níquel.

45 Después de que se deshidrató la pasta, la tabla perforada unida con el polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno fue sometida a enrollamiento y corte para obtener el electrodo 26 negativos para una celda tamaño AA.

### (3) Ensamblaje de una celda secundaria de níquel-hidrógeno

50 El electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo obtenidos como se describe anteriormente fueron enrollados con el separador 28 colocado entre ellos, para formar de esta manera el ensamblaje 22 de electrodo. El separador 28 utilizado aquí estaba hecho de tejido de textil no tejido de fibra de polipropileno y tenía un espesor de 0.1 mm (40 g/m<sup>2</sup> en densidad).

Después de que el ensamblaje 22 de electrodo fue colocado en la lata 10 externa de fondo cilíndrico, la lata 10 externa fue llenada con 2.2 gramos de electrolito alcalino (KOH:NaOH:LiOH=15:2:1 en una relación en peso de mezcla; 1.30 de gravedad). El extremo abierto de la lata 10 externa fue cerrado entonces con la placa 14 de tapa y similares. Es así como se ensambló la batería secundaria de níquel-hidrógeno sellada de tamaño AA mostrada en la

figura 1. Una capacidad nominal de la celda era 1500 mAh. La celda secundaria de níquel-hidrógeno de la realización 1 se denominará de aquí en adelante como celda A.

### Ejemplo comparativo 1

5 Se ensambló una celda secundaria de níquel-hidrógeno (celda B) de la misma forma que la celda A de la realización 1, aparte de agregar, como aceite de flúor, 0.1 partes de polímero de clorotrifluoroetileno (1000 de peso molecular promedio, 900 cSt en viscosidad cinética (25 °C)), en vez del compuesto de flúor de éster de fosfato, y se tejió la pasta negativa de tal forma que se dispersó por completo el polímero de clorotrifluoroetileno.

### Ejemplo comparativo 2

10 Se ensambló una celda secundaria de níquel-hidrógeno (celda C) de la misma forma que la celda A de la realización 1, aparte de no agregar compuesto de flúor de éster de fosfato.

#### 2. Prueba de las celdas secundarias de níquel-hidrógeno

##### (1) Tratamiento de activación inicial

15 Como tratamiento de activación inicial de las celdas A a C, se repitió un ciclo de carga y descarga tres veces para cada celda, el cual incluye una operación en la cual las celdas fueron cargadas a una temperatura de 25°C con una corriente de carga de 150 mA durante 16 horas y luego fueron descargadas con una corriente de descarga de 1500 mA hasta que el voltaje de la celda alcanzó 1.0 V.

##### (2) Prueba de la propiedad de ciclo de vida

20 Las celdas A a C sometidas al tratamiento de activación inicial sufrieron un tratamiento de carga en el cual las celdas A a C fueron cargadas en atmósfera a una temperatura de 25°C con una corriente de carga de 1500 mA. Este tratamiento de carga comenzó después de que el voltaje de la celda alcanzó un valor máximo, y continuó hasta que el voltaje de la celda cayó 10 mV desde el valor máximo. Después de esto las celdas fueron dejadas en reposo durante 30 minutos.

25 Después de ser dejadas en reposo, las celdas sufrieron un tratamiento de descarga en el cual las celdas fueron descargadas en la misma atmósfera con una corriente de descarga de 1500 mA hasta que el voltaje de la celda alcanzó 1.0 V. Las celdas fueron entonces dejadas en reposo durante 30 minutos.

30 Los tratamientos de carga y descarga antes descritos incluyendo el estado no atendido de 30 minutos fueron definidos como un ciclo. Este tratamiento de carga y descarga fue repetido hasta que las capacidades de descarga de las celdas cayeron de 1500 mAh a 1000 mAh. Se contó el número de ciclos que fue requerido para que cada celda alcance una capacidad de descarga de 1000 mAh. Este número de ciclos fue considerado como ciclo de vida. El número de ciclos en el punto del tiempo cuando la celda C del ejemplo comparativo 2 alcance el ciclo de vida fue definido como 100. Sobre esta base, se obtuvo una relación entre el ciclo de vida de la celda C y cada una de las otras celdas. Los resultados se muestran en la Tabla 1 bajo la relación de propiedad de ciclo de vida.

##### (3) Prueba 1 de propiedad de descarga a baja temperatura

35 Las celdas A a C sometidas al tratamiento de activación inicial sufrieron tratamiento de carga en el cual las celdas A a C fueron cargadas con una corriente de carga de 1500 mA. Este tratamiento de carga comenzó después de que el voltaje de la celda alcanzó un valor máximo, y continuó hasta que el voltaje de la celda cayó 10 mV a partir del valor máximo. Después de esto, las celdas fueron dejadas en reposo en una atmósfera en baja temperatura a una temperatura de -10°C durante 3 horas.

40 Las celdas sufrieron tratamiento de descarga en la cual las celdas fueron descargadas en la misma atmósfera a baja temperatura con una corriente de descarga de 1500 mA hasta que el voltaje de la celda alcanzó 1.0 V. Las celdas fueron dejadas entonces en reposo durante 30 minutos. En este punto del tiempo, se midieron las capacidades de descarga. La capacidad de descarga de la celda C del ejemplo comparativo 2 se define como 100. Sobre esta base, se obtuvo una relación entre la capacidad de descarga de la celda C y la de cada una de las otras celdas. Los resultados se muestran en la Tabla 1 bajo la relación 1 de propiedad de descarga a baja temperatura.

##### (4) Prueba 2 de propiedad de descarga a baja temperatura

45 La prueba fue llevada a cabo de la misma manera que la prueba 1 de propiedad de descarga a baja temperatura, excepto por fijar la temperatura a -20°C como temperatura de la atmósfera durante el estado no atendido después del tratamiento de descarga y la temperatura de la atmósfera durante la descarga. La capacidad de descarga fue medida con respecto a cada celda. La capacidad de descarga de la celda C del ejemplo comparativo 2 fue definida como 100. Sobre esta base, se obtuvo una relación entre la capacidad de descarga de la celda C y la de cada una

de las otras celdas. Los resultados se muestran en la Tabla 1 bajo la relación 2 de propiedad de descarga a baja temperatura.

Tabla 1

	Aditivos para el electrodo negativo	Relación de propiedad de ciclo de vida	Relación 1 de propiedad de descarga a baja temperatura (-10°C)	Relación 2 de propiedad de descarga a baja temperatura (-20°C)
Realización 1 (Celda A)	Compuesto de flúor de éster de fosfato	120	98	85
Ejemplo comparativo 1 (Celda B)	Aceite de flúor	120	89	3
Ejemplo comparativo 2 (Celda C)	Nil	100	100	100

5 3. Resultados de la prueba

La Tabla 1 muestra los siguientes asuntos.

10 (1) La celda A de la realización 1 en la cual el compuesto de flúor de éster de fosfato sirve como aditivo o repelente al agua se agrega al electrodo negativo y la celda B del ejemplo comparativo 1 en el cual el aceite de flúor que sirve como aditivo repelente al agua se agrega al electrodo negativo tiene relaciones de propiedad de ciclo de vida más altas que las celdas C del ejemplo comparativo 2 a la cual no se agrega un aditivo repelente al agua. Una razón posible para esto es que el aditivo repelente al agua cubre la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, limita el contacto entre la aleación de almacenamiento de hidrógeno y el electrolito alcalino, y así inhibe que la aleación de almacenamiento de hidrógeno se oxide.

15 (2) La celda A de la realización 1 a la cual se agrega el compuesto de flúor de éster de fosfato tiene una relación de propiedad de descarga a temperatura baja superior que la celda B del ejemplo comparativo 1 a la cual se agrega el aceite de flúor. En la atmósfera a baja temperatura a una temperatura de -20°C, la celda A de la realización 1 mantiene la propiedad de descarga a baja temperatura a un nivel alto, mientras que la celda B del ejemplo comparativo 1 se deteriora notablemente en la propiedad de descarga a baja temperatura.

20 Esto es porque el aceite de flúor de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 simplemente se adhiere físicamente a la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno y se esparce fácilmente sobre un área relativamente amplia. En la superficie de aleación de almacenamiento de hidrógeno de acuerdo con el ejemplo comparativo 1, el área que es cubierta con aceite de flúor repelente al agua se considera como relativamente grande. Puede decirse que, en la celda B, el contacto entre el electrolito alcalino y la aleación de almacenamiento de hidrógeno está limitado más de lo necesario, y la reacción en la celda en la atmósfera a baja temperatura no es promovida.

25 En contraste con esto, como sucede con el compuesto de flúor de éster de fosfato de la realización 1, el grupo fosfoéster está enlazado químicamente a la aleación de almacenamiento de hidrógeno de una manera firme y estable. El compuesto de flúor de éster de fosfato de acuerdo con lo anterior no se esparce sobre ni se adhiere a un área amplia de la superficie de la aleación para almacenamiento de hidrógeno. A causa de esto, la cadena de fluorocarbono repelente al agua localizada en el lado opuesto del grupo fosfoéster se fija a un lugar predeterminado en la superficie de aleación de almacenamiento de hidrógeno. Puede considerarse que, por la razón anterior, el área de la superficie de aleación de almacenamiento de hidrógeno, la cual está recubierta con la capa repelente al agua, se mantiene en el área mínima para inhibir la oxidación de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. En la celda A por lo tanto, se asegura un área de contacto suficiente que es requerida para la reacción en la celda entre el electrolito alcalino y la aleación para almacenamiento de hidrógeno. Se contempla que la reacción en la celda se promovió a pesar de la atmósfera a baja temperatura. (3) Consecuentemente, la celda secundaria de níquel-hidrógeno que utiliza aleación de almacenamiento de hidrógeno, cuyo electrodo negativo se agrega con el compuesto de flúor de éster de fosfato, es capaz de prevenir el deterioro en la propiedad de descarga a baja temperatura y mejora la propiedad de ciclo de vida.

**REIVINDICACIONES**

1. Un electrodo negativo para una celda alcalina secundaria que tiene aleación para almacenamiento de hidrógeno, en donde
- 5 el electrodo negativo (26) adicionalmente tiene un inhibidor de la oxidación que inhibe que la aleación de almacenamiento de hidrógeno se oxide; y
- el inhibidor de oxidación contiene un compuesto químico, y el compuesto químico incluye un extremo de formación de un enlace químico que está químicamente enlazado a la superficie de la aleación para almacenamiento de hidrógeno y un extremo repelente al agua que tiene repelencia al agua, caracterizado porque:
- 10 el inhibidor de oxidación es un compuesto de flúor de éster de fosfato que tiene una estructura química que incluye un grupo fosfoéster que está enlazado al extremo de formación del enlace químico y una cadena de fluorocarbono que está enlazada al extremo repelente al agua.
2. El electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque:
- la aleación para almacenamiento de hidrógeno tiene una composición que está representada por una fórmula general  $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a-b}Al_aM_b$ ;
- 15 en esta fórmula,
- $Ln$  es al menos un elemento seleccionado de un grupo consistente de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, Zr y Ti;
- $M$  es al menos un elemento seleccionado del grupo consistente de V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B; y
- 20 los subíndices  $a$ ,  $b$ ,  $x$  e  $y$  satisface las condiciones de que  $0.05 \leq a \leq 0.30$ ,  $0 \leq b \leq 0.50$ ,  $0.05 \leq x \leq 0.30$ , y  $2.8 \leq y \leq 3.9$ , respectivamente.
3. Una celda alcalina secundaria (2) que tiene:
- un ensamblaje de electrodo (22), incluyendo el ensamblaje de electrodo (22) un electrodo positivo (24), un electrodo negativo (26) y un separador (28), y un electrolito alcalino, caracterizada porque:
- 25 el electrodo negativo (26) es cualquiera de los electrodos negativos de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2.

FIGURA

