

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 983**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/24** (2006.01)  
**H01M 4/32** (2006.01)  
**H01M 4/38** (2006.01)  
**H01M 4/52** (2006.01)  
**H01M 10/30** (2006.01)  
**H01M 10/34** (2006.01)  
**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 4/131** (2010.01)  
**H01M 4/133** (2010.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2012** **E 12175342 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016** **EP 2551942**

54 Título: **Electrodo para acumulador alcalino**

30 Prioridad:

**29.07.2011 FR 1156956**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.02.2017**

73 Titular/es:

**SAFT (100.0%)  
12, rue Sadi Carnot  
93170 Bagnolet, FR**

72 Inventor/es:

**BERNARD, PATRICK;  
GOUBAULT, LIONEL y  
GILLOT, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 602 983 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Electrodo para acumulador alcalino

**Campo técnico**

5 El campo técnico de la invención es el de los acumuladores alcalinos, especialmente el de los acumuladores de tipo níquel-hidruro metálico (NiMH), níquel-cadmio (NiCd), níquel-cinc (NiZn), níquel-hidrógeno (NiH<sub>2</sub>) y níquel-hierro (NiFe).

**Estado de la técnica**

10 Un acumulador alcalino comprende en general al menos un electrodo positivo (cátodo) y al menos un electrodo negativo (ánodo). El electrodo positivo está separado del electrodo negativo por un separador que por lo general está constituido de poliolefina o de poliamida. El haz electroquímico compuesto por el conjunto de los electrodos positivos y negativos y de separadores está impregnado con un electrolito, que por lo general es una solución de base fuerte tal como NaOH, LiOH o KOH.

15 Los electrodos positivos no sinterizados (empastados) de níquel utilizados en los acumuladores alcalinos están constituidos generalmente de forma general por un sustrato conductor tridimensional tal como espuma de níquel o uno bidimensional de tipo fleje, partículas de hidróxido de níquel esféricas y un compuesto de cobalto conductor electrónico, de tipo óxido o hidróxido de cobalto introduce en forma de polvo o depositado sobre la superficie de partículas de hidróxido de níquel. Estos compuestos de cobalto conductor suelen permitir habitualmente garantizar un buen contacto electrónico entre las partículas de hidróxido de níquel poco conductoras cuando están descargadas y el sustrato.

20 Un inconveniente de estos electrodos positivos en los acumuladores alcalinos es la formación de microcortocircuitos. En el electrodo positivo de níquel, los compuestos de cobalto de tipo hidróxido u óxido, en los que el grado de oxidación del cobalto es de 2,0 son solubles en el electrolito. Después de una primera carga completa del acumulador, el compuesto de cobalto se oxida a un grado de oxidación mayor o igual a 3, generalmente se forma el oxihidruro de cobalto, que es muy poco soluble en el electrolito. Durante el uso, cuando la temperatura de ciclación de un acumulador es alta, el oxihidruro de cobalto puede disolverse, y cuando la tensión del elemento se vuelve inferior o igual a 1 V, el oxihidruro de cobalto se puede reducir a un compuesto de cobalto de tipo hidróxido soluble en el electrolito. En consecuencia, este compuesto de cobalto conductor puede migrar al separador y formar microcortocircuitos entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. Cuando la corriente de cortocircuito es lo suficientemente grande o cuando la corriente de ciclación es lo suficientemente pequeña, estos microcortocircuitos generan una pérdida de capacidad del acumulador.

35 Un acumulador NiMH está incluido en la familia de acumuladores alcalinos, e incluye típicamente al menos un electrodo positivo que comprende una sustancia activa compuesta principalmente constituida por hidróxido de níquel, al menos un electrodo de níquel compuesto principalmente por un metal que puede capturar hidrógeno de forma reversible para formar un hidruro. Cuando se utiliza en almacenamiento, en ciclación o en flotación de un acumulador NiMH, la aleación hidrurable presente en el electrodo negativo se corroe en medio acuoso, para formar óxidos o hidróxidos, especialmente hidróxidos de los metales de transición Co, Mn o Al que son solubles en el electrolito y que pueden migrar, por tanto, y depositarse en el separador o en el electrodo positivo. Depositado en el separador, el compuesto a base de cobalto, que es conductor, conlleva generalmente la formación de microcortocircuitos que contribuyen a una pérdida adicional de capacidad del acumulador.

40 El documento EP 1 942 547 describe una batería de tipo níquel-metal hidrurable en la que la composición del electrodo positivo comprende un hidróxido a base de níquel, cobalto, y aditivos, tal como un compuesto de niobio, y en la que la composición del electrodo negativo incluye una aleación hidrurable y cobalto.

45 El documento de A. Le Viet y col. "Nanostuctured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Polymorphs by Electrospinning for Rechargeable Lithium Batteries", J. Phys. Chem. C 2010, 114, 664-671, describe el uso de formas polimórficas de óxido de niobio NbO en baterías de ion litio.

El documento EP -A-1.168.471 describe un electrodo positivo para un acumulador alcalino, en el que la composición del electrodo positivo incluye un hidróxido de níquel, óxido de cobalto a base de sodio y un compuesto de niobio.

El objetivo de la presente invención es reducir la pérdida de capacidad durante la ciclación derivada de la formación de microcortocircuitos en un acumulador alcalino.

**Sumario de la invención**

A tal fin, la presente invención propone una composición de electrodos que comprende un material M seleccionado entre un hidróxido de níquel y una aleación hidrurable y óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura monoclinica.

Según una realización, la composición de electrodos comprende de 0,1 a 3 % en masa de óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura monoclinica, con respecto al a masa del material M, preferentemente de 0,1 a 0,5 % en masa del óxido de

niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura monoclinica.

Según una realización, la composición de los electrodos comprende además óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura ortorrómbica en una proporción tal que la masa de óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> representa como máximo el 3 % de la masa del material M.

- 5 Según una realización, la composición de los electrodos es tal que el óxido de niobio de estructura monoclinica representa de 50 al 90 % en masa de óxido de niobio monoclinico y del óxido de niobio ortorrómbico.

Según una realización, la composición de los electrodos comprende de 0,1 al 2,9 % en masa de óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura monoclinica y de 0,1 a 2,9 % en masa de óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura ortorrómbica con respecto a la masa del material M, preferentemente de 0,1 a 0,5 % en masa de cada óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- 10 Según una realización, el óxido de niobio en la composición de electrodos está compuesto esencialmente de óxido de niobio de estructura monoclinica o de óxido de niobio de estructura monoclinica y óxido de niobio de estructura ortorrómbica.

Según una realización de la invención, el material M para el electrodo positivo es un hidróxido a base de níquel.

- 15 Por "hidróxido a base de níquel" se entiende un hidróxido de níquel, un hidróxido a base de principalmente níquel, pero también un hidróxido de níquel a base de al menos un hidróxido cristalizado simultáneamente de un elemento seleccionado entre cinc (Zn), cadmio (Cd), magnesio (Mg) y aluminio (Al), y al menos un hidróxido cristalizado simultáneamente de un elemento seleccionado entre cobalto (Co), manganeso (Mn), aluminio (Al), itrio (Y), calcio (Ca), circonio (Zr), cobre (Cu). Un hidróxido cristalizado simultáneamente incluido en el hidróxido de níquel es un hidróxido que forma una solución sólida con el hidróxido de níquel, es decir, que ocupa, en proporción  
20 continuamente variable, los sitios atómicos definidos por la red cristalina de hidróxido de níquel. El hidróxido de níquel puede estar preferentemente revestido por un revestimiento a base de hidróxido de cobalto, opcionalmente parcialmente oxidado.

- 25 Según una realización, la composición del electrodo positivo incluye además al menos un espesante tal como carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), un poli(ácido acrílico) (PAAc), una goma xantana, una goma guar, poli(óxido de etileno) (PEO) o una mezcla de los anteriores.

- 30 Según una realización, la composición del electrodo positivo incluye además al menos un aglutinante tal como un copolímero de estireno-butadieno (SBR) opcionalmente carboxilado, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), un copolímero de estireno, etileno, butileno y estireno (SEBS), un terpolímero de estireno, butadieno y vinilpiridina (SBVR), poliamida (PA), polietileno (PE), un copolímero de tipo etileno-acetato de vinilo (EVA), un copolímero de silano, un polímero con función acrilato de tipo poli(acrilato), estireno-acrilato, estireno-anhídrido maleico, un politetrafluoroetileno (PTFE), un copolímero fluorado de etileno y propileno (FEP), el polihexafluoropropileno (PHFP), y el perfluorometilvinil éster (PMVE), o una mezcla de los anteriores.

- 35 Según una realización, la composición del electrodo positivo incluye además al menos un compuesto seleccionado entre los óxidos de cobalto y los hidróxidos de cobalto, tales como CoO, Co(OH)<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (donde 0,1 ≤ x ≤ 1), Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (donde 0,1 ≤ x ≤ 1), H<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (donde 0,1 ≤ x ≤ 1), Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (donde 2,5 ≤ x ≤ 3).

Según una realización, la composición de electrodos incluye además al menos un compuesto seleccionado entre níquel, cobalto o carbono.

- 40 Según una realización, la composición del electrodo positivo incluye además un compuesto seleccionado entre óxidos e hidróxidos de cinc tales como ZnO o Zn(OH)<sub>2</sub>, óxidos e hidróxidos de itrio tales como Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Y(OH)<sub>3</sub>, óxidos e hidróxidos de iterbio tales como Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Yb(OH)<sub>3</sub> y los óxidos, hidróxidos y derivados fluorados de calcio tales como CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> o CaF<sub>2</sub> o una mezcla de los anteriores.

Según una realización de la invención, el material M para el electrodo negativo es una aleación hidrurable de fórmula AB<sub>x</sub> donde:

- 45 A es un elemento seleccionado entre La, Ce, Nd, Pr, Mg, Sm, Y o una mezcla de los anteriores,  
B es un elemento seleccionado entre Ni, Mn, Fe, Al, Co, Cu, Zr, Sn o una mezcla de los anteriores,  
x es un número tal que 3 ≤ x ≤ 6.

Según una realización, la aleación se selecciona entre el grupo que comprende aleaciones de tipo AB<sub>5</sub>, A<sub>5</sub>B<sub>19</sub> y A<sub>2</sub>B<sub>7</sub>, o una mezcla de los anteriores.

- 50 Según una realización, la composición del electrodo negativo comprende además al menos un espesante tal como carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), poli(ácido acrílico) (PAAc) y poli(óxido de etileno) (PEO) o una mezcla de los anteriores.

Según una realización, la composición del electrodo negativo comprende además al menos un aglutinante tal como un copolímero de estireno-butadieno (SBR), poli(acrilato de estireno) (PSA) y politetrafluoroetileno (PTFE), o una mezcla de los anteriores.

5 Según una realización, la composición del electrodo negativo incluye además al menos un compuesto seleccionado entre el níquel en forma de polvo, carbono en forma de polvo o de fibras, nanotubos de carbono.

Según una realización, la composición del electrodo positivo y/o negativo comprende además fibras de al menos un polímero tal como poliamida, polipropileno, polietileno o una mezcla de los anteriores.

La invención propone también un electrodo positivo que comprenda la composición para electrodo positivo anteriormente descrita y un colector de corriente.

10 La invención propone también un electrodo negativo que comprenda la composición para electrodo negativo anteriormente descrita y un colector de corriente.

La invención propone un acumulador alcalino que incluye al menos un electrodo positivo según la invención.

La invención también propone un acumulador alcalino que incluye al menos un electrodo negativo según la invención.

15 Según una realización, el acumulador alcalino comprende en general al menos un electrodo positivo según la invención y al menos un electrodo negativo según la invención.

La invención también propone un procedimiento de fabricación de un electrodo según la invención que comprende las etapas que consisten en:

- 20 a) proporcionar un material M, seleccionándose el material M entre un hidróxido a base de níquel, una aleación hidrurable;  
 b) proporcionar un óxido de niobio  $Nb_2O_5$  de estructura monoclinica;  
 c) preparar una mezcla acuosa que comprende el material M y el óxido de niobio de estructura monoclinica para obtener una pasta;  
 d) depositar la pasta obtenida en la etapa c) sobre un colector de corriente.

25 Según una realización, el procedimiento de fabricación permite obtener el electrodo positivo según la invención.

Según una realización, el procedimiento de fabricación permite obtener el electrodo negativo según la invención.

La invención también propone un procedimiento de mejora de la duración útil de un acumulador, que comprende una etapa de incorporación de óxido de niobio  $Nb_2O_5$  de estructura monoclinica a un material M, seleccionándose el material M entre un hidróxido a base de níquel, una aleación hidrurable.

30 Los procedimientos de la invención se aplican ventajosamente según una o varias variantes descritas a continuación y detalladas a continuación para la fabricación de la composición de electrodos.

Una ventaja de la invención es la limitación de la formación de microcortocircuitos en los acumuladores alcalinos.

35 Otra ventaja de la invención es la mejora de la duración útil de los acumuladores de NiCd y NiMH destinados a aplicaciones de tipo alumbrado de emergencia (Emergency Lighting Unit (ELU)) para los que el régimen de carga de los acumuladores es lento, normalmente a una corriente de carga de aproximadamente  $C_n/20$ , donde  $C_n$  es la capacidad nominal del elemento, y la temperatura de los acumuladores es alta, por lo general superior a 40°C.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán tras lectura de la descripción siguiente de una realización preferida de la invención, que se proporciona a modo de ejemplo.

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

- 40 La Figura 1 muestra un diagrama de difracción de rayos X de un polvo de óxido de niobio  $Nb_2O_5$  monoclinico.  
 La Figura 2 muestra un diagrama de difracción de rayos X de un polvo de óxido de niobio  $Nb_2O_5$  ortorrómbico.  
 La Figura 3 muestra un diagrama de difracción de rayos X de un electrodo positivo que comprende un 0,5 % de óxido de niobio  $Nb_2O_5$  monoclinico.  
 La Figura 4 muestra un diagrama de difracción de rayos X de un electrodo positivo que comprende un 0,5 % de  
 45 óxido de niobio  $Nb_2O_5$  ortorrómbico.

#### **Exposición de las realizaciones de la invención**

Según la invención, la composición de electrodos para un acumulador alcalino comprende un material M, también denominado sustancia activa o sustancia electroquímicamente activa, y un óxido de niobio pentavalente  $Nb_2O_5$  de estructura cristalina monoclinica.

El óxido de niobio monoclinico (denominado m-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) puede estar presente en una proporción tal que su masa debe estar comprendida entre 0,1 % y 3 % de la masa del compuesto M, preferentemente tal que su masa representa del 0,1 al 0,5 % de la masa del compuesto M.

- 5 El óxido de niobio pentavalente monoclinico se puede utilizar junto el óxido de niobio pentavalente Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura cristalina ortorrómbica (denominado o-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Cada óxido de niobio representa del 0,1 al 2,9 % de la masa del material M, preferentemente del 0,1 al 0,5 % de la masa total del material M. El material M puede comprender como máximo un 3 % del óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monoclinico y ortorrómbico.

Según una realización de la invención, la composición de los electrodos es tal que el óxido de niobio de estructura monoclinica representa de 50 al 90 % en masa de óxido de niobio monoclinico y del óxido de niobio ortorrómbico.

- 10 Según una realización de la invención, el óxido de niobio presente en la composición está compuesto esencialmente de óxido de niobio de estructura monoclinica y de óxido de niobio de estructura ortorrómbica.

Se ha comprobado de forma sorprendente que la incorporación del óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura monoclinica al material M permite reducir los cortocircuitos. El óxido de niobio de estructura cristalina se obtiene de forma comerciar, por ejemplo, del distribuidor Acros Organics.

- 15 Las formas cristalinas se pueden detectar mediante el análisis de un diagrama de difracción de rayos X. La forma cristalina de cada óxido de niobio se ha caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX) mediante un difractómetro Bruker D5000  $\theta$ -2 $\theta$  (geometría Bragg-Brentano, radiación Cu K $\alpha$ , campo angular para 2 $\theta$  = 5 a 90°, paso 0,03°). La identificación de fases se realizó por comparación con las fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Las referencias de las fichas JCPDS son 00-037-1468 para el óxido de niobio monoclinico y 01-071-0336 para el óxido de niobio ortorrómbico.
- 20

El óxido de niobio monoclinico pertenece al grupo espacial P2(3) y está definido por los parámetros de red a, b, c y  $\beta$  tales como a = 20,381; b = 3,82490; c = 19,3680, a/b = 5,32851 y  $\beta$  = 115.69°. El índice de los planos hkl (110), (-405) y (402) se indica en la Figura 1 para las tres rayas más intensas.

- 25 El óxido de niobio ortorrómbico pertenece al grupo espacial Pbam(55) y está definido por los parámetros de red a, b y c tales como a = 6,17500; b = 29,1750; c = 3,9300 y a/b = 0,21165. El índice de los planos hkl (001), (131), (200) y (181) se indica en la Figura 2 para las cuatro rayas más intensas.

- 30 El óxido de niobio monoclinico y el óxido de niobio ortorrómbico se distinguen fácilmente por sus rayas más intensas del diagrama de difracción de rayos X, d(110)= 3,74538 Å, d(-405)=3,64245 Å, d(402)=3,48895 Å para la forma monoclinica (Figura 1) y d(001)=3,93000 Å, d(131)=3,14013 Å, d(200)=3,08750 Å, d(181)=2,45321 Å para la forma ortorrómbica (Figura 2).

En la composición del material M de los electrodos, su presencia se puede detectar por difracción de rayos X. En la Figura 3, el óxido de niobio monoclinico se puede identificar por la presencia de los planos (110), (-405) y (402). En la Figura 4, el óxido de niobio ortorrómbico se puede identificar por la presencia de los planos (001) y (131).

La invención también se refiere a un electrodo positivo que comprende dicha composición de material M.

- 35 El material M para el electrodo positivo es un hidróxido a base de níquel. Por "hidróxido a base de níquel" se entiende un hidróxido de níquel, un hidróxido a base de principalmente níquel, pero también un hidróxido de níquel a base de al menos un hidróxido cristalizado simultáneamente de un elemento seleccionado entre cinc (Zn), cadmio (Cd), magnesio (Mg) y aluminio (Al), y al menos un hidróxido cristalizado simultáneamente de un elemento seleccionado entre cobalto (Co), manganeso (Mn), aluminio (Al), itrio (Y), calcio (Ca), circonio (Zr), cobre (Cu). Un hidróxido cristalizado simultáneamente incluido en el hidróxido de níquel es un hidróxido que forma una solución sólida con el hidróxido de níquel, es decir, que ocupa, en proporción continuamente variable, los sitios atómicos definidos por la red cristalina de hidróxido de níquel. El hidróxido de níquel puede estar preferentemente revestido por un revestimiento a base de hidróxido de cobalto, opcionalmente parcialmente oxidado.
- 40

- 45 Ventajosamente, el tamaño de partícula del hidróxido a base de níquel se caracteriza por un D<sub>v</sub> 50 % comprendido entre 5 y 15  $\mu$ m.

La composición de material M para el electrodo positivo puede comprender opcionalmente uno o varios aditivos adicionales, destinados a facilitar la aplicación y el comportamiento del electrodo. Entre los aditivos, se pueden citar, sin que dicha lista sea exhaustiva:

- 50
- espesantes tales como carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), un poli(ácido acrílico) (PAAc), una goma xantana, una goma guar, poli(óxido de etileno) (PEO),
  - aglutinantes tales como un copolímero de estireno-butadieno (SBR) opcionalmente carboxilado, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), un copolímero de estireno, butileno y estireno (SEBS), un terpolímero de estireno, butadieno y vinilpiridina (SBVR), poliamida (PA), polietileno (PE), un copolímero de tipo etileno-acetato

de vinilo (EVA), un copolímero de silano, un polímero con función acrilato de tipo poliacrilato, estireno-acrilato, estireno-anhídrido maleico, un politetrafluoroetileno (PTFE), un copolímero fluorado de etileno y propileno (FEP), polihexafluoropropileno (PHFP), y el perfluorometilvinil éster (PMVE),

- 5 – fibras de al menos un polímero, como poliamida, polipropileno, polietileno, etc. para mejorar las propiedades mecánicas del electrodo,
- agentes conductores electrónicos seleccionados por ejemplo entre óxidos e hidróxidos de cobalto como por ejemplo  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0,1 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0,1 \leq x \leq 1$ ),  $\text{H}_x\text{CoO}_2$  ( $0,1 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $2,5 \leq x \leq 3$ ), o seleccionados entre un compuesto de tipo níquel, cobalto o carbono,
- 10 – de otros compuestos seleccionados entre los compuestos de zinc tales como  $\text{ZnO}$  o  $\text{Zn(OH)}_2$ , de itrio  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , de iterbio tales como  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  o  $\text{Yb(OH)}_3$  u de calcio tales como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  o  $\text{CaF}_2$ . Preferentemente, este compuesto se añade en forma pulverulenta.

El electrodo positivo se fabrica revistiendo un colector de corriente con una pasta constituida por una mezcla acuosa de la composición de material M y los aditivos según la invención, y secando posteriormente el colector de corriente a base de dicha pasta.

- 15 El material M y los aditivos según la invención se añaden en una dispersión de agua a temperatura ambiente para obtener una pasta. La pasta suele comprender:

- del 60 al 90 % en masa del material M y óxido de niobio  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  monoclínico y opcionalmente óxido de niobio  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrómbico;
- de 0 al 5 % en masa de al menos un aglutinante;
- 20 – de 0 al 4 % en masa de al menos un espesante;
- de 0 al 30 % en masa de al menos un agente conductor;
- de 15 al 30 % en masa de agua.

El secado se realiza según los conocimientos generales del experto en la técnica, por ejemplo, al aire a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 h.

- 25 El colector de corriente puede ser tridimensional, en forma de una espuma o un fieltro, o bidimensional, en forma de un fleje perforado o no perforado, de un metal desplegado, de una rejilla o un tejido. Este colector de corriente puede contener metal o carbono. Preferentemente, el colector de corriente es de níquel o de acero níquelado.

El espesor del electrodo puede estar en un intervalo de 0,2 a 2 mm.

- 30 La invención también propone un electrodo negativo de tipo hidruro metálico que comprende dicha composición que incluye el material M.

El material M para electrodo negativo es una aleación hidrurable de fórmula  $\text{AB}_x$  donde:

A es un elemento seleccionado entre La, Ce, Nd, Pr, Mg, Sm, Y o una mezcla de los anteriores,  
 B es un elemento seleccionado entre Ni, Mn, Fe, Al, Co, Cu, Zr, Sn o una mezcla de los anteriores,  
 x es un número tal que  $3 \leq x \leq 6$ .

- 35 Ventajosamente, el tamaño de las partículas de la aleación hidrurable se caracteriza por un  $D_v$  50 % comprendido entre 20 y  $200 \mu\text{m}$ , preferentemente entre 30 et  $100 \mu\text{m}$ .

Preferentemente, la aleación se selecciona entre el grupo que comprende aleaciones de tipo  $\text{AB}_3$ ,  $\text{AsB}_{19}$  y  $\text{A}_2\text{B}_7$  o una mezcla de los anteriores.

- 40 La composición de material M para el electrodo negativo puede comprender opcionalmente uno o varios aditivos adicionales, destinados a facilitar la aplicación y el comportamiento del electrodo. Entre los aditivos, se pueden citar, sin que dicha lista sea exhaustiva:

- espesantes tales como carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), poli(ácido acrílico) (PAAc), poli(óxido de etileno) (PEO),
- 45 – aglutinantes tales como copolímeros de butadieno-estireno (SBR), poli(acrilato de estireno) (PSA), politetrafluoroetileno (PTFE),
- fibras de al menos un polímero, como poliamida, polipropileno, polietileno, etc., permitiendo estas fibras mejorar las propiedades mecánicas del electrodo,
- agentes conductores tales como níquel en polvo, carbono en polvo o en fibras, nanotubos de carbono.

- 50 El electrodo negativo se fabrica revistiendo un colector de corriente con una pasta constituida por una mezcla acuosa de la composición de material M y los aditivos según la invención y secando el colector de corriente a base de dicha pasta.

El material M y los aditivos según la invención se añaden en una dispersión de agua a temperatura ambiente para obtener una pasta. La pasta suele comprender:

- del 60 al 90 % en masa del material M y óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monoclinico y opcionalmente óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrómbico;
- de 0 al 5 % en masa de al menos un aglutinante;
- de 0 al 4 % en masa de al menos un espesante;
- 5 – de 0 al 30 % de agente conductor;
- de 15 al 30 % de agua.

El secado se realiza según los conocimientos generales del experto en la técnica, por ejemplo, durante 2 horas a 80°C al aire.

- 10 El colector de corriente puede ser una espuma de níquel, un fleje perforado plano o tridimensional de níquel o de acero níquelado.

El espesor del electrodo puede estar en un intervalo de 0,2 a 2 mm.

Ventajosamente, el electrodo negativo está recubierto de una capa superficial cuyo fin es mejorar la descarga a régimen elevado y/o la recombinación del oxígeno al finalizar la carga.

- 15 La invención también propone un acumulador con electrolito alcalino que comprende al menos un electrodo positivo según la invención. Este acumulador comprende normalmente al menos un electrodo positivo según la invención, al menos un electrodo negativo, al menos un separador y un electrolito alcalino.

El electrodo negativo puede contener cadmio, cinc, hierro, una aleación hidrurable o hidrógeno.

El separador está compuesto de forma general de fibras de poliolefina (por ejemplo, de polipropileno) o poliamida, porosas no tejidas.

- 20 El electrolito es una solución acuosa alcalina concentrada que comprende al menos un hidróxido (KOH, NaOH, LiOH), en una concentración por lo general de aproximadamente varias veces la normalidad.

- 25 De forma clásica, se preparan las pastas para los electrodos, se depositan las pastas positivas y negativas sobre los colectores de corriente respectivos para conformar los electrodos positivos y negativos, después, se superpone al menos un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo para constituir el haz electroquímico. El haz electroquímico se introduce en un recipiente contenedor y se impregna con una solución acuosa de electrolito alcalino. A continuación, se cierra el acumulador.

La invención se refiere a cualquier formato de acumuladores: formato prismático (electrodos planos) o formato cilíndrico (electrodos en forma de espiral o concéntricos). El acumulador según la invención puede ser de tipo abierto (abierto o semiabierto) o de tipo estanco.

- 30 El acumulador alcalino puede ser del tipo níquel-hidruro metálico, níquel-cadmio, níquel-hierro, níquel-cinc o níquel-hidrógeno.

La invención se refiere también a un acumulador de tipo níquel-hidruro metálico que comprende al menos un electrodo negativo según la invención.

- 35 Según una realización, el acumulador alcalino de tipo níquel-hidruro metálico comprende al menos un electrodo negativo según la invención y al menos un electrodo positivo según la invención.

### Ejemplos

Se fabricaron acumuladores estancos de NiCd de formato normalizado AA de capacidad nominal, Cn, 800 mAh.

- 40 Los electrodos positivos se prepararon de la siguiente forma: una pasta constituida a partir de una mezcla acuosa de hidróxido de níquel, óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monoclinico y/u ortorrómbico, de CMC (espesante), una dispersión acuosa de PTFE que contiene un 40 % de agua (aglutinante), hidróxido de cobalto (conductor), óxido de itrio y óxido de zinc se conformó en una pasta de espuma de níquel con una porosidad de aproximadamente un 95 %. El material M pulverulento está compuesto de un hidróxido a base de níquel. El óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monoclinico y/u ortorrómbico (del proveedor Acros Organics) se añade en forma de polvo a la dispersión que sirve para preparar la pasta. Las proporciones de cada uno de los óxidos de niobio con respecto a la masa de material M en el electrodo
- 45 positivo se indican en la tabla 1. Las proporciones de cada uno de los materiales de la pasta acuosa son los siguientes:

**Ni(OH)<sub>2</sub> + Óxidos de niobio: 67 %**

- 50 Co(OH)<sub>2</sub>: 6 %  
ZnO: 2 %  
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,4 %  
CMC: 0,4 %

Dispersión de PTFE: 1,2 %

Una vez que la pasta se deposita sobre el colector de corriente, el conjunto se seca al aire a 80°C durante 2 horas para eliminar el agua, se lamina y después se recorta para obtener los electrodos con las dimensiones deseadas. Todos los electrodos positivos se recortan al mismo tamaño.

5 Los electrodos negativos se realizan de la siguiente forma: Una pasta compuesta por una mezcla acuosa de polvo de CdO, HPMC (espesante), SBR (aglutinante), se conforma en una pasta de espuma de níquel. Todos los electrodos negativos se recortan al mismo tamaño.

10 El haz compuesto por el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo, se enrolla en espiral y se introduce en el recipiente. A continuación se montan los elementos de conexión. El recipiente se rellena con un electrolito ternario 8,5 N compuesto de KOH, NaOH y LiOH.

15 Estos acumuladores de formato AA se someten en primer lugar a 1 ciclo (carga 3 h a 20 mA, carga 3 h a 264 mA, descarga 160 mA a la tensión de parada de 1,0 V) y a continuación, 2 ciclos (carga 16 h a 80 mA, reposo 1 h, descarga 160 mA a la tensión de parada de 1,0 V). La capacidad de los acumuladores en el ciclo 3, expresada en mAh y porcentaje de su capacidad nominal, se indica en la tabla 1. Estos acumuladores de formato AA se someten a continuación a un ciclo prolongado a 40 °C compuesto de una carga de 24 h a 40 mA, una descarga a 160 mA a la tensión de parada de 1,0 V. El ciclo se detiene cuando la capacidad del acumulador pasa a ser inferior o igual al 75 % de la capacidad nominal. El número de ciclos necesarios para obtener una capacidad inferior o igual al 75 % de la capacidad nominal se indica en la tabla 1.

20 Los acumuladores 'b', 'c', 'd' y 'f' son ejemplos de acumuladores según la invención y los acumuladores 'a' y 'e' son ejemplos comparativos que no forman parte de la invención.

Tabla 1: Tabla que reagrupa los resultados obtenidos

Acumulador	a	b	c	d	e	f
Masa de m-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /masa de material M (%)	0	0,25	0,5	4	0	0,25
Masa de o-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /masa de material M (%)	0	0	0	0	0,25	0,25
Capacidad en el ciclo 3 (mAh)	803	800	794	755	800	794
Capacidad en el ciclo 3 (%Cn)	100	100	99	94	100	99
Número de ciclos para obtener C<0,75Cn	41	108	151	125	52	164

25 El examen de la tabla 1 muestra que la capacidad de ciclación a 40 °C de los acumuladores 'a' y 'e' que no contienen óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monoclinico se vuelve inferior al 75 % de la capacidad nominal después de solamente 41 ciclos (acumulador 'a') o 52 ciclos (acumulador 'e').

Las capacidades iniciales de los acumuladores 'b', 'c', 'e', 'f' están comprendidas entre 99 y 100 % de la capacidad nominal, mientras que el acumulador 'd' cuya masa de óxido de niobio monoclinico es igual a un 4 % muestra una capacidad reducida de 755 mAh, es decir del 94 % de la capacidad nominal inicial.

30 Los acumuladores 'b', 'c', 'd' cuyo electrodo positivo contiene óxido de niobio óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monoclinico conservan una capacidad en la ciclación a 40 °C superior al 75 % de la capacidad nominal durante más de 108 ciclos, es decir, un aumento en el número de ciclos superior al 100 % con respecto a los acumuladores que no contienen óxido de niobio monoclinico. Por otra parte, el acumulador 'f' cuyo electrodo positivo contiene una mezcla de óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> monoclinico y óxido de niobio ortorrómbico conserva una capacidad de ciclación a 40 °C superior al 75 % de la capacidad nominal durante 164 ciclos.

35 Se constata que, para un contenido igual en óxido de niobio pentavalente, la adición al electrodo positivo de una mezcla de óxidos de niobio ortorrómbico y monoclinico es más eficaz que la adición de óxido de niobio solamente de estructura monoclinica.

Por otra parte, la adición al electrodo positivo de un óxido de niobio ortorrómbico (acumulador 'e') es menos eficaz que la adición de un óxido de niobio monoclinico (acumulador 'b').

40 Así, los acumuladores 'b', 'c' y 'f' según la invención muestran una capacidad inicial superior o igual al 99 % de la capacidad nominal, y conservan una capacidad superior al 75 % de la capacidad nominal durante más de 108 ciclos a 40°C (carga 24 h a 40 mA, descarga a 160 mA a la tensión de parada de 1 V) a diferencia de los acumuladores 'a' y 'e' cuya composición que comprende el material M del electrodo positivo está fuera de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de electrodos que comprende:
  - a) Un material M seleccionado entre un hidróxido \_a base de níquel, una aleación hidrurable;
  - b) Óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- 5 **caracterizada porque** el óxido de niobio tiene estructura monoclinica.
2. Composición de electrodos según la reivindicación 1, que comprende de 0,1 a 3 % en masa de óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura monoclinica con respecto a la masa del material M, de preferencia de 0,1 a 0,5 % en masa.
3. Composición de electrodos según la reivindicación 1 o 2, que comprende además óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura ortorrómbica en una proporción tal que la masa de óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> representa como máximo el 3 % de la masa del material M.
- 10 4. Composición de electrodos según la reivindicación 3, en la que el óxido de niobio de estructura monoclinica Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> representa de 50 % al 90 % en masa del óxido de niobio de estructura monoclinica y del óxido de niobio de estructura ortorrómbica.
- 15 5. Composición de electrodos según una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende de 0,1 al 2,9 % en masa de óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura monoclinica y de 0,1 a 2,9 % en masa de óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estructura ortorrómbica, de preferencia de 0,1 a 0,5 % en masa de cada óxido de niobio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
6. Composición de electrodos según una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además fibras de al menos un polímero tal como poliamida, polipropileno, polietileno o una mezcla de los anteriores.
- 20 7. Composición de electrodos según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el material M es un hidróxido a base de níquel.
8. Composición de electrodos según la reivindicación 7, que comprende además al menos un espesante tal como carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), un poli(ácido acrílico) (PAAc), una goma xantana, una goma guar, poli(óxido de etileno) (PEO) o una mezcla de los anteriores.
- 25 9. Composición de electrodos según la reivindicación 7 u 8, que comprende además al menos un aglutinante tal como un copolímero de estireno-butadieno (SBR) opcionalmente carboxilado, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), un copolímero de estireno, etileno, butileno y estireno (SEBS), un terpolímero de estireno, butadieno y vinilpiridina (SBVR), poliamida (PA), polietileno (PE), un copolímero de tipo etileno-acetato de vinilo (EVA), un copolímero de silano, un polímero con función acrilato de tipo poliacrilato, estireno-acrilato, estireno-anhídrido maleico, un politetrafluoroetileno (PTFE), un copolímero fluorado de etileno y propileno (FEP), el polihexafluoropropileno (PHFP), y perfluorometilviniléter (PMVE) o una mezcla de los anteriores.
- 30 10. Composición de electrodos según una de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende además al menos un compuesto seleccionado entre:
  - níquel, cobalto, carbono, óxidos de cobalto e hidróxidos de cobalto, tales como CoO, Co(OH)<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> donde  $0,1 \leq x \leq 1$ , Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> donde  $0,1 \leq x \leq 1$ , H<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> donde  $0,1 \leq x \leq 1$ , Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> donde  $2,5 \leq x \leq 3$ ,
  - los óxidos e hidróxidos de cinc tales como ZnO o Zn(OH)<sub>2</sub>, los óxidos e hidróxidos de itrio tales como Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Y(OH)<sub>3</sub>, los óxidos e hidróxidos de iterbio tales como Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Yb(OH)<sub>3</sub>, y los óxidos, hidróxidos y derivados fluorados de calcio tales como CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> o CaF<sub>2</sub> o una mezcla de los anteriores.
- 40 11. Composición de electrodos según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el material M es una aleación hidrurable de fórmula AB<sub>x</sub> donde:
  - A es un elemento seleccionado entre La, Ce, Nd, Pr, Mg, Sm, Y o una mezcla de los anteriores,
  - B es un elemento seleccionado entre Ni, Mn, Fe, Al, Co, Cu, Zr, Sn o una mezcla de los anteriores,
  - x es un número tal que  $3 \leq x \leq 6$ .
12. Electrodo positivo que comprende:
  - a) la composición según una de las reivindicaciones 7 a 10;
  - b) un colector de corriente.
- 45 13. Electrodo negativo que comprende:
  - a) la composición según la reivindicación 11;
  - b) un colector de corriente.

14. Acumulador alcalino que comprende al menos un electrodo según la reivindicación 12 o 13.

15. Acumulador alcalino según la reivindicación 14, en el que al menos un electrodo positivo es según la reivindicación 12 y al menos un electrodo negativo es según la reivindicación 13.

5 16. Procedimiento de fabricación de un electrodo según la reivindicación 12 o 13 que comprende las etapas que consisten en:

a) proporcionar un material M, seleccionándose el material M entre un hidróxido a base de níquel, una aleación hidrurable;

b) proporcionar un óxido de niobio  $Nb_2O_5$  de estructura monoclinica;

10 c) preparar una mezcla acuosa que comprende el material M y el óxido de niobio de estructura monoclinica para obtener una pasta;

d) depositar la pasta obtenida en la etapa c) sobre un colector de corriente.

Figura 1

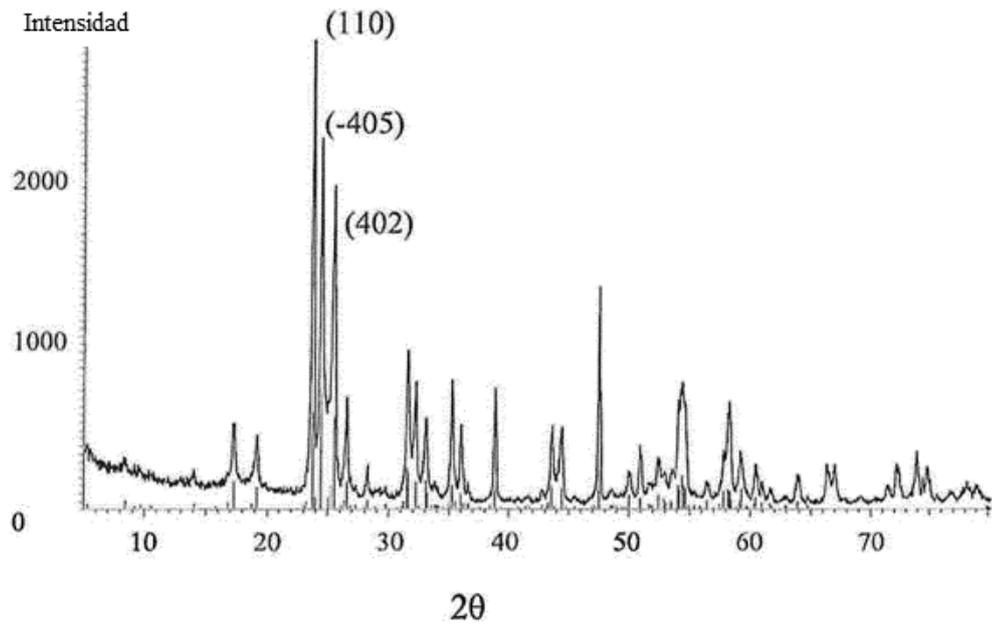


Figura 2

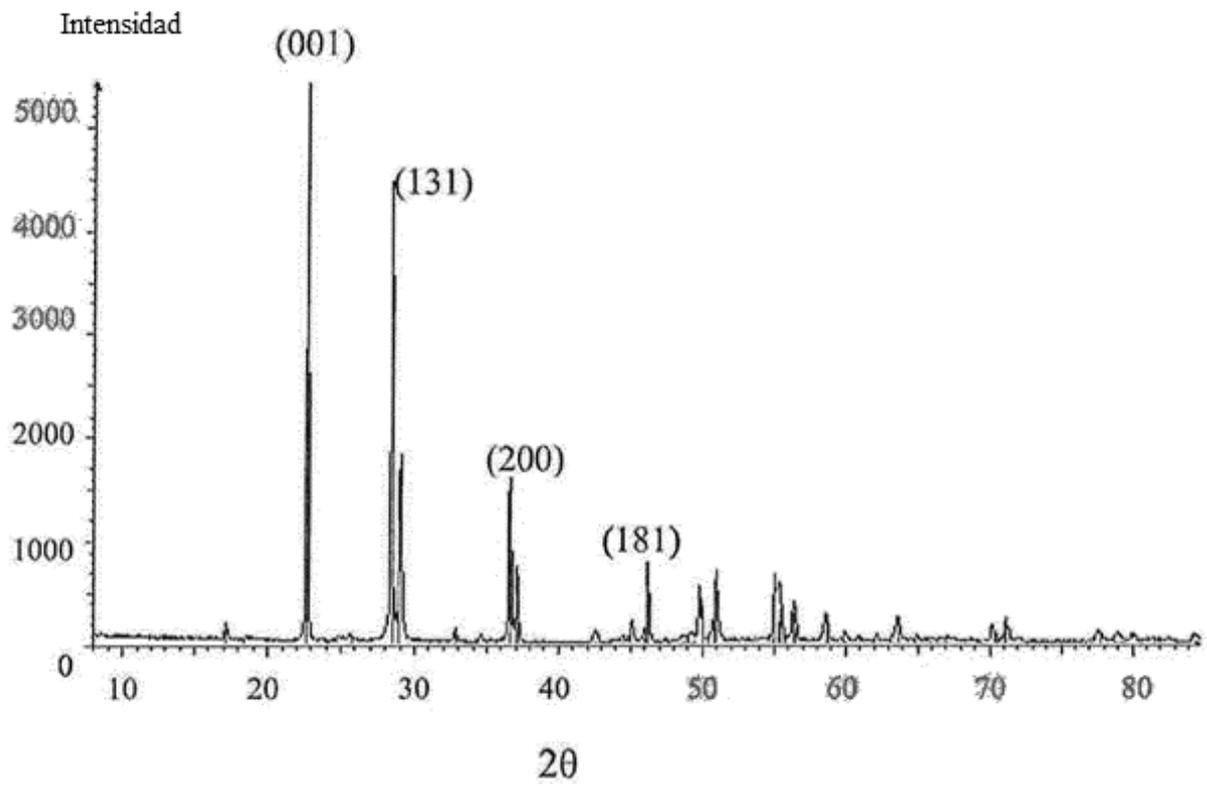


Figura 3

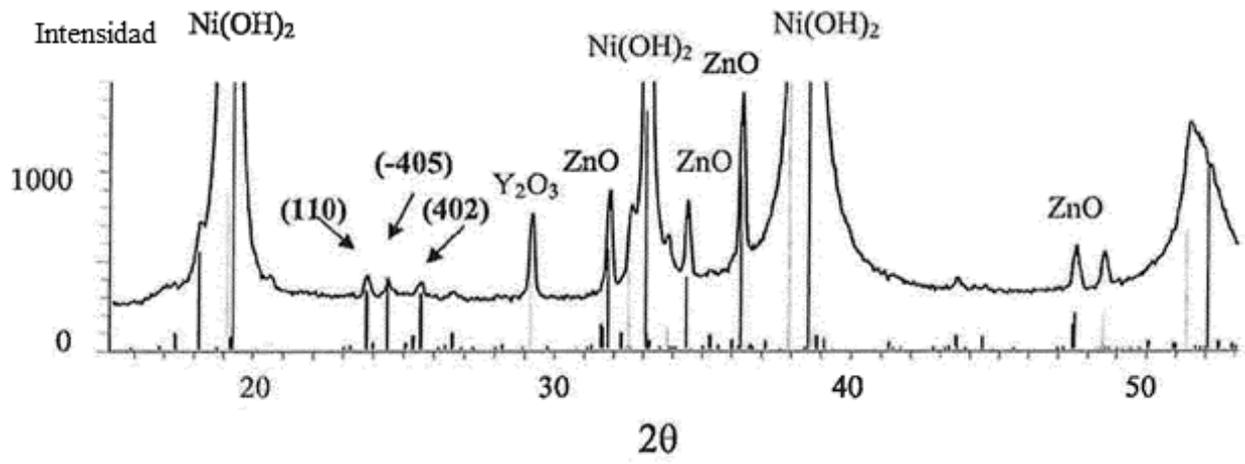


Figura 4

