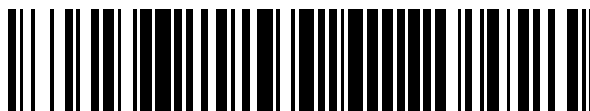


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 917**

51 Int. Cl.:

**C22C 19/00** (2006.01)

**H01M 4/38** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2011** **E 11188182 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014** **EP 2487270**

54 Título: **Materia activa para electrodo negativo de acumulador alcalino de tipo níquel-hidruro metálico**

30 Prioridad:

**29.11.2010 FR 1059878**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.09.2014**

73 Titular/es:

**SAFT GROUPE SA (33.3%)**  
**12, rue Sadi Carnot**  
**93170 Bagnolet, FR;**  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE (CNRS) (33.3%) y**  
**UNIVERSITÉ PARIS-EST CRÉTEIL VAL DE**  
**MARNE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**BERNARD, PATRICK;**  
**KNOSP, BERNARD;**  
**LATROCHE, MICHEL;**  
**ZHANG, JUNXIAN;**  
**SERIN, VIRGINIE y**  
**HYTCH, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 498 917 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

Materia activa para electrodo negativo de acumulador alcalino de tipo níquel-hidruro metálico

**Campo técnico**

El campo técnico al que se refiere la invención es el de las aleaciones hidrurables para electrodo negativo de acumulador de electrolito alcalino de tipo níquel-hidruro metálico, así como el de los procedimientos de preparación de tales aleaciones.

**Estado de la técnica**

Las aplicaciones como el vehículo eléctrico (EV por Electric Vehicle), el vehículo híbrido eléctrico (HEV por Hybrid Electric Vehicle), el vehículo híbrido eléctrico recargable (PHEV por plug-in Hybrid Electric Vehicle), la iluminación de emergencia (ELU por Emergency Lighting Unit) o las aplicaciones fotovoltaicas (PV) tienen necesidades cada vez mayores en términos de energía volumétrica. Un acumulador de electrolito alcalino de tipo níquel-hidruro metálico (Ni-MH) que comprende un electrodo negativo a base de una aleación hidrurable de tipo  $AB_5$  (donde A representa uno o los elementos que forman hidruros estables en condiciones normales de temperatura y de presión, como por ejemplo las tierras raras, y B representa uno o los elementos cuyos hidruros son inestables en estas mismas condiciones, como por ejemplo el níquel) y un electrodo positivo a base de hidróxido de níquel no responde de manera satisfactoria a la evolución de esta necesidad energética.

En un acumulador Ni-MH, la capacidad inicial está limitada por construcción (o diseño) por la capacidad del electrodo positivo. De esta manera, el aumento de la capacidad inicial del acumulador pasa por un aumento de la capacidad del electrodo positivo, por lo tanto, de su volumen de materia activa, puesto que la optimización de la tecnología de este electrodo está en un punto de desarrollo en el que las prestaciones son ahora equivalentes a los rendimientos teóricos. Además, el tiempo de vida útil de un acumulador Ni-MH está limitado por la corrosión de la aleación y sus consecuencias, es decir, la reducción de la capacidad del electrodo negativo y el desecamiento del haz producto del consumo de agua por la reacción de corrosión que induce un aumento de la impedancia del acumulador. Por lo tanto, el aumento de la capacidad inicial del acumulador se hace en detrimento de su tiempo de vida útil ya que eso lleva a limitar bien el volumen del electrolito, o bien el de la aleación. De esta manera, un aumento de la capacidad inicial del acumulador solamente puede obtenerse en detrimento de su tiempo de vida útil. Inversamente, es posible realizar un aumento del tiempo de vida útil del acumulador pero en detrimento de su capacidad inicial. Por lo tanto, se realizan investigaciones con el fin de obtener una materia activa del electrodo negativo que ofrezca a la vez una capacidad y un tiempo de vida útil elevados.

Para aumentar la capacidad volumétrica, se han considerado nuevos materiales de electrodo negativo. Se pueden citar las familias de aleaciones de estequiometría de tipo  $AB_2$ . Sin embargo, aunque su capacidad inicial sea más importante que la de una aleación de estequiometría  $AB_5$ , su potencia y su tiempo de vida útil son considerablemente reducidas. Recientemente, se ha propuesto la utilización de una aleación de composición  $(R, Mg)B_x$  donde R representa uno o varios elementos seleccionados entre las tierras raras, el itrio, Zr y Ti y B representa el elemento níquel parcialmente sustituido por otros elementos tales como Co, Mn, Al o Fe, con x comprendido entre 3 y 4. Estas aleaciones pueden estar constituidas por una o varias fases cristalinas, tales como:

- la fase de composición  $AB_5$  que cristaliza en el sistema hexagonal de tipo  $CaCu_5$ ;
- las fases de composición  $AB_2$ , llamadas fases de Laves, que cristalizan bien en el sistema cúbico: fase llamada "C15" de tipo  $MgCu_2$ , o bien en el sistema hexagonal: fases llamadas "C 14" de tipo  $MgZn_2$  o "C36" de tipo  $MgNi_2$ ;
- las fases de composición  $AB_3$  que cristalizan bien en el sistema hexagonal (tipo  $H-CeNi_3$ ), o bien en el sistema romboédrico (tipo  $R-PuNi_3$ );
- las fases de composición  $A_2B_7$  que cristalizan bien en el sistema hexagonal (tipo  $H-Ce_2Ni_7$ ), o bien en el sistema romboédrico (tipo  $R-Gd_2Co_7$ );
- las fases de composición  $A_5B_{19}$  que cristalizan bien en el sistema hexagonal (tipo  $H-Pr_5Co_{19}$ ), o bien en el sistema romboédrico (tipo  $R-Ce_5Co_{19}$ );
- la fase de composición  $AB_4$ .

Cada una de estas fases cristalinas, con la excepción de las fases  $AB_5$  y  $AB_2$ , puede considerarse como constituida por uno o varios motivos de tipo C de fórmula  $AB_5$  asociados con un motivo de tipo L de composición  $A_2B_4$  que corresponde a 2 fórmulas  $AB_2$ .

Por ejemplo:

- una fase cristalina de composición  $AB_3$  está constituida por un motivo de tipo C y un motivo de tipo L;
- una fase cristalina de composición  $A_2B_7$  está constituida por un motivo de tipo C y dos motivos consecutivos de tipo L;
- una fase cristalina de composición  $A_5B_{19}$  está constituida por un motivo de tipo C y de tres motivos consecutivos de tipo L;
- una fase cristalina de composición  $AB_4$  está constituida por un motivo de tipo C y cuatro motivos consecutivos

de tipo L.

Los siguientes documentos describen las aleaciones hidrurables que presentan una buena duración de vida útil en condiciones de ciclos de carga-descarga.

El documento JP 2001-316744 describe una aleación hidrurable de fórmula  $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$  en la que:

- 5
- Ln es un elemento seleccionado entre las tierras raras, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr y Hf, representando el lantano del 10 al 50 % atómico de Ln,
  - T es al menos un elemento seleccionado entre Li, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B;

$$0,05 \leq x < 0,20, 0 \leq y \leq 0,5 \text{ y } 2,8 \leq z \leq 3,9.$$

- 10 El documento JP 2002-069554 describe una aleación hidrurable de fórmula  $R_{1-a}Mg_aNi_bCo_cM_d$  donde

R representa al menos dos elementos seleccionados entre las tierras raras e Y;

M representa al menos un elemento seleccionado entre Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P y B;  $0,15 < a < 0,35$ ;  $0 \leq c \leq 1,5$ ;  $0 \leq d \leq 0,2$  y  $2,9 < b + c + d < 3,5$ . Se dice que pueden obtenerse las fases cristalinas de tipo  $AB_2$ ,  $AB_3$ ,  $A_2B_7$ ,  $AB_5$ ,  $Mg_2Ni$  y  $MgNi_2$ .

- 15 El documento EP-A-1 026 764 describe una aleación hidrurable de fórmula  $AM_x$  en la que A puede ser una tierra rara, eventualmente sustituida por magnesio; y M puede seleccionarse entre Cr, Mn, Fe, Co y Ni. x está comprendido entre 2,7 y 3,8. El radio atómico medio r de los átomos de la aleación está comprendido entre 1,36 y 1,39 Å. x y r satisfacen la relación  $1,42 \leq 0,017x + r \leq 1,44$ .

- 20 El documento US 6 214 492 describe una aleación hidrurable que comprende una fase cristalina que comprende al menos una celda unitaria que es un apilamiento de al menos una estructura de tipo  $A_2B_4$  y al menos una estructura de tipo  $AB_5$ , la relación entre el número de estructuras de tipo  $A_2B_4$  y el número de estructuras de tipo  $AB_5$  está comprendida entre 0,5 y 1. De preferencia, la celda unitaria es un apilamiento ordenado de tipo LCLCC, en el que L representa la estructura de tipo  $A_2B_4$  y C representa la estructura de tipo  $AB_5$ . La fase cristalina comprende una repetición de apilamientos de tipo LCLCC.

- 25 El documento US 2004/0134569 describe una aleación hidrurable de fórmula  $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a}Al_a$  en la que Ln es al menos una tierra rara;  $0,05 \leq x < 0,20$ ;  $2,8 \leq y \leq 3,9$  y  $0,10 \leq a \leq 0,25$ .

El documento US 2004/0146782 describe una aleación hidrurable de fórmula  $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a}M_a$  en la que Ln es al menos una tierra rara, M es al menos un elemento seleccionado entre Al, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si y P y  $0,05 \leq x < 0,20$ ,  $2,8 \leq y \leq 3,9$  y  $0,10 \leq a \leq 0,50$ .

- 30 El documento US 2005/0100789 describe un electrodo negativo de un acumulador níquel-hidruro metálico, que comprende:

- a) una aleación hidrurable de fórmula  $Ln_{1-x}Mg_xNi_yAl_zM_a$  en la que Ln es al menos una tierra rara, M es un elemento distinto de una tierra rara, Mg, Ni o Al, y  $0,10 \leq x < 0,30$ ,  $2,8 \leq y \leq 3,6$ ,  $0 \leq z \leq 0,30$  y  $3,0 \leq y + z + a \leq 3,6$  y
- b) una cantidad de manganeso inferior al 1 % con respecto al peso de la aleación hidrurable. Este documento describe que una aleación que cristaliza en la estructura  $AB_5$  se oxida fácilmente. Por lo tanto, no permite obtener un buen tiempo de vida útil del electrodo en ciclaje.

- 35

Los documentos US 2005/0175896 y US 2005/0164083 describen una aleación hidrurable que comprende al menos una tierra rara, magnesio, níquel y aluminio, y que cristaliza principalmente en una estructura de tipo  $Ce_2Ni_7$ .

- 40 El documento EP-A-2 096 691 describe una aleación hidrurable de fórmula  $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a-b}Al_aM_b$  donde Ln representa al menos dos elementos como el lantano, M representa al menos un elemento seleccionado entre Co, Mn y Zn,  $0,1 \leq x \leq 0,20$ ,  $3,6 \leq y \leq 3,9$ ,  $0,1 \leq a \leq 0,2$  y  $0 \leq b \leq 0,1$ . Esta aleación comprende principalmente una fase cristalina de tipo  $A_5B_{19}$  y puede comprender las fases  $A_2B_7$  y/o  $AB_5$ . La presión de hidrógeno en equilibrio a 40 °C está comprendida entre 0,3 y 1,7 bar para una cantidad de hidrógeno absorbida igual a 0,5 H/M.

- 45 El documento US 2008/0085209 describe una aleación hidrurable de fórmula  $R_{1-u}Mg_uNi_{t-v}M_v$  en la que R representa al menos un elemento seleccionado entre La, Ce, Nd y Pr; M representa uno o varios elementos seleccionados entre Mn, Fe, Al, Co, Cu, Zr, Sn y M no contiene Cr;  $0 \leq u \leq 0,25$ ,  $v \leq 0,5$  y  $3,5 \leq t \leq 4,5$ . Esta aleación comprende principalmente una fase cristalina de tipo  $A_5B_{19}$  y eventualmente las fases  $A_2B_7$  y/o  $AB_5$ . La presión de hidrógeno en equilibrio a 40 °C es inferior a 1,5 bar para una cantidad de hidrógeno absorbida inferior al 1 %.

- 50 El documento JP 2010-073424 describe una aleación hidrurable que contiene una tierra rara, magnesio y níquel. Comprende un apilamiento de fases cristalinas que cristalizan en los sistemas  $AB_3$ ,  $A_2B_7$ ,  $A_5B_{19}$ ,  $AB_4$  y  $AB_5$ . Cada una de las fases  $AB_3$ ,  $A_2B_7$ ,  $A_5B_{19}$ ,  $AB_4$  están constituidas de un apilamiento de un motivo de tipo  $A_2B_4$  con n motivos de tipo  $AB_5$ , siendo n de 1 a 4. El apilamiento de las fases cristalinas se efectúa de manera ordenada, es decir, con una

variación progresiva del parámetro  $n$ , por lo tanto del número de motivos de tipo  $AB_5$  en la dirección del apilamiento. Se indica el siguiente orden de apilamiento  $AB_3$ ,  $A_2B_7$ ,  $A_5B_{19}$ ,  $AB_4$ , es decir una relación  $B/A$  de 3; 3,5; 3,8 y 4 respectivamente. Este aumento progresivo de la relación  $B/A$  indica un aumento progresivo de la cantidad de níquel con respecto a la cantidad total de tierras raras y magnesio en la dirección del apilamiento. El número  $n$  de motivos de tipo  $AB_5$  aumenta progresivamente en la dirección del apilamiento.

El documento JP 09-194971 describe una aleación hidrurable de fórmula  $R_2(Ni_{7-x-y-z}Mn_xA_yB_z)_n$  en la que  $R$  representa al menos una tierra rara,  $A$  representa al menos un elemento seleccionado entre Co, Cr, Fe, Al, Zr, W, Mo, Ti; y  $B$  representa al menos un elemento seleccionado entre Cu, Nb, V;  $0,3 \leq x \leq 1,5$ ;  $0 \leq y \leq 1,0$ ;  $0 \leq z \leq 1,0$ ;  $y+z \leq 1,0$  y  $0,96 \leq n \leq 1,1$ . Esta aleación comprende una fase cristalina de tipo hexagonal  $Ce_2Ni_7$ .

El documento EP-A-0 783 040 describe una aleación hidrurable de fórmula  $(R_{1-x}L_x)(Ni_{1-y}M_y)_z$  donde  $R$  representa La, Ce, Pr, o Nd;  $M$  representa Co, Al, Mn, Fe, Cu, Zr, Ti, Mo, Si, V, Cr, Nb, Hf, Ta, W, B o C; con  $0,05 \leq x \leq 0,4$ ;  $0 \leq y \leq 0,5$  y  $3,0 \leq z \leq 4,5$ .

El documento JP 2004-115870 describe una aleación hidrurable de fórmula  $Ln_{1-x}Mg_xNi_yM_z$  en la que  $Ln$  representa al menos un elemento seleccionado entre Y, Sc y las tierras raras;  $M$  representa uno o varios elementos seleccionados entre Co, Mn, Al, Fe, V, Cr, Nb, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P o B;  $0,1 \leq x \leq 0,5$ ;  $2,5 \leq y \leq 3,5$ ;  $0 \leq z \leq 0,5$  y  $3,0 \leq y+z \leq 3,5$ .

Se busca una materia activa de electrodo que presente una capacidad másica inicial elevada así como un buen tiempo de vida útil de ciclaje. Tal materia activa se caracteriza por una capacidad másica inicial de al menos 310 mAh/g y por una degradación de capacidad inferior al 15 % después de 100 ciclos. También se busca un procedimiento de preparación de tal materia activa.

## Resumen de la invención

A tal efecto, la invención tiene por objeto una aleación hidrurable, de fórmula  $R_{1-x-y}Mg_xM_yNi_{s-a}Ba$  en la que

- $R$  está seleccionado del grupo que consiste en las tierras raras, el itrio y una mezcla de éstos;
- $M$  representa Zr y/o Ti;
- $B$  está seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, Co, Fe y una mezcla de éstos;  $0,1 < x < 0,4$ ;  $0 < y < 0,1$ ;

en la que al menos el 5 % del volumen se constituye de un apilamiento de secuencias de un motivo de tipo  $A_2B_4$  y  $n$  motivos de tipo  $CaCu_5$  distribuidas de manera aleatoria siguiendo una dirección, siendo  $n$  un número entero comprendido entre 1 y 10 y representando el número de motivos de tipo  $CaCu_5$  por motivo de tipo  $A_2B_4$ .

De acuerdo con un modo de realización, el volumen constituido por el apilamiento de secuencias de un motivo de tipo  $A_2B_4$  y  $n$  motivos de tipo  $CaCu_5$  distribuidas de manera aleatoria, representa al menos el 10 % del volumen de la aleación, de preferencia al menos el 20 %.

De acuerdo con un modo de realización, el volumen constituido por el apilamiento de secuencias de un motivo de tipo  $A_2B_4$  y  $n$  motivos de tipo  $CaCu_5$  distribuidas de manera aleatoria, representa menos del 90 % del volumen de la aleación, de preferencia menos del 70 %.

De acuerdo con un modo de realización,  $n$  es inferior o igual a 8, de preferencia inferior o igual a 6, de preferencia aún inferior o igual a 4.

De acuerdo con un modo de realización,  $x$  está comprendido entre 0,1 y 0,3, de preferencia entre 0,15 y 0,25.

De acuerdo con un modo de realización,  $a$  es inferior a 0,3, de preferencia inferior a 0,15.

De acuerdo con un modo de realización,  $s$  está comprendido entre 3 y 4, de preferencia entre 3,5 y 4.

De acuerdo con un modo de realización, la aleación comprende Nd y Pr, y la relación molar  $R''/R'$  es inferior a 0,5, designando  $R''$  la suma del número de moles de Nd y de Pr y designando  $R'$  la suma del número de moles de tierras raras, Y, Zr y Ti.

La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de una aleación hidrurable que comprende las etapas de:

a) mezcla de  $Mg_2Ni$  con un compuesto que comprende:

- i) níquel
- ii) uno o varios elementos seleccionados del grupo que consiste en las tierras raras y el itrio, eventualmente, con Ti y/o Zr,
- iii) eventualmente un elemento seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, Co, Fe y una mezcla de éstos;

- b) triturado de la mezcla;
- c) sinterización de la mezcla mediante compresión de la mezcla y aplicación de una corriente a través de la mezcla.

5 De acuerdo con un modo de realización, la etapa c) se realiza mediante la técnica de sinterización asistida por corriente de plasma pulsada.

De acuerdo con un modo de realización, el compuesto de la etapa a) tiene por fórmula  $R'Ni_y$  con y comprendido entre 4 y 5, designando R' la suma del número de moles de tierras raras, Y, Zr y Ti.

De acuerdo con un modo de realización, la compresión de la etapa c) se realiza bajo una presión comprendida entre 40 y 80 MPa.

10 De acuerdo con un modo de realización, la etapa c) se realiza a una temperatura comprendida entre 700 y 900 °C.

De acuerdo con un modo de realización, la aleación hidrurable tiene por fórmula  $R_{1-x-y}Mg_xM_yNi_{s-a}B_a$  en la que

- R está seleccionado del grupo que consiste en las tierras raras, el itrio y una mezcla de éstos;
  - M representa Zr y/o Ti;
  - B está seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, Co, Fe y una mezcla de éstos;  $0,1 < x < 0,4$ ;  $0 \leq y < 0,1$ ;  $3 < s < 4,5$  y  $0 \leq a < 1$ .
- 15

Este procedimiento puede utilizarse para fabricar la aleación de acuerdo con la invención.

Esta aleación puede utilizarse como materia activa de un electrodo negativo de acumulador alcalino de tipo níquel-hidruro metálico. Por lo tanto, la invención también se refiere a un electrodo que comprende dicha aleación así como un acumulador de tipo níquel-hidruro metálico que comprende este electrodo.

20 De acuerdo con un modo de realización, el electrodo comprende del 0,4 al 1 % en peso de óxido de itrio y/o del 1 al 2 % en peso de óxido de manganeso.

#### **Breve descripción de las figuras**

25 La figura 1A presenta una imagen obtenida mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de una aleación de la técnica anterior que comprende un grano monocristalino que cristaliza en el sistema  $A_5B_{19}$ .

La Figura 1B es una representación esquemática del análisis de un grano monocristalino que cristaliza en el sistema  $A_5B_{19}$ . Este grano está constituido únicamente por un apilamiento de secuencias que comprenden un motivo de tipo L por tres motivos de tipo C.

30 La Figura 2A presenta una imagen obtenida mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de un grano de una aleación de acuerdo con la invención que presenta secuencias de motivos de tipo  $AB_3$ ,  $A_2B_7$ ,  $A_5B_{19}$ ,  $AB_4$  y  $A_7B_{29}$ .

La figura 2B es una representación esquemática del análisis mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de un grano de una aleación de acuerdo con la invención que presenta secuencias de motivos de tipo  $AB_3$ ,  $A_2B_7$ ,  $A_5B_{19}$ ,  $AB_4$  y  $A_7B_{29}$ . Este grano está constituido por un apilamiento aleatorio de secuencias de un motivo de tipo L por n motivos de tipo C, variando n de 1 a 5.

35

La Figura 3 representa una curva isotermia Presión-Composición a 40 °C de una aleación hidrurable de acuerdo con la invención (curva PCT).

La Figura 4 representa una vista esquemática del dispositivo utilizado en el procedimiento de sinterización asistida por corriente de plasma pulsada (SPS Spark Plasma Sintering).

#### **Descripción detallada de los modos de realización de la invención**

La aleación de acuerdo con la invención tiene por fórmula  $R_{1-x-y}Mg_xM_yNi_{s-a}B_a$  en la que:

- R está seleccionado del grupo que consiste en las tierras raras, el itrio y una mezcla de éstos;
  - M representa Zr y/o Ti;
  - B está seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, Co, Fe y una mezcla de éstos;  $0,1 < x < 0,4$ ;  $0 \leq y < 0,1$ ;  $3 < s < 4,5$  y  $0 \leq a < 1$ ;
- 45

En un modo de realización, r comprende La, Nd, Pr y Sm.

En un modo de realización, R está constituido por La, Nd, Pr y Sm; B es uno o varios elementos seleccionados entre Mn, Al y Co; x está comprendido entre 0,1 y 0,3; s está comprendido entre 3 y 4 y a es inferior a 0,5. La estequiometría es superior a  $AB_3$  ya que eso corresponde a un motivo  $AB_5$  por un motivo  $A_2B_4$ . El límite superior corresponde a la fase  $AB_4$ , que ha sido detectada por Ozaki [T. Ozaki and al., J. Alloys and Comp., vol 446-447, pp 620-624, 2007] y que corresponde a 4 motivos de tipo  $AB_5$  por un motivo de tipo  $A_2B_4$ . Por otra parte, la tasa de Mg es superior a 0,1 con el fin de obtener una capacidad suficiente. Un aumento de la tasa de Mg por encima de 0,3

50

tiende a favorecer una mezcla de fases  $AB_3$  (o  $AB_2$ ) y  $AB_5$  en detrimento de las otras fases de tipo  $A_{n+2}B_{5n+4}$ . Las sustituciones parciales de Ni por Mn y Al permiten disminuir la presión de hidrógeno en equilibrio mientras que Co y Al favorecen la estabilidad en ciclaje de la aleación.

En un modo de realización, R está constituido por La, Nd, Pr y Sm; la relación  $R''/R'$  es inferior a 0,5; designando  $R''$  la suma del número de moles de Nd y de Pr; B es uno o varios elementos seleccionados entre Al y Co; x está comprendido entre 0,1 y 0,3; s está comprendido entre 3,5 y 4; y a es inferior a 0,5. Para los valores de s inferiores a 3,5, la proporción de fase  $AB_3$ , que se descompone durante el ciclaje, aumenta y provoca una disminución acelerada de la capacidad durante el ciclaje. Para evitar eso, se prefiere utilizar estequiometrias superiores o iguales a 3,5 y utilizar el aluminio y el cobalto, que favorecen la estabilidad de ciclaje, antes que el manganeso como sustitutivo del níquel. Sin embargo, estas modificaciones provocan un aumento de la presión de hidrógeno en equilibrio. Para mantener esta presión en los límites aceptables para la aplicación en baterías Ni-MH, la tasa de Nd+Pr se reduce en beneficio de La.

En un modo de realización, R está constituido por La, Nd, Pr, Sm; la relación  $R''/R'$  es inferior a 0,5; B es uno o varios elementos seleccionados entre Al y Co; x está comprendido entre 0,15 y 0,25; s está comprendido entre 3,5 y 4; y a es inferior a 0,3. El aluminio y el cobalto tienen por efecto mejorar la estabilidad de la aleación de ciclaje. Sin embargo, la capacidad de la aleación disminuye cuando su tasa aumenta por encima del umbral que depende de la tasa de magnesio. Esta disminución de capacidad está limitada si la tasa de magnesio se restringe entre 0,15 y 0,25 y si la tasa de Al+Co es inferior a 0,3.

En un modo de realización, R está constituido por La, Nd, Pr, Sm; la relación  $R''/R'$  es inferior a 0,5; B es Al; x está comprendido entre 0,15 y 0,25; s está comprendido entre 3,5 y 4, y a es inferior a 0,15. Siendo el cobalto un elemento caro y especulativo, parece preferible utilizar una aleación sin cobalto y retener solamente el aluminio como sustitutivo del níquel. Sin embargo, la tasa de aluminio superior a 0,15 provoca una disminución de la presión de equilibrio y, por lo tanto, de la tensión del elemento.

La composición de la aleación puede determinarse mediante análisis químico elemental por el método de espectroscopia de emisión plasma (ICP), espectroscopia de absorción atómica o espectroscopia de fluorescencia de rayos x.

La aleación comprende una o varias fases cristalinas seleccionadas entre:

- a) la fase  $AB_5$  que cristaliza en el sistema hexagonal de tipo  $CaCu_5$ ;
- b) las fases  $AB_2$ , llamadas fases de Laves, que cristalizan bien en el sistema cúbico: fase llamada "C15" de tipo  $MgCu_2$ , o bien en el sistema hexagonal: fases llamadas "C14" de tipo  $MgZn_2$  o "C36" de tipo  $MgNi_2$ .
- c) las fases de tipo  $R_{m+1}MgNi_{5m+4}$  constituidas por un apilamiento periódico de secuencias que constan de m motivos C (idénticos a la celda de la estructura tipo  $CaCu_5$ ) y de un motivo L (motivo que constituye las fases de Laves  $AB_2$ ), de simetría hexagonal (H) o romboédrica (R), siendo m de 1 a 10.

m=1 corresponde a las fases  $AB_3$  que cristalizan bien en el sistema hexagonal (tipo H- $CeNi_3$ ), o bien en el sistema romboédrico (tipo R- $PuNi_3$ ),

m=2 corresponde a las fases  $A_2B_7$  que cristalizan bien en el sistema hexagonal (tipo H- $Ce_2Ni_7$ ), o bien en el sistema romboédrico (tipo R- $Gd_2Co_7$ );

m=3 corresponde a las fases  $A_5B_{19}$  que cristalizan bien en el sistema hexagonal (tipo H- $Pr_5Co_{19}$ ), o bien en el sistema romboédrico (tipo R- $Ce_5Co_{19}$ );

m=4 corresponde a la fase de composición  $AB_4$ .

Estas fases cristalinas pueden detectarse mediante análisis de un diagrama de difracción de rayos X.

Al menos 5 % del volumen de la aleación está constituido por una fase llamada 'cristalina de apilamiento aleatorio', caracterizada por un apilamiento de secuencias de un motivo de tipo  $A_2B_4$  y de n motivos de tipo  $CaCu_5$  distribuidas de manera aleatoria según una dirección, siendo n un número entero comprendido entre 1 y 10 y que representa el número de motivos de tipo  $CaCu_5$  por motivo de tipo  $A_2B_4$ .

Se entiende por "variación aleatoria" la variación en la que el valor que toma el parámetro n para una secuencia dada es independiente de los valores tomados por este parámetro en las secuencias adyacentes. La estructura llamada 'cristalina de apilamiento aleatorio' puede observarse por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM por High Resolution Transmission Electron Microscopy). Esta estructura se comprenderá mejor haciendo referencia a los ejemplos ilustrados en las figuras 1A, 1B, y 2A, 2B.

La figura 1A muestra una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de una zona de materia de una aleación de la técnica anterior y la figura 1B, su representación esquemática. Esta zona pertenece a un grano, es decir una zona constituida por un mismo cristal. Este grano posee una estructura llamada 'cristalina de apilamiento ordenado'. Cada línea vertical representa el alineamiento de un mismo motivo. Las líneas oscuras corresponden a un alineamiento de motivos de tipo L. Las líneas claras corresponden a un alineamiento de motivos de tipo C. En la dirección vertical, el motivo bien siempre es un motivo de tipo C, o bien siempre es un motivo de tipo L. Barriando la zona de materia según una dirección horizontal, se

observa que ésta puede considerarse como constituida por una repetición de secuencias cada una constituida de un motivo de tipo  $A_2B_4$  y de 3 motivos de tipo  $CaCu_5$  (1L3C). El número de motivos de tipo  $CaCu_5$  insertado entre dos motivos de tipo  $A_2B_4$  es constante e igual a 3. Siendo este número constante, la distancia que separa dos líneas oscuras es idéntica en la zona de materia analizada. Esto indica que la zona de materia sometida a análisis está constituida únicamente por la fase cristalina de tipo  $A_5B_{19}$  que está constituida por secuencias de motivos de tipo 1L3C. Esta aleación de la técnica anterior presenta una estructura periódica.

La figura 2A muestra una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de una zona de materia de una aleación de acuerdo con la invención que pertenece a un grano de estructura llamada 'cristalina de apilamiento aleatorio' y la figura 2B, su representación esquemática. Muestra una sucesión de rayas verticales, algunas aparecen en forma de una raya oscura, otras en forma de una raya clara. Una raya oscura representa un alineamiento de motivos de tipo L. Una raya clara representa un alineamiento de motivos de tipo C. En la dirección vertical de las figuras 2A y 2B, el motivo bien siempre es un motivo de tipo C, o bien siempre es un motivo de tipo L. Recorriendo la zona de materia según una dirección horizontal, se observa que ésta puede considerarse como constituida por un apilamiento de secuencias cada una constituida de n motivos de tipo  $CaCu_5$  por un motivo de tipo  $A_2B_4$ , siendo n un número entero comprendido entre 1 y 10 que varía de manera aleatoria de acuerdo con la dirección horizontal del apilamiento. El número n de motivos de tipo C entre dos motivos de tipo L no es constante y varía de manera aleatoria. Esta variación aleatoria del número de motivos C entre dos motivos L en un mismo grano caracteriza la invención. El número de motivos de tipo C entre cada motivo de tipo L puede observarse en las figuras 2A y 2B. Recorriendo la figura 2B de izquierda a derecha, se constata que n toma los siguientes valores sucesivos "7, 3, 5, 2, 2, 3, 2, 4, 3, 2, 5". La fase llamada 'cristalina de apilamiento aleatorio' de acuerdo con la invención se caracteriza por la existencia de un orden a corta distancia (< 6 nm) que sigue la dirección del apilamiento y por la existencia de un orden a más larga distancia en los planos normales del apilamiento, en toda la sección del grano.

De acuerdo con un modo de realización, n varía de manera aleatoria y no periódica.

De acuerdo con un modo de realización, el valor de n en las diferentes secuencias es inferior o igual a 8, de preferencia inferior o igual a 6, de preferencia aún inferior o igual a 4.

De acuerdo con un modo de realización, el volumen de dicha fase 'cristalina de apilamiento aleatorio' es superior al 10 %, de preferencia aún, superior al 20 % e inferior al 70 % con respecto a la aleación.

De acuerdo con un modo de realización, la aleación presenta una capacidad de absorción de hidrógeno superior al 1 % másico, de preferencia superior al 1,3 %, de preferencia aún superior al 1,45 %.

De acuerdo con un modo de realización, la aleación presenta una presión de equilibrio con el hidrógeno comprendida entre 0,01 y 5 bar a 40 °C para una concentración másica de hidrógeno en la aleación del 0,5 %. La capacidad de absorción de hidrógeno de la aleación y la presión de equilibrio con el hidrógeno para una concentración másica de hidrógeno en la aleación del 0,5 % pueden determinarse a partir de una curva isoterma presión-composición que represente la presión de dihidrógeno en equilibrio frente a la concentración de hidrógeno insertado en la aleación (en % másico o en mol de H insertado por mol de metal). La relación H/Metal es la relación entre el número de moles de átomos de hidrógeno insertados en la aleación y el número de moles de átomos de metal de la aleación. Se designa por "Metal", al conjunto de metales contenidos en la aleación, es decir R, Mg, M, Ni y B.

La curva de la figura 3 representa la presión de dihidrógeno en función de la tasa de inserción de hidrógeno (relación H/metal) en la aleación a 40 °C (curva PCT). Se establece después de 3 ciclos de activación (absorción y desorción de hidrógeno) de la aleación y desgasificación del hidrógeno residual a 80 °C. Esta curva presenta una primera parte a baja presión, donde la presión varía rápidamente en función de la concentración de hidrógeno. Durante esta parte, el hidrógeno atómico es "soluble" en la aleación y se difunde progresivamente en ésta. Esto constituye una solución sólida (desordenada) de hidrógeno en la aleación. Todavía no se ha formado el hidruro.

En una segunda parte, la curva presenta la forma de una meseta ligeramente inclinada. El principio de esta meseta marca el principio de la formación de hidruro (en el hidruro, el hidrógeno atómico ocupa los sitios de inserción de la aleación de manera ordenada). Durante la fase de meseta, el hidrógeno atómico ocupa progresivamente todos los sitios de inserción de la aleación. El final de la meseta corresponde a la situación en la que prácticamente todos los sitios de inserción de la aleación están ocupados por el hidrógeno.

En una tercera parte, la presión de hidrógeno aumenta de nuevo rápidamente con la concentración de hidrógeno y la cantidad de hidrógeno que puede aún insertarse en la aleación aumenta poco. La aleación se encuentra entonces únicamente en forma de hidruro en el que el hidrógeno atómico excedente se inserta de manera desordenada. La desorción de hidrógeno se produce a una presión de meseta inferior a la presión de absorción.

Puede determinarse en el eje de abscisas de la curva PCT la posición de la relación H/Metal igual a 0,5, y deducir de ello el valor de la presión en el equilibrio leyendo la ordenada del punto correspondiente de la curva de desorción. También puede determinarse la posición del eje de abscisas de la curva PCT que corresponda a una concentración másica de hidrógeno del 0,5 %, conociendo la masa molar del hidrógeno atómico de 1 g y la masa molar de la

aleación utilizada. Se deduce de ello el valor de la presión en el equilibrio leyendo la ordenada del punto correspondiente.

La presión de meseta de hidrógeno no es inherente a la composición de la aleación hidrurable si no a la composición de la fase que absorbe el hidrógeno. Ahora bien, para una misma composición de aleación, diferentes modos de elaboración, en particular diferentes tratamientos térmicos, pueden conducir a la obtención de una aleación monofásica o de una aleación multifásica en la que la composición de ninguna de las fases es idéntica a la de la aleación.

En un modo de realización, la aleación presenta una presión de equilibrio con el hidrógeno  $H_2$  a 40 °C para una concentración másica de hidrógeno atómico en la aleación del 0,5 %, comprendida entre 0,01 y 5 bar, de preferencia entre 0,01 y 1 bar, de preferencia aún entre 0,05 y 0,7 bar. Para obtener las características deseadas, es necesario adaptar las condiciones de síntesis de la aleación en un intervalo de temperaturas comprendidas entre 700 y 900 °C a una presión comprendida entre 40 y 80 MPa según su composición.

De acuerdo con un modo de realización preferido, la concentración másica máxima de hidrógeno en la aleación a una presión de 10 bares es superior al 1,3 %, de preferencia superior al 1,45 %. Para obtener las características deseadas, es necesario adaptar las condiciones de síntesis de la aleación en un intervalo de temperaturas comprendidas entre 700 y 900 °C a una presión comprendida entre 40 y 80 MPa según su composición.

La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de una aleación hidrurable mediante un procedimiento de sinterización rápida. Este procedimiento de fabricación comprende las etapas de:

a) mezcla de  $Mg_2Ni$  con un compuesto que comprende:

- i) níquel
- ii) uno o varios elementos seleccionados del grupo que consiste en las tierras raras y el itrio, eventualmente, con Ti y/o Zr,
- iii) eventualmente, un elemento seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, Co, Fe y una mezcla de éstos;

b) triturado de la mezcla;

c) sinterización de la mezcla mediante compresión de la mezcla y aplicación de una corriente a través de la mezcla.

La etapa c) puede realizarse utilizando la técnica de sinterización rápida (SPS Spark Plasma Sintering), también conocida con el acrónimo FAST (Field Activated Sintering Technique). Mediante la aplicación simultánea de una fuerza de compresión y de una corriente pulsada de gran intensidad, esta técnica permite la sinterización completa de polvos en solamente unos minutos. Se tritura una mezcla que comprende  $Mg_2Ni$  y un compuesto que comprende níquel y uno o varios elementos seleccionados del grupo que consiste en las tierras raras y el itrio. Eventualmente, puede añadirse a la mezcla titanio y/o circonio así como uno o varios elementos seleccionados entre Mn, Al, Co, Fe. Se coloca la mezcla entre un yunque y un pistón. La mezcla se comprime bajo una fuerza comprendida de preferencia entre 40 y 80 MPa y se calienta por efecto Joule, lo que provoca la sinterización. Pueden obtenerse temperaturas comprendidas entre 750 y 1000 °C. La figura 4 representa una matriz M que contiene la mezcla de polvo insertada entre un pistón P y un yunque M.

Se ha descubierto que la estructura de fase 'cristalina de apilamiento aleatorio' de la aleación de acuerdo con la invención puede obtenerse aplicando el procedimiento tal como se describe a una mezcla que comprende níquel y uno o varios elementos seleccionados del grupo que consiste en las tierras raras y el itrio.

La invención también se refiere a un ánodo (electrodo negativo) que comprende la aleación como materia electroquímicamente activa. El ánodo se fabrica empastando un soporte conductor eléctrico con una pasta constituida por una mezcla acuosa de la aleación de acuerdo con la invención, con aditivos y, eventualmente, con agentes conductores.

El soporte puede ser de tipo espuma, fieltro, fleje perforado plano o tridimensional, de níquel o de acero niquelado.

Los aditivos tienen como objetivo facilitar la utilización y las prestaciones del ánodo. Pueden ser espesantes como la carboximetilcelulosa (CMC), la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), el poli(ácido acrílico) (PAAc), el poli(óxido de etileno) (PEO). También pueden ser aglutinantes como los copolímeros de butadieno-estireno (SBR), el poliestireno acrilato (PSA), el politetrafluoroetileno (PTFE). También pueden ser fibras de polímero, como la poliamida, el polipropileno, el polietileno, etc., para mejorar las propiedades mecánicas del electrodo.

Los agentes conductores pueden ser el polvo de níquel, el polvo o las fibras de carbono, los nanotubos.

La aleación puede mezclarse con un compuesto de itrio con el fin de aumentar la capacidad del ánodo. En particular, este efecto se manifiesta en el caso de descargas bajo fuerte corriente (descargas al régimen de 5C). La mezcla de la aleación con un compuesto de itrio también tiene como efecto aumentar el tiempo de vida útil en ciclaje del ánodo.



El compuesto de itrio está seleccionado de la lista no exhaustiva que comprende un óxido de itrio como  $Y_2O_3$ , un hidróxido de itrio como  $Y(OH)_3$  o una sal de itrio. De preferencia, el compuesto de itrio es el óxido de itrio  $Y_2O_3$ .

El compuesto de itrio se mezcla con la aleación a una proporción tal que la masa de itrio represente del 0,1 al 2 % de la masa de la aleación, de preferencia del 0,2 al 1 % de la masa de la aleación, de preferencia del 0,2 al 0,7 % de la masa de la aleación.

De acuerdo con un modo de realización preferido, la aleación se mezcla con un compuesto a base de manganeso seleccionado de una lista no exhaustiva que comprende los óxidos como  $MnO$ ,  $MnO_2$ , o un hidróxido o una sal a base de manganeso. De preferencia, el compuesto a base de manganeso es el óxido  $MnO$ . La mezcla de la aleación con un compuesto de manganeso tiene como efecto retrasar o impedir la aparición de micro cortocircuitos atribuidos a los sedimentos de cobalto procedentes del electrodo positivo o del electrodo negativo, en el separador a lo largo del ciclaje del acumulador. Efectivamente, estos micro cortocircuitos crean una autodescarga exacerbada que se traduce por una aceleración de la reducción de la capacidad restituida en descarga. La proporción másica de manganeso en el electrodo negativo está comprendida entre el 1,5 y el 2,5 % de la masa de la aleación hidrurable.

La invención también se refiere a un acumulador de electrolito alcalino que comprende al menos un ánodo de acuerdo con la invención, al menos un cátodo (electrodo positivo) de níquel, al menos un separador y un electrolito alcalino.

El cátodo está constituido por la masa activa catódica depositada en un soporte que puede ser un soporte sinterizado, una espuma de níquel, un fleje perforado plano o tridimensional de níquel o de acero niquelado.

La masa activa catódica comprende la materia activa catódica y los aditivos cuyo objetivo es facilitar su utilización o sus prestaciones. La materia activa catódica es un hidróxido de níquel  $Ni(OH)_2$  que puede estar parcialmente sustituido por Co, Mg y Zn. Este hidróxido puede estar parcialmente oxidado y revestido de una capa superficial a base de compuestos de cobalto.

Entre los aditivos, pueden citarse, sin que esta lista sea exhaustiva, la carboximetilcelulosa (CMC), la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), la hidroxipropilcelulosa (HPC), la hidroxietilcelulosa (HEC), el poli(ácido acrílico) (PAAc), el poliestireno anhídrido maleico (SMA), los copolímeros de butadieno-estireno (SBR), eventualmente, carboxilado, un copolímero de acrilonitrilo y butadieno (NBR), un copolímero de estireno, etileno, butileno y estireno (SEBS), un terpolímero de estireno, butadieno y vinilpiridina (SBVR), el poliestireno acrilato (PSA), un politetrafluoroetileno (PTFE), un copolímero fluorado de etileno y propileno (FEP), el polihexafluoropropileno (PPHF), el etilvinilalcohol (EVOH), el óxido de cinc  $ZnO$ , las fibras (Ni, C, polímeros), los polvos de compuestos a base de cobalto tales como  $Co$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $CoO$ ,  $Li_xCoO_2$ ,  $H_xCoO_2$ ,  $Na_xCoO_2$ , así como los aditivos cuyo objetivo es mejorar la eficacia de carga como  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  o  $Nb_2O_5$ .

El separador se compone generalmente de fibras de poliolefina (por ejemplo polipropileno) o poliamida porosa no tejida.

El electrolito es una solución acuosa alcalina concentrada que comprende al menos un hidróxido ( $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $LiOH$ ), generalmente a una concentración del orden de varias veces la normalidad.

De manera clásica se preparan las pastas para electrodos, se fabrican los electrodos, después se superpone al menos un cátodo, un separador y un ánodo con el fin de constituir el haz electroquímico. Se introduce el haz electroquímico en un contenedor y se impregna con el electrolito alcalino acuoso. Después se cierra el acumulador.

La invención se refiere a cualquier formato de acumulador: formato prismático (electrodos planos) o formato cilíndrico (electrodos en espiral o concéntricos).

El acumulador de tipo Ni-MH de acuerdo con la invención puede ser de tipo abierto (abierto o semiabierto) o de tipo estanco.

El acumulador de acuerdo con la invención está particularmente bien adaptado como fuente de energía de un vehículo eléctrico o un aparato portátil.

Con la lectura de los ejemplos aparecerán otras características y ventajas de la presente invención.

## Ejemplos

### A) Fabricación de la aleación

Se prepara una aleación 1 de acuerdo con la invención de composición  $La_{0,8}Mg_{0,2}Ni_{3,67}$  mediante la técnica de sinterización asistida por corriente de plasma pulsada (SPS por Spark Plasma Sintering) a partir de dos precursores:  $Mg_2Ni$  elaborado mediante metalurgia de polvos y  $LaNi_y$  ( $y=4,3875$ ) elaborado mediante fusión de una mezcla de los elementos simples en un horno de inducción. Estos precursores se pulverizan durante 2h en un molino planetario Fritsch Pulverisette 4 a una velocidad de rotación de 400 vueltas por minuto y una relación másica Bola/Polvo igual a 10:1. A continuación, la mezcla se sinteriza mediante SPS a una presión de 50 MPa durante una hora a una

temperatura de 820 °C.

Se prepara una aleación 2 que sirve de contraejemplo, con la misma composición que la aleación 1, mediante una técnica de enfriamiento rápido (melt spinning), a una velocidad de  $10^6$  K/s, a partir de los dos precursores utilizados para elaborar la aleación 1. A continuación, la aleación preparada de esta manera se recuece durante 10 días a una temperatura de 800 °C en atmósfera inerte.

Se prepara una aleación 3 de la técnica anterior de composición  $\text{La}_{0,57}\text{Ce}_{0,27}\text{Nd}_{0,12}\text{Pr}_{0,04}\text{Ni}_{3,95}\text{Mn}_{0,40}\text{Al}_{0,30}\text{Co}_{0,55}$  mediante fusión conjunta de los elementos simples en un crisol segmentado de cobre enfriado por agua y enfriamiento lento. A continuación, se recuece esta aleación durante 4 días a 1050 °C en atmósfera inerte.

La tabla 1 siguiente resume estas composiciones.

**Tabla 1:** Composición elemental y condiciones de elaboración de las aleaciones (SPS=spark pressure sintering o sinterización asistida por corriente de plasma pulsada, MS=melt spinning o enfriamiento rápido, CF vertido en crisol enfriado; A representa los elementos La, Ce, Nd, Pr y Mg; B representa los elementos Ni, Mn, Al y Co)

Aleación	La	Ce	Nd	Pr	Mg	Ni	Mn	Al	Co	B/A	Elaboración	Recocido
1	0,80	0	0	0	0,2	3,67	0	0	0	3,67	SPS 820 °C	
2	0,80	0	0	0	0,2	3,67	0	0	0	3,67	MS	800 °C 10 días
3	0,57	0,27	0,12	0,04	0	3,95	0,4	0,3	0,55	5,20	CF	1050 °C 4 días

Se caracterizan las aleaciones obtenidas de esta manera mediante difracción de rayos X (DRX) con ayuda de un difractómetro Bruker AXS D8  $\theta$ - $\theta$  (geometría Bragg-Bretano, radiación Cu K $\alpha$ , campo angular en  $2\theta=20$  a 90 °, no 0,04 °). El análisis de las fases y la determinación estructural se realizan con ayuda de un programa de ajuste del conjunto del perfil FULLPROF, basado en el método de Rietveld. El análisis químico local se efectúa con ayuda de una microsonda electrónica por espectroscopia de dispersión de longitud de onda (WDS-EPMA Wavelength Dispersive Spectroscopy-Electron Probe Micro Analysis) CAMEBAX SX-100.

Las curvas isotermas de absorción y de desorción del hidrógeno (PCT) se establecen a 40 °C mediante el método volumétrico de Sievert.

La tabla 2 resume la composición de las aleaciones en términos de fases así como sus características PCT.

**Tabla 2:** Composición en términos de fases y características PCT de las aleaciones (capacidad a una presión de 10 bares y presión de equilibrio a media capacidad).

Aleación	% Fases							PCT a 40 °C	
	AB <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>7</sub> h	A <sub>2</sub> B <sub>7</sub> r	A <sub>5</sub> B <sub>19</sub> h	A <sub>5</sub> B <sub>19</sub> r	AB <sub>5</sub>	apilamiento aleatorio	Presión (bar)	Capacidad (%)
1	0	6	9	10	50	0	25	0,4	1,53
2	14	23	0	7	15	40	0	1,0	1,48
3	0	0	0	0	0	100	0	0,45	1,15

Las muestras para los exámenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se preparan mediante pulido mecánico y adelgazamiento mediante haz de iones antes de transferirse inmediatamente al microscopio con el fin de evitar la oxidación de la superficie. Las observaciones se realizan con ayuda de un microscopio FEI Tecnai a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución muestran líneas verticales grises que aparecen en relieve (se trata de motivos de tipo L o fase de Laves) con respecto a un fondo constituido por líneas verticales que aparecen más claras (motivos de tipo C).

En el caso de la aleación 2 del contraejemplo, realizada mediante “melt spinning”, las microestructuras observadas se caracterizan por un número de líneas claras (y una distancia) entre dos líneas oscuras que es constante durante una larga distancia. Esta estructura es característica de una fase cristalina, de tipo A<sub>5</sub>B<sub>19</sub> para un número de líneas claras entre dos líneas oscuras igual a 3. En cambio, en el caso de la aleación de acuerdo con la invención, se observa que el número de líneas claras entre dos líneas oscuras no es constante y varía de manera aleatoria.

#### B) Fabricación de los electrodos:

Para fabricar los electrodos, se pulveriza mecánicamente la aleación hasta una granulometría de 60  $\mu\text{m}$  ( $D_{v50}=60$

$\mu\text{m}$ ,  $Dv_{50}$  diámetro mediano en volumen de la muestra). El polvo obtenido de esta manera se mezcla con 1 % de polímero de estireno-butadieno (SBR caucho estireno-butadieno) y 0,5 % de CMC en una solución acuosa para fabricar una pasta que se unta en una espuma de níquel. La banda así obtenida se lamina y se seca, después se recorta para fabricar los electrodos negativos.

### 5 C) Fabricación del acumulador Ni-MH

Un haz constituido por un electrodo negativo flanqueado por dos electrodos positivos que contienen hidróxido de níquel de capacidad excedentaria y separado de ellos por un separador constituido por una membrana impermeable al oxígeno y por dos láminas no tejidas de poliolefina, se monta y se aprieta entre cuñas en una bandeja de polietileno para constituir un acumulador abierto cuya capacidad, igual a 1 Ah, está limitada por el electrodo negativo. A continuación, el haz se impregna al vacío con una solución acuosa de KOH de concentración 8,7 N en exceso. La capacidad de la aleación se mide en elementos abiertos limitados por el electrodo negativo, tecnología espuma, en las siguientes condiciones:

Después de un ciclo de formación, el acumulador sufre una decena de ciclos de activación constituidos por:

- una carga de 16 h con una corriente de 35 mA/g,
- un reposo de 1 h y
- una descarga efectuada con una corriente de 70 mA/g hasta una tensión de parada de 0,9 V.

A continuación, el acumulador sufre un envejecimiento por ciclaje rápido constituido por una descarga de 48 min con parada a 0,9 V y una carga de 52 min a un régimen de 350 mA/g. Se efectúa de forma intermitente un ciclo de medida de las prestaciones en las condiciones de los ciclos de activación. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3: Resultados de la evaluación electroquímica

		Capacidad (mAh/g) en descarga C/5 después de carga 16 h C/10 y reposo 1 h			Índice de estabilidad (%)
Estado		Inicial	Activado	Envejecido	
Ciclo		1	10	100	$S_{100}$
Aleación	1	318	322	275	86,5
	2	313	275	245	78,3
	3	272	282	241	88,6

La aleación 1 de acuerdo con la invención presenta en el estado activado una capacidad de 322 mAh/g, superior en 47 mAh/g a la de la aleación 2 (contraejemplo) y superior en 40 mAh/g a la de la aleación 3 de la técnica anterior. Esta tabla también presenta la capacidad restituida en las mismas condiciones que anteriormente (carga 16 h a 35 mA/g, reposo 1 h, descarga a 70 mA/g, tensión de parada de 0,9 V) de estos elementos en el ciclo 100, es decir, después de un envejecimiento de 90 ciclos en ciclaje rápido en régimen C. La estabilidad de la aleación se estima mediante el índice  $S_{100}$  calculado de la siguiente manera:

$$S_{100} = (\text{Capacidad medida en el ciclo 100} / \text{Capacidad en el ciclo 1}) \times 100.$$

Estos resultados muestran que la aleación 3 de la técnica anterior presenta una capacidad inicial baja de 272 mAh/g y una muy buena estabilidad de ciclaje ( $S_{100}=88,6$  %). En cambio, la aleación del contraejemplo 2, de igual composición que la aleación 1 de acuerdo con la invención, pero realizada mediante la técnica de "melt spinning", presenta una elevada capacidad inicial de 313 mAh/g pero una estabilidad de ciclaje mediocre ( $S_{100}=78,3$  %). La aleación 1 de acuerdo con la invención presenta la ventaja de que combina una elevada capacidad inicial de 318 mAh/g y una estabilidad de ciclaje cuyo nivel se mantiene elevado (86,6 %) y próximo al de la aleación 3 de la técnica anterior.

# REIVINDICACIONES

1. Aleación hidrurable, de fórmula  $R_{1-x-y}Mg_xM_yNi_{s-a}B_a$  en la que:

- R está seleccionado del grupo que consiste en las tierras raras, el itrio y una mezcla de éstos;
- M representa Zr y/o Ti;
- B está seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, Co, Fe y una mezcla de éstos;  $0,1 < x < 0,4$ ;  $0 \leq y < 0,1$ ;

3  $3 < s < 4,5$  y  $0 \leq a < 1$ ;

en la que al menos el 5 % del volumen está constituido de un apilamiento de secuencias de un motivo de tipo  $A_2B_4$  y n motivos de tipo  $CaCu_5$  distribuidas de manera aleatoria siguiendo una dirección, siendo n un número entero comprendido entre 1 y 10 y representando el número de motivos de tipo  $CaCu_5$  por motivo de tipo  $A_2B_4$ .

10 2. Aleación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el volumen constituido por el apilamiento de secuencias de un motivo de tipo  $A_2B_4$  y n motivos de tipo  $CaCu_5$  distribuidas de manera aleatoria, representa al menos el 10 % del volumen de la aleación, de preferencia al menos el 20 %.

15 3. Aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, en la que el volumen constituido por el apilamiento de secuencias de un motivo de tipo  $A_2B_4$  y n motivos de tipo  $CaCu_5$  distribuidas de manera aleatoria, representa menos del 90 % del volumen de la aleación, de preferencia menos del 70 %.

4. Aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que n es inferior o igual a 8, de preferencia inferior o igual a 6, de preferencia aún inferior o igual a 4.

5. Aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que x está comprendido entre 0,1 y 0,3, de preferencia entre 0,15 y 0,25.

20 6. Aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que a es inferior a 0,3, de preferencia inferior a 0,15.

7. Aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que s está comprendido entre 3 y 4, de preferencia entre 3,5 y 4.

25 8. Aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende Nd y Pr, en la que la relación molar  $R''/R'$  es inferior a 0,5, designando  $R''$  la suma del número de moles de Nd y de Pr y designando  $R'$  la suma del número de moles de tierras raras, Y, Zr y Ti.

9. Procedimiento de fabricación de una aleación hidrurable que comprende las etapas de:

a) mezcla de  $Mg_2Ni$  con un compuesto que comprende:

- i) níquel
- 30 ii) uno o varios elementos seleccionados del grupo que consiste en las tierras raras y el itrio, eventualmente con Ti y/o Zr,
- iii) eventualmente, un elemento seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, Co, Fe y una mezcla de éstos;

b) triturado de la mezcla;

35 c) sinterización de la mezcla mediante compresión de la mezcla y aplicación de una corriente a través de la mezcla.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la etapa c) se realiza mediante la técnica de sinterización asistida por corriente de plasma pulsada.

40 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que el compuesto de la etapa a) tiene como fórmula  $R'Ni_y$  con y comprendido entre 4 y 5, designando  $R'$  la suma del número de moles de tierras raras, Y, Zr y Ti.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la aleación hidrurable tiene como fórmula  $R_{1-x-y}Mg_xM_yNi_{s-a}B_a$  en la que

- R está seleccionado del grupo que consiste en las tierras raras, el itrio y una mezcla de éstos;
- M representa Zr y/o Ti;
- 45 - B está seleccionado del grupo que consiste en Mn, Al, Co, Fe y una mezcla de éstos;  $0,1 < x < 0,4$ ;  $0 \leq y < 0,1$ ;

13. Electrodo negativo de acumulador alcalino de tipo níquel-hidruro metálico, que comprende una aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

50 14. Acumulador alcalino de tipo níquel-hidruro metálico que comprende un electrodo de acuerdo con la reivindicación 13.

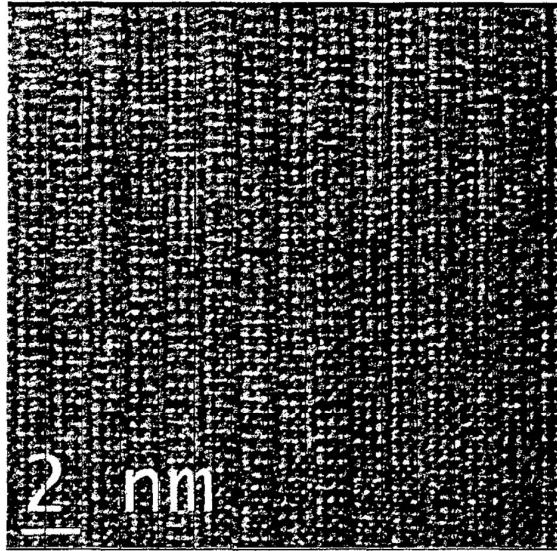


Figura 1A

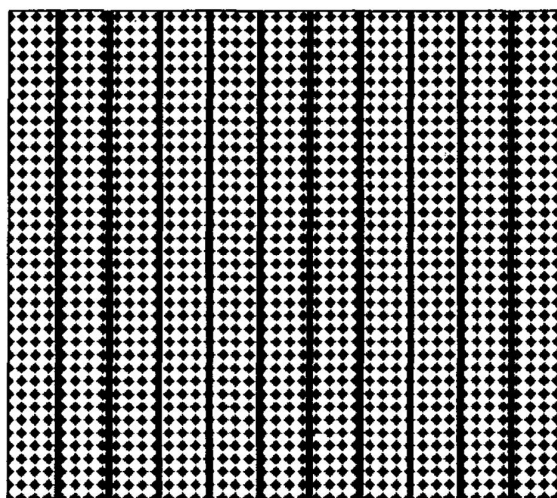


Figura 1B

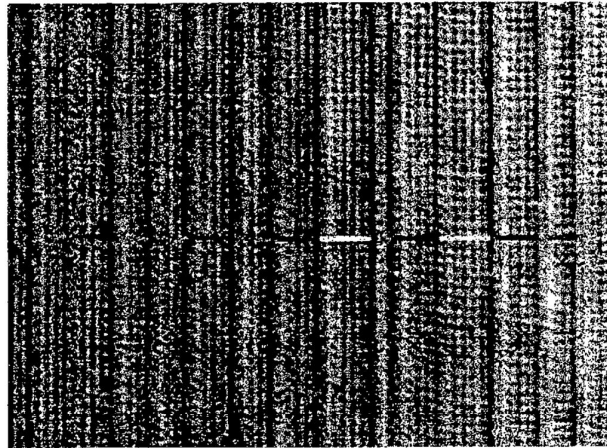


Figura 2A

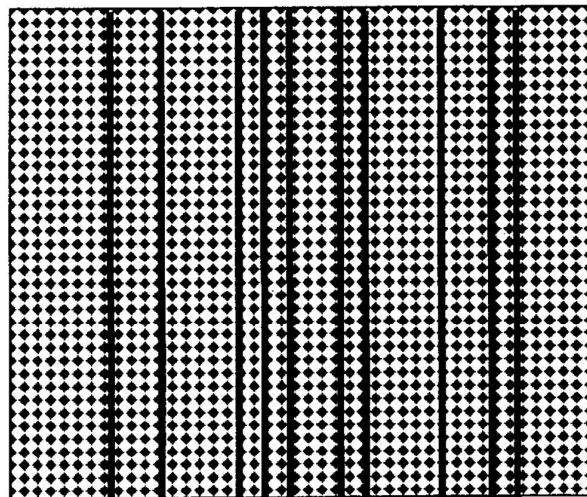


Figura 2B

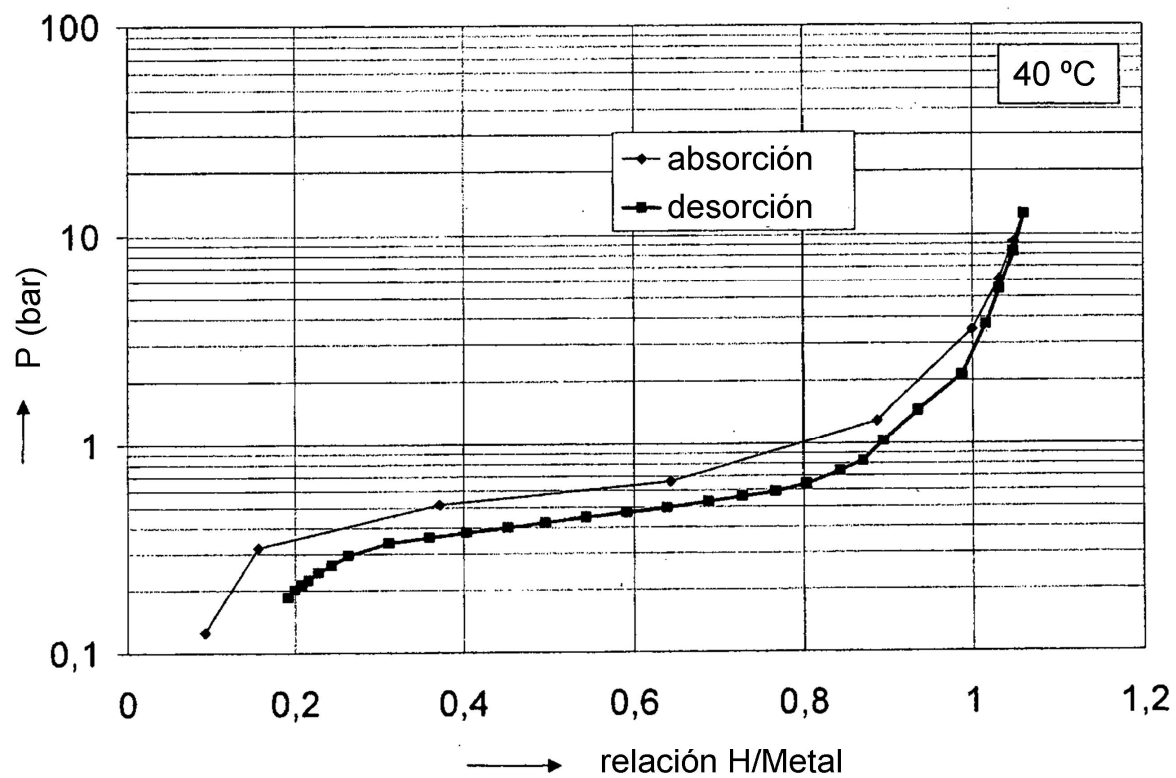


Figura 3

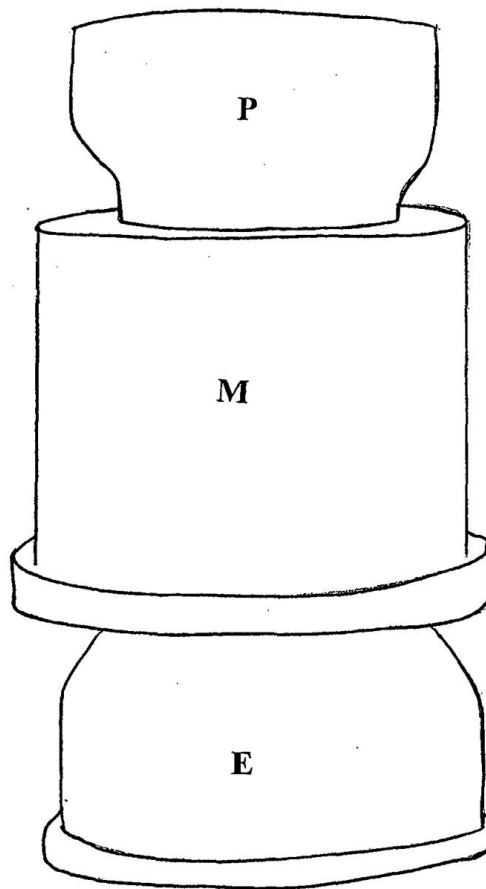


Figura 4