

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 684**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/24** (2006.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

**C01B 3/00** (2006.01)

**H01M 10/34** (2006.01)

**H01M 4/38** (2006.01)

**H01M 10/28** (2006.01)

**H01M 4/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2013 E 13189550 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2728654**

54 Título: **Batería secundaria de hidruro de níquel**

30 Prioridad:

**30.10.2012 JP 2012239006**

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

**14.09.2015**

73 Titular/es:

**FDK CORPORATION (100.0%)  
5-36-11, Shimbashi, Minato-ku  
Tokyo 105-8677, JP**

72 Inventor/es:

**KIHARA, MASARU;  
SAGUCHI, AKIRA;  
TAKEI, MASAOKI;  
ITO, TAKESHI y  
IMOTO, YUZO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 545 684 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**

Batería secundaria de hidruro de níquel

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una batería secundaria de hidruro de níquel.

5 Descripción de la técnica relacionada

Desde el punto de vista que una batería secundaria de hidruro de níquel tiene una alta capacidad y sobresale en la seguridad ambiental en comparación con una batería de celda seca o una batería secundaria de níquel-cadmio, la batería secundaria de hidruro de níquel ha sido utilizada para una variedad de aplicaciones tales como diversos portátiles y un vehículo eléctrico híbrido. La capacidad significa la cantidad de electricidad que se puede derivar de la batería.

Una aleación que absorbe hidrógeno utilizada para un electrodo negativo de la batería secundaria de hidruro de níquel tiene una característica capaz de absorber una gran cantidad de gas hidrógeno, y contribuye a aumentar la capacidad de la batería secundaria de hidruro de níquel.

El electrodo negativo incrustado en la batería secundaria de hidruro de níquel es fabricado generalmente mediante un método de suspensión. De acuerdo con el método de suspensión, en primer lugar, la aleación en polvo que absorbe hidrógeno y el material conductor en polvo se dispersan en agua como disolvente, y además, se inyecta allí agente espesante en polvo, y estos se amasan para preparar una suspensión de la mezcla del electrodo negativo. La suspensión obtenida de la mezcla del electrodo negativo se aplica a un sustrato del electrodo negativo de un cuerpo poroso metálico o similar. Después de eso, el sustrato del electrodo negativo que soporta la suspensión de la mezcla del electrodo negativo es sometido a una etapa de secado, una etapa de laminación, y una etapa de corte para darle la forma de electrodo negativo (por ejemplo, consultar la publicación de la patente japonesa no examinada No. 10-012231). En el método de suspensión, se usa un agente espesante para ajustar la suspensión de la mezcla del electrodo negativo para que tenga una viscosidad apropiada de tal manera que la suspensión de la mezcla del electrodo negativo no gotee del sustrato del electrodo negativo en los procesos de fabricación.

Aunque tiene alta capacidad, una batería secundaria convencional de hidruro de níquel tiene gran autodescarga. Por lo tanto, la capacidad restante disminuye después de haber permanecido sin uso por un largo tiempo, y la batería necesita ser cargada justo antes del uso.

Por lo tanto, con el fin de mejorar las características de autodescarga, se han realizado varios tipos de investigación sobre la batería secundaria de hidruro de níquel. Como resultado, se añadió un agente aditivo al electrodo negativo para suprimir la autodescarga a un electrodo negativo, y se desarrolló una batería secundaria de hidruro de níquel del tipo de supresión de la autodescarga. Cabe resaltar que, cuando se define el grado de capacidad restante después de que una batería ha permanecido sin uso durante mucho tiempo como las características de autodescarga, la expresión de las características de autodescarga son mayores o mejores, significa que la capacidad restante después de haber permanecido sin uso por un largo tiempo está más cerca de la capacidad en el caso de carga completa.

La batería de tipo supresión de autodescarga como se describió anteriormente tiene la ventaja de que, si un usuario carga la batería de antemano, la frecuencia de aparición de situaciones que requieren una recarga justo antes del uso se pueden reducir debido a que la cantidad reducida de la capacidad restante después de haber sido dejada sin uso durante mucho tiempo es pequeña. Mediante el uso de esta ventaja, la batería secundaria de hidruro de níquel del tipo de supresión de la autodescarga es una batería excelente que tiene tanto la facilidad de uso como si se tratara de una batería de celda seca como una capacidad igual o mayor que la de una batería de celda seca.

El agente aditivo del electrodo negativo descrito anteriormente se utiliza mediante inyección en la suspensión de la mezcla del electrodo negativo. Sin embargo, aunque tiene la propiedad de suprimir la autodescarga de la batería, el agente aditivo del electrodo negativo tiene también la propiedad de inhibir la función del agente espesante en la suspensión de la mezcla del electrodo negativo. Por lo tanto, la suspensión de la mezcla del electrodo negativo en la que se añade el agente aditivo del electrodo negativo antes descrito no tiene una propiedad espesante suficiente por el agente espesante, y disminuye significativamente la viscosidad de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo. Como resultado, cuando se aplica la suspensión de la mezcla del electrodo negativo al sustrato del electrodo negativo, la suspensión de la mezcla del electrodo negativo gotea y se hace difícil fabricar el electrodo negativo.

Por lo tanto, generalmente se incrementa la cantidad del agente espesante con el fin de aumentar la viscosidad de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo de tal manera que la suspensión de la mezcla del electrodo negativo

5 pueda ser soportada con éxito sobre el sustrato del electrodo negativo. Cuando aumenta la cantidad del agente espesante de esta manera, aumenta la viscosidad de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo, y se suprime el goteo de la suspensión, y por lo tanto, se puede fabricar el electrodo negativo como se hace convencionalmente. Es decir, cuando se añade a la suspensión de la mezcla del electrodo negativo el agente aditivo del electrodo negativo para suprimir la autodescarga, se debe aumentar la cantidad del agente espesante en comparación con la modalidad anterior.

10 Sin embargo, puesto que el agente espesante no contribuye directamente a la reacción de la batería, cuando aumenta la cantidad de tal agente espesante, disminuye en forma proporcional la cantidad de la aleación que absorbe hidrógeno que contribuye a la reacción de la batería, y disminuye el valor de la capacidad máxima de la batería. Es decir, la batería secundaria de hidruro de níquel a la cual se añade el agente aditivo del electrodo negativo para suprimir la autodescarga, puede mejorar las características de autodescarga, pero la capacidad de la batería no tiene más remedio que ser sacrificada en cierta medida con el aumento en el agente espesante.

15 Como se acaba de describir, a pesar de que la batería secundaria convencional de hidruro de níquel del tipo que suprime la autodescarga tiene una capacidad igual o mayor que la de una batería de celda seca, el valor sigue siendo insuficiente. Es decir, en la batería secundaria de hidruro de níquel, tanto la mejora en las características de autodescarga como de aumento de la capacidad de la batería no se han alcanzado de manera suficiente todavía.

El documento US 2009/047576 A1 divulga una batería secundaria de hidruro de níquel de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

20 El documento JP 2000-012075 A divulga una batería secundaria de hidruro de níquel, en la que el ánodo tiene un contenido de calcio de 0,001 a 0,1% en peso de aleación metálica que almacena hidrógeno. Este contenido de calcio se obtiene mediante la adición de un compuesto de calcio a la pasta cuando se produce un ánodo, con hidróxido de calcio, carbonato de calcio y cloruro de calcio presentados como ejemplos.

#### Resumen de la invención

25 La presente invención se realizó con base en las circunstancias descritas anteriormente, y un objetivo de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de hidruro de níquel que sobresale en las características de autodescarga sin disminuir la capacidad de la batería.

30 Con el fin de lograr el objetivo antes descrito, los presentes inventores realizaron una extensa investigación sobre la relación entre el agente aditivo del electrodo negativo efectivo para suprimir la autodescarga y la viscosidad de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo. En la investigación, los presentes inventores encontraron que el agente aditivo del electrodo negativo usado convencionalmente muestra alcalinidad cuando se disuelve en agua como disolvente y la función para aumentar la viscosidad de la suspensión del agente espesante se inhibe bajo un ambiente alcalino. Es de señalar que, en la presente invención, alcalinidad significa el exponente de iones de hidrógeno (pH) de más de 8, neutralidad significa pH de 6 o más y 8 o menos, y acidez significa pH de menos de 6.

35 En vista de los hallazgos descritos anteriormente, los presentes inventores concibieron la presente invención a fin de lograr tanto de aumento de la capacidad de una batería como la mejora en las características de autodescarga mediante el uso de un agente aditivo del electrodo negativo que no muestre alcalinidad cuando se disuelve en agua.

40 Es decir, de acuerdo con la presente invención, en una batería secundaria de hidruro de níquel que incluye un contenedor y un grupo de electrodos alojados en el contenedor con una solución electrolítica alcalina en un estado herméticamente cerrado al aire, en donde el grupo de electrodos se compone de un electrodo positivo y un electrodo negativo que se superponen entre sí a través de un separador, y el electrodo negativo incluye una aleación que absorbe hidrógeno, un agente aditivo del electrodo negativo, un agente espesante, y un material conductor, la batería secundaria de hidruro de níquel caracterizada porque el agente aditivo del electrodo negativo incluye al menos uno seleccionado de entre fluoruro de calcio, sulfuro de calcio, y el agente espesante proporcionado es poliacrilato de sodio.

45 Por otra parte, la cantidad de aditivo del agente aditivo del electrodo negativo es preferiblemente de 0,1 a 1,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la aleación que absorbe hidrógeno.

Por otra parte, la cantidad de aditivo del agente espesante es preferiblemente de 0,01 a 0,1 partes en masa, y más preferiblemente de 0,01 a 0,05 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la aleación que absorbe hidrógeno.

50 Por otra parte, la aleación que absorbe hidrógeno tiene preferiblemente una composición representada por una fórmula general:  $Ln_{1-w}Mg_wNi_{x-y-z}Al_yT_z$ , en la que Ln representa al menos un elemento seleccionado de entre un elemento de los lantánidos, Ca, Sr, Sc, Y, Yb, Er, Ti, Zr, y Hf, T representa al menos un elemento seleccionado de

entre V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, y B, y w, x, y, y z representan  $0 < w < 0,3$ ,  $3,00 \leq x \leq 3,80$ ,  $0,10 \leq y \leq 0,25$ , y  $0 \leq z \leq 0,1$ , respectivamente.

Por otra parte, el material conductor se elabora preferiblemente de negro de humo.

5 Dado que la batería secundaria de hidruro de níquel de la presente invención contiene al menos uno seleccionado del grupo que comprende fluoruro de calcio, sulfuro de calcio, y cloruro de calcio como agente aditivo del electrodo negativo, se mejoran las características de autodescarga de la batería. Además, puesto que estos agentes aditivos del electrodo negativo no muestran alcalinidad cuando se disuelve en agua, no se inhibe la propiedad de espesamiento del agente espesante contenido en la suspensión de la mezcla del electrodo negativo. Por lo tanto, la naturaleza de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo puede ser controlada sin aumentar la cantidad del agente espesante incluso si existe agente aditivo del electrodo negativo, y el electrodo negativo puede ser fabricado fácilmente. Además, puesto que se requiere sólo una pequeña cantidad del agente espesante, la cantidad de la aleación que absorbe hidrógeno puede ser aumentada en forma relativa, se suprime la disminución de la capacidad de la batería, y se puede obtener la batería con alta capacidad. Es decir, la batería secundaria de hidruro de níquel obtenida por la presente invención es excelente porque se logran tanto un aumento de la capacidad como la mejora en las características de autodescarga.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista en perspectiva parcialmente cortada de una batería secundaria de hidruro de níquel de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

20 En lo sucesivo, se describirá una batería secundaria de hidruro de níquel (en lo sucesivo, denominada como una batería) 2 de acuerdo con la presente invención con referencia al dibujo.

Aunque la batería 2 a la que se aplica la presente invención no está particularmente limitada, por ejemplo, el caso en el que se aplica la presente invención a la batería 2 cilíndrica de tamaño AA mostrada en la figura 1, será descrito como un ejemplo.

25 Como se muestra en la figura 1, la batería 2 incluye un envase 10 exterior (contenedor) cuyo extremo superior está abierto y que tiene una forma cilíndrica con una parte inferior. El envase 10 exterior tiene conductividad eléctrica, y su pared 35 inferior actúa como un terminal del electrodo negativo. Una placa 14 conductora en forma de disco que sirve de cubierta y una junta 12 aislante en forma de anillo que rodea la placa 14 que sirve de cubierta están dispuestas en la abertura del envase 10 exterior, y por calafateo de un borde 37 de la apertura del envase 10 exterior, se fija la junta 12 aislante al borde 37 de la apertura del envase 10 exterior. Más específicamente, la placa 14 que sirve de cubierta y la junta 12 aislante cooperan entre sí para cerrar herméticamente al aire la abertura del envase 10 exterior.

35 La placa 14 que sirve de cubierta tiene un orificio 16 pasante central en el centro, y se dispone un cuerpo 18 de válvula de caucho para cerrar el orificio 16 pasante central sobre la superficie exterior de la placa 14 que sirve de cubierta. Además, se fija un terminal 20 de electrodo positivo que tiene una forma cilíndrica con una brida en la superficie exterior de la placa 14 que sirve de cubierta para cubrir el cuerpo 18 de la válvula, y el terminal 20 del electrodo positivo presiona el cuerpo 18 de válvula contra la placa 14 que sirve de cubierta. Debe observarse que se proporciona un agujero de liberación de gas no mostrado en el dibujo en el terminal 20 del electrodo positivo.

40 Normalmente, el orificio 16 pasante central está herméticamente cerrado al aire por el cuerpo 18 de la válvula. Por el contrario, cuando se genera gas dentro del envase 10 exterior y aumenta la presión interior, el cuerpo 18 de válvula se comprime por la presión interna para abrir el orificio 16 pasante central de modo que se libera el gas al exterior desde el envase 10 exterior a través del orificio 16 pasante central y el orificio de liberación de gas del terminal 20 del electrodo positivo. Es decir, el orificio 16 pasante central, el cuerpo 18 de la válvula, y el terminal 20 del electrodo positivo forman una válvula de seguridad para la batería.

45 Un grupo de electrodos 22 se encuentra en el envase 10 exterior. El grupo de electrodos 22 se compone de un electrodo 24 positivo, un electrodo 26 negativo, y un separador 28 todos los cuales tienen una forma de correa, y éstas se enrollan en espiral con el separador 28 intercalado entre el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo. Es decir, el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo se superponen entre sí a través del separador 28. La circunferencia más exterior del grupo de electrodos 22 está formada por una parte del electrodo 26 negativo (parte de la circunferencia más externa), y está en contacto con la pared de la circunferencia interior del envase 10 exterior. Es decir, el electrodo 26 negativo y el envase 10 exterior pueden estar conectados eléctricamente entre sí.

En el envase 10 exterior, está dispuesto un cable 30 de electrodo positivo entre un extremo del grupo de electrodos

- 22 y la placa 14 que sirve de cubierta. Más específicamente, un extremo del cable 30 de electrodo positivo está conectado al extremo interior del electrodo 24 positivo y el otro extremo del cable 30 de electrodo positivo está conectado a la placa 14 que sirve de cubierta. Por lo tanto, el terminal del electrodo 20 positivo y el electrodo 24 positivo están conectados eléctricamente entre sí a través del cable 30 de electrodo positivo y la placa 14 que sirve de cubierta. Debe observarse que un elemento 32 aislante circular está dispuesto entre la placa 14 que sirve de cubierta y el grupo de electrodos 22, y el cable 30 de electrodo positivo se extiende a través de una ranura 39 ubicada en el elemento 32 aislante. Además, un elemento 34 aislante circular está dispuesto entre el grupo de electrodos 22 y la parte inferior del envase 10 exterior.
- Además, se inyecta una cantidad predeterminada de una solución electrolítica alcalina (no mostrada en el dibujo) en el envase 10 exterior. El grupo de electrodos 22 se impregna con la solución electrolítica alcalina de modo que ocurra una reacción de carga-descarga entre el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo. La solución electrolítica alcalina no está particularmente limitada con tal de que se utilice para una batería secundaria de hidruro de níquel. Como la solución electrolítica alcalina preferida, por ejemplo, se usa una solución electrolítica alcalina que contiene principalmente NaOH como soluto. Más específicamente, ejemplos de una solución electrolítica alcalina incluyen una solución acuosa de hidróxido de sodio. El soluto de la solución electrolítica alcalina electrolítica puede contener solamente NaOH o puede contener, por ejemplo, al menos uno de KOH y LiOH además de NaOH con la condición de que NaOH constituya el contenido principal. Cuando KOH o LiOH también están contenidos como el soluto de la solución electrolítica alcalina, se hace de manera que la cantidad de NaOH sea mayor que la de KOH o LiOH. Una batería que utiliza tal solución electrolítica alcalina que contiene principalmente NaOH tiene buenas características de autodescarga.
- Como material para el separador 28 se puede utilizar por ejemplo, una tela no tejida de fibra de poliamida, y una tela no tejida de fibra de poliolefina tal como polietileno y polipropileno, al que se le aplica un grupo funcional hidrofílico. Más específicamente, se utiliza preferentemente la tela no tejida está hecha principalmente de fibra de poliolefina, a la que se le incorpora un grupo sulfona mediante tratamiento de sulfonación. El grupo sulfona se suministra mediante el tratamiento de la tela no tejida con ácidos que tienen un grupo sulfato, tal como ácido sulfúrico y ácido sulfúrico fumante. Una batería que utiliza un separador que incluye fibra que tiene un grupo sulfona tiene buenas características de autodescarga.
- El electrodo 24 positivo se compone de un sustrato conductor del electrodo positivo que tiene una estructura porosa, y una mezcla del electrodo positivo soportada en los orificios del sustrato del electrodo positivo.
- Como sustrato del electrodo positivo, se pueden usar, por ejemplo, un cuerpo metálico fibroso o esponjoso, reticulado, niquelado, o espuma de níquel.
- La mezcla del electrodo positivo contiene partículas de material activo del electrodo positivo, un material conductor, un agente aditivo del electrodo positivo, y un agente enlazador. Al igual que enlazador de las partículas de material activas del electrodo positivo, el material conductor, y el agente aditivo del electrodo positivo, el agente enlazador sirve para enlazar la mezcla del electrodo positivo al sustrato del electrodo positivo. Como agente enlazador, se pueden utilizar, por ejemplo, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno), dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa) y similares.
- Las partículas de material activo del electrodo positivo son partículas de hidróxido de níquel o partículas de hidróxido de níquel de orden superior. Es de señalar que al menos uno entre zinc, magnesio y cobalto se disuelve preferiblemente en estas partículas de hidróxido de níquel.
- Como material conductor se pueden utilizar, por ejemplo, uno o dos o más seleccionados de compuestos de cobalto tales como óxido de cobalto (CoO) e hidróxido de cobalto (Co(OH)<sub>2</sub>), y cobalto (Co). El material conductor se añade a la mezcla del electrodo positivo según sea necesario, y como una forma de adición, además de la forma en polvo, el material conductor puede estar contenido en la mezcla del electrodo positivo mediante la forma de recubrimiento para recubrir la superficie del material activo del electrodo positivo.
- Se añade el agente aditivo del electrodo positivo para mejorar las características del electrodo positivo, y se pueden utilizar, por ejemplo, óxido de itrio, óxido de zinc o similares.
- Las partículas de material activo del electrodo positivo se pueden fabricar, por ejemplo, como sigue.
- En primer lugar, se prepara una solución acuosa de sulfato de níquel. Se añade gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio a la solución acuosa de sulfato de níquel con la que va a reaccionar de modo que se depositan las partículas de hidróxido de níquel. En el caso en el que se disuelven zinc, magnesio y cobalto en las partículas de hidróxido de níquel, se pesan sulfato de níquel, sulfato de zinc, sulfato de magnesio, y sulfato de cobalto de manera que sea una composición predeterminada, y se prepara una solución acuosa mixta de ellos. Mientras se agitaba la solución acuosa mixta obtenida, se añade gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio a la solución

acuosa mixta que va a reaccionar de modo que se depositan las partículas de material activo del electrodo positivo en las que está contenido principalmente el hidróxido de níquel y están disueltos zinc, magnesio, cobalto.

El electrodo 24 positivo puede ser fabricado, por ejemplo, como sigue.

5 En primer lugar, se prepara una suspensión de la mezcla del electrodo positivo que contiene polvo del material activo del electrodo positivo elaborado a partir de las partículas de material activo del electrodo positivo obtenidas como se describió anteriormente, el material conductor, el agente aditivo del electrodo positivo, agua y el agente de enlazamiento. Se coloca la suspensión obtenida de la mezcla del electrodo positivo, por ejemplo, en un cuerpo metálico de níquel esponjoso para secarla. Después del secado, se enrolla mediante un rodillo el cuerpo metálico en el que están contenidas las partículas de hidróxido de níquel y similares, y, a continuación, se corta. De este modo, se fabrica el electrodo 24 positivo que soporta la mezcla del electrodo positivo.

A continuación, se describirá el electrodo 26 negativo.

El electrodo 26 negativo incluye un sustrato del electrodo negativo conductor en forma de correa (cuerpo del núcleo), y se soporta una mezcla del electrodo negativo en el sustrato del electrodo negativo.

15 El sustrato del electrodo negativo comprende un material metálico en forma de lámina en la que se distribuyen agujeros pasantes, y, por ejemplo, se puede utilizar una lámina metálica perforada o un sustrato sinterizado formado por matriz de moldeo y polvo metálico sinterizado. La mezcla del electrodo negativo se coloca en los orificios pasantes del sustrato del electrodo negativo, y también sobre ambas superficies del sustrato del electrodo negativo en forma de capas.

20 Como se muestra esquemáticamente en el círculo R en la figura 1, la mezcla del electrodo negativo incluye partículas 42 de una aleación que absorbe hidrógeno capaces de absorber y liberar hidrógeno tal como el material activo del electrodo negativo, un agente aditivo 44 del electrodo negativo, un agente espesante 46, y un material conductor 48.

25 Aunque la aleación que absorbe hidrógeno en las partículas 42 de la aleación que absorbe hidrógeno no está particularmente limitada, por ejemplo, se prefiere utilizar una aleación que absorbe hidrógeno de Mg-Ni-tierras raras que contiene un elemento de tierras raras, Mg, y Ni. Más específicamente, se utiliza la aleación que absorbe hidrógeno de Mg-Ni-tierra rara que tiene una composición representada por una fórmula general:  $Ln_{1-w}Mg_wNi_{x-y-z}Al_yT_z \dots$  (I). En la fórmula general (I), Ln representa al menos un elemento seleccionado de un elemento de los lantánidos, Ca, Sr, Sc, Y, Yb, Er, Ti, Zr, y Hf, T representa al menos un elemento seleccionado de entre V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, y B, y los subíndices w, x, y, y z representan números que satisfacen  $0 < w < 0.3$ ,  $3.00 \leq x \leq 3.80$ ,  $0.10 \leq y \leq 0.25$ , y  $0 \leq z \leq 0.1$ , respectivamente. Cabe señalar que el elemento de los lantánidos representa específicamente La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, y Lu.

35 La aleación que absorbe hidrógeno de Mg-Ni-tierras raras forma una estructura llamada superred que es una estructura del tipo  $Ce_2Ni_7$  en la que se combinan una subunidad del tipo  $AB_2$  y una subunidad del tipo  $AB_5$  y una estructura cristalina similar a esta, y tiene la ventaja de que tanto la absorción como la liberación de hidrógeno es estable, que es una característica de una aleación de tipo  $AB_5$ , y la ventaja de que la cantidad que absorbe de hidrógeno es grande, que es una característica de una aleación de tipo  $AB_2$ . Por lo tanto, ya que la aleación que absorbe hidrógeno de Mg-Ni-tierra rara descrito anteriormente sobrepasa en la capacidad de absorción de hidrógeno, la batería 2 obtenida se convierte en batería de alta capacidad. Por otra parte, es poco probable que ocurra la pulverización debida a la absorción y liberación de hidrógeno de la aleación que absorbe hidrógeno de Mg-Ni-tierra rara, contribuyendo así a mejorar las características de vida útil de la batería 2. Cabe señalar que si la proporción de la composición representada por los respectivos subíndices en la fórmula general (I) anteriormente descrita es satisfecha, la aleación obtenida que absorbe hidrógeno se convierte en la estructura superred.

Las partículas 42 de la aleación que absorbe hidrógeno se pueden obtener, por ejemplo, como sigue.

45 En primer lugar, se pesan los materiales metálicos en bruto de manera que sea una composición predeterminada y se mezclan, se funde la mezcla, por ejemplo, en un horno de fusión por inducción, y, a continuación, se enfría para formar un lingote. Se lleva a cabo un tratamiento térmico para calentar el lingote obtenido a 900 - 1200°C bajo una atmósfera de gas inerte durante 5 a 24 horas. Después de eso, se pulveriza el lingote que se ha enfriado a temperatura ambiente bajo una atmósfera de gas inerte, y se clasifica en diámetros de grano deseados mediante tamizado para obtener las partículas 42 de aleación que absorben hidrógeno.

50 A continuación, el agente aditivo 44 del electrodo negativo incluye al menos uno seleccionado de fluoruro de calcio y sulfuro de calcio. Estos compuestos de calcio suprimen la autodescarga de la batería y contribuyen a la mejora de las características de autodescarga. Además, puesto que el fluoruro de calcio, el sulfuro de calcio, y el cloruro de calcio (siendo éste último un ejemplo de referencia) tienen la propiedad de no mostrar alcalinidad incluso cuando se

- 5 disuelve en agua, no inhiben la propiedad de espesamiento del agente espesante en una suspensión de la mezcla del electrodo negativo. Con el fin de mejorar las características de autodescarga de la batería, la cantidad de aditivo del agente aditivo del electrodo 44 negativo es preferiblemente de 0,1 a 1,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la aleación que absorbe hidrógeno. Esto es porque, cuando la cantidad de aditivo del agente aditivo 44 del electrodo negativo es inferior a 0,1 partes en masa, no se puede obtener un efecto suficiente para mejorar las características de autodescarga, y cuando excede de 1,0 partes en masa, la cantidad de la aleación que absorbe hidrógeno disminuye en forma relativa y aumenta la capacidad de la batería. Cabe señalar que el fluoruro de calcio, el sulfuro de calcio, y el cloruro de calcio tienen el efecto anteriormente descrito de suprimir la autodescarga de la batería cuando se utilizan solos o combinados entre sí.
- 10 A continuación, el agente espesante 46 actúa para aumentar la viscosidad de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo de tal manera que la suspensión de la mezcla del electrodo negativo es soportada exitosamente por el sustrato. Como agente espesante 46, se usa poliacrilato sodio. Cabe señalar que el poliacrilato de sodio, tiene el efecto anteriormente descrito de aumentar la viscosidad de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo cuando se utiliza solo o en combinaciones entre sí. Con el fin de controlar que la viscosidad de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo tenga un valor apropiado, la cantidad de aditivo del agente espesante 46 es preferiblemente de 0,01 a 0,1 partes en masa, y más preferiblemente 0,01 a 0,05 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la aleación que absorbe hidrógeno. Esto es porque, cuando la cantidad de aditivo del agente espesante 46 es menor a 0,01 partes en masa, se hace difícil controlar que la viscosidad de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo tenga un valor apropiado, y cuando excede de 0,1 partes en masa, la cantidad de la aleación que absorbe hidrógeno disminuye relativamente y se inhibe el aumento de la capacidad de la batería.
- 15 A continuación, el material conductor 48 actúa para conectar eléctricamente las partículas 42 de la aleación que absorbe hidrógeno con la red del sustrato del electrodo negativo. Como material conductor 48, se utiliza preferiblemente el negro de humo. El negro de humo son micropartículas de carbón que tienen un diámetro de aproximadamente 3 a 500 nm y se fabrica industrialmente con control de calidad, y sobresale en conductividad.
- 20 Ejemplos típicos de negro de humo incluyen negro de acetileno, Ketjen y similares.
- 25 Cabe señalar que la suspensión de la mezcla del electrodo negativo descrita anteriormente puede contener un agente de enlazamiento según sea necesario. Al igual que el enlazamiento de las partículas 42 de la aleación que absorbe hidrogeno, el agente aditivo 44 del electrodo negativo, y el material conductor 48 entre sí, el agente de enlazamiento actúa para unir la mezcla del electrodo negativo al sustrato del electrodo negativo. Como agente de enlazamiento, se puede usar un polímero hidrofílico o hidrófobo o similares.
- 30 Además, el electrodo 26 negativo se puede fabricar, por ejemplo, como sigue.
- 35 En primer lugar, la suspensión de la mezcla del electrodo negativo se prepara mediante amasado del polvo de la aleación que absorbe hidrógeno a partir de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno, el agente aditivo del electrodo negativo, el agente espesante, el material conductor, el agente de enlazamiento, y agua. La suspensión obtenida de la mezcla del electrodo negativo se aplica al sustrato del electrodo negativo que se va a secar. Después del secado, se enrolla mediante un rodillo y se corta el sustrato del electrodo negativo al cual se adhieren las partículas de la aleación que absorben hidrógeno y similares, fabricando así el electrodo 26 negativo.
- 40 El electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo fabricados como se describió anteriormente se enrollan en espiral con el separador 28 colocado entre los mismos de modo que se forma el grupo de electrodos 22.
- 45 El grupo de electrodos 22 obtenido de esta manera se aloja en el envase 10 exterior. Posteriormente, se inyecta una cantidad predeterminada de una solución electrolítica alcalina en el envase 10 exterior. Después de eso, se sella el envase 10 exterior que aloja el grupo de electrodos 22 y la solución electrolítica alcalina mediante la placa 14 que sirve de cubierta que incluye el terminal 20 de electrodo positivo para poder obtener la batería 2 de acuerdo con la presente invención.
- 50 Debido a un efecto de sinergia por las combinaciones de los componentes respectivos descritos anteriormente, la batería 2 de la presente invención es una batería que tiene mayor capacidad y sobresale en las características de autodescarga en comparación con cualquiera anterior. Por lo tanto, la batería 2 tiene la ventaja de que, si un usuario carga la batería de antemano, la frecuencia de aparición de situaciones que requieren una recarga justo antes del uso se puede reducir debido a la cantidad reducida de capacidad restante después de haber sido dejada sin uso durante mucho tiempo, es pequeña, y la ventaja de que la batería tiene alta capacidad.

### Ejemplos

#### 1. Fabricación de la batería

##### (Ejemplo 1)

## (1) Fabricación de la aleación que absorbe hidrógeno y el electrodo negativo

En primer lugar, se preparó una primera mezcla que contiene 60% en masa de lantano, 30% en masa de cerio, 5% en masa de praseodimio, y 5% en masa de neodimio. Se pesó la primera mezcla obtenida, níquel, cobalto, manganeso, aluminio, y se preparó una segunda mezcla que tiene una relación de 1.00:3.90:0.60:0.40:0.35 en una relación molar.

La segunda mezcla obtenida se fundió en un horno de fundición por inducción para formar un lingote. A continuación, se llevó a cabo el tratamiento térmico para calentar el lingote a una temperatura de 1000°C bajo una atmósfera de gas argón durante 10 horas, y se obtuvo un lingote de una aleación que absorbe hidrógeno que tiene una composición de  $\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{3.90}\text{CO}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.35}$ . Después de eso, se pulverizó mecánicamente el lingote bajo una atmósfera de gas argón para ser tamizado de tal forma que polvo elaborado a partir de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno quedaran clasificadas entre 400 mallas a 200 mallas. La distribución del tamaño de partícula de las partículas obtenidas de la aleación que absorbe hidrógeno se midieron mediante un dispositivo de medición de la distribución del tamaño de partícula por difracción / dispersión láser, y el tamaño promedio de partícula de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno con un 50% de integración de la circunvolución fue de 45  $\mu\text{m}$ .

Con respecto a 100 partes en masa del polvo obtenido de la aleación que absorbe hidrógeno, se añadieron 0,01 partes en masa de poliacrilato de sodio (poliacrilato de Na) como el agente espesante, 1,0 parte en masa de negro de acetileno como material conductor, 0,1 partes en masa de fluoruro de calcio como el agente aditivo del electrodo negativo, y 10 partes en masa de agua para ser amasada de modo que se preparó la suspensión de la mezcla del electrodo negativo.

Se midió el exponente de iones de hidrógeno (pH) de la suspensión obtenida de la mezcla del electrodo negativo, y el pH era de 8.

Para ambas superficies de una placa de hierro perforada como el sustrato del electrodo negativo, se aplicó uniformemente la suspensión de la mezcla del electrodo negativo para tener un espesor constante. Cabe señalar que la placa perforada tiene un espesor de 60  $\mu\text{m}$  y la superficie de la misma es níquelada.

Después de secar la suspensión de la mezcla del electrodo negativo, se enrolló adicionalmente mediante un rodillo la placa perforada a la que se adhiere el polvo de la aleación que absorbe hidrógeno y se la cortó de manera que se fabricó el electrodo 26 negativo para un tamaño AA que contiene la aleación que absorbe hidrógeno. Cabe señalar que la cantidad de la aleación que absorbe hidrógeno por electrodo negativo es de 9,0 g.

## (2) Fabricación del electrodo positivo

Se pesaron sulfato de níquel, sulfato de zinc, sulfato de magnesio, y sulfato de cobalto de tal forma que el zinc es 3% en masa, el magnesio es 0,4% en masa, y el cobalto es 1% en masa con respecto al níquel, se añadieron a una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 N (normalidad) que contenía iones amonio, y se ajustó la solución acuosa mixta. Mientras se agitaba la solución acuosa mixta obtenida, se añadió gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 10 N (normalidad) a la solución acuosa mixta que va a reaccionar, y se estabilizó el exponente de iones hidrógeno (pH) en 13 a 14 durante esta reacción para generar partículas de hidróxido de níquel en las que el hidróxido de níquel está principalmente contenido y se disuelven zinc, magnesio y cobalto.

Las partículas obtenidas de hidróxido de níquel se lavaron con diez veces su volumen de agua pura tres veces y, a continuación, se deshidrataron y se secaron. Cabe señalar que las partículas obtenidas de hidróxido de níquel tenían una forma esférica con un diámetro promedio de partícula de 10  $\mu\text{m}$ .

A continuación, con respecto a 100 partes en masa del material en polvo activo del electrodo positivo elaborado a partir de las partículas de hidróxido de níquel fabricadas como se describe anteriormente, se mezclaron 10 partes en masa del polvo de hidróxido de cobalto, y además, 0,5 partes en masa de óxido de itrio, 0,5 partes en masa de óxido de zinc y 40 partes en masa de una solución de una dispersión de HPC para preparar la suspensión de la mezcla del electrodo positivo. Luego, se recubrió una espuma de níquel en forma de lámina como el sustrato del electrodo positivo y se lo introdujo con la suspensión de la mezcla del electrodo positivo. Se secó la espuma de níquel a la que se adhiere la suspensión de la mezcla del electrodo positivo y se enrolla mediante un rodillo. Después del proceso de laminación, se cortó la espuma de níquel a la que se adhiere la suspensión de la mezcla del electrodo positivo en una forma predeterminada para formar el electrodo 24 positivo para un tamaño AA. El electrodo 24 positivo soporta la mezcla del electrodo positivo de tal forma que la capacidad del electrodo positivo sea de 2000 mAh.

## (3) Montaje de una batería secundaria de hidruro de níquel

El electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo obtenidos se enrollan en espiral con el separador 28 intercalado

entre ambos de forma tal que se fabricó el grupo de electrodos 22. El separador 28 usado para la fabricación del grupo de electrodos 22 se elabora aquí de tela no tejida de fibra de polipropileno para lo cual se realiza el tratamiento de sulfonación, y su espesor era de 0,1 mm (peso 53 g/m<sup>2</sup>).

5 El grupo de electrodos 22 descrito anteriormente se alojó en el envase 10 exterior que tiene una forma cilíndrica con una parte inferior, y se inyectó en su interior una cantidad predeterminada de una solución electrolítica alcalina elaborada a partir de 30% en masa de una solución acuosa de NaOH que contiene KOH y LiOH. Después de eso, se cerró la abertura del envase 10 exterior por medio de la placa 14 que sirve de cubierta o similar, y se ensambló la batería 2 secundaria de hidruro de níquel de tamaño AA que tiene una capacidad nominal de 2000 mAh. La batería secundaria de hidruro de níquel se conoce como una batería a. Cabe notar que se fabricaron 10 baterías a.

10 (4) Tratamiento de activación inicial

Con respecto a la batería a, el tratamiento de activación inicial en el cual se cargó la batería a una temperatura de 25°C con una corriente de carga de 200 mA (0,1 C) durante 16 horas y, a continuación, se descargó hasta que el voltaje de la batería llegó hasta 0,5 V con una corriente de descarga de 400 mA (0.2 C), se repitió dos veces. De esta forma, se elaboró la batería a para estar en una condición de operar.

15 **(Ejemplos 2 a 9)**

Las baterías secundarias de hidruro de níquel (baterías b, c, d, e, f, g, h, i) se fabricaron de la misma forma que la batería a del Ejemplo 1, excepto porque, en la preparación de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo, la cantidad del agente espesante que se añade, el tipo de agente aditivo del electrodo negativo que se añade, y la cantidad de los mismos se fijaron como se muestra en la Tabla 1.

20 **(Ejemplo 10)**

25 Se fabricó una batería secundaria de hidruro de níquel (batería j) en la misma forma que la batería del Ejemplo 1, excepto porque, en la preparación de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo, se usó una aleación que absorbe hidrógeno que tiene la composición de  $(La_{0.40}Sm_{0.59}Zr_{0.01})_{0.88}Mg_{0.12}Ni_{3.30}Al_{0.20}$ , y se fijaron la cantidad del agente espesante que se añade, el tipo de agente aditivo del electrodo negativo que se añade, y la cantidad de los mismos como se muestra en la Tabla 1.

También en los ejemplos 2 a 10, se midió el exponente de iones de hidrógeno (pH) de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo. El resultado es que el pH era 8 cuando el tipo de agente aditivo del electrodo negativo es fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>), el pH era 8 cuando el tipo del agente aditivo del electrodo negativo es sulfuro de calcio (CaS), y el pH era 8 cuando el tipo del agente aditivo del electrodo negativo es cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>).

30 **(Ejemplo Comparativo 1)**

35 Se trató de fabricar una batería secundaria de hidruro de níquel (batería k) en la misma forma que la batería del Ejemplo 1, excepto porque se cambió el agente aditivo del electrodo negativo por hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) y se estableció la cantidad del agente espesante que se añade como se muestra en la Tabla 1. Sin embargo, puesto que la viscosidad de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo disminuyó significativamente, el electrodo negativo no podría ser fabricado y no se podría mejorar la batería.

**(Ejemplo Comparativo 2)**

Se fabricó una batería secundaria de hidruro de níquel (batería l) en la misma forma que la batería k del Ejemplo Comparativo 1, excepto porque la cantidad de aditivo del agente espesante se estableció como se muestra en la Tabla 1.

40 En los Ejemplos Comparativos 1, 2 en los que el tipo de agente aditivo del electrodo negativo es hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), se midió el exponente de iones de hidrógeno (pH) de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo. El resultado es que el pH era de 11.

2. Prueba de evaluación de la batería secundaria de hidruro de níquel

(1) Características de autodescarga

45 La baterías a hasta l después del tratamiento de activación inicial, se cargaron bajo una atmósfera de 25°C con una corriente de carga de 2000 mA (1,0 C) durante 1 hora y, a continuación, se dejaron bajo una atmósfera de 60°C durante 1 mes (que corresponde a ser dejadas a temperatura ambiente durante 1 año). Luego, después de haber

5 dejado las baterías así, fueron descargadas hasta que el voltaje de la batería llegó hasta 0,8 V con una corriente de descarga de 2.000 mA (1,0 C) bajo una atmósfera de 25°C. Se midió la capacidad de descarga de las baterías en este momento. La capacidad de descarga en este momento se define como la capacidad después de haber sido dejado. En cada una de las baterías, se sometieron 10 baterías a esta prueba, y se determinó un valor promedio de la capacidad después de haber sido dejadas. En cada una de las baterías, un valor relativo en el caso en que la capacidad después de haber sido dejada la batería 1 en el ejemplo comparativo 2 se define como 100 mAh se muestra en la Tabla 2 como el valor promedio de la capacidad después de haber sido dejada. Cabe anotar que, una batería que tiene un valor promedio mayor de la capacidad después de haber sido dejada muestra que es poco probable que ocurra la autodescarga incluso después de haber sido dejada durante un largo tiempo y las características de autodescarga son mejores. Además, se determinó la desviación estándar de la capacidad descrita anteriormente después de haber sido dejada, y el resultado obtenido se muestra en la Tabla 2 como un valor de dispersión de la capacidad después de haber sido dejada. Un valor de dispersión mayor muestra que se incluyen más baterías que tienen una gran diferencia con el valor promedio de la capacidad después de haber sido dejada.

(2) Características de la duración del ciclo

15 La baterías a hasta 1 después del tratamiento de activación inicial, se cargaron bajo una atmósfera de 25°C con una corriente de carga de 2000 mA (1,0 C) durante 1 hora y, a continuación, se dejaron durante 20 minutos.

Las baterías se descargaron hasta que el voltaje de la batería llegó hasta 1,0 V con una corriente de descarga de 2.000 mA (1,0 C) bajo la misma atmósfera y, a continuación, fueron dejadas durante 10 minutos.

20 Cuando se define el ciclo de carga-descarga anterior como 1 ciclo, y la capacidad inicial se define como 100% en cada una de las baterías, el número de ciclos hasta que se detectó una relación de retención de la capacidad con respecto a la capacidad inicial cayó por debajo del 60%, y el número se definió como una duración del ciclo. En cada una de las baterías, se sometieron 10 baterías a esta prueba, y se determinó un valor promedio de la duración del ciclo. En cada una de las baterías, un valor relativo en el caso en que el número de ciclos cuando la batería 1 del ejemplo comparativo 2 alcanza la duración del ciclo, se define como 100 es mostrado en la Tabla 2 como el valor promedio de la duración del ciclo. Además, se determinó la desviación de la duración del ciclo anteriormente descrito, y se muestra el resultado obtenido en la Tabla 2 como un valor de dispersión de la duración del ciclo. Un mayor valor de dispersión muestra que se incluyen más baterías que tienen una gran diferencia con el valor promedio de la duración del ciclo.

Tabla 1

Batería	Aleación que absorbe hidrógeno	Agente espesante		Agente aditivo del electrodo negativo (compuesto de calcio)	
		Tipo	Cantidad (partes en masa)	Tipo	Cantidad (partes en masa)
a	$La_{0.60}Ce_{0.30}Pr_{0.05}Nd_{0.05}Ni_{3.90}Co_{0.60}Mn_{0.40}Al_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.01	CaF <sub>2</sub>	0.1
b	$La_{0.60}Ce_{0.30}Pr_{0.05}Nd_{0.05}Ni_{3.90}Co_{0.60}Mn_{0.40}Al_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.05	CaF <sub>2</sub>	0.1
c	$La_{0.60}Ce_{0.30}Pr_{0.05}Nd_{0.05}Ni_{3.90}Co_{0.60}Mn_{0.40}Al_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.05	CaF <sub>2</sub>	0.5
d	$La_{0.60}Ce_{0.30}Pr_{0.05}Nd_{0.05}Ni_{3.90}Co_{0.60}Mn_{0.40}Al_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.05	CaF <sub>2</sub>	1.0
e	$La_{0.60}Ce_{0.30}Pr_{0.05}Nd_{0.05}Ni_{3.90}Co_{0.60}Mn_{0.40}Al_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.05	CaS	0.5
F*	$La_{0.60}Ce_{0.30}Pr_{0.05}Nd_{0.05}Ni_{3.90}Co_{0.60}Mn_{0.40}Al_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.05	CaCl <sub>2</sub>	0.5

Batería	Aleación que absorbe hidrógeno	Agente espesante		Agente aditivo del electrodo negativo (compuesto de calcio)	
		Tipo	Cantidad (partes en masa)	Tipo	Cantidad (partes en masa)
g	$\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{3.90}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.10	$\text{CaF}_2$	0.1
h	$\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{3.90}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.05	$\text{CaF}_2$	0.05
i	$\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{3.90}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.05	$\text{CaF}_2$	2.0
j	$(\text{La}_{0.40}\text{Sm}_{0.59}\text{Zr}_{0.01})_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{Ni}_{3.30}\text{Al}_{0.20}$	Poliacrilato de Na	0.05	$\text{CaF}_2$	0.5
k	$\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{3.90}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.10	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.1
l	$\text{La}_{0.60}\text{Ce}_{0.30}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ni}_{3.90}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.35}$	Poliacrilato de Na	0.20	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.1

\*Ejemplo de referencia (no hace parte de la invención)

Tabla 2

Batería	Capacidad después de ser dejada		Duración del ciclo	
	Valor promedio (mAh)	Valor de la dispersión	Valor promedio (veces)	Valor de la dispersión
a	125	10	110	11
b	125	4	109	5
c	135	4	105	5
d	137	4	100	5
e	118	5	101	5
F*	120	4	99	5
g	100	4	100	5
h	103	4	102	4
i	138	4	95	4

Batería	Capacidad después de ser dejada		Duración del ciclo	
	Valor promedio (mAh)	Valor de la dispersión	Valor promedio (veces)	Valor de la dispersión
j	180	3	140	4
k	X		X	
l	100	9	100	10

\*Ejemplo de referencia (no hace parte de la invención)

### (3) Discusión

5 En el Ejemplo Comparativo 1 (batería k), no se podría formar la batería. Esto es porque el hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) que es un compuesto de calcio que muestra alcalinidad cuando se disuelve en agua fue utilizado cuando se preparó la suspensión de la mezcla del electrodo negativo, y por lo tanto se inhibió la función del agente espesante, no se podría obtener la suspensión de la mezcla del electrodo negativo que tiene una viscosidad apropiada, y no se podría formar el electrodo negativo. Cuando se trató de fabricar el electrodo negativo mediante el uso de hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) como el agente aditivo del electrodo negativo para suprimir la autodescarga, se necesita añadir una gran cantidad de agente espesante como con la batería 1 del Ejemplo Comparativo 2. Si aumenta la cantidad del agente espesante soportada por el electrodo negativo, la cantidad de la aleación que absorbe hidrógeno disminuye relativamente, lo que resulta en una disminución de la capacidad de la batería. Además, mediante la aplicación de una corriente, el agente espesante se oxida en la batería que se descompone y la aleación que absorbe hidrógeno absorbe el hidrógeno generado, y por lo tanto, disminuye la cantidad que absorbe hidrógeno que contribuye a una reacción de carga-descarga. Por lo tanto, la batería no puede mantener la capacidad, y lo que resulta en un efecto adverso de disminución en las características de autodescarga.

20 En contraste, la batería a del Ejemplo 1 se puede formar y tiene mejores características de autodescarga que las de la batería 1 del Ejemplo Comparativo 2. Esto es porque el agente aditivo del electrodo negativo contenido en el electrodo negativo de la batería a es fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ), el fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ) no muestra la alcalinidad cuando se disuelve en agua, la función del agente espesante no se perjudica, y se puede obtener la suspensión de la mezcla del electrodo negativo que tiene viscosidad adecuada. Es decir, ya que en el Ejemplo 1, puede obtenerse la suspensión de la mezcla del electrodo negativo que tiene una viscosidad adecuada incluso por una menor cantidad de agente espesante que la de la batería 1 del Ejemplo Comparativo 2, se puede fabricar la batería. De esta forma, la batería a requiere una menor cantidad del agente espesante, y por lo tanto, puede contener una mayor cantidad de la aleación que absorbe hidrógeno. Por lo tanto, se puede conseguir la batería con alta capacidad como la diseñada sin disminuir la capacidad de la batería. Esto es el mismo para las baterías b a j que tienen una cantidad más pequeña de aditivo del agente espesante que la de la batería 1 y se puede obtener la batería con alta capacidad como la diseñada sin disminuir la capacidad de la batería. Además, en la batería a, se logra una mejora en las características de autodescarga de la batería mediante la acción del fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ). Además, puesto que la cantidad del agente espesante es pequeña, se puede reducir al mínimo el efecto adverso descrito anteriormente sobre las características de autodescarga. Por lo tanto, la batería puede mantener una alta capacidad después de haber sido dejada por un largo tiempo, y sobresale en las características de autodescarga.

35 A continuación, de acuerdo con el Ejemplo 1 (batería a), Ejemplo 2 (batería b), y el Ejemplo 7 (batería g), se encontró que la cantidad del agente espesante inyectada en la suspensión de la mezcla del electrodo negativo es preferiblemente de 0,05 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la aleación que absorbe hidrógeno. Cuando se aumenta la cantidad del agente espesante, el efecto adverso sobre las características de autodescarga es causado como se describió anteriormente, y por lo tanto, disminuye el efecto del fluoruro de calcio como el agente aditivo del electrodo negativo. Esto es claro a partir del hecho de que la capacidad después de ser dejada en el Ejemplo 7 (batería g) que tiene la cantidad del agente espesante más grande que el Ejemplo 1 (batería a) y el Ejemplo 2 (batería b) es menor que las capacidades después de haber sido dejadas en el Ejemplo 1 (batería a) y el Ejemplo 2 (batería b). Por lo tanto, la cantidad del agente espesante es preferiblemente de 0,05 partes en masa o menos. En el intervalo con menos efecto adverso del agente espesante en las características de autodescarga de la batería, entre mayor sea la cantidad del agente espesante, menor será el valor de dispersión de la capacidad después de haber sido dejada. Es decir, el valor de dispersión del Ejemplo 2 (batería b) es menor que el valor de dispersión del Ejemplo 1 (batería a). Esto es porque, si aumenta la viscosidad de la suspensión de la mezcla del electrodo negativo cuando se fabrica el electrodo negativo, se vuelve más difícil que gotee la suspensión de la mezcla del electrodo negativo aplicado al sustrato del electrodo negativo, y como resultado, se estabiliza la

cantidad de la aleación que absorbe hidrógeno contenida en el electrodo negativo.

5 A continuación, de acuerdo con el Ejemplo 2 (batería b), el Ejemplo 3 (batería c), el Ejemplo 4 (batería d), el Ejemplo 8 (batería h), y el Ejemplo 9 (i batería), se encuentra que, la cantidad de compuesto de calcio como el agente aditivo del electrodo negativo es preferiblemente de 0,1 a 1,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la aleación que absorbe hidrógeno. Cuando la cantidad del agente aditivo del electrodo negativo es menor que 0,1 partes en masa, disminuye el efecto de mejora de las características de autodescarga. Por lo tanto, el límite inferior de la cantidad del agente aditivo del electrodo negativo es preferiblemente de 0,1 partes en masa. Por el contrario, cuando aumenta la cantidad del agente aditivo del electrodo negativo, disminuye relativamente la cantidad de la aleación que absorbe hidrógeno, lo que resulta en una disminución en la capacidad. En particular, cuando la cantidad del agente aditivo del electrodo negativo es superior a 1,0 partes en masa, las características de autodescarga son buenas, pero disminuyen las características de duración del ciclo. Por lo tanto, con el fin de poner las características de duración del ciclo de la batería en un buen estado junto con el aumento de la capacidad de la batería y la mejora en las características de autodescarga, el límite superior del agente aditivo del electrodo negativo es preferiblemente de 1,0 parte en masa.

15 A continuación, en el Ejemplo 5 (batería e) y el Ejemplo 6 (batería f; Ejemplo de referencia), se cambió el tipo de compuesto de calcio como el agente aditivo del electrodo negativo. Por consiguiente, se encuentra que, en el caso del sulfuro de calcio (CaS) y el cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>), estando indicado el último como el Ejemplo de referencia, la duración del ciclo es similar a aquella del Ejemplo comparativo 2 (batería 1), pero se mejoran las características de autodescarga. Por lo tanto, puede decirse que, al igual que el agente aditivo del electrodo negativo, sulfuro de calcio y cloruro de calcio, siendo el último indicado como el Ejemplo de referencia, son efectivos para mejorar las características de autodescarga, además del fluoruro de calcio.

25 A continuación, en el Ejemplo 10 (batería j), se cambió el tipo de la aleación que absorbe hidrógeno por la aleación que absorbe hidrógeno que tiene una composición representada por la fórmula general (I): Ln<sub>1-w</sub>Mg<sub>w</sub>Ni<sub>x-y-z</sub>Al<sub>y</sub>T<sub>z</sub>, en la que Ln representa al menos un elemento seleccionado de un elemento de los lantánidos, Ca, Sr, Sc, Y, Yb, Er, Ti, Zr, y Hf, T representa al menos un elemento seleccionado de entre V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, y B, y w, x, y, y z representan 0 < w < 0,3, 3.00 ≤ x ≤ 3.80, 0.10 ≤ y ≤ 0.25, y 0 ≤ z ≤ 0.1, respectivamente. Más específicamente, se utilizó la aleación que absorbe hidrógeno representada por (La<sub>0.40</sub>Sm<sub>0.59</sub>Zr<sub>0.01</sub>)<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>Ni<sub>3.30</sub>Al<sub>0.20</sub>. De acuerdo con la batería j que utiliza esta aleación que absorbe hidrógeno, se encuentra que las características de autodescarga y las características de duración del ciclo se mejoran aún más en comparación con aquellas del Ejemplo comparativo 2 (batería 1). Se considera que esto es debido a que se obtiene un efecto de sinergia de las propiedades descritas a continuación por la aleación que absorbe hidrógeno representada por la fórmula general antes descrita (I). Esto es, en primer lugar, la aleación que absorbe hidrógeno representada por la fórmula general (I) tiene una propiedad que, puesto que el valor del índice z que representa la cantidad del elemento representado por T es pequeño o 0,1 o menos, un constituyente que es eluido en la solución del electrolito en la batería es pequeño y es poco probable que ocurra una reacción para la prevención de las características de autodescarga mejorando el efecto de los compuestos de calcio como el agente aditivo del electrodo negativo. Además, en la aleación que absorbe hidrógeno que contiene Mg y que tiene el valor del índice x dentro del intervalo de 3,00 a 3,80, como la aleación que absorbe hidrógeno representada por la fórmula general (I) antes descrita, su estructura cristalina es una llamada estructura superred que es una estructura de Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>. La aleación que absorbe hidrógeno que tiene tal estructura tiene la propiedad de que es poco probable que suceda la pulverización debido a la absorción y liberación de hidrógeno. Por lo tanto, se puede obtener una batería buena cuyas características de duración de ciclo también se mejoran además de la coexistencia de las características de autodescarga y aumento de la capacidad. Por lo tanto, en la presente invención, se usa preferiblemente la aleación que absorbe hidrógeno que tiene una composición representada por la fórmula general (I): Ln<sub>1-w</sub>Mg<sub>w</sub>Ni<sub>x-y-z</sub>Al<sub>y</sub>T<sub>z</sub>, en la que Ln representa al menos un elemento seleccionado de un elemento de los lantánidos, Ca, Sr, Sc, Y, Yb, Er, Ti, Zr, y Hf, T representa al menos un elemento seleccionado de entre V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, y B, y w, x, y, y z representan 0 < w < 0.3, 3.00 ≤ x ≤ 3.80, 0.10 ≤ y ≤ 0.25, y 0 ≤ z ≤ 0.1, respectivamente.

50 Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, en el electrodo negativo de la batería secundaria de hidruro de níquel, mediante la adición del compuesto de calcio que no muestra alcalinidad cuando se disuelve en agua para la suspensión de la mezcla del electrodo negativo, el electrodo negativo puede ser fabricado exitosamente con una pequeña cantidad del agente espesante y se puede suprimir la autodescarga de la batería, y por lo tanto, el valor industrial es extremadamente alto.

**REIVINDICACIONES**

1. Una batería (2) secundaria de hidruro de níquel que comprende:
- Un contenedor; y
- 5 un grupo de electrodos (22) alojado en el contenedor con una solución electrolítica alcalina en un estado herméticamente cerrado al aire,
- en donde
- el grupo de electrodos (22) comprende un electrodo (24) positivo y un electrodo (26) negativo que se superponen entre sí a través de un separador (28), y
- 10 el electrodo (26) negativo comprende una aleación que absorbe hidrógeno (42), un agente (44) aditivo del electrodo negativo, un agente (46) espesante, y un material (48) conductor, caracterizado porque
- el agente (44) aditivo del electrodo negativo comprende al menos uno seleccionado de fluoruro de calcio, y sulfuro de calcio, y
- el agente (46) espesante es poliacrilato de sodio.
2. La batería (2) secundaria de hidruro de níquel de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque
- 15 una cantidad de aditivo del agente aditivo del electrodo negativo es de 0,1 a 1,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la aleación que absorbe hidrógeno.
3. La batería (2) secundaria de hidruro de níquel de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque
- una cantidad de aditivo del agente espesante es de 0,01 a 0,1 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la aleación que absorbe hidrógeno.
- 20 4. La batería (2) secundaria de hidruro de níquel de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, caracterizada porque
- la aleación que absorbe hidrógeno tiene una composición representada por una fórmula general:
- $$\text{Ln}_{1-w}\text{Mg}_w\text{Ni}_{x-y-z}\text{Al}_y\text{T}_z,$$
- en donde Ln representa al menos un elemento seleccionado de un elemento de los lantánidos, Ca, Sr, Sc, Y, Yb, Er, Ti, Zr, y Hf,
- 25 T representa al menos un elemento seleccionado de entre V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P, y B, y w, x, y, y z representan  $0 < w < 0,3$ ,  $3.00 \leq x \leq 3.80$ ,  $0.10 \leq y \leq 0.25$ , y  $0 \leq z \leq 0.1$ , respectivamente.
5. La batería (2) secundaria de hidruro de níquel de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, caracterizada porque
- el material conductor comprende negro de humo.

FIGURA 1

