

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 455**

51 Int. Cl.:

C22C 19/03 (2006.01)

C22C 28/00 (2006.01)

C22C 30/00 (2006.01)

H01M 4/24 (2006.01)

H01M 10/34 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2015 PCT/JP2015/056361**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15151704**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2015 E 15773258 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3128584**

54 Título: **Batería secundaria de níquel-hidrógeno**

30 Prioridad:

31.03.2014 JP 2014071785

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

04.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ISHIDA, JUN y
KAI, TAKUYA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 715 455 T3

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

DESCRIPCIÓN

Batería secundaria de níquel-hidrógeno

Campo técnico

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

5 Antecedentes

Las baterías secundarias de níquel-hidrógeno se han utilizado en diversas aplicaciones, como el uso en una variedad de equipos portátiles y un vehículo eléctrico híbrido, desde el punto de vista de tener una mayor capacidad y una mayor seguridad ambiental en comparación con las baterías secundarias de níquel-cadmio.

10 Aunque una batería secundaria típica de níquel-hidrógeno tiene una gran capacidad, va acompañada una gran auto-descarga. Como resultado, la capacidad residual disminuye después de un período prolongado y, por lo tanto, a menudo se requiere una carga inmediatamente antes del uso.

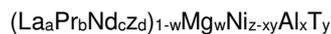
En consecuencia, para mejorar las características de auto-descarga de una batería secundaria de níquel-hidrógeno, se han realizado varios estudios para desarrollar varias baterías secundarias de níquel-hidrógeno de tipo de auto-descarga suprimida (por ejemplo, véase el Documento de Patente 1).

15 Una batería secundaria de níquel-hidrógeno de este tipo de auto-descarga suprimida permite que la reducción de la capacidad residual disminuya cuando se deja reposar después de que el usuario la cargue por anticipado, lo teniendo la ventaja de que puede reducirse la frecuencia de ocurrencia de que necesite recargarse inmediatamente antes del uso. Con dicha ventaja, una batería secundaria de níquel-hidrógeno con auto-descarga suprimida puede ser una batería excelente que logra una facilidad de uso comparable a la de una batería seca y una capacidad igual o superior a la de una batería seca.

20 La patente JP 2001 316744 A describe una aleación de almacenamiento de hidrógeno (y una batería secundaria alcalina conteniendo la misma) teniendo la fórmula general $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$, donde Ln es al menos un elemento seleccionado entre elementos lantánidos, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr y Hf y la cantidad de La en Ln es del 10 al 50 % atómico, T es al menos uno seleccionado entre Li, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B, y x, y, z representan $0,05 \leq x < 0,20$, $0 \leq y \leq 0,5$, y $2,8 \leq z \leq 3,9$, respectivamente.

30 La patente US 2014/030583 A1 describe una celda secundaria de hidruro metálico-níquel comprendiendo un recipiente, y un grupo de electrodos herméticamente contenido en el recipiente junto con una solución de electrolito alcalino, el grupo de electrodos incluyendo un separador, un electrodo negativo y un electrodo positivo, en el que el electrodo negativo contiene una aleación absorbente de hidrógeno teniendo una composición representada por una fórmula general: $(RE_{1-x}T_x)_{1-y}Mg_yNi_{z-a}Al_a$ (donde RE es al menos un elemento seleccionado entre Y, Sc y elementos de las tierras raras, T es al menos un elemento seleccionado entre Zr, V y Ca, y los subíndices x, y, z y a son valores que satisfacen respectivamente $0 \leq x$, $0,05 \leq y \leq 0,35$, $2,8 \leq z \leq 3,9$, y $0,10 \leq a \leq 0,25$), la aleación absorbente de hidrógeno tiene una estructura cristalina en la que una subunidad AB₂ y una subunidad AB₅ están superpuestas una sobre la otra, y Cr está sustituido por parte del Ni. Como electrolito alcalino, se prefiere un electrolito alcalino que contenga hidróxido de sodio como constituyente principal (y opcionalmente KOH y/o LiOH) debido a las excelentes características de auto-descarga (véase el párrafo [0023]).

35 La patente US 7 700 237 B2 describe una aleación de almacenamiento de hidrógeno (y una batería secundaria alcalina comprendiendo la misma) comprendiendo una composición expresada por una fórmula general:



40 (donde Z es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Sc, Y, Yb, Ti, Zr y Hf y Z incluye Sm como elemento indispensable, y T es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B, y los subíndices a, b, c y d caen en los intervalos de $0 \leq a \leq 0,25$, $0 < b$, $0 < c$, y $0,05 \leq d \leq 0,20$, respectivamente, y satisfacen la relación expresada por $a + b + c + d = 1$, donde $0,20 \leq b/c \leq 0,35$ y los subíndices x, y, z y w caen en los intervalos de $0,15 \leq x \leq 0,30$, $0 \leq y \leq 0,5$, $3,3 \leq z \leq 3,8$, y $0,05 \leq w \leq 0,15$, respectivamente).

45 La patente US 2011/052983 A1 describe una batería de almacenamiento alcalina teniendo un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución de electrolito alcalino, y el electrodo negativo teniendo un aceite fluorado presente en su superficie. El electrodo negativo incluye una aleación absorbente de hidrógeno representada por la fórmula general $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-ab}Al_aM_b$, donde Ln es al menos un elemento seleccionado entre Zr, Ti y un elemento de las tierras raras incluyendo Y; M es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en V, Nb, Ta, Cr, Mo,

Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B; $0,05 \leq x \leq 0,30$; $0,05 \leq a \leq 0,30$; $0 \leq b \leq 0,50$; y $2,8 \leq y \leq 3,9$.

Documento de la técnica anterior

Documento de patente

Documento de patente 1: Patente japonesa abierta a consulta pública n.º 2007-149646

5 **Sumario de la invención**

Problemas a resolver por la invención

10 Sin embargo, se confirma que una batería secundaria de níquel-hidrógeno de tipo de auto-descarga suprimida convencional causa el fenómeno de reducción en la tensión de descarga (tensión de funcionamiento) cuando se descarga después de dejarla en reposo durante un largo período o después de dejarla en un ambiente a alta temperatura, a pesar de una capacidad residual de la batería suficiente. El uso de una batería de este tipo teniendo una tensión de funcionamiento reducida en un aparato que necesita una tensión de funcionamiento relativamente alta provoca el problema de que el aparato no puede funcionar a pesar de una capacidad residual de la batería suficiente. En particular, un paquete de baterías con una pluralidad de baterías conectadas en serie tiene una reducción considerable en la tensión de funcionamiento de la batería en su conjunto, debido a la acumulación de la cantidad de reducción en la tensión de funcionamiento de cada batería. Un aparato que usa dicho paquete de baterías, por lo tanto, tiende a tener el problema descrito anteriormente. De esta manera, la reducción de la tensión de funcionamiento evita que la capacidad de la batería se agote lo suficiente. Como resultado, disminuye la capacidad disponible a extraer de una batería. Por consiguiente, se desea desarrollar una batería que mantenga la tasa de capacidad residual en un nivel alto con una auto-descarga suprimida, mientras en paralelo se suprime la reducción de la tensión de funcionamiento.

Un objeto de la presente invención es, a la luz de estas circunstancias, proporcionar una batería secundaria de níquel-hidrógeno que suprima la auto-descarga y la reducción de la tensión de funcionamiento en paralelo, incluso después de dejarla en reposo durante un largo período.

Medios para resolver los problemas

25 Con el fin de lograr el objeto anterior, la presente invención proporciona una batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se exponen en las reivindicaciones dependientes.

Efectos ventajosos de la invención

30 La batería secundaria de níquel-hidrógeno de la presente invención mantiene la tasa de capacidad residual en un nivel alto con una auto-descarga suprimida, al tiempo que suprime en paralelo la reducción de la tensión de funcionamiento, incluso después de dejarla en reposo durante un largo período. Como resultado, la batería secundaria de níquel-hidrógeno de la presente invención puede asegurar la tensión requerida para hacer funcionar un aparato, incluso después de dejarlo en reposo durante un largo período, lo que suprime la aparición del problema de que el aparato no puede funcionar a pesar de una capacidad residual suficiente de la batería, y utilizar suficientemente la capacidad de la batería. En otras palabras, la presente invención puede proporcionar una batería secundaria de níquel-hidrógeno fácil de usar, teniendo una alta capacidad de batería disponible incluso después de dejarla en reposo durante un largo período o después de dejarla en reposo en un entorno de alta temperatura, suprimiéndose la reducción de la tensión de funcionamiento.

Breve descripción de los dibujos

40 La Fig. 1 es una vista en perspectiva que muestra una batería secundaria de níquel-hidrógeno parcialmente rota en una realización de la presente invención.

Modo de realización de la invención

A continuación se describirá la batería secundaria de níquel-hidrógeno (en lo sucesivo, simplemente denominada batería) 2 de la presente invención con referencia al dibujo.

45 Aunque la batería 2 a la que es aplicable la presente invención no está específicamente limitada, se describirá como ejemplo una batería cilíndrica 2 teniendo el tamaño AA mostrado en la Fig. 1 aplicada con la presente invención.

Como se muestra en la Fig. 1, la batería 2 incluye una lata exterior 10 teniendo una forma cilíndrica con fondo con

- un extremo superior abierto como un recipiente. La lata exterior 10 tiene conductividad eléctrica, incluida una pared inferior 35 funcionando como un terminal de electrodo negativo. Un miembro de sellado 11 está fijado a la abertura de la lata exterior 10. El miembro de sellado 11 incluye una placa de cubierta 14 y un terminal de electrodo positivo 20, y proporciona un terminal de electrodo positivo 20, así como también el sellado de la lata exterior 10. La placa de cubierta 14 es un miembro en forma de disco teniendo conductividad eléctrica. En la abertura de la lata exterior 10, están dispuestas la placa de cubierta 14 y una empaquetadura aislante con forma de anillo 12 que rodea la placa de cubierta 14. La empaquetadura aislante 12 está fijada al borde de apertura 37 de la lata exterior 10 con un rizado del borde de apertura 37 de la lata exterior 10. En otras palabras, la placa de cubierta 14 y la empaquetadura aislante 12 cierran herméticamente la abertura de la lata exterior 10 en cooperación entre sí.
- La placa de cubierta 14 tiene un orificio central abierto 16 en el centro. En la cara exterior de la placa de cubierta 14, se dispone una válvula de goma 18 para cerrar el orificio central abierto 16. Además, en la cara exterior de la placa de cubierta 14, el terminal de electrodo positivo de metal 20 teniendo una forma cilíndrica con una pestaña está conectado eléctricamente, de manera que la válvula 18 está cubierta. El terminal de electrodo positivo 20 presiona la válvula 18 hacia la placa de cubierta 14. El terminal de electrodo positivo 20 tiene un orificio de ventilación de gas abierto que no mostrado en el dibujo.
- En un estado normal, el orificio central abierto 16 se cierra herméticamente al gas con la válvula 18. Por el contrario, cuando la presión interna de la lata exterior 10 se incrementa debido a la generación de un gas en ella, la válvula 18 se comprime por la presión interna para abrir el orificio central abierto 16, para así liberar el gas al exterior a través del orificio central abierto 16 y el orificio de ventilación de gas del terminal del electrodo positivo 20 desde el interior de la lata exterior 10. En otras palabras, una válvula de seguridad para la batería está formada por el orificio central abierto 16, la válvula 18 y el terminal de electrodo positivo 20.
- La lata exterior 10 aloja un grupo de electrodos 22 junto con un electrolito alcalino (no mostrado en el dibujo). El grupo de electrodos 22 está compuesto por un electrodo positivo 24, un electrodo negativo 26 y un separador 28, todos los cuales tienen forma de tira, y estos se enrollan en espiral con el separador 28 entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26. Es decir, el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26 se superponen entre sí a través del separador 28. La periferia más externa del grupo de electrodos 22 formado por una porción del electrodo negativo 26 (la parte periférica más externa) está en contacto con la pared interior de la lata exterior 10. En otras palabras, el electrodo negativo 26 y la lata exterior 10 están conectados eléctricamente entre sí.
- En la lata exterior 10, un cable de electrodo positivo 30 está dispuesto entre el grupo de electrodos 22 y la placa de cubierta 14. Más específicamente, el cable de electrodo positivo 30 tiene un extremo conectado al electrodo positivo 24, y otro extremo conectado a la placa de cubierta 14. El terminal 20 del electrodo positivo y el electrodo 24 positivo están, por lo tanto, conectados eléctricamente entre sí a través del cable del electrodo positivo 30 y la placa de cubierta 14. Un elemento de aislamiento circular superior 32 está dispuesto entre la placa de cubierta 14 y el grupo de electrodos 22, y el cable de electrodo positivo 30 se extiende a través de una hendidura 39 dispuesta en el elemento de aislamiento 32. Además, un elemento de aislamiento circular inferior 34 está dispuesto entre el grupo de electrodos 22 y la parte inferior de la lata exterior 10.
- La lata exterior 10 contiene además una cantidad predeterminada de un electrolito alcalino inyectado en la misma (no mostrado en el dibujo). La mayor parte del electrolito alcalino inyectado es retenido por el grupo de electrodos 22, y permite que la reacción de carga y descarga transcurra entre el electrodo positivo 24 y el electrodo negativo 26. Como electrolito alcalino, se usa un electrolito alcalino conteniendo NaOH como soluto principal. El electrolito alcalino conteniendo NaOH como soluto principal tiene la función de suprimir en gran medida la reacción de auto-descarga de una batería en comparación con otros electrolitos alcalinos conteniendo KOH o similares como soluto principal. En este caso, el electrolito alcalino conteniendo NaOH como soluto principal significa un electrolito alcalino conteniendo NaOH con un número de moles de Na del 50 % o más en relación con la suma del número de moles de los elementos de metales alcalinos contenidos en un electrolito alcalino. El electrolito alcalino para su uso en la presente realización contiene preferiblemente al menos uno de KOH y LiOH como soluto además de NaOH. Los ejemplos específicos del electrolito alcalino que se puede adoptar en la presente invención incluyen una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa mixta incluyendo una solución acuosa de hidróxido de sodio a la que se añaden adecuadamente una solución acuosa de hidróxido de potasio y una solución acuosa de hidróxido de litio según sea necesario. En este caso, el contenido de NaOH es preferiblemente de al menos el 50 % de los solutos totales. Además, para la relación de contenido de KOH, NaOH y LiOH como los respectivos solutos en la solución acuosa mixta, preferiblemente el contenido de NaOH es el más alto. Más preferiblemente, la relación molar de KOH, NaOH y LiOH tiene una relación, por ejemplo, mostrada por la siguiente fórmula (I).
- $$\text{KOH:NaOH:LiOH} = 0,8:7,0:0,02 \dots \text{(I)}$$
- Como material para el separador 28, por ejemplo, puede usarse una tela no tejida de fibra de poliamida y una tela no tejida de fibra de poliolefina tal como polietileno y polipropileno a la que se confiere un grupo funcional hidrófilo. Específicamente, se prefiere el uso de una tela no tejida de fibra de poliolefina sometida a un tratamiento de sulfonación para conferir un grupo sulfona. En este caso, el grupo sulfona se confiere tratando la tela no tejida con

un ácido conteniendo un grupo sulfato tal como ácido sulfúrico o ácido sulfúrico fumante. El tratamiento de sulfonación aplicado al separador desarrolla un efecto para suprimir la auto-descarga de una batería y confiere hidrofiliidad.

5 El electrodo positivo 24 incluye un material de sustrato de electrodo positivo eléctricamente conductor con una estructura porosa teniendo varios poros, y una mezcla de electrodo positivo mantenida en los poros y en la superficie del material de sustrato positivo.

Como sustrato de electrodo positivo, por ejemplo, se puede usar un cuerpo metálico niquelado en forma reticular, en forma de esponja o en forma fibrosa, o en níquel espumado (espuma de níquel).

10 La mezcla de electrodos positivos incluye una partícula de material activo de electrodo positivo, un agente conductor, un aditivo de electrodo positivo y un aglutinante. El aglutinante tiene funciones para unir la partícula de material activo del electrodo positivo, el agente conductor y el aditivo del electrodo positivo, y para unir en paralelo la mezcla de electrodo positivo al material de sustrato del electrodo positivo. Los ejemplos del aglutinante para su uso pueden incluir carboximetilcelulosa, metilcelulosa, dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno) y dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa).

15 La partícula de material activo de electrodo positivo es una partícula de hidróxido de níquel o una partícula de hidróxido de níquel de orden superior. Preferiblemente, al menos uno de zinc, magnesio y cobalto se disuelve en forma sólida en estas partículas de hidróxido de níquel.

20 Como agente conductor, por ejemplo, se pueden usar al menos uno o más seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de cobalto tal como óxido de cobalto (CoO) e hidróxido de cobalto (Co(OH)₂) y cobalto (Co). El agente conductor se añade a la mezcla de electrodos positivos según sea necesario. El agente conductor puede estar contenido en la mezcla de electrodos positivos en forma de polvo o en forma de recubrimiento para cubrir la superficie del material activo del electrodo positivo.

25 Se añade un aditivo de electrodo positivo seleccionado apropiadamente según sea necesario para mejorar las propiedades del electrodo positivo. Los ejemplos del principal aditivo positivo para electrodos incluyen óxido de itrio y óxido de zinc.

El electrodo positivo 24 puede fabricarse, por ejemplo, mediante el método descrito a continuación.

30 Primero, se prepara una suspensión de mezcla de electrodo positivo, conteniendo polvo de material activo de electrodo positivo incluyendo la partícula de material activo de electrodo positivo obtenida como se describe anteriormente, el agente conductor, el aditivo de electrodo positivo, agua y el aglutinante. La suspensión de mezcla de electrodo positivo obtenida se rellena, por ejemplo, en una espuma de níquel y se seca. Después del secado, la espuma de níquel rellena con partículas de hidróxido de níquel y similares se enrolla y a continuación se corta. Se fabrica así el electrodo positivo 24 conteniendo la mezcla de electrodo positivo.

Posteriormente, se describe el electrodo negativo 26.

35 El electrodo negativo 26 incluye un núcleo de electrodo negativo eléctricamente conductor en forma de tira, al que se mantiene una mezcla de electrodo negativo.

El núcleo del electrodo negativo incluye un miembro metálico en forma de lámina teniendo orificios abiertos distribuidos. Por ejemplo, se puede utilizar una lámina de metal de perforación como núcleo del electrodo negativo. La mezcla del electrodo negativo no solo se rellena en los orificios abiertos del núcleo del electrodo negativo, sino que también se mantiene en ambas superficies del núcleo del electrodo negativo en forma de capas.

40 La mezcla de electrodo negativo incluye una partícula de aleación de almacenamiento de hidrógeno, un aditivo de electrodo negativo, un agente conductor y un aglutinante. La aleación de almacenamiento de hidrógeno es una aleación capaz de absorber y liberar hidrógeno como material activo de electrodo negativo. El aglomerante descrito anteriormente tiene funciones para unir las partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, el aditivo del electrodo negativo y el agente conductor entre sí, y para unir en paralelo la mezcla del electrodo negativo al núcleo del electrodo negativo. Como aglutinante, se puede usar un polímero hidrófilo o hidrófobo y similares. Como agente conductor, se pueden usar negro de humo, grafito, polvo de níquel y similares.

45 El aditivo del electrodo negativo seleccionado apropiadamente según sea necesario se añade para mejorar las propiedades del electrodo negativo. Los ejemplos del aditivo principal para electrodos negativos incluyen un repelente al agua, como una resina de flúor. El repelente al agua suprime la oxidación excesiva de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, por lo que se pueden mejorar las características de vida útil de una batería.

La aleación de almacenamiento de hidrógeno para su uso en la partícula de aleación de almacenamiento de hidrógeno tiene una composición conteniendo al menos un elemento de las tierras raras y Ni, excluyendo Co y Mn. La aleación de almacenamiento de hidrógeno tiene una composición específica representada por la siguiente fórmula general (II).



En la fórmula general (II), Ln es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y Zr; M es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en V, Nb, Ta, Cr, Mo, Fe, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Al, Si, P y B; los subíndices x, y y z satisfacen las siguientes relaciones, respectivamente: $0 \leq x \leq 0,01$, $3,3 \leq y \leq 3,6$ y $0 \leq z \leq 0,50$; y el contenido de La en Ln es del 25 % o menos.

10 Dado que la aleación de almacenamiento de hidrógeno de la presente invención tiene una composición que excluye Co y Mn, se reduce la denominada reacción de transbordo causada por el Co y Mn para lograr la supresión de la auto-descarga de una batería. Más específicamente, la reacción de transbordo es una reacción de Co y Mn disueltos en un electrolito alcalino para repetir la reacción redox entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, que consume la capacidad de la batería. La aparición de la reacción de transbordo da como resultado un aumento en la
15 cantidad de auto-descarga. La ausencia de Co y Mn inhibe la reacción de transbordo, lo que suprime la auto-descarga de una batería para mejorar la tasa de capacidad residual.

En el caso de una aleación de almacenamiento de hidrógeno de la presente invención conteniendo La en los elementos seleccionados como Ln, la relación de La en Ln es del 25 % o menos y el valor del subíndice x representando el contenido de Mg es de 0,05 o menos. En otras palabras, las cantidades de La y Mg en la aleación
20 de almacenamiento de hidrógeno se establecen para que sean algo más bajas que las de la aleación de almacenamiento de hidrógeno del tipo de auto-descarga suprimida convencional. En dicha aleación de almacenamiento de hidrógeno, las cantidades de La y Mg distribuidas en la superficie también son algo más bajas. Cuando el electrolito alcalino conteniendo NaOH como soluto principal actúa sobre la superficie de la aleación, incluyendo cantidades tan pequeñas de La y Mg, la presión de equilibrio para liberar hidrógeno, que está relacionada
25 con el potencial negativo del electrodo, no disminuye. Como resultado, se presume que puede suprimirse la reducción de la tensión de funcionamiento después de permanecer en reposo durante un período prolongado.

Con un subíndice y el valor representando el total de Ni y M de menos de 3,3, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de una aleación de almacenamiento de hidrógeno disminuye, mientras que con un valor de y de más de 3,6, las características de vida útil de una batería se degradan. En consecuencia, preferiblemente se satisface la
30 siguiente relación: $3,3 \leq y \leq 3,6$.

Además, para mejorar las características de vida útil de una batería, se selecciona Al preferiblemente como M en la fórmula general (II). El valor del subíndice z representando la cantidad de Al como elemento M es preferiblemente de 0,17 o más. Mientras tanto, una cantidad excesivamente grande de Al reduce la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de una aleación de almacenamiento de hidrógeno. Por consiguiente, el valor z es preferiblemente de 0,50
35 o menos, más preferiblemente de 0,30 o menos.

En la fórmula general (II), cuando Ln y Mg están representados por un componente A, y Ni y M por un componente B, la aleación de almacenamiento de hidrógeno de la presente invención tiene una estructura de tipo A_2B_7 o una estructura de tipo A_5B_{19} , en las que las subunidades de tipo AB_2 y las subunidades de tipo AB_5 se apilan para formar una denominada estructura de superred. La aleación de almacenamiento de hidrógeno con dicha estructura de
40 superred logra ambas ventajas: la absorción estable y la liberación de hidrógeno como características de una aleación de tipo AB_5 , y la gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno como característica de una aleación de tipo AB_2 . Como resultado, la aleación de almacenamiento de hidrógeno de la presente invención tiene una excelente capacidad de almacenamiento de hidrógeno, lo que permite obtener la batería 2 con una mayor capacidad.

Entonces, se pueden obtener las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno descritas anteriormente, por ejemplo, como sigue.
45

Primero, las materias primas metálicas se pesan y se mezclan para obtener una composición predeterminada. La mezcla se funde, por ejemplo, en un horno de fusión por inducción de alta frecuencia bajo una atmósfera de gas inerte, y a continuación se enfría para formar un lingote. El lingote resultante se somete a un tratamiento térmico de 900 a 1200 °C durante 5 a 24 horas en una atmósfera de gas inerte. El lingote se enfría a continuación a
50 temperatura ambiente, se pulveriza y se tamiza para obtener partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno con un tamaño de partícula deseado.

En esta ocasión, la superficie de las partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se trata preferiblemente con una solución ácida, una solución alcalina o similar. El tratamiento de la superficie con una solución ácida mejora las características de descarga iniciales de una batería. El tratamiento de la superficie con una

solución alcalina activa un electrodo y mejora las características de vida útil de una batería.

El electrodo negativo 26 se puede fabricar, por ejemplo, como sigue.

5 Primero, el polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno incluyendo partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno, un agente conductor, un aglutinante y agua se amasan para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo. Un aditivo de electrodo negativo puede añadirse adicionalmente según sea necesario. La suspensión de la mezcla del electrodo negativo resultante se aplica al núcleo del electrodo negativo y se seca. Después del secado, el núcleo del electrodo negativo al que se adhieren las partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, etc. se enrolla y se corta. Se fabrica así el electrodo negativo 26.

10 El electrodo positivo 24 y el electrodo negativo así fabricado se enrollan en forma de espiral, con un separador 28 entre ellos. Así se forma el grupo de electrodos 22.

El grupo de electrodos 22 así obtenido se aloja en la lata exterior 10. Posteriormente, se inyecta una cantidad predeterminada de una solución de electrólito alcalino en la lata exterior 10.

15 La lata exterior 10 en la que se acomodan el grupo de electrodos 22 y el electrolito alcalino se sella con la placa de cubierta 14 teniendo el terminal de electrodo positivo 20, para obtener la batería 2 de la presente invención. La batería 2 resultante se somete a un tratamiento de activación inicial para lograr un estado listo para usar.

20 La batería 2 de la presente invención obtenida de este modo es una excelente batería capaz de suprimir la auto-descarga y la reducción de la tensión de funcionamiento en paralelo después de dejarla en reposo, debido al efecto de sinergia del electrolito alcalino y la aleación de almacenamiento de hidrógeno como se ha descrito anteriormente. Más específicamente, el uso de un electrolito alcalino conteniendo NaOH como soluto principal tiene un efecto para suprimir la reacción de auto-descarga. Y el uso de una aleación de almacenamiento de hidrógeno teniendo una composición con cantidades específicas de La y Mg representadas por la fórmula general (II) tiene un efecto para suprimir la reducción en la tensión de funcionamiento, con una reducción suprimida en la presión de equilibrio de la liberación de hidrógeno.

[Ejemplos]

25 1. Fabricación de la batería

(Ejemplo de referencia 1)

(1) Fabricación de electrodo positivo

30 El sulfato de níquel, el sulfato de zinc, el sulfato de magnesio y el sulfato de cobalto se pesaron de manera tal que el 3 % en masa de zinc, el 0,4 % en masa de magnesio y el 1 % en masa de cobalto están presentes en relación con el níquel. Estos se añaden a una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 N conteniendo iones de amonio para preparar una solución acuosa mixta. Mientras se agitaba la solución acuosa mixta resultante, se añadió gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 10 N a la solución acuosa mixta para provocar una reacción. En la reacción, el pH se estabilizó de 13 a 14, para formar partículas de hidróxido de níquel principalmente compuestas de hidróxido de níquel, con solutos sólidos de zinc, magnesio y cobalto en solución.

35 Las partículas de hidróxido de níquel resultantes se lavaron 3 veces con agua pura en una cantidad de 10 veces, y a continuación se deshidrataron y secaron.

40 A continuación, 100 partes en masa del polvo del material activo del electrodo positivo, incluidas las partículas de hidróxido de níquel fabricadas como se describe anteriormente, se mezclaron con 10 partes en masa de polvo de hidróxido de cobalto, y además con 0,5 partes en masa de óxido de itrio, 0,3 partes en masa óxido de zinc, y 40 partes en masa de un líquido de dispersión de HPC, para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo. Se llenó una espuma de níquel en forma de lámina como sustrato de electrodo positivo con la suspensión de mezcla de electrodo positivo. La espuma de níquel que contenía la mezcla de electrodos positivos se secó y a continuación se laminó. Después del laminado, la espuma de níquel que contenía la mezcla de electrodos positivos se cortó en una forma predeterminada. Se obtuvo así un electrodo positivo 24 para el tamaño AA.

45 (2) Fabricación de aleación de almacenamiento de hidrógeno y electrodo negativo

Primero, se preparó un componente de tierras raras que contenía el 20 % en masa de La y el 80 % en masa de Sm. El componente de tierras raras obtenido, el Mg, el Ni y el Al se pesaron para preparar una mezcla de los mismos en una relación molar representada por la siguiente fórmula (III).

Componente de las tierras raras:Mg:Ni:Al = 0,95:0,05:3,30:0,20 ... (III)

5 La mezcla resultante se fundió en un horno de fusión por inducción de alta frecuencia bajo una atmósfera de gas argón. El metal fundido se fundió en un molde y a continuación se enfrió a temperatura ambiente para preparar el lingote de una aleación de almacenamiento de hidrógeno. Una muestra tomada del lingote se sometió a análisis de composición mediante una espectroscopía de plasma de alta frecuencia (ICP). Como resultado, la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno fue $(La_{0,20}Sm_{0,80})_{0,95}Mg_{0,05}Ni_{3,30}Al_{0,20}$.

10 Posteriormente, el lingote fue sometido a un tratamiento térmico. En el tratamiento térmico, el lingote se calentó y se mantuvo a una temperatura de 1000 °C durante 10 horas bajo una atmósfera de gas argón. Después del tratamiento térmico, el lingote que incluía la aleación de almacenamiento de hidrógeno enfriado a temperatura ambiente (25 °C) se pulverizó mecánicamente bajo una atmósfera de argón para preparar un polvo que incluía las partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno resultantes tenían un diámetro promedio en volumen (MV) de 60 µm.

15 Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo mediante la adición de 0,4 partes en masa de poliacrilato de sodio, 0,1 partes en masa de carboximetilcelulosa, 1,0 partes en masa de una dispersión de caucho de estireno-butadieno (SBR), 1,0 partes en masa de negro de humo y 30 partes en masa de agua hasta 100 partes en masa del polvo resultante, incluidas las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno, y el amasado de la mezcla.

20 La suspensión de la mezcla del electrodo negativo se aplicó uniformemente a ambos lados de una placa de hierro perforada como el núcleo del electrodo negativo, para que tenga un espesor constante. La placa perforada tiene un espesor de 60 µm y tiene una superficie níquelada.

Después de secar la suspensión, la placa perforada conteniendo la mezcla del electrodo negativo, incluido el polvo de una aleación de almacenamiento de hidrógeno y similares, se laminó aún más para aumentar la cantidad de aleación por volumen, y a continuación se cortó para hacer un electrodo negativo 26 para el tamaño AA, incluida la aleación de almacenamiento de hidrógeno.

25 (3) Montaje de batería secundaria de níquel-hidrógeno

El electrodo positivo resultante 24 y el electrodo negativo 26 se enrollaron en forma de espiral, con un separador 28 tendido entre ellos. Así se fabricó el grupo de electrodos 22. El separador 28 para su uso en la fabricación del grupo de electrodos 22 incluía una tela no tejida tratada con sulfonación de fibra de polipropileno, con un espesor de 0,1 mm (peso por unidad de área: 53 g/m²).

30 Mientras tanto, se preparó un electrolito alcalino que incluía una solución acuosa que contenía KOH, NaOH y LiOH como solutos. En este caso, KOH, NaOH y LiOH estaban contenidos en el electrolito alcalino en una relación representada por la fórmula (I) descrita anteriormente, es decir, KOH:NaOH:LiOH = 0,8:7,0:0,02. La concentración del electrolito alcalino fue de 7,82 mol/l.

35 Posteriormente, el grupo de electrodos 22 se alojó en una lata exterior cilíndrica con fondo 10, que a continuación se inyectó con 2,2 g del electrolito alcalino descrito anteriormente. La abertura de la lata exterior 10 se selló a continuación con un miembro de sellado 11, para así ensamblar una batería secundaria de níquel-hidrógeno 2 con el tamaño AA, con una capacidad nominal de 2000 mAh. La batería secundaria de níquel-hidrógeno se denomina batería a. En este caso, la capacidad nominal se define como la capacidad de descarga de una batería cuando se descarga a 0,2 A hasta que la tensión de la batería alcanza 1,0 V, después de cargarse a 0,2 A durante 16 horas.

40 (4) Tratamiento de activación inicial

En un entorno con una temperatura de 25 °C, la batería a se sometió a un tratamiento de activación inicial para cargarse a 0,1 It durante 16 horas y descargarse a 0,2 It hasta que la tensión de la batería alcanzó 0,5 V, que se repitió dos veces. Así se logró el estado listo para usar de la batería a.

(Ejemplo de referencia 2)

45 Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería b) se fabricó de la misma manera que la batería a en el Ejemplo 1, excepto por que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $(La_{0,20}Sm_{0,80})_{0,97}Mg_{0,05}Ni_{3,33}Al_{0,17}$.

(Ejemplo de referencia 3)

Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería c) se fabricó de la misma manera que la batería a en el Ejemplo 1, excepto por que la composición de aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $(La_{0,20}Sm_{0,80})_{0,97}Mg_{0,03}Ni_{3,30}Al_{0,20}$.

5 **(Ejemplo 4)**

Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería d) se fabricó de la misma manera que la batería a en el Ejemplo 1, excepto por que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $(La_{0,20}Sm_{0,80})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$.

(Ejemplo 5)

10 Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería e) se fabricó de la misma manera que la batería a en el Ejemplo de referencia 1, excepto por que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $La_{0,20}Sm_{0,80}Ni_{3,25}Al_{0,25}$.

(Ejemplo de referencia 6)

15 Se fabricó una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería f) de la misma manera que la batería a en el Ejemplo 1, excepto por que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,95}Mg_{0,05}Ni_{3,30}Al_{0,20}$.

(Ejemplo 7)

20 Se fabricó una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería g) de la misma manera que la batería a en el Ejemplo 1, excepto por que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $(Sm_{1,00})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$.

(Ejemplo de referencia 8)

25 Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería h) se fabricó de la misma manera que la batería a en el Ejemplo 1, excepto por que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $(La_{0,20}Sm_{0,80})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$, la relación molar de KOH, NaOH y LiOH contenidos en el electrolito alcalino se cambiaron por KOH:NaOH:LiOH = 4,0:4,0:0,0, y la concentración de electrolito alcalino se cambió por 8,0 mol/l.

(Ejemplo comparativo 1)

Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería i) se fabricó de la misma manera que la batería a en el Ejemplo 1, excepto por que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $(La_{0,20}Sm_{0,80})_{0,91}Mg_{0,09}Ni_{3,30}Al_{0,20}$.

30 **(Ejemplo comparativo 2)**

Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería j) se fabricó de la misma manera que la batería a en el Ejemplo 1, excepto por que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $(La_{0,40}Sm_{0,60})_{0,95}Mg_{0,05}Ni_{3,30}Al_{0,20}$.

(Ejemplo comparativo 3)

35 Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería k) se fabricó de la misma manera que la batería a en el Ejemplo 1, excepto por que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $(La_{0,60}Sm_{0,40})_{0,91}Mg_{0,09}Ni_{3,30}Al_{0,20}$.

(Ejemplo comparativo 4)

40 Una batería secundaria de níquel-hidrógeno (batería l) se fabricó de la misma manera que la batería a en el Ejemplo 1, excepto por que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió por $(La_{0,20}Sm_{0,80})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$, la relación molar de KOH, NaOH y LiOH contenidos en el electrolito alcalino se cambiaron por KOH:NaOH:LiOH = 8,0:0,0:0,0, y la concentración del electrolito alcalino se cambió por 8,0 mol/l.

2. Evaluación de la batería secundaria de níquel-hidrógeno

Las baterías con tratamiento de activación inicial de a a 1 se sometieron a una prueba de carga/descarga mediante los siguientes procedimientos.

5 Primero, cada batería colocada en un entorno a 25 °C se cargó a 1,0 lt. En esta ocasión, la carga finalizó cuando, después de alcanzar un valor máximo, la tensión de la batería disminuyó en 10 mV desde el valor máximo, para realizar una denominada carga bajo control de $-\Delta V$ (en adelante, simplemente denominado carga de $-\Delta V$). Después de tomar un descanso de 1 hora después de completar la carga de $-\Delta V$, se realizó la descarga hasta que la tensión de la batería alcanzó de 1,0 V a 0,2 lt, y a continuación se tomó un descanso de 1 hora. Se midió la capacidad de descarga de la batería en este momento. La capacidad de descarga se definió como la capacidad inicial C. Además, se realizó una medición de la tensión cuando la capacidad de descarga alcanzó la mitad del valor de la capacidad de descarga durante el período desde el inicio hasta el final de la descarga. Esta tensión se definió como la tensión de funcionamiento inicial D.

15 Posteriormente, cada batería colocada en un entorno a 25 °C se sometió a una carga de $-\Delta V$ a 1,0 lt. Las baterías se dejaron en reposo en una cámara de termostato a 60 °C durante 14 días, para proceder a la auto-descarga de las baterías. Después de dejarla en reposo a 60 °C durante 14 días, la batería colocada en un entorno a 25 °C se descargó a 0,2 lt hasta que la tensión de la batería alcanzó 1,0 V. Se midió la capacidad de descarga en este momento. La tensión de descarga se definió como la capacidad E después de dejarla en reposo. Además, se realizó una medición de la tensión de la batería después de dejarla en reposo durante 14 días cuando la capacidad de descarga alcanzó la mitad del valor de la capacidad de descarga durante el período desde el inicio hasta el final de la descarga. Esta tensión se definió como la tensión de funcionamiento F después de dejarla en reposo.

20 A partir del valor de capacidad inicial C y el valor de capacidad E después de dejarla en reposo, se obtuvo la tasa de capacidad residual en base a la siguiente fórmula (IV). Los resultados se muestran como la tasa de capacidad residual en la Tabla 1. Se indica que la auto-descarga se suprime aún más a medida que aumenta la tasa de capacidad residual.

25 Tasa de capacidad residual (%) = (Capacidad E después de dejarla en reposo/Capacidad inicial C) × 100 ... (IV)

Para cada batería, se obtuvo la reducción de la tensión de funcionamiento después de dejarla en reposo según la siguiente fórmula (V). Los resultados se muestran como la reducción de la tensión de funcionamiento después de dejarla en reposo en la Tabla 1. Se indica que la reducción de la tensión de funcionamiento se suprime aún más a medida que disminuye la tensión de funcionamiento después de dejarla en reposo.

30 Reducción de la tensión de funcionamiento después de dejarla en reposo (mV) = (Tensión de funcionamiento inicial D) – (Tensión de funcionamiento F después de dejarla en reposo)

[Tabla 1]

	Batería	Composición de aleación de almacenamiento de hidrógeno	Relación molar de soluto en electrolito (KOH:NaOH:LiOH)	Tasa de capacidad residual (%)	Reducción de la tensión de funcionamiento después de dejarla en reposo (mV)
Ejemplo 1*	a	(La _{0,20} Sm _{0,80}) _{0,95} Mg _{0,05} Ni _{3,30} Al _{0,20}	0,8:7,0:0,02	80,8	61
Ejemplo 2*	b	(La _{0,20} Sm _{0,80}) _{0,97} Mg _{0,05} Ni _{3,33} Al _{0,17}	0,8:7,0:0,02	80,6	62
Ejemplo 3*	c	(La _{0,20} Sm _{0,80}) _{0,97} Mg _{0,03} Ni _{3,30} Al _{0,20}	0,8:7,0:0,02	81,6	59
Ejemplo 4	d	(La _{0,20} Sm _{0,80}) _{0,99} Mg _{0,01} Ni _{3,25} Al _{0,25}	0,8:7,0:0,02	83,2	55
Ejemplo 5	e	La _{0,20} Sm _{0,80} Ni _{3,25} Al _{0,25}	0,8:7,0:0,02	83,3	56
Ejemplo 6*	f	(La _{0,25} Sm _{0,75}) _{0,95} Mg _{0,05} Ni _{3,30} Al _{0,20}	0,8:7,0:0,02	83,1	60
Ejemplo 7	g	(Sm _{1,00}) _{0,99} Mg _{0,01} Ni _{3,25} Al _{0,25}	0,8:7,0:0,02	80,5	59

	Batería	Composición de aleación de almacenamiento de hidrógeno	Relación molar de soluto en electrolito (KOH:NaOH:LiOH)	Tasa de capacidad residual (%)	Reducción de la tensión de funcionamiento después de dejarla en reposo (mV)
Ejemplo 8 *	h	$(La_{0,20}Sm_{0,80})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$	4,0:4,0:0,0	80,1	60
Ejemplo comparativo 1	i	$(La_{0,20}Sm_{0,80})_{0,91}Mg_{0,09}Ni_{3,30}Al_0$	0,8:7,0:0,02	78,8	70
Ejemplo comparativo 2	j	$(La_{0,40}Sm_{0,60})_{0,95}Mg_{0,05}Ni_{3,30}Al_{0,20}$	0,8:7,0:0,02	80,7	70
Ejemplo comparativo 3	k	$(La_{0,60}Sm_{0,40})_{0,91}Mg_{0,09}Ni_{3,30}Al_{0,20}$	0,8:7,0:0,02	80,7	76
Ejemplo comparativo 4	l	$(La_{0,20}Sm_{0,80})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$	8,0:0,0:0,0	76,3	63
* Ejemplos de referencia que no están dentro del alcance de la presente invención					

3. Consideración

- 5 (1) La batería k en el Ejemplo comparativo 3 que contenía cantidades relativamente grandes de La y Mg tenía una tasa de capacidad residual del 80,7 % y una reducción en la tensión de funcionamiento después de dejarla en reposo de 76 mV. Cada una de las baterías en los ejemplos teniendo cantidades de La y Mg más pequeñas que las del Ejemplo comparativo 3 tenía una tasa de capacidad residual igual o mayor que la del Ejemplo comparativo 3, y una reducción en la tensión de funcionamiento después de dejarla en reposo igual o menor que la del Ejemplo comparativo 3. Se descubrió que los resultados que minimizan las cantidades de La y Mg contenidas en una aleación de almacenamiento de hidrógeno permiten que la tasa de capacidad residual se mantenga en el mismo grado que las de las baterías convencionales, al tiempo que suprime la reducción de la tensión de funcionamiento.
- 10 (2) La batería d en el Ejemplo 4 con una relación de La en Ln del 20 % y un subíndice x que indica una cantidad de Mg de 0,01 tenía una tasa de capacidad residual del 83,2 % y una reducción en la tensión de funcionamiento después de dejarla en reposo de 55 mV. Además, la batería e en el Ejemplo 5 con una relación de La en Ln del 20 %, que no contiene Mg, tenía una tasa de capacidad residual del 83,3 % y una reducción de la tensión de funcionamiento después de dejarla en reposo de 56 mV. Se encontró a partir de los resultados que con una relación de La en Ln del 20 % y con un subíndice x que indica una cantidad de Mg de 0,01 o menos, la tasa de capacidad residual puede ser mejor que antes, y la reducción en la tensión de funcionamiento puede estar más suprimida que antes.
- 15 (3) Como se ha descrito anteriormente, con cantidades minimizadas de La y Mg contenidas en una aleación de almacenamiento de hidrógeno, preferiblemente con una relación La en Ln del 20 %, y un subíndice x que indica una cantidad de Mg de 0,01 o menos, las cantidades de La y Mg presentes en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno disminuyeron. Se presume que cuando un electrolito alcalino conteniendo NaOH como soluto principal actúa sobre la superficie de una aleación incluyendo cantidades más pequeñas de La y Mg, no se produce una reducción en la presión de equilibrio para la liberación de hidrógeno en relación con el potencial negativo del electrodo, lo que suprime la reducción en la tensión de funcionamiento.
- 20 (4) En comparación con la batería d en el Ejemplo 4 y la batería h en el Ejemplo de referencia 8 que usa un electrolito alcalino conteniendo NaOH como soluto principal, la batería 1 en el Ejemplo comparativo 4 que usa un electrolito alcalino conteniendo KOH como soluto principal, excluyendo NaOH, tiene una baja tasa de capacidad residual y una gran reducción en la tensión de funcionamiento. Se encontró a partir de los resultados que con el uso de una aleación de almacenamiento de hidrógeno con contenidos minimizados de La y Mg, y con el uso de un electrolito alcalino conteniendo NaOH como soluto principal, la tasa de capacidad residual puede ser mejor que antes, y la reducción en la tensión de funcionamiento puede estar más suprimida que antes.
- 25
- 30

La presente invención no se limita a las realizaciones y ejemplos descritos anteriormente, sino que se pueden realizar varias modificaciones. Por ejemplo, la batería secundaria de níquel-hidrógeno puede ser una batería cuadrada y la estructura mecánica no está particularmente limitada.

Explicación de signos de referencia

5	2	Batería secundaria de níquel-hidrógeno
	10	Lata exterior
	22	Grupo de electrodos
	24	Electrodo positivo
	26	Electrodo negativo
10	28	Separador

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria de níquel-hidrógeno comprendiendo un recipiente y un grupo de electrodos alojados en el recipiente en un estado cerrado junto con un electrolito alcalino, en donde el grupo de electrodos comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo teniendo un separador intercalado entre los mismos,
- 5 el electrolito alcalino comprende NaOH como el soluto principal y el electrodo negativo comprenden una aleación de almacenamiento de hidrógeno teniendo una composición representada por una fórmula general: $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-z}M_z$, en la que Ln es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y Zr; M es al menos un
- 10 elemento seleccionado del grupo que consiste en V, Nb, Ta, Cr, Mo, Fe, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Al, Si, P y B; los subíndices x, y y z satisfacen las siguientes relaciones, respectivamente: $0 \leq x \leq 0,01$, $3,3 \leq y \leq 3,6$ y $0 \leq z \leq 0,50$; y el contenido de La en Ln es del 25 % o menos.
2. La batería secundaria de níquel-hidrógeno según la reivindicación 1, comprendiendo Al como M en la fórmula general.
- 15 3. La batería secundaria de níquel-hidrógeno según la reivindicación 2, en la que el subíndice z satisface la siguiente relación: $0,17 \leq z \leq 0,50$.
4. La batería secundaria de níquel-hidrógeno según la reivindicación 3, en la que el subíndice z satisface la siguiente relación: $0,17 \leq z \leq 0,30$.

FIG. 1

