

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 244**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/24</b>	(2006.01)	<b>C22C 28/00</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/32</b>	(2006.01)	<b>C22C 19/00</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/38</b>	(2006.01)		
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)		
<b>H01M 10/34</b>	(2006.01)		
<b>H01M 4/36</b>	(2006.01)		
<b>C22C 19/03</b>	(2006.01)		
<b>C01B 3/00</b>	(2006.01)		
<b>C22C 1/02</b>	(2006.01)		
<b>C22C 1/04</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2012** **E 12177534 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016** **EP 2551943**

54 Título: **Pilas recargables de níquel-hidrógeno**

30 Prioridad:

**28.07.2011 JP 2011165320**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.04.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIHARA, MASARU;  
TAKEI, MASAOKI y  
YAMANE, TETSUYA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 609 244 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

Pilas recargables de níquel-hidrógeno

Campo de la invención

La invención se refiere a una pila recargable de níquel-hidrógeno.

## 5 Descripción de la técnica relacionada

La aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni es capaz de almacenar una gran cantidad de gas hidrógeno. El uso de la aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni en pilas recargables de níquel-hidrógeno contribuye por tanto al aumento de capacidad de las pilas.

10 Por otro lado, a pesar de la alta capacidad, las pilas recargables de níquel-hidrógeno convencionales que usan la aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni necesitan cargarse antes de su uso si están almacenadas durante un largo periodo de tiempo porque la capacidad restante disminuye debido a su alta tasa de autodescarga. Para mejorar las características de autodescarga, se han investigado considerablemente las pilas en las que se usa la aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni en sus electrodos negativos con el objetivo de aumentar su capacidad. Como resultado, se ha desarrollado un tipo de pila recargable de níquel-hidrógeno con autodescarga limitada que usa la aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni (véase, por ejemplo, la publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) No. 2007-149646).

15 Siempre que se haya cargado de antemano, se reduce en capacidad restante la pila de tipo con autodescarga limitada a tasas de reducción bajas mientras esté almacenada, de manera que se reduce la frecuencia de recarga requerida antes de su uso. Con esta ventaja, la pila recargable de níquel-hidrógeno de tipo con autodescarga limitada con el electrodo negativo que incluye una aleación basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni se reconoce como una pila que es excelente en términos tanto de tener un buen uso como pila de celda seca, como de tener una capacidad tan alta como o mayor que la de la pila de celda seca.

20 Con respecto a la pila recargable de níquel-hidrógeno de tipo con autodescarga limitada que usa la aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni, los inventores examinaron el estado de la pila después de almacenar la pila durante un periodo de tiempo más largo que el periodo de tiempo supuesto convencionalmente, y encontraron que la tensión de funcionamiento disminuyó notablemente a pesar de que todavía quedaba capacidad suficiente. Si se utiliza la pila que disminuyó en tensión de funcionamiento tal como se ha descrito en un dispositivo que requiere una tensión de funcionamiento relativamente alta, esto produce el problema de que el dispositivo no puede activarse incluso cuando todavía queda capacidad de pila.

25 El documento US 2004/209166 A1 da a conocer una pila secundaria de níquel-hidrógeno que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo opuestos entre sí con un separador en medio, y contenido en un depósito con un electrolito alcalino; en el que el electrodo positivo contiene hidróxido de níquel, y al menos un elemento seleccionado de un grupo que consiste en Y, Yd, Er, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, W, Mo y Ta; y en el que el electrodo negativo contiene una aleación que absorbe hidrógeno que tiene una composición representada por la fórmula general  $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-x}T)_z$ , donde Ln es al menos un elemento seleccionado de un grupo que consiste en los lantánidos Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr y Hf, T es al menos un elemento seleccionado de un grupo que consiste en V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B, y x, y y z son valores numéricos que satisfacen el requisito  $0 < x < 1$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$  y  $2,5 \leq z \leq 4,5$ , respectivamente. Además, se menciona la posibilidad de añadir Mg al electrodo positivo en la descripción.

30 El documento US 2006/194105 A1 da a conocer una celda de almacenamiento alcalina que tiene un electrodo negativo que contiene polvo de aleación que almacena hidrógeno, polvo aditivo que contiene zinc metálico o compuesto de zinc y un agente de unión para unir las partículas de los polvos.

## 45 Sumario de la invención

Se ha realizado la invención en vista del asunto anterior. Es objeto de la invención proporcionar una pila recargable de níquel-hidrógeno que usa una aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni, siendo capaz la pila de evitar una disminución de tensión de funcionamiento de la misma incluso si se almacena durante un largo periodo de tiempo.

50 Para cumplir el objeto anterior, los inventores buscaron una manera de evitar la disminución de tensión de funcionamiento después de que se almacenara durante un largo periodo de tiempo una pila recargable de níquel-

5 hidrógeno de tipo con autodescarga limitada que usa la aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni. En el proceso de búsqueda, los inventores encontraron que se eluía el magnesio de la aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni contenida en un electrodo negativo, reaccionando con el electrolito alcalino para formar hidróxido de magnesio en la proximidad de la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, y que este hidróxido de magnesio inhibe una reacción de carga-descarga en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Dado que el magnesio tiene solubilidad muy baja en electrolito, la elución de magnesio no se ha reconocido como un problema. Puesto que se eluye el magnesio gradualmente en pequeñas cantidades, no se había sacado a la luz la disminución de tensión de funcionamiento, atribuible a la elución de magnesio de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, hasta que los inventores almacenaron la pila durante un periodo de tiempo más largo que el periodo de tiempo supuesto convencionalmente.

15 En base a estos conocimientos, los inventores imaginaron que la inhibición de hidróxido de magnesio frente a la reacción de carga-descarga en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno reducía la tensión de funcionamiento. Los inventores llegaron entonces a la presente invención en la que la formación de hidróxido de magnesio se inhibe para evitar la disminución de tensión de funcionamiento de la pila después de que se almacenó la pila durante un periodo de tiempo más largo que el periodo de tiempo supuesto convencionalmente.

20 Más específicamente, la invención proporciona una pila recargable de níquel hidrógeno en la que un grupo de electrodos está contenido herméticamente en un depósito junto con el electrolito alcalino, y el grupo de electrodos está formado por un separador, un electrodo negativo y un electrodo positivo. El electrodo negativo incluye una aleación de almacenamiento de hidrógeno que tiene una composición indicada por la fórmula general  $Ln_{1-w}Mg_wNi_xAl_yT_z$  (en la que Ln representa al menos un elemento seleccionado de los lantánidos, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr y Hf; T representa al menos un elemento seleccionado de 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  $0 < w \leq 1$ ,  $2,80 \leq x \leq 3,50$ ,  $0,10 \leq y \leq 0,25$ , y  $0 \leq z \leq 0,5$ , respectivamente). El electrodo positivo contiene material activo de electrodo positivo incluyendo hidróxido de níquel en el que se disuelve el magnesio. Al menos uno cualquiera de los electrodos positivo y negativo contiene además como aditivo al menos uno seleccionado de un grupo que incluye zinc y compuestos de zinc. El contenido del aditivo oscila desde 0,2 hasta 1,5 partes en peso por 100 partes en peso de la aleación de almacenamiento de hidrógeno en el electrodo negativo, y oscila desde 0,3 hasta 1,5 partes en peso por 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo.

30 Preferiblemente, al menos uno cualquiera de cobalto y zinc se disuelve adicionalmente en el hidróxido de níquel.

Más preferiblemente, los compuestos de zinc incluyen uno o más que se seleccionan de carbonato de zinc, sulfato de zinc, hidróxido de zinc y óxido de zinc.

35 La pila recargable de níquel-hidrógeno de la invención contiene una aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni en el electrodo negativo. Se disuelve el magnesio en hidróxido de níquel que sirve como material activo de electrodo positivo, y cualquiera o ambos de los electrodos positivo y negativo contienen al menos uno seleccionado de un grupo que incluye zinc y compuestos de zinc. Si se disuelve el magnesio en el hidróxido de níquel contenido en el electrodo positivo, se evita que se eluya el magnesio de la aleación de almacenamiento de hidrógeno contenida en el electrodo negativo. Esto evita la formación de hidróxido de magnesio en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Además, si el zinc o los compuestos de zinc existen como aditivo en uno cualquiera de los electrodos positivo y negativo, el zinc o los compuestos de zinc capturan el magnesio, aunque sea una pequeña cantidad, eluida en el electrolito, y forman un compuesto de zinc y magnesio, que no inhibe la reacción de la pila. Se evita por tanto que el magnesio eluido se transforme en hidróxido de magnesio sin excepción. Esto evita eficazmente que el hidróxido de magnesio inhiba una reacción de carga-descarga en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, proporcionando de este modo una pila recargable de níquel-hidrógeno que mantiene una tensión de funcionamiento alta incluso después de almacenarse durante un periodo de tiempo más largo que un periodo de tiempo convencionalmente supuesto.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva que muestra una pila recargable de níquel-hidrógeno según una realización de la invención, que permite ver parcialmente el interior;

50 la figura 2 es una gráfica que muestra la relación entre una cantidad de adición de óxido de zinc añadida a un electrodo positivo y la magnitud de disminución de tensión de funcionamiento después de que se almacena la pila; y

la figura 3 es una gráfica que muestra la relación entre una cantidad de adición de óxido de zinc añadida a un electrodo negativo y la magnitud de disminución de tensión de funcionamiento después de que se almacena la pila.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Se describirá a continuación una pila recargable de hidróxido de níquel (a continuación en el presente documento denominada simplemente pila) de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos.

Aunque no hay limitación particular en la pila a la que se aplica la invención, la descripción se refiere como un ejemplo a un caso en el que se aplica la invención a una pila 2 cilíndrica de tamaño AA mostrada en la figura 1.

5 Tal como se muestra en la figura 1, la pila 2 tiene un recipiente 10 exterior en forma de un cilindro con fondo cuyo extremo superior está abierto. El recipiente 10 exterior es conductor y tiene una pared 4 de fondo que funciona como terminal negativo. Se coloca una placa 14 de cubierta dentro de la abertura del recipiente 10 exterior con un relleno 12 aislante con forma de anillo que se interpone en el medio, que se ajusta alrededor de la placa 14 de cubierta. La placa 14 de cubierta y el relleno 12 aislante se sujetan a un extremo abierto del recipiente 10 exterior calafateando el  
10 borde del extremo abierto del recipiente 10 exterior. De este modo, la placa 14 de cubierta y el relleno 12 aislante sellan herméticamente el extremo abierto del recipiente 10 exterior en conjunto.

La placa 14 de cubierta tiene un agujero 16 pasante central en el centro de la misma. Se coloca en la superficie exterior de la placa 14 de cubierta un elemento 18 de válvula de caucho que sella el agujero 16 pasante central. Además, se sujeta un terminal 20 positivo en forma de cilindro embreado a la superficie exterior de la placa 14 de cubierta para cubrir el elemento 18 de válvula. El terminal 20 positivo está provisto de un agujero de ventilación, no  
15 mostrado. El terminal 20 positivo presiona el elemento 18 de válvula hacia la placa 14 de cubierta. Por tanto, el agujero 16 pasante central habitualmente se sella herméticamente con el elemento 18 de válvula. Si se genera gas dentro del recipiente 10 exterior y aumenta la presión interna, el elemento 18 de válvula se comprime por la presión interna y abre el agujero 16 pasante central. Como resultado se libera el gas del recipiente 10 exterior a través del  
20 agujero 16 pasante central y el agujero de ventilación del terminal 20 positivo. En resumen, el agujero 16 pasante central, el elemento 18 de válvula y el terminal 20 positivo funcionan como una válvula de seguridad para la pila.

El recipiente 10 exterior contiene un grupo 22 de electrodos. El grupo 22 de electrodos incluye un electrodo 24 positivo, un electrodo 26 negativo y un separador 28, todos los cuales tienen forma de banda. El electrodo 24 positivo, el electrodo 26 negativo y el separador 28 están enrollados en forma de espiral de manera que el separador 28 se interpone entre el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo. En otras palabras, el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo están superpuestos junto con el separador 28 intercalado entre ambos. La periferia más alejada del grupo 22 de electrodos es una parte (periferia más alejada) del electrodo 26 negativo. La periferia más alejada del electrodo 26 negativo está en contacto con una pared interna circunferencial del recipiente 10 exterior. El electrodo 26 negativo y el recipiente 10 exterior están por tanto conectados eléctricamente entre sí.  
25

30 Se coloca un conductor 30 positivo entre un extremo del grupo 22 de electrodos y la placa 14 de cubierta en el recipiente 10 exterior. El conductor 30 positivo se conecta al electrodo 24 positivo por un extremo y a la placa 14 de cubierta por el otro extremo. De este modo, el electrodo 24 positivo está conectado eléctricamente al terminal 20 positivo a través del conductor 30 positivo y la placa 14 de cubierta. Se coloca un elemento 32 circular aislante entre la placa 14 de cubierta y el grupo 22 de electrodos. El conductor 30 positivo se extiende a través de una ranura 33 formada en el elemento 32 aislante. Asimismo, se coloca un elemento 34 circular aislante entre el grupo 22 de  
35 electrodos y el fondo del recipiente 10 exterior.

Se inyecta una cantidad predeterminada de electrolito alcalino (no mostrado) en el recipiente 10 exterior. El grupo 22 de electrodos se impregna con el electrolito alcalino, que desarrolla una reacción de carga-descarga entre el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo. El electrolito alcalino no está particularmente limitado en clase y puede ser, por ejemplo, una disolución acuosa de hidróxido de sodio, una disolución acuosa de hidróxido de litio, una disolución acuosa de hidróxido de potasio, una disolución acuosa preparada mezclando dos o más de las disoluciones acuosas citadas anteriormente o similares. Del mismo modo, el electrolito alcalino no está particularmente limitado en concentración. La concentración puede ser, por ejemplo, 8 N (normalidad).  
40

El separador 28 puede estar compuesto, por ejemplo, por material textil no tejido de poliamida, material textil no tejido de poliolefina, tal como polietileno y polipropileno, proporcionados con una función hidrófila.  
45

El electrodo 24 positivo está formado por un sustrato positivo conductor que tiene una estructura porosa y una mezcla positiva contenida en los poros del sustrato positivo.

El sustrato positivo puede ser, por ejemplo, un cuerpo de metal de tipo malla, de tipo esponja o fibroso que se recubre con níquel.

50 La mezcla positiva contiene partículas 36 de material activo de electrodo positivo, un aditivo 38 positivo y un agente 42 de unión tal como se muestra esquemáticamente en un círculo X en la figura 1. La mezcla positiva puede contener un material conductor cuando sea necesario. El agente 42 de unión une las partículas 36 de material activo de electrodo positivo, el aditivo 38 positivo y el material conductor, y también une la mezcla positiva con un sustrato positivo.

Las partículas 36 de material activo de electrodo positivo son partículas de hidróxido de níquel o partículas de hidróxido de níquel de alto orden, en las que se disuelve el magnesio. Cuando se disuelve el magnesio en el hidróxido de níquel del electrodo positivo, se evita que se eluya el magnesio de la aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en un elemento de tierras raras-Mg-Ni del electrodo negativo en el electrolito. Más específicamente, el magnesio tiene una solubilidad determinada en el electrolito. Por este motivo, después de que se eluya el magnesio del electrodo positivo (partículas de hidróxido de níquel en las que se disuelve el magnesio) en el electrolito a una cantidad determinada, no se eluye más magnesio en el electrolito. Por consiguiente, se evita que se eluya el magnesio de la aleación de almacenamiento de hidrógeno del electrodo negativo, de manera que se evita que se genere hidróxido de magnesio cerca de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Además, incluso si se transfiere el magnesio desde el electrodo positivo al electrodo negativo, el magnesio es capturado por el aditivo mencionado posteriormente, y se evita que se genere hidróxido de magnesio en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno.

Preferiblemente, el contenido del magnesio disuelto en las partículas de hidróxido de níquel oscila desde el 0,4 hasta el 0,6 por ciento en peso.

También es preferible que al menos uno cualquiera de cobalto y zinc también se disuelva en las partículas de hidróxido de níquel. El cobalto contribuye a mejorar la conductividad entre las partículas de material activo de electrodo positivo, y el zinc evita que el electrodo positivo se expanda con el progreso de un ciclo de carga-descarga y contribuye a mejorar las características de vida útil de la pila.

Con respecto a los contenidos de los elementos anteriores disueltos en las partículas de hidróxido de níquel, el contenido de cobalto oscila desde el 0,4 hasta el 0,9 por ciento en peso, y el de zinc desde el 3,5 hasta el 4,5 por ciento en peso en relación con el hidróxido de níquel.

El aditivo 38 positivo contiene al menos uno seleccionado de un grupo que incluye zinc y compuestos de zinc. El aditivo 38 positivo está en forma de partículas y se distribuye entre las partículas 36 de material activo de electrodo positivo. Los compuestos de zinc pueden incluir carbonato de zinc, sulfato de zinc, hidróxido de zinc, óxido de zinc, etc. El aditivo 38 positivo captura el magnesio, aunque sea una pequeña cantidad, eluido en el electrolito, y forma un compuesto de zinc y magnesio. Al hacer esto, el aditivo 38 positivo evita que el magnesio eluido en el electrolito se transforme en hidróxido de magnesio. Por esta razón, se reconoce que el aditivo positivo disminuye la tensión de funcionamiento. El compuesto de zinc y magnesio es una sustancia que no inhibe la reacción de la pila y no afecta a las características de la pila incluso si se forma dentro del electrolito.

Si el contenido del aditivo positivo contenido en la mezcla positiva es menos de 0,3 partes en peso por 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo, no se evita que la tensión de funcionamiento resultante después de que se almacena la pila durante un largo periodo de tiempo disminuya. Si el contenido de aditivo positivo es más de 1,5 partes en peso por 100 partes en peso de material activo de electrodo positivo, esto aumenta el valor de la tensión de funcionamiento resultante después de que se almacena la pila durante un largo periodo de tiempo. Desde este punto de vista, con el fin de evitar la disminución de tensión de funcionamiento, es necesario fijar el contenido del aditivo positivo en un intervalo desde 0,3 hasta 1,5 partes en peso por 100 partes en peso de material activo de electrodo positivo.

El material conductor puede ser, por ejemplo, uno o más que se seleccionan de compuestos de cobalto que incluyen óxido de cobalto (CoO), hidróxido de cobalto (Co(OH)<sub>2</sub>) y similares y cobalto (Co). Estos compuestos de cobalto pueden estar recubiertos con hidróxido de níquel en sus superficies.

El agente de unión a añadir a la mezcla positiva puede ser, por ejemplo, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno), dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa) o similares.

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

En primer lugar, se prepara una suspensión positiva que contiene polvo de material activo de electrodo positivo hecho de las partículas 36 de hidróxido de níquel, el aditivo 38 positivo, agua y, cuando sea necesario, un material conductor y un agente de unión. Se seca la suspensión positiva después de infiltrarse en, por ejemplo, un elemento metálico de níquel de tipo esponja. Después de que se haya secado la suspensión, el elemento metálico relleno con las partículas de hidróxido de níquel o similares experimenta un proceso de enrollado y un proceso de corte. De esta forma se fabrica el electrodo 24 positivo.

El electrodo 26 negativo tiene un sustrato negativo conductor (cuerpo principal) que tiene una forma a modo de banda. La mezcla negativa está contenida en el sustrato negativo.

El sustrato negativo está formado por un elemento metálico con forma a modo de lámina en el que se distribuyen agujeros pasantes. Por ejemplo, puede usarse como elemento metálico una lámina metálica perforada o un sustrato

sinterizado obtenido sometiendo un polvo metálico a un proceso de formación en matriz y un proceso de sinterización. La mezcla negativa no solo se infiltra en los agujeros pasantes del sustrato negativo sino que también se mantiene en una capa en cada lado del sustrato negativo.

5 Tal como se muestra esquemáticamente en el círculo Z en la figura 1, la mezcla negativa contiene partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno capaces de almacenar y liberar hidrógeno que sirve como un material activo de electrodo negativo, aditivo 46 negativo que contribuye a la prevención de la disminución de tensión de funcionamiento resultante después de que se almacena la pila durante un largo periodo de tiempo y un agente 48 de unión. La mezcla negativa puede contener además un material conductor cuando sea necesario. El agente 48 de unión sirve no solo para unir las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno, el aditivo 46 negativo y el material conductor entre sí, sino también para unir la mezcla negativa al sustrato negativo. Puede usarse como agente de unión un polímero hidrófilo o hidrófobo o similar. Puede usarse como material conductor negro de carbón o grafito.

La composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno contenida en las partículas 44 de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se muestra por la fórmula general:



En la fórmula general (I), Ln representa al menos un elemento seleccionado de los lantánidos, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr y Hf; T representa al menos un elemento seleccionado de V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B; los subíndices w, x, y y z representan números que cumplen las desigualdades,  $0 < w \leq 1$ ,  $2,80 \leq x \leq 3,50$ ,  $0,10 \leq y \leq 0,25$ , y  $0 \leq z \leq 0,5$ , respectivamente.

20 Las partículas 44 de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se obtienen, por ejemplo, de la siguiente manera.

En primer lugar, se pesan y mezclan las materias primas para tener una composición predeterminada. Se funde esta mezcla, por ejemplo, en un horno de fundición por inducción, y luego se refrigera en un lingote. Se somete a tratamiento térmico el lingote así obtenido en el que el lingote se calienta en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 900 a 1200 grados centígrados durante de 5 a 24 horas. Posteriormente se pulveriza el lingote en partículas. Se someten estas partículas a clasificación con tamiz para separar partículas de tamaño deseado. Así se obtienen las partículas 44 de la aleación de almacenamiento de hidrógeno.

El aditivo 46 negativo contiene al menos uno seleccionado de un grupo que incluye zinc y compuestos de zinc. El aditivo 46 negativo está en forma de partículas, que se distribuyen entre las partículas 44 de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Los compuestos de zinc pueden incluir carbonato de zinc, sulfato de zinc, hidróxido de zinc, óxido de zinc, etc. Igual que el aditivo 38 positivo, el aditivo 46 negativo captura el magnesio, aunque sea una pequeña cantidad, eluido en el electrolito y forma un compuesto de zinc y magnesio, evitando de este modo que el magnesio eluido en el electrolito se transforme en hidróxido de magnesio. Por esta razón, se considera que el aditivo 46 negativo contribuye a la prevención de la disminución de tensión de funcionamiento.

Si el contenido de aditivo negativo contenido en la mezcla negativa es menos de 0,2 partes en peso por 100 partes en peso de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, no se evita que la tensión de funcionamiento resultante después de que se almacena la pila durante un largo periodo de tiempo disminuya. Si el contenido del aditivo negativo excede en 1,5 partes en peso por 100 partes en peso de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, la magnitud de disminución de tensión de funcionamiento resultante después de que se almacena la pila durante un largo periodo de tiempo empieza a aumentar. Esto muestra que, para evitar la disminución de tensión de funcionamiento, es necesario fijar el contenido del aditivo negativo dentro de un rango desde 0,2 hasta 1,5 partes en peso por 100 partes en peso de la aleación de almacenamiento de hidrógeno.

Según la invención, el zinc o compuestos de zinc que sirven como aditivo se contienen en al menos uno cualquiera del electrodo 26 negativo y del electrodo 24 positivo.

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

45 En primer lugar, se prepara una suspensión negativa mezclando y amasando polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno hecho de las partículas 44 de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, el aditivo 46 negativo y, cuando sea necesario, un material conductor, un agente de unión y agua. Se aplica la suspensión negativa así obtenida al sustrato negativo y luego se seca. Después de que la suspensión negativa se haya secado, el sustrato negativo con las partículas 44 de la aleación de almacenamiento de hidrógeno y similares adheridas al mismo experimenta un proceso de enrollado a un grosor predeterminado. Luego se corta el sustrato negativo a un tamaño predeterminado. De esta forma se fabrica el electrodo 26 negativo.

Realizaciones

## 1. Producción de una pila

## (Realización 1)

## (1) Fabricación de un electrodo positivo

5 Mientras se removía una disolución acuosa mezclada de sulfato de níquel, sulfato de zinc, sulfato de cobalto y sulfato de magnesio, se añadió gradualmente a esta disolución acuosa una disolución acuosa de hidróxido de sodio mezclada de manera que los contenidos de zinc, cobalto y magnesio eran del 3 por ciento en peso, del 1 por ciento en peso y del 0,4 por ciento en peso para el contenido de níquel, para hacer reaccionar de este modo la disolución acuosa mezclada. Durante la reacción, se estabilizó el pH en un intervalo desde 13 hasta 14, consiguiendo de este modo la precipitación de las partículas complejas de hidróxido de níquel en las que se disolvieron zinc, cobalto y magnesio.

Por tanto las partículas complejas obtenidas se limpiaron tres veces con 10 partes de agua pura. Luego se deshidrataron y secaron las partículas complejas. De esta forma se fabricaron las partículas de hidróxido de níquel que sirven como material 36 activo de electrodo positivo.

15 En segundo lugar, se mezclaron 10 partes en peso de hidróxido de cobalto, 40 partes en peso de dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa) y 0,3 partes en peso de óxido de zinc (aditivo 38 positivo) con 100 partes en peso de las partículas de hidróxido de níquel obtenidas tal como se describió anteriormente, para preparar de este modo la suspensión positiva. La suspensión positiva se aplicó sobre y se infiltró en espuma de níquel para usarse como sustrato positivo. Después de que la suspensión positiva se había secado, la espuma de níquel que contiene la mezcla positiva se sometió al proceso de enrollado y corte a un tamaño predeterminado, formándose de este modo un electrodo positivo. Por tanto, en la mezcla positiva del electrodo positivo así obtenido, el aditivo positivo y el material conductor en polvo existen entre las partículas de material activo de electrodo positivo.

## (2) Fabricación de aleación de almacenamiento de hidrógeno y un electrodo negativo

25 Se preparó un compuesto de un elemento de tierras raras que contiene el 20 por ciento en peso de lantano, el 40 por ciento en peso de praseodimio y el 40 por ciento en peso de neodimio. Se pesó el compuesto de tierras raras, magnesio, níquel y aluminio para preparar de este modo una mezcla en una razón molar de 0,85:0,15:3,15:0,25. Se fundió la mezcla así obtenida en un horno de fundición por inducción y se refrigeró en un lingote. Se sometió el lingote a tratamiento térmico en el que el lingote se calentó en una atmósfera de gas argón a una temperatura de 1000 grados centígrados durante 10 horas. Esto produce un lingote de aleación de almacenamiento de hidrógeno que tiene una composición de  $(La_{0,20}Pr_{0,40}Nd_{0,40})_{0,85}Mg_{0,15}Ni_{3,15}Al_{0,25}$ . En la siguiente etapa, el lingote se pulverizó mecánicamente y se tamizó en una atmósfera de gas inerte, separando de este modo el polvo compuesto por partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno clasificadas en un intervalo de tamaño de malla de desde 400 hasta 200. El polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno así obtenido se midió con respecto a su distribución de tamaño de partícula por medio de un dispositivo de dispersión por difracción laser para medir la distribución de tamaño de partícula. El diámetro de partícula promedio de las partículas incluidas en el 50 por ciento en peso integral del polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno fue de 45  $\mu m$ .

40 Se añadieron 0,4 partes en peso de poliacrilato de sodio, 0,1 partes en peso de carboximetilcelulosa, 1,0 parte en peso (en equivalentes de contenido en sólido) de dispersión de caucho estireno-butadieno (SBR) (50 por ciento en peso de contenido en sólido), 1,0 parte en peso de negro de carbón y 30 partes en peso de agua a 100 partes en peso del polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno obtenido tal como se describió anteriormente. Se amasó la mezcla para dar una suspensión negativa.

Se aplicó la suspensión negativa a ambos lados de una lámina porosa metálica para su uso como el sustrato negativo para ser uniforme y constante en grosor. La lámina porosa tuvo un grosor de 60  $\mu m$  y se recubrió la superficie de la misma con níquel.

45 Después de que la suspensión se había secado, se sometió adicionalmente la lámina porosa con el polvo de la aleación de almacenamiento de hidrógeno adherida a la misma al proceso de enrollado y luego se cortó para formar el electrodo 26 negativo para una pila de tamaño AA. El contenido de aleación de almacenamiento de hidrógeno por electrodo negativo se diseñó para ser de 9,0 gramos.

## (3) Montaje de una pila recargable de níquel-hidrógeno

50 Los electrodos 24 negativo y 26 positivo obtenidos de la manera descrita anteriormente se enrollaron en una forma de espiral con el separador 28 que se interpone entre ambos, para fabricar de este modo el grupo 22 de electrodos. El separador 28 usado para fabricar el grupo 22 de electrodos se hizo de material textil no tejido de polipropileno y tuvo un grosor de 0,1 mm (40 g/m<sup>2</sup> en densidad de fibra)

El grupo 22 de electrodos se colocó en el recipiente 10 exterior que tiene la forma de un cilindro con fondo, y se inyectó el electrolito alcalino en el recipiente 10 exterior. Como electrolito alcalino inyectado en el recipiente 10 exterior se usó un electrolito alcalino 8 N (normalidad) que incluye un 30 por ciento en peso de una disolución acuosa de hidróxido de sodio que contiene litio y potasio. La abertura del recipiente 10 exterior se selló con la placa 14 de cubierta y similares. De este modo se montó una pila 2 recargable de níquel-hidrógeno de tamaño AA que tiene una capacidad nominal de 2000 mA·h. Esta pila recargable de níquel-hidrógeno se denomina pila A1.

(Realizaciones 2 a 4)

Las pilas recargables de níquel-hidrógeno (pilas B1, C1 y D1) se montaron de la misma manera que la pila A1 de la realización 1, excepto que cuando se fabricaron los electrodos positivos, los contenidos de óxido de zinc mezclados en la suspensión positiva se fijaron en 0,5, 1,0, y 1,5 partes en peso tal como se muestra en la tabla 1.

**(Ejemplos comparativos 1 a 6)**

Las pilas recargables de níquel-hidrógeno (pilas E1, F1, G1, H1, I1 y J1) se montaron de la misma manera que la pila A1 de la realización 1, excepto que cuando se fabricaron los electrodos positivos, los contenidos de óxido de zinc mezclados en la suspensión positiva se fijaron en 0, 0,1, 0,2, 2,0, 3,0 y 5,0 partes en peso tal como se muestra en la tabla 1.

**(Ejemplos comparativos 7 a 17)**

Las pilas recargables de níquel-hidrógeno (pilas K1, L1, M1, N1, O1, P1, Q1, R1, S1, T1 y U1) se montaron de la misma manera que la pila A1 de la realización 1, excepto que cuando se fabricaron los electrodos positivos, se produjeron materiales activos de electrodo positivo sin disolver magnesio en hidróxido de níquel, y los contenidos de óxido de zinc mezclados en la suspensión positiva se fijaron en 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0 y 9,0 partes en peso tal como se muestra en la tabla 1.

(Realizaciones 5 a 9)

Las pilas recargables de níquel-hidrógeno (pilas A2, B2, C2, D2 y E2) se montaron de la misma manera que la pila A1 de la realización 1, excepto que no se mezcló el óxido de zinc en la suspensión positiva cuando se fabricaron los electrodos positivos; se mezcló el óxido de zinc en la suspensión negativa cuando se fabricaron los electrodos negativos; y los contenidos de óxido de zinc mezclados en la suspensión negativa se fijaron en 0,2, 0,3, 0,5, 1,0 y 1,5 partes en peso por 100 partes en peso de aleación de almacenamiento de hidrógeno tal como se muestra en la tabla 2.

**(Ejemplos comparativos 18 a 22)**

Las pilas recargables de níquel-hidrógeno (pilas F2, G2, H2, I2 y J2) se montaron de la misma manera que la pila A2 de la realización 5, excepto que cuando se fabricaron los electrodos negativos, los contenidos de óxido de zinc mezclados en la suspensión negativa se fijaron en 0, 0,1, 2,0, 3,0 y 5,0 partes en peso tal como se muestra en la tabla 2.

**(Ejemplos comparativos 23 a 33)**

Las pilas recargables de níquel-hidrógeno (pilas K2, L2, M2, N2, O2, P2, Q2, R2, S2, T2 y U2) se montaron de la misma manera que la pila A2 de la realización 5, excepto que cuando se fabricaron los electrodos positivos, se produjo material activo de electrodo positivo sin disolver magnesio en hidróxido de níquel, y los contenidos de óxido de zinc mezclados en la suspensión negativa se fijaron en 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0 y 9,0 partes en peso tal como se muestra en la tabla 2.

2. Evaluación de pilas recargables de níquel-hidrógeno

(1) Procesamiento de activación inicial

Se realizó el procesamiento de activación inicial dos veces, en el que las pilas A1 a U1 y A2 a U2 se cargaron a una corriente de carga de 0,1 C durante 16 horas a una temperatura de 25°C, y luego se almacenaron a una corriente de descarga de 0,2 C hasta que la tensión de la pila alcanza 0,5 V

(2) Magnitud de disminución de tensión de funcionamiento después de que se almacenan las pilas

Las pilas A1 a U1 y A2 a U2 que habían experimentado el procesamiento de activación inicial se midieron en

capacidad de descarga en un punto del tiempo después de cargarse a una corriente de 1,0 C durante una hora en atmósfera a una temperatura de 25°C, y luego descargadas a una corriente de 1,0 C en la misma atmósfera hasta que la tensión de la pila alcanza 0,8 V. La tensión de la pila en el punto medio del tiempo de descarga completa se obtuvo como la tensión de funcionamiento inicial.

5 Además, las pilas se midieron en capacidad de descarga en un punto del tiempo después de cargarse a una corriente de 1,0 C durante una hora en atmósfera a una temperatura de 25°C y conservadas durante un mes en atmósfera a una temperatura de 60°C (que corresponde a conservación durante un año a temperatura ambiente), y luego descargada a una corriente de 1,0 C en atmósfera a una temperatura de 25°C hasta que la pila alcanza 0,8 V. La tensión de la pila en el punto medio del tiempo de descarga completa se obtuvo como la tensión de funcionamiento después de almacenamiento. Se obtuvo la magnitud de disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento (mV) indicada por la expresión (II)

La magnitud de disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento = (tensión de funcionamiento después de almacenamiento) – (tensión de funcionamiento inicial) ---- (II)

15 Se muestran los resultados según la magnitud de disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento en las tablas 1 y 2.

En cuanto a las pilas A1 a J1 en las que se disolvió el magnesio en los electrodos positivos (se disolvió el magnesio en las partículas de hidróxido de níquel) y las pilas K1 a U1 en las que no se disolvió el magnesio en los electrodos positivos (no se disolvió el magnesio en las partículas de hidróxido de níquel), se obtuvo la relación entre la cantidad de adición de óxido de zinc que sirve como aditivo positivo y la magnitud de disminución de tensión de funcionamiento en base a la tabla 1. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.

25 Además, en cuanto a las pilas A2 a J2 en las que se disolvió el magnesio en los electrodos positivos (se disolvió el magnesio en las partículas de hidróxido de níquel) y las pilas K2 a U2 en las que no se disolvió el magnesio en los electrodos positivos (no se disolvió el magnesio en las partículas de hidróxido de níquel), se obtuvo la relación entre la cantidad de adición de óxido de zinc que sirve como aditivo negativo y la magnitud de disminución de tensión de funcionamiento. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.

[Tabla 1]

	Pila	Electrodo positivo	Cantidad de ZnO añadida al electrodo positivo (partes en peso)	Magnitud de disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento (mV)
Realización 1	A1	Mg disuelto	0,3	-20
Realización 2	B1	Mg disuelto	0,5	-15
Realización 3	C1	Mg disuelto	1,0	-14
Realización 4	D1	Mg disuelto	1,5	-17
Ejemplo comparativo 1	E1	Mg disuelto	0	-40
Ejemplo comparativo 2	F1	Mg disuelto	0,1	-38
Ejemplo comparativo 3	G1	Mg disuelto	0,2	-37
Ejemplo comparativo 4	H1	Mg disuelto	2,0	-32
Ejemplo comparativo 5	I1	Mg disuelto	3,0	-37
Ejemplo	J1	Mg disuelto	5,0	-38

ES 2 609 244 T3

	Pila	Electrodo positivo	Cantidad de ZnO añadida al electrodo positivo (partes en peso)	Magnitud de disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento (mV)
comparativo 6				
Ejemplo comparativo 7	K1	Mg sin disolver	0	-40
Ejemplo comparativo 8	L1	Mg sin disolver	0,1	-40
Ejemplo comparativo 9	M1	Mg sin disolver	0,2	-40
Ejemplo comparativo 10	N1	Mg sin disolver	0,3	-39
Ejemplo comparativo 11	O1	Mg sin disolver	0,5	-38
Ejemplo comparativo 12	P1	Mg sin disolver	1,0	-37
Ejemplo comparativo 13	Q1	Mg sin disolver	1,5	-35
Ejemplo comparativo 14	R1	Mg sin disolver	2,0	-30
Ejemplo comparativo 15	S1	Mg sin disolver	3,0	-28
Ejemplo comparativo 16	T1	Mg sin disolver	5,0	-27
Ejemplo comparativo 17	U1	Mg sin disolver	9,0	-36

[Tabla 2]

	Pila	Electrodo positivo	Cantidad de ZnO añadida al electrodo positivo (partes en peso)	Magnitud de disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento (mV)
Realización 5	A2	Mg disuelto	0,2	-19
Realización 6	B2	Mg disuelto	0,3	-12
Realización 7	C2	Mg disuelto	0,5	-13
Realización 8	D2	Mg disuelto	1,0	-16
Realización 9	E2	Mg disuelto	1,5	-18
Ejemplo comparativo 18	F2	Mg disuelto	0	-40

	Pila	Electrodo positivo	Cantidad de ZnO añadida al electrodo positivo (partes en peso)	Magnitud de disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento (mV)
Ejemplo comparativo 19	G2	Mg disuelto	0,1	-38
Ejemplo comparativo 20	H2	Mg disuelto	2,0	-34
Ejemplo comparativo 21	I2	Mg disuelto	3,0	-36
Ejemplo comparativo 22	J2	Mg disuelto	5,0	-38
Ejemplo comparativo 23	K2	Mg sin disolver	0	-40
Ejemplo comparativo 24	L2	Mg sin disolver	0,1	-41
Ejemplo comparativo 25	M2	Mg sin disolver	0,2	-39
Ejemplo comparativo 26	N2	Mg sin disolver	0,3	-39
Ejemplo comparativo 27	O2	Mg sin disolver	0,5	-38
Ejemplo comparativo 28	P2	Mg sin disolver	1,0	-36
Ejemplo comparativo 29	Q2	Mg sin disolver	1,5	-35
Ejemplo comparativo 30	R2	Mg sin disolver	2,0	-27
Ejemplo comparativo 31	S2	Mg sin disolver	3,0	-22
Ejemplo comparativo 32	T2	Mg sin disolver	5,0	-25
Ejemplo comparativo 33	U2	Mg sin disolver	9,0	-37

(3) Los resultados se muestran en la tabla 1 y la figura 2

5 Los siguientes temas son evidentes en la tabla 1 y la figura 2. En el caso de las pilas en las que se disolvió el magnesio en los electrodos positivos (hidróxido de níquel), el efecto de evitar la disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento, que se produjo por la adición de óxido de zinc a los electrodos positivos, fue perceptible cuando la cantidad de adición de óxido de zinc añadida a 100 partes en peso de hidróxido de níquel se fijó en de 0,3 a 1,5 partes en peso.

10 Una razón posible es que se evitó la formación de hidróxido de magnesio en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno por un efecto sinérgico que se produjo por el hecho de que se evitó que el magnesio se eluyera de la aleación de almacenamiento de hidrógeno de los electrodos negativos puesto que se disolvió el

magnesio en el hidróxido de níquel de los electrodos positivos y por el hecho de que el óxido de zinc (aditivo positivo) añadido a los electrodos positivos capturó el magnesio.

5 En el caso de las pilas en las que no se disolvió el magnesio en los electrodos positivos (hidróxido de níquel), el efecto de evitar la disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento, que se produjo por la adición de óxido de zinc a los electrodos positivos, se vio cuando la cantidad de adición de óxido de zinc añadida a 100 partes en peso de hidróxido de níquel se fijó en de 2,0 a 5,0 partes en peso, pero el efecto no fue suficiente.

10 Una razón posible se describe a continuación. Si no se disuelve el magnesio en el hidróxido de níquel de los electrodos positivos, se eluye el magnesio preferentemente de la aleación de almacenamiento de hidrógeno al electrolito. Puede considerarse que, aunque el óxido de zinc (aditivo positivo) se añade a los electrodos positivos, el aditivo no consigue capturar el magnesio eluido en el electrolito, de manera que se forma hidróxido de magnesio en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Como resultado, la tensión de funcionamiento de las pilas disminuye, y por consiguiente, el efecto de evitar la disminución de tensión de funcionamiento realmente no se ejerce.

(4) Los resultados se muestran en la tabla 2 y la figura 3

15 La tabla 2 y la figura 3 muestran claramente los siguientes temas. En el caso de las pilas en las que se disolvió el magnesio en los electrodos positivos (hidróxido de níquel), el efecto de evitar la disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento, que se produjo por la adición de óxido de zinc en los electrodos negativos, fue perceptible cuando la cantidad de adición de óxido de zinc añadida a 100 partes en peso de aleación de almacenamiento de hidrógeno se fija en de 0,2 a 1,5 partes en peso.

20 Una razón posible es que se evitó la formación de hidróxido de magnesio en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno por un efecto sinérgico producido por el hecho de que se evitó que el magnesio se eluyera de la aleación de almacenamiento de hidrógeno de los electrodos negativos puesto que se disolvió el magnesio en el hidróxido de níquel de los electrodos positivos y el hecho de que el óxido de zinc (aditivo negativo) añadido a los electrodos negativos capturó el magnesio.

25 Es evidente que una cantidad límite más baja (0,2 partes en peso) a la que la adición de óxido de zinc añadido a los electrodos negativos ejerce el efecto es menor que una cantidad límite más baja (0,3 partes en peso) a la que la adición de óxido de zinc añadido a los electrodos positivos ejerce el efecto. En general las pilas recargables de níquel-hidrógeno se diseñan de manera que un electrodo negativo tenga una capacidad más alta que un electrodo positivo, de manera que la cantidad de aleación de almacenamiento de hidrógeno del electrodo negativo es mayor que la cantidad de material activo del electrodo positivo. En este contexto, puede considerarse que, incluso si los electrodos positivo y negativo se añaden realmente con la misma cantidad de aditivos, el electrodo negativo es más bajo que el electrodo positivo en porcentaje del aditivo en una placa de electrodo.

35 En el caso de las pilas en las que no se disolvió el magnesio en los electrodos positivos (hidróxido de níquel), el efecto de evitar la disminución de tensión de funcionamiento después de almacenamiento, que se produjo por la adición de óxido de zinc a los electrodos negativos, se vio cuando la cantidad de adición de óxido de zinc añadida a 100 partes en peso de aleación de almacenamiento de hidrógeno se fijó en de 2,0 a 5,0 partes en peso, pero el efecto no fue suficiente.

40 Lo siguiente es una razón posible. Si no se disuelve el magnesio en el hidróxido de níquel de los electrodos positivos, se eluye el magnesio preferentemente de la aleación de almacenamiento de hidrógeno al electrolito. Puede considerarse que, aunque el óxido de zinc (aditivo negativo) se añade a los electrodos negativos, el aditivo no consigue capturar el magnesio eluido en el electrolito, de manera que se forma hidróxido de magnesio en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Como resultado, la tensión de funcionamiento disminuye, y por consiguiente, el efecto de evitar la disminución de tensión de funcionamiento no se ejerce realmente.

45 (5) Con el efecto sinérgico producido por el hecho de que se disuelve el magnesio en el hidróxido de níquel de los electrodos positivos y el hecho de que el óxido de zinc que sirve como aditivo se añade a los electrodos positivo o negativo, la pila recargable de níquel-hidrógeno de la invención puede proporcionar un efecto significativo en evitar la disminución de tensión de funcionamiento con una pequeña cantidad de adición de óxido de zinc, comparado con las pilas en las que no se disuelve el magnesio en el hidróxido de níquel de los electrodos positivos. En este contexto, la invención tiene un valor industrial extremadamente alto.

50 Según las realizaciones, el óxido de zinc que sirve como aditivo se añade a uno cualquiera de los electrodos positivo y negativo. Sin embargo, el efecto es el mismo que en el caso en que el óxido de zinc se añade a ambos electrodos positivo y negativo.

Aunque las realizaciones usan óxido de zinc como aditivo, puede conseguirse el mismo efecto si el aditivo es zinc

(zinc metálico), carbonato de zinc, sulfato de zinc o hidróxido de zinc. Esto es porque el zinc y los compuestos de zinc muestran los efectos al disolverse en el electrolito alcalino y por tanto no les afecta una forma de adición inicial.

La invención no se limita a los aspectos y realizaciones anteriores y puede modificarse de varias maneras. Por ejemplo, la pila recargable de níquel-hidrógeno puede ser una pila rectangular, y no hay limitación particular en la estructura mecánica.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Pila (2) recargable de níquel-hidrógeno en la que un grupo (22) de electrodos está herméticamente contenido en un depósito junto con el electrolito alcalino, y el grupo (22) de electrodos está formado por un separador (28), un electrodo (26) negativo y un electrodo positivo (24), caracterizada porque:

5 el electrodo (26) negativo incluye:

aleación de almacenamiento de hidrógeno que tiene una composición indicada por la fórmula general  $Ln_{1-w}Mg_wNi_xAl_yT_z$  en la que Ln representa al menos un elemento seleccionado de los lantánidos, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr y Hf; T representa al menos un elemento seleccionado de 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  $0 < w \leq 1$ ,  $2,80 \leq x \leq 3,50$ ,  $0,10 \leq y \leq 0,25$ , y  $0 \leq z \leq 0,5$ , respectivamente;

10

el electrodo (24) positivo contiene:

material activo de electrodo positivo que incluye hidróxido de níquel en el que se disuelve el magnesio; al menos uno cualquiera del electrodo (26) negativo y del electrodo (24) positivo contiene además como aditivo (38, 46) al menos uno seleccionado de un grupo que incluye zinc y compuestos de zinc;

15

el contenido del aditivo (38,46):

oscila desde 0,2 hasta 1,5 partes en peso por 100 partes en peso de la aleación de almacenamiento de hidrógeno en el electrodo (26) negativo, y

oscila desde 0,3 hasta 1,5 partes en peso por 100 partes en peso del material activo de electrodo positivo en el electrodo (24) positivo.

20

2. Pila recargable de níquel-hidrógeno según la reivindicación 1, caracterizada porque:

al menos uno cualquiera de cobalto y zinc se disuelve adicionalmente en el hidróxido de níquel.

3. Pila recargable de níquel-hidrógeno según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque:

los compuestos de zinc incluyen uno o más seleccionados de carbonato de zinc, sulfato de zinc, hidróxido de zinc y óxido de zinc.

25

FIG. 1

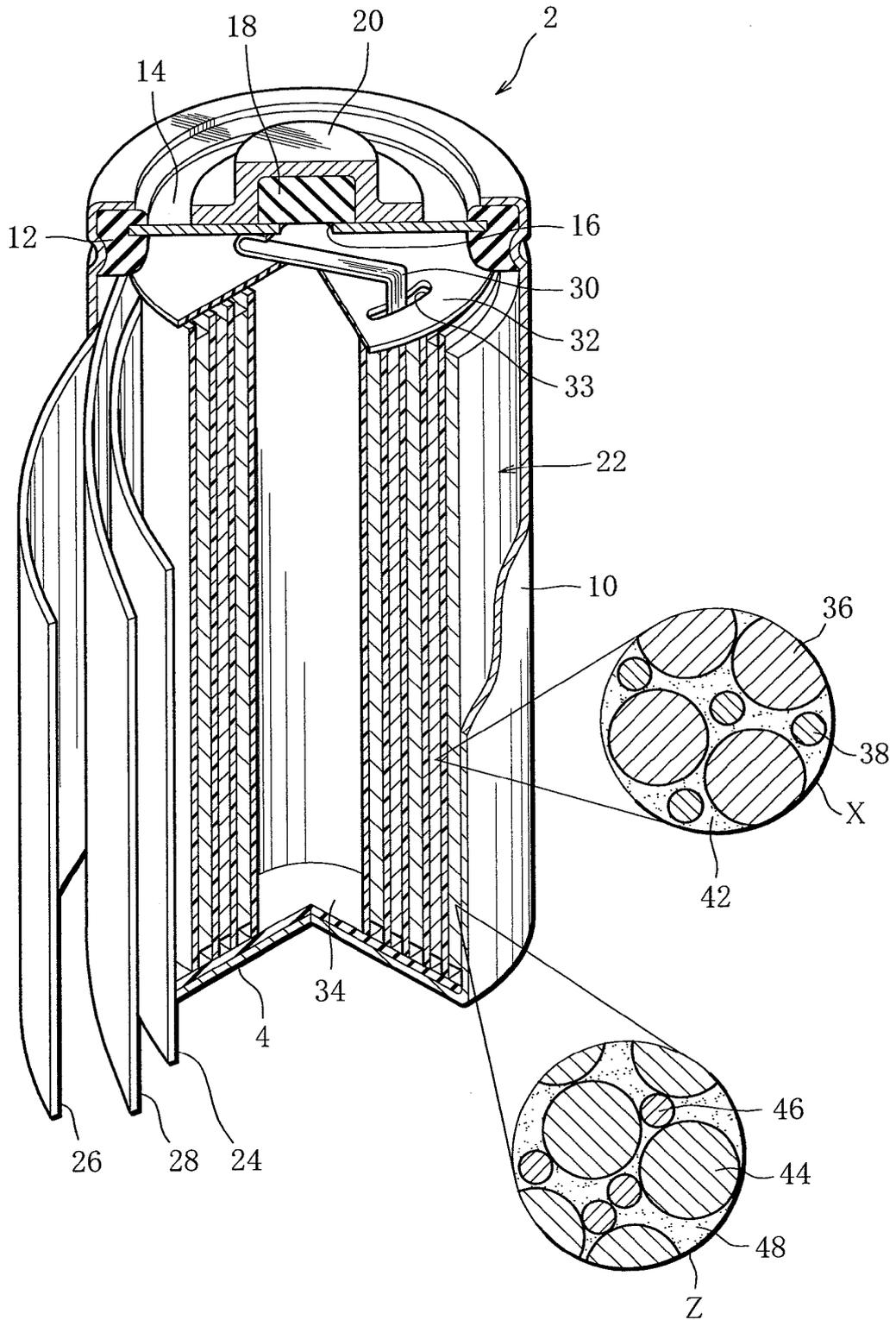


FIG. 2

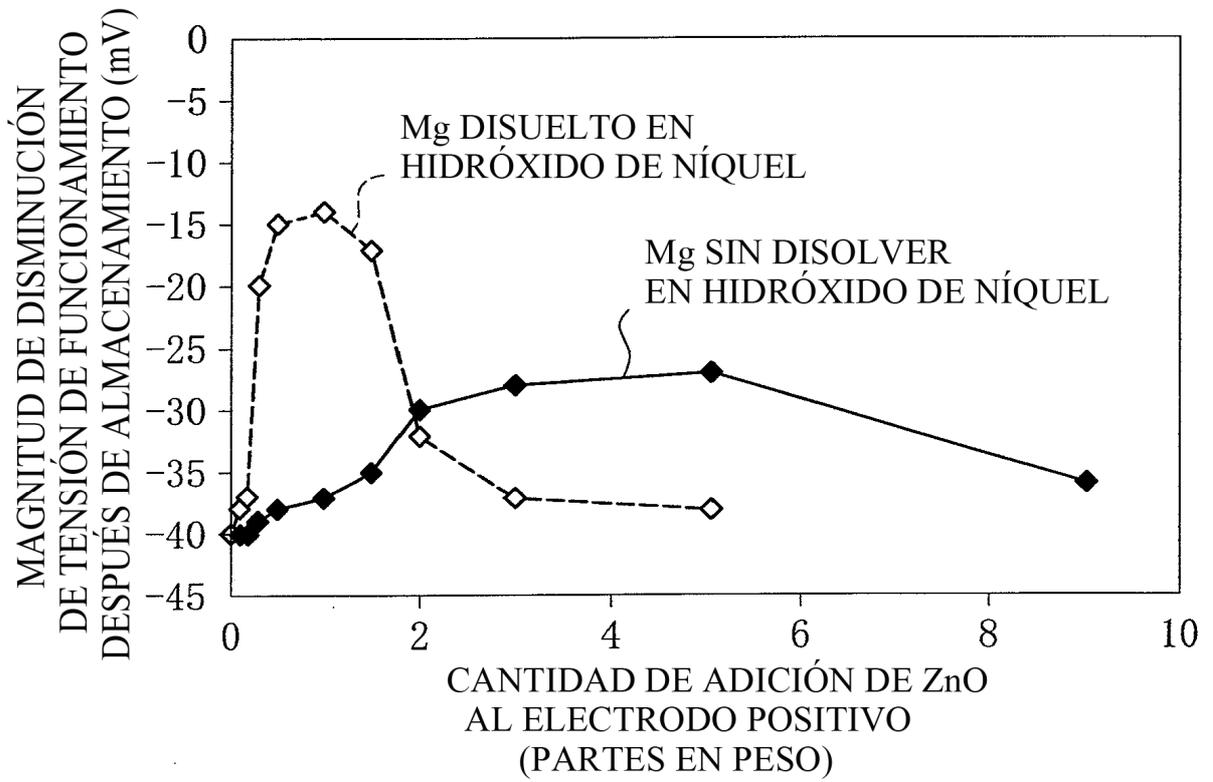


FIG. 3

