

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 304**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38	(2006.01)
B22F 1/00	(2006.01)
B22F 5/00	(2006.01)
C22C 19/00	(2006.01)
H01M 4/24	(2006.01)
H01M 10/30	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2016 PCT/JP2016/055451**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16143519**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2016 E 16761490 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3270444**

54 Título: **Polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno y batería secundaria de hidrógeno y níquel que usa este polvo de aleación para almacenar hidrógeno**

30 Prioridad:

11.03.2015 JP 2015048305

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

28.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIHARA, MASARU;
SAGUCHI, AKIRA;
SHINGAI, YUSUKE;
ISHIDA, JUN;
KAI, TAKUYA y
KAJIWARA, TAKESHI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 745 304 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

Polvo de aleación para almacenamiento de hidrógeno y batería secundaria de hidrógeno y níquel que usa este polvo de aleación para almacenar hidrógeno

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un polvo de aleación que absorbe hidrógeno, y una batería secundaria de hidrógeno y níquel que usa el polvo de aleación que absorbe hidrógeno.

Técnica antecedente

- 10 Las baterías secundarias de hidrógeno y níquel han sido usadas en diferentes aplicaciones, incluyendo diferentes tipos de dispositivos portátiles y automóviles eléctricos híbridos, porque la batería secundaria de hidrógeno y níquel tiene mayor capacidad y son mejores en la seguridad ambiental, comparadas con las baterías secundarias de níquel y cadmio.

Aquí, dado que las baterías secundarias usuales de hidrógeno y níquel tienen una alta capacidad pero tienen una elevada autodescarga, la capacidad residual se reduce cuando el período de espera es largo, y frecuentemente surge la necesidad de cargar justo antes de su uso.

- 15 Así, se han realizado muchos estudios buscando mejorar las características de autodescarga de baterías secundarias de hidrógeno y níquel, y se han desarrollado diferentes tipos de baterías secundarias de hidrógeno y níquel de supresión de autodescarga (por ejemplo, véase la literatura 1 de patente).

- 20 Tal tipo de baterías secundarias de hidrógeno y níquel de supresión de autodescarga tienen como mérito que disminuye la incidencia de la situación de requerir la recarga justo antes de su uso, puesto que cuando tales baterías son cargadas por adelantado por los usuarios, la cantidad de disminución en la capacidad residual es pequeña, incluso después de que las baterías son dejadas en espera. Haciendo el mejor uso de tal mérito, los tipos de baterías secundarias de hidrógeno y níquel de supresión de autodescarga se tornan excelentes baterías que tienen buena capacidad de uso como baterías secas y una elevada capacidad igual a o mayor a la de las baterías secas en combinación. El documento 2 de patente divulga una celda secundaria de níquel-hidruro metálico que comprende un contenedor, y un grupo de electrodos contenido herméticamente en el contenedor junto con una solución de electrolito alcalino, donde el grupo de electrodos incluye un separador, un electrodo negativo y un electrodo positivo, caracterizado porque el electrodo negativo contiene una aleación que absorbe hidrógeno que tiene una composición representada por una fórmula general: $(RE_{1-x}T_x)_{1-y}Mg_yNi_{z-a}Al_a$ (en la que RE es por lo menos un segundo elemento seleccionado de entre Y, Sc y elementos de tierras raras, T es por lo menos un elemento seleccionado de 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 que absorbe hidrógeno tiene una estructura cristalina en la cual se superponen una sobre otra una subunidad AB₂ y una subunidad AB₅, y Cr es sustituido por parte del Ni.

Documentos de la técnica antecedenteDocumentos de patente

- 35 Documento 1 de patente: patente japonesa abierta a consulta pública No. 62-115657

Documento 2 de patente: EP 2690690 A1

Sumario de la invenciónProblemas que deben ser resueltos por la invención

- 40 Para el tipo convencional de baterías secundarias de hidrógeno y níquel de supresión de autodescarga se ha confirmado que ocurre un fenómeno tal que disminuye un voltaje (voltaje de operación) durante la descarga, a pesar de la total recuperación de la capacidad de la batería cuando una batería es cargada y recuperada nuevamente después de que ha sido descargada en uso, después de ser dejada en espera por un largo período de tiempo. Cuando tal batería es usada para dispositivos (cámaras digitales, máquinas eléctricas de afeitar y similares) que requieren voltajes de operación predeterminados relativamente altos, dado que el voltaje de operación se torna más bajo que el
- 45 voltaje predeterminado, a pesar de que la capacidad de la batería permanece suficiente, ocurre como problema que estos dispositivos no pueden ser operados. Cuando ocurre un descenso en el voltaje de operación así, la capacidad de la batería no puede ser usada suficientemente, y la capacidad que va a ser extraída de la batería y utilizada finalmente, se torna bajo. Por ello, se requiere el desarrollo de un tipo de batería secundaria de hidrógeno y níquel de supresión de autodescarga, que pueda suprimir el descenso en el voltaje de operación después de la recuperación.

- 50 La presente invención ha sido lograda en base a la situación mencionada anteriormente, y un objetivo de la presente invención es suministrar un polvo de aleación que absorbe hidrógeno, para darle a un material negativo de electrodo de una batería secundaria de hidrógeno y níquel la capacidad de suprimir un descenso en el voltaje de operación después de la recuperación, y una batería secundaria de hidrógeno y níquel que usa el polvo de aleación que absorbe

hidrógeno.

Medios para resolver los problemas

5 Con objeto de lograr el objetivo anterior, de acuerdo con la presente invención, se suministra un polvo de aleación que absorbe hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 1 y una batería secundaria de hidrógeno y níquel de acuerdo con la reivindicación 3. En las reivindicaciones subordinadas se exponen realizaciones preferidas.

Efectos ventajosos de la invención

10 El polvo de aleación que absorbe hidrógeno de acuerdo con la presente invención es un agregado de partículas de una aleación que absorbe hidrógeno, y la distribución de tamaño de partícula de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno es controlada de modo que tenga una constitución en la cual, cuando un promedio de tamaño de partícula de las partículas de aleación que absorbe hidrógeno es representado por M; un tamaño de partícula de $\frac{1}{2}$ del M es representado por P; y un tamaño de partícula de $\frac{1}{3}$ del M es representado por Q, un contenido de las partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al P es inferior a 20 % en masa de la totalidad del polvo de aleación que absorbe hidrógeno; y el contenido de las partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al Q es inferior a 10 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno. Haciendo que tal polvo de aleación que absorbe hidrógeno este contenido en un electrodo negativo de una batería secundaria de hidrógeno y níquel, incluso cuando la batería es usada después de haber sido dejada en espera durante un largo periodo de tiempo, y luego de ello cargada nuevamente, puede suprimirse el descenso en el voltaje de operación, mientras la autodescarga es suprimida y la tasa de capacidad residual de la batería es mantenida alta. Por ello, de acuerdo con la batería secundaria de hidrógeno y níquel de la presente invención, dado que incluso cuando la batería es usada después de dejarla en espera durante un largo periodo de tiempo y después de ello es cargada nuevamente, puede asegurarse el voltaje necesario para operar los dispositivos, puede suprimirse tal problema de que la batería no puede operar los dispositivos a pesar de la suficiente capacidad de la batería remanente, y la capacidad de la batería pueda ser utilizada suficientemente. Esto es, de acuerdo con la presente invención, puede suministrarse una batería secundaria de hidrógeno y níquel, en la cual se suprime el descenso en el voltaje de operación después de la recuperación y la cual tiene buena capacidad de uso.

Breve descripción del dibujo

La FIG. 1 es una vista en perspectiva ilustrada mediante la ruptura parcial de una batería secundaria de hidrógeno y níquel, de acuerdo con una realización de la presente invención.

Modo de llevar a cabo la invención

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

Una batería 2 a la cual se aplica la presente invención no está limitada especialmente, pero se hará la descripción tomando como un ejemplo un caso donde la presente invención es aplicada a una batería 2 cilíndrica de tamaño, ilustrada en la FIG. 1.

35 Como se ilustra en la FIG. 1, la batería 2 tiene, como un contenedor, una lata 10 exterior que tiene un extremo superior abierto y una forma de cilindro con fondo. La lata 10 exterior tiene conductividad, y una pared 35 de fondo de ella funciona como un terminal de electrodo negativo. Un cuerpo 11 de sellado está fijo a la abertura de la lata 10 exterior. El cuerpo 11 de sellado contiene una placa 14 de tapa y un terminal 20 de electrodo positivo, y sella la lata 10 exterior y suministra el terminal 20 de electrodo positivo. La placa 14 de tapa es un miembro en forma de disco que tiene conductividad. La placa 14 de tapa y un empaque 12 de aislamiento en forma de anillo que rodea la placa 14 de tapa están dispuestos en la abertura de la lata 10 exterior, y el empaque 12 aislante está fijo a un borde 37 de abertura de la lata 10 exterior calafateando el borde 37 de abertura de la lata 10 exterior. Esto es, la placa 14 de tapa y el empaque 12 de aislamiento bloquean herméticamente la abertura de la lata 10 exterior en cooperación mutua.

45 Aquí, la placa 14 de tapa tiene un hueco 16 de paso central, y un disco 18 de válvula hecho de caucho que conecta el hueco 16 de paso central está dispuesto en la superficie exterior de la placa 14 de tapa. Además, sobre la superficie exterior de la placa 14 de tapa, está conectado eléctricamente el terminal 20 hecho de metal de electrodo positivo que tiene una forma cilíndrica con una brida, de modo que cubre el disco 18 de válvula. El terminal 20 de electrodo positivo presiona el disco 18 de válvula hacia la placa 14 de tapa. Aquí, el terminal 20 de electrodo positivo tiene un hueco de ventilación abierto allí, el cual no está ilustrado en la figura.

50 Usualmente, el hueco 16 de paso central está herméticamente cerrado con el disco 18 de válvula. En contraste, cuando se genera un gas en la lata 10 exterior y la presión interna allí aumenta, el disco 18 de válvula es comprimido por la presión interna para abrir el hueco 16 de paso central, y en consecuencia, el gas es liberado desde el interior de la lata 10 exterior hacia el exterior, a través del hueco 16 de paso central y el hueco de ventilación del terminal 20 de electrodo positivo. Esto es, el hueco 16 de paso central, el disco 18 de válvula y el terminal 20 de electrodo positivo forman una válvula de seguridad para la batería.

En la lata 10 exterior, se acomodan grupos 22 de electrodos juntos con una solución de electrolito alcalino (no ilustrada en la figura). El grupo 22 de electrodos está compuesto de un electrodo 24 positivo en forma de tira, un electrodo 26 negativo en forma de tira y un separador 28 en forma de tira, y el grupo 22 de electrodos es enrollado en una forma de espiral en el estado en que el separador 28 está interpuesto entre el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo. Esto es, el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo están apilados mutuamente a través del separador 28. La periferia más exterior de los grupos 22 de electrodos está formada por una parte (parte periférica más exterior) del electrodo 26 negativo, y hace contacto con la pared periférica interior de la lata 10 exterior. Esto es, el electrodo 26 negativo y la lata 10 exterior están conectados eléctricamente de forma mutua.

Posteriormente, en la lata 10 exterior, se dispone un electrodo 30 positivo de plomo entre los grupos 22 de electrodos y la placa 14 de tapa. En detalle, un extremo del electrodo 30 positivo de plomo está conectado con los electrodos 24 positivos, y el otro extremo del mismo está conectado con la placa 14 de tapa. Por ello, el terminal 20 de electrodo positivo y los electrodos 24 positivos están conectados eléctricamente de forma mutua a través del electrodo 30 positivo de plomo y la placa 14 de tapa. Aquí, está dispuesto un miembro 32 aislante superior circular, entre la placa 14 de tapa y los grupos 22 de electrodos, y el electrodo 30 positivo de plomo se extiende a través de una rendija 39 instalada en el miembro 32 aislante superior. Además, también entre los grupos 22 de electrodos y la parte de fondo de la lata 10 exterior, está dispuesto un miembro 34 aislante circular inferior.

Además, se inyecta una cantidad predeterminada de la solución de electrolito alcalino (no ilustrada en la figura), en la lata 10 exterior. Una parte mayoritaria de la solución de electrolito alcalino inyectada es mantenida en los grupos 22 de electrodos, y avanza la reacción de carga y descarga entre los electrodos 24 positivos y los electrodos 26 negativos. Como la solución de electrolito alcalino, se usa preferiblemente una solución de electrolito alcalino que contiene NaOH como un componente principal del soluto. Específicamente, se usa una solución acuosa de hidróxido de sodio. En la presente invención, el soluto de la solución de electrolito alcalino es suficiente si contiene NaOH como un componente principal, y es suficiente también una forma en la cual NaOH es contenido individualmente, o incluso una forma en la cual adicionalmente a NaOH, es contenido por ejemplo, por lo menos uno de KOH y LiOH. Aquí, cuando KOH o LiOH son contenidos también como un soluto de la solución de electrolito alcalino, se hace que la cantidad de NaOH sea más grande que la de KOH o LiOH. En la batería que usa tal solución de electrolito alcalino que contiene NaOH como un componente principal, se suprime la autodescarga.

Como un material del separador 28 puede usarse, por ejemplo, una tela no tejida hecha con fibras de poliamida a la que se han impartido grupos funcionales hidrofílicos, y tela no tejida hecha con fibra de una poliolefina, tal como polietileno o polipropileno, a la que se han impartido grupos funcionales hidrofílicos. Específicamente, se usa preferiblemente una tela no tejida compuesta de una fibra de poliolefina a la que se han impartido grupos sulfona mediante un tratamiento de sulfonación. Aquí, el grupo sulfona es impartido mediante tratamiento de la tela no tejida usando un ácido que contiene un grupo sulfato, tal como ácido sulfúrico o ácido sulfúrico fumante. Cuando el tratamiento de sulfonación es llevado así a cabo en el separador, no sólo se imparte carácter hidrofílico, sino que también se exhibe un efecto de suprimir la autodescarga de la batería.

El electrodo 24 positivo está compuesto de un material base de electrodo conductor positivo que tiene una estructura porosa y tiene un gran número de cavidades, y una mezcla de electrodo positivo mantenida en las cavidades y sobre la superficie del material base de electrodo positivo.

Como tal material base de electrodo positivo, puede usarse, por ejemplo, un cuerpo metálico reticular, esponjoso o fibroso plateado con níquel, o una espuma de níquel.

La mezcla de electrodo positivo contiene partículas de sustancia activa de electrodo positivo, un material conductor, un aditivo de electrodo positivo y un aglutinante. El aglutinante funciona aglutinando las partículas de sustancia activa de electrodo positivo, el material conductor y el aditivo de electrodo positivo, y simultáneamente para unir la mezcla de electrodo positivo con el material base de electrodo positivo. Aquí, como el aglutinante puede usarse por ejemplo, una carboximetil celulosa, una metil celulosa, una dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno), o una dispersión de HPC (hidroxipropil celulosa).

La partícula de sustancia activa de electrodo positivo es una partícula de hidróxido de níquel o una partícula de hidróxido de níquel de orden superior. Aquí, se prefiere que estas partículas de hidróxido de níquel hagan una solución sólida que contiene por lo menos uno de zinc, magnesio y cobalto.

Como el material conductor puede usarse, por ejemplo, uno o dos o más compuestos seleccionados de cobalto, tales como óxido de cobalto (CoO) e hidróxido de cobalto (Co(OH)₂), y cobalto (Co). El material conductor es añadido a la mezcla de electrodo positivo de acuerdo con la necesidad, y la forma de adición puede ser, además una forma de polvo, tal que el material conductor está contenido en la mezcla de electrodo positivo en una forma de recubrimiento que cubre la superficie de la sustancia activa de electrodo positivo.

Con objeto de mejorar las características del electrodo positivo, como el aditivo de electrodo positivo se añade un aditivo de electrodo positivo seleccionado de manera adecuada de acuerdo con la necesidad. Ejemplos de un aditivo principal de electrodo positivo incluyen óxido de ytrio y óxido de zinc.

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

Primero, se prepara una pasta líquida de mezcla de electrodo positivo, que contiene el polvo de sustancia activa de electrodo positivo, compuesto por las partículas de sustancia activa de electrodo positivo, el material conductor, el aditivo de electrodo positivo, agua y el aglutinante, los cuales son obtenidos como se describió anteriormente. Se empaca la pasta líquida de mezcla de electrodo positivo obtenida, por ejemplo, en una espuma de níquel, y se seca. Después del secado, se enrolla la espuma de níquel llena con partículas de hidróxido de níquel y similares, y posteriormente se corta. El electrodo 24 positivo que retiene la mezcla de electrodo positivo es fabricado de este modo.

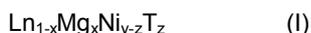
Posteriormente, se describirá el electrodo 26 negativo.

El electrodo 26 negativo tiene un núcleo de electrodo negativo conductor en forma de tira, y una mezcla de electrodo negativo es retenida sobre el núcleo de electrodo negativo.

El núcleo de electrodo negativo está compuesto por un material metálico en forma de lámina que tiene huecos que lo atraviesan distribuidos sobre ella, y por ejemplo, puede usarse una lámina de metal taladrada. La mezcla de electrodo negativo está empacada no sólo en los huecos que atraviesan el núcleo de electrodo negativo, sino también retenida en una forma de capa sobre ambas superficies del núcleo de electrodo negativo.

La mezcla de electrodo negativo contiene un polvo de aleación que absorbe hidrógeno, compuesto por partículas de una aleación que absorbe hidrógeno, un material conductor y un aglutinante. Posteriormente, puede añadirse un aditivo de electrodo negativo, de acuerdo con la necesidad. Aquí, la aleación que absorbe hidrógeno es una aleación capaz de absorber y liberar hidrógeno que es una sustancia activa en el electrodo negativo. El aglutinante funciona para unir mutuamente las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno y el material conductor, y simultáneamente para unir la mezcla de electrodo negativo al núcleo de electrodo negativo. Aquí, como el aglutinante, puede usarse un polímero hidrofílico o hidrófobo o similares; y como el material conductor, puede usarse negro de carbón, grafito, polvo de níquel o similares.

La aleación que absorbe hidrógeno que constituye el polvo de aleación que absorbe hidrógeno no está especialmente limitada, pero se usa preferiblemente una aleación en base a tierra rara-Mg-Ni que absorbe hidrógeno, que contiene un metal de tierra rara, Mg y Ni. Como la aleación en base a metal de tierra rara-Mg-Ni que absorbe hidrógeno, específicamente, se usa una aleación que absorbe hidrógeno que tiene una composición representada por la siguiente fórmula general (I).



Aquí, en la fórmula general (I), Ln es por lo menos un elemento seleccionado de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr y Hf; T es por lo menos un elemento seleccionado de Mn, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B; y los subíndices x, y y z satisfacen las relaciones en representadas por $0 < x < 0,03$, $3,1 \leq y \leq 3,8$ y $0 \leq z \leq 0,50$, respectivamente.

Además, en la aleación que absorbe hidrógeno de acuerdo con la presente invención, cuando los elementos seleccionados como Ln contienen Sm, se hace que la proporción de Sm en los componentes de Ln sea preferiblemente 20 % en masa o mayor.

El valor del subíndice y que denota el valor total de Ni y Ti satisface preferiblemente la relación de $3,1 \leq y \leq 3,8$ porque en el caso de menos de 3,1, disminuye la cantidad de hidrógeno absorbido en la aleación que absorbe hidrógeno; y en el caso en que se excede 3,8, se deterioran las características de vida de la batería.

Además, con objeto de hacer muy buenas las características de ciclo de vida de la batería, preferiblemente se selecciona Al como un elemento de T en la fórmula general (I). Aquí, se hace que el valor del subíndice z que denota una cantidad de Al como un elemento de T sea preferiblemente 0,17 o mayor. En contraste, dado que la cantidad de hidrógeno absorbida en la aleación que absorbe hidrógeno disminuye cuando la cantidad de Al se torna muy alta, preferiblemente se hace que el valor de z sea 0,50 o menor, y más preferiblemente que sea 0,30 o menor.

Posteriormente, las partículas de aleación que absorbe hidrógeno mencionada anteriormente pueden ser obtenidas, por ejemplo, como sigue.

Primero, se pesan las materias primas metálicas para hacer una composición predeterminada, y se mezclan; y la mezcla es posteriormente fundida en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, mediante un horno de fusión por inducción con alta frecuencia, y después de ello se enfría para hacer un lingote. El lingote obtenido es sometido a un tratamiento con calor, de calentamiento y enfriamiento en una atmósfera de gas inerte a 900 a 1.200 °C por 5 a 24 horas. Después de ello, el lingote enfriado hasta temperatura ambiente es triturado mecánicamente para obtener de ese modo un polvo de aleación que absorbe hidrógeno, compuesto por un agregado de partículas de la aleación que absorbe hidrógeno. En este momento, se regula la condición de un procedimiento de trituración, de modo que la distribución de tamaño de partícula del polvo de aleación que absorbe hidrógeno toma la siguiente forma. Esto es, cuando el promedio de tamaño de partícula de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno es representado por M; el tamaño de partícula de $\frac{1}{2}$ del M es representado por P; y el tamaño de partícula de $\frac{1}{3}$ del M es representado por Q, se hace que el contenido de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno que tiene un tamaño de partícula igual a o menor al P sea menor a 20 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno; y se

hace que el contenido de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno que tiene un tamaño de partícula igual a o menor al Q sea menor a 10 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno.

Así, cuando se hace que el contenido de las partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al P de $\frac{1}{2}$ del promedio de tamaño de partícula M sea menor a 20 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno; y se hace que el contenido de las partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al Q de $\frac{1}{3}$ del promedio de tamaño de partícula M sea menor a 10 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno, la distribución de tamaño de partícula del polvo de aleación que absorbe hidrógeno se torna una distribución de tamaño de partícula en la cual la cantidad de las partículas que tienen tamaños de partícula relativamente pequeños, es pequeña. Cuando el polvo de aleación que absorbe hidrógeno que tiene una distribución de tamaño de partícula que tiene tal forma es usado como material de electrodo negativo, se suprime el descenso en el voltaje de operación después de que la batería es usada después de ser dejada en espera por un largo periodo de tiempo, y es nuevamente cargada y recuperada en una batería obtenida.

Aquí, se describirán la distribución de tamaño de partícula y el promedio de tamaño de partícula. Primero, como la distribución de tamaño de partícula, se usa por ejemplo, una distribución acumulada en términos de masa de una proporción de presencia de partículas que tienen un cierto tamaño de partícula o menor. Posteriormente, cuando en la distribución acumulada, el tamaño de partículas del polvo de aleación que absorbe hidrógeno es dividido en dos grupos sobre un cierto tamaño de partícula, un tamaño de partícula en el cual la masa de las partículas sobre el lado del diámetro más grande es igual a la masa de ellas sobre el lado del diámetro más pequeño, esto es un tamaño de partícula en el cual la acumulación de las masas se torna 50 %, es tomado como un promedio de tamaño de partícula M. Posteriormente, en la presente invención, se hace que la acumulación de las masas de las partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a P de $\frac{1}{2}$ del promedio de tamaño de partícula M o menores que el P sea menor a 20 %, esto es, se hace que la masa de las partículas que tienen el tamaño de partícula igual a o menor al P sea menor a 20 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno; y se hace que la acumulación de las masas de las partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a Q de $\frac{1}{3}$ del promedio de tamaño de partícula M o más pequeñas que el Q sea menor a 10 %, esto es, se hace que la masa de las partículas que tienen el tamaño de partícula igual a o menor al Q sea menor a 10 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno. Posteriormente, en la presente invención, una acumulación (%) en términos de masa de las partículas que tienen un cierto tamaño de partícula o menor en una distribución acumulada del polvo de aleación que absorbe hidrógeno, y un % en masa de las partículas que tienen el cierto tamaño de partícula o menor del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno, indica el mismo significado después de todo.

Aquí, se usa preferiblemente como un procedimiento para triturar el lingote de la aleación que absorbe hidrógeno, por ejemplo, un procedimiento de titulación dividido en dos etapas, como se describe posteriormente. Esto es, primero, el lingote de la aleación que absorbe hidrógeno es sometido a una primera etapa de trituración, y un polvo compuesto de partículas que tienen tamaño de partículas menor a un predeterminado tamaño de partícula de las partículas obtenidas en la primera etapa, es retirado una vez fuera del sistema, y almacenado. Posteriormente, las partículas que tienen tamaño de partícula mayor al tamaño predeterminado de partícula son sometidas a una segunda etapa de trituración. Después de ello, se añade el polvo de primera etapa almacenado al polvo obtenido mediante la segunda etapa de trituración. Adicionalmente, en la segunda etapa de trituración, la trituración es llevada a cabo regulando de modo que la adición del polvo obtenido en la primera etapa finalmente hace una distribución deseada de tamaño de partícula. Aquí, en la primera etapa, si se continúa en la trituración sin retirar las partículas que tienen tamaño de partícula menor al tamaño predeterminado de partícula, tales partículas son trituradas más finamente, dando como resultado un incremento de las partículas de diámetro pequeño. Cuando tales partículas de diámetro pequeño aumentan, con objeto de obtener un polvo con una distribución deseada de tamaño de partícula, finalmente las partículas de diámetro pequeño tienen que ser retiradas con objeto de reducir el contenido de las partículas de diámetro pequeño, incrementando así la pérdida de materias primas. En contraste, en el caso del procedimiento en que se lleva a cabo la trituración dividiendo la trituración en dos etapas, como se describió anteriormente, el polvo de aleación que absorbe hidrógeno que hace una distribución deseada de tamaño de partícula puede ser obtenido simplemente sin generar la pérdida industrial de las materias primas, lo cual es adecuado.

Adicionalmente, el electrodo 26 negativo puede ser producido, por ejemplo, como sigue.

Primero, se amasan el polvo de aleación que absorbe hidrógeno, el material conductor, el aglutinante y agua, para preparar de este modo una pasta líquida de mezcla de electrodo negativo. Aquí, el aditivo de electrodo negativo puede ser añadido adicionalmente de acuerdo con la necesidad. La pasta líquida de mezcla de electrodo negativo obtenida es aplicada recubriendo el núcleo de electrodo negativo, y secada. Después del secado, el núcleo de electrodo negativo que tiene el polvo de aleación que absorbe hidrógeno y similares, adherido allí es enrollado y cortado para fabricar de este modo el electrodo 26 negativo.

El electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo fabricados como se describió anteriormente, son enrollados en una forma de espiral en el estado en que el separador 28 es interpuesto para formar de este modo el grupo 22 de electrodos.

El grupo 22 de electrodos así obtenido es acomodado en la lata 10 exterior. Sucesivamente, se inyecta la solución de electrolito alcalino en una cantidad predeterminada en la lata 10 exterior.

A continuación, la lata 10 exterior que acomoda el grupo 22 de electrodos y la solución de electrolito alcalino son sellados con la placa 14 de tapa equipada con el terminal 20 de electrodo positivo, para obtener de este modo la batería 2 de acuerdo con la presente invención. La batería 2 obtenida es sometida a un tratamiento inicial de activación y colocada en un estado en el que es útil.

5 [Ejemplos]

1. Producción de una batería

(Ejemplo 1)

(1) Fabricación de un electrodo positivo

10 Se pesaron sulfato de níquel, sulfato de zinc, sulfato de magnesio y sulfato de cobalto, de modo que fueran, respecto al níquel, 3 % en masa de zinc, 0,4 % en masa de magnesio y 1 % en masa de cobalto; y estos fueron añadidos a una solución acuosa 1 N de hidróxido de sodio que contenía iones amonio, para preparar de este modo una solución acuosa mixta. Mientras se agitaba la solución acuosa mixta, se añadió gradualmente una solución acuosa 10 N de hidróxido de sodio y se dejó reaccionar en la solución acuosa mixta mientras se estabilizaba el pH a 13 a 14 durante la reacción, para producir de este modo partículas base compuestas de hidróxido de níquel que contenían hidróxido de níquel como un componente principal y contenían zinc, magnesio y cobalto como una solución sólida.

Posteriormente, se cargaron las partículas base obtenidas en una solución acuosa de amoníaco; y se añadió una solución acuosa de sulfato de cobalto y se dejó reaccionar allí. Durante esta reacción, se mantuvo el pH en 9 a 10. Mediante esta reacción se obtuvieron partículas intermedias que tenían una capa de hidróxido de cobalto de espesor de 0,1 μm , sobre la superficie de las partículas base. Además, se sometieron las partículas intermedias a un tratamiento con calor por 45 min mediante convección de las partículas intermedias en un aire caliente que contenía oxígeno en un ambiente de 80 °C, y atomizándole una solución acuosa 12 N de hidróxido de sodio. Mediante ello, el hidróxido de cobalto sobre la superficie de las partículas intermedias, fue convertido en un oxihidróxido de cobalto de alta conductividad, y se incorporó sodio en la capa de oxihidróxido de cobalto; así, se formó una capa conductora compuesta de un compuesto de cobalto que contenía sodio. Después de ello, se filtraron tales partículas intermedias que tenían la capa de oxihidróxido de cobalto, se lavaron con agua y se secaron a 60 °C. Se obtuvieron así partículas de sustancia activa de electrodo positivo, que tenían la capa conductora compuesta por oxihidróxido de cobalto, que contenía sodio en las superficies de las partículas base. Aquí, las partículas base en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo eran partículas de hidróxido de níquel de orden superior, que tenían un valor promedio de valencias de níquel de 2 o más.

30 Las partículas de hidróxido de níquel obtenidas fueron lavadas tres veces con agua pura en una cantidad que era 10 veces la cantidad de partículas de hidróxido de níquel, y después fueron drenadas y secadas.

Posteriormente, se mezcló 1,0 parte en masa de un polvo de hidróxido de cobalto en 100 partes en masa del polvo de sustancia activa de electrodo positivo, compuesto por partículas de hidróxido de níquel fabricadas como se describió anteriormente; y adicionalmente, se mezclaron 0,5 partes en masa de óxido de zinc, 0,5 partes en masa de óxido de ytrio y 40 partes en masa de una dispersión líquida de HPC para preparar de ese modo una pasta líquida de mezcla de electrodo positivo. Se empacó la pasta líquida de mezcla de electrodo positivo en una espuma de níquel en forma de lámina, como un material base de electrodo positivo. Se secó la espuma de níquel que retenía la mezcla de electrodo positivo, y después de ello se enrolló. La espuma de níquel que retenía la mezcla de electrodo positivo después del enrollado, fue cortada a una forma predeterminada. De este modo, se obtuvo un electrodo 24 positivo para un tamaño AA.

(2) Fabricación de una aleación que absorbe hidrógeno y un electrodo negativo

Primero, se preparó un componente de tierra rara que contenía 25 % en masa de La y 75 % en masa de Ce. Se pesaron el componente de tierra rara obtenido, Ni, Co, Mn y Al, para preparar así una mezcla que tenía proporciones representadas por la siguiente expresión (II) en proporción molar.

45 El componente de tierra rara: Ni:Co:Mn:Al = 1,00:4,00:0,50:0,25:0,25 (II)

La mezcla obtenida fue fundida en una atmósfera de gas argón mediante un horno de fusión de inducción por alta frecuencia; el metal fundido fue depositado en un molde, y después de ello enfriado hasta temperatura ambiente para hacer de ese modo un lingote de una aleación que absorbe hidrógeno. Posteriormente, se sometió el lingote a un tratamiento con calor. La condición del tratamiento con calor fue el calentamiento del lingote en una atmósfera de gas argón a una temperatura de 1.000 °C y retención por 10 horas. Posteriormente, después del tratamiento con calor, se enfrió el lingote de la aleación que absorbe hidrógeno hasta temperatura ambiente (25 °C). Aquí, sobre una muestra tomada del lingote, se llevó a cabo un análisis de composición mediante una espectroscopía de plasma con radiofrecuencia (ICP). Como un resultado, la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fue $(\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,75})\text{Ni}_{4,00}\text{Co}_{0,50}\text{Mn}_{0,25}\text{Al}_{0,25}$. En la tabla 1 se muestra la composición de la aleación que absorbe hidrógeno.

55 Posteriormente, después del tratamiento con calor, el lingote mencionado anteriormente de la aleación que absorbe

hidrógeno fue triturado mecánicamente en una atmósfera de gas argón para obtener de ese modo un polvo compuesto por partículas de aleación que absorbe hidrógeno. Aquí, en el presente ejemplo, la distribución de tamaño de partícula proyectada del polvo de aleación que absorbe hidrógeno obtenido, fue como sigue. Esto es, la distribución proyectada de tamaño de partícula fue tal que cuando se hizo que el promedio de tamaño de partícula M que corresponde a 50 % en la acumulación en términos de masa fuera 70 μm ; el tamaño de partícula P que corresponde a $\frac{1}{2}$ de M fue 35 μm ; y el tamaño de partícula Q correspondiente a $\frac{1}{3}$ de M fue 23.3 μm , la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al P se tornó 14 %; y la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al Q se tornó 4 %.

Con objeto de obtener el polvo de aleación que absorbe hidrógeno que tiene la distribución de tamaño de partícula como se describió anteriormente, en el presente ejemplo la trituración fue llevada a cabo bajo la siguiente condición. Primero, se llevó a cabo una primera etapa de trituración para obtener de ese modo un primer polvo. Las partículas de diámetro pequeño que tenían un tamaño de partícula de 25 μm o menor, fueron extraídas del primer polvo obtenido, y el polvo de diámetro pequeño compuesto por partículas de diámetro pequeño fue acomodado y almacenado en un contenedor predeterminado. Posteriormente, sobre el resto del primer polvo se llevó a cabo una segunda etapa de trituración, para obtener de ese modo un segundo polvo. Después de ello, el polvo de diámetro pequeño que había sido extraído de la primera etapa fue mezclado con el segundo polvo, para obtener de ese modo el polvo de aleación que absorbe hidrógeno. Aquí, la condición de trituración fue indicada como condición 1 de trituración.

Para el polvo de aleación que absorbe hidrógeno obtenido como se describió anteriormente, se midió la distribución de tamaño de partícula mediante un equipo de análisis de distribución de tamaño de partícula del tipo de dispersión de difracción láser (nombre del equipo de análisis: SRA-150, manufacturado por MicrotracBEL Corp.). Como un resultado, el promedio de tamaño de partícula correspondiente a 50 % en la acumulación en términos de masa fue 70 μm ; la acumulación en términos de masa de las partículas que tenían un tamaño de partícula igual a o menor a 35 μm fue 14 %; y la acumulación en términos de masa de las partículas que tenían un tamaño de partícula igual a o menor a 23,3 μm fue 4 %; pudo confirmarse así que se obtuvo una distribución de tamaño de partícula sobre el objetivo. La distribución de tamaño de partícula del polvo de aleación que absorbe hidrógeno obtenido, es mostrada en la tabla 2.

Posteriormente, a 100 partes en masa del polvo obtenido de aleación que absorbe hidrógeno, se añadieron 0,4 partes en masa de un poliacrilato de sodio, 0,1 parte en masa de una carboximetil celulosa, 2,5 partes en masa de un copolímero de estireno-butadieno, 1,0 parte en masa de un negro de carbono y 30 partes en masa de agua, y fueron amasados para preparar de este modo una mezcla de pasta líquida de electrodo negativo.

La pasta líquida de mezcla de electrodo negativo fue aplicada uniformemente y con espesor constante sobre ambas superficies de una placa perforada hecha de hierro como un núcleo de electrodo negativo. Aquí, la placa perforada tenía un espesor de 45 μm , y fue plateada con níquel sobre las superficies.

Después de haber secado la pasta líquida, la placa perforada que retenía la mezcla de electrodo negativo que contenía el polvo de la aleación que absorbe hidrógeno y similares, fue enrollada adicionalmente para elevar la cantidad de la aleación por volumen, y luego de ello fue cortada para fabricar de ese modo un electrodo 26 negativo para un tamaño AA que contenía la aleación que absorbe hidrógeno. Aquí, la cantidad de aleación por una lámina del electrodo negativo fue 10,0 g.

(3) Ensamblaje de una batería secundaria de hidrógeno y níquel

El electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo obtenidos fueron enrollados en una forma de espiral en el estado en que el separador 28 estaba interpuesto entre ellos para fabricar de ese modo un grupo 22 de electrodos. El separador 28 usado para la fabricación del grupo 22 de electrodos estaba compuesto de una tela no tejida hecha de fibra de polipropileno que había sido sometida a un tratamiento de sulfonación, y tenía un espesor de 0,1 mm (peso base: 53 g/m²).

Por otro lado, se preparó una solución de electrolito alcalino compuesta por una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30 % en masa que contenía KOH, NaOH y LiOH.

Posteriormente, se acomodó el grupo 22 de electrodos en una lata 10 exterior cilíndrica con fondo, y se inyectaron 2,2 g de la solución de electrolito alcalino mencionada anteriormente. Después de ello, se cerró una de la lata 10 exterior con un cuerpo 11 de sellado para ensamblar de ese modo una batería 2 secundaria de hidrógeno y níquel tamaño AA con capacidad calificada de 2.500 mAh.

(4) Tratamiento de activación inicial

La batería 2 obtenida fue sometida dos veces a un tratamiento inicial de activación, en el cual la batería 2 fue cargado en un ambiente una temperatura de 25 °C a una corriente de 0,1C por 16 horas, y después de ello descargada a una corriente de 0.2C hasta que el voltaje de la batería se tornó 0,5 V. la batería 2 fue así hecha en un estado útil.

(Ejemplo 2)

Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la

composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,90}Mg_{0,10}Ni_{3,25}Al_{0,25}$.

(Ejemplo 3)

5 Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,90}Mg_{0,10}Ni_{3,25}Al_{0,25}$, y llevando a cabo la trituration bajo la siguiente condición 2 de trituration.

10 Aquí, se describirá la condición 2 de trituration. En la condición 2 de trituration, primero se llevó a cabo la primera etapa de trituration sobre el lingote de la aleación que absorbe hidrógeno, obteniendo de ese modo un primer polvo. Las partículas de diámetro pequeño que tienen un tamaño de partícula de 45 μm o menor fueron extraídas del primer polvo obtenido, y el polvo de diámetro pequeño compuesto por las partículas de diámetro pequeño fue acomodado y almacenado en un contenedor predeterminado. Posteriormente, sobre el resto del primer polvo, se llevó a cabo una segunda etapa de trituration obteniendo de ese modo un segundo polvo. Después de ello, se mezcló el polvo de diámetro pequeño que había sido extraído en la primera etapa, con el segundo polvo para obtener de ese modo el polvo de aleación que absorbe hidrógeno.

(Ejemplo 4)

15 Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,97}Mg_{0,03}Ni_{3,25}Al_{0,25}$.

(Ejemplo 5)

20 Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,97}Mg_{0,03}Ni_{3,25}Al_{0,25}$, y se llevó a cabo la trituration empleando la condición 2 de trituration.

(Ejemplo 6)

Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,98}Mg_{0,02}Ni_{3,25}Al_{0,25}$.

(Ejemplo 7)

25 Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,98}Mg_{0,02}Ni_{3,25}Al_{0,25}$, y se llevó a cabo la trituration empleando la condición 2 de trituration.

(Ejemplo 8)

30 Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$.

(Ejemplo 9)

Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$, y se llevó a cabo la trituration empleando la condición 2 de trituration.

35 **(Ejemplo 10)**

Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$, y se hizo que la distribución proyectada de tamaño de partícula fuera tal que cuando el promedio de tamaño de partícula M correspondiente a 50 % en la acumulación en términos de masa fuera 120 μm ; el tamaño de partícula P correspondiente a $\frac{1}{2}$ de M fuera 60 μm ; y el tamaño de partícula Q correspondiente a $\frac{1}{3}$ de M fuera 40 μm , la acumulación en términos de masa de partículas que tiene un tamaño de partícula igual a o menor al P se tornara 14 %; y la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a Q se tomara 4 %, y llevando a cabo la trituration mediante la siguiente condición 3 de trituration. Aquí, se describirá la condición 3 de trituration. En la condición 3 de trituration, primero se llevó a cabo la primera etapa de trituration sobre el lingote de la aleación que absorbe hidrógeno, para obtener de ese modo un primer polvo. Se extrajeron del primer polvo obtenido las partículas de diámetro pequeño que tienen un tamaño de partícula de 60 μm o menor, y se acomodó y almacenó el polvo de diámetro pequeño compuesto por partículas de diámetro pequeño en un contenedor predeterminado. Posteriormente, sobre el resto del primer polvo, se llevó a cabo una segunda etapa de trituration, obteniendo de ese modo un segundo polvo. Después de ello, se mezcló el polvo de diámetro pequeño que había sido extraído en la primera etapa, con el segundo polvo para obtener de ese modo el polvo de aleación que absorbe hidrógeno.

(Ejemplo 11)

Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$, y haciendo que la distribución proyectada de tamaño de partícula fuera tal que cuando se especificó que el promedio de tamaño de partícula M correspondiente a 50 % en la acumulación en términos de masa fuera 35 μm ; el tamaño de partícula P correspondiente a $\frac{1}{2}$ de M fuera 17,5 μm ; y el tamaño de partícula Q correspondiente a $\frac{1}{3}$ de M fuera 11,7 μm , la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al P se tornara 14 %; y la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al Q se tornara 4 %, y llevando a cabo la trituración mediante la siguiente condición 4 de trituración. Aquí, se describirá la condición 4 de trituración. En la condición 4 de trituración, primero sobre el lingote de la aleación que absorbe hidrógeno, se llevó a cabo la primera etapa de trituración para obtener de ese modo un primer polvo. Las partículas de diámetro pequeño que tienen un tamaño de partícula de 17 μm o menor fueron extraídas del primer polvo obtenido, y se acomodó y almacenó en un contenedor predeterminado, el polvo de diámetro pequeño compuesto por partículas de diámetro pequeño. Posteriormente, sobre el resto del primer polvo, se llevó a cabo una segunda etapa de trituración, obteniendo de ese modo un segundo polvo. Después de ello, se mezcló el polvo de diámetro pequeño que había sido extraído en la primera etapa, con el segundo polvo para obtener de ese modo el polvo de aleación que absorbe hidrógeno.

(Ejemplo 1 comparativo)

Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Ce_{0,75})Ni_{4,00}Co_{0,50}Mn_{0,25}Al_{0,25}$, y haciendo que la distribución proyectada de tamaño de partícula fuera tal que cuando el promedio de tamaño de partícula M correspondiente a 50 % en la acumulación en términos de masa fuera 70 μm ; el tamaño de partícula P correspondiente a $\frac{1}{2}$ de M fuera 35 μm ; y el tamaño de partícula Q correspondiente a $\frac{1}{3}$ de M fuera 23,3 μm , la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al P se tornara 20 %; y la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al Q se tornara 10 %, y llevando a cabo la trituración mediante la siguiente condición 5 de trituración. Aquí, se describirá la condición 5 de trituración. En la condición 5 de trituración, primero, se llevó a cabo la primera etapa de trituración sobre el lingote de la aleación que absorbe hidrógeno, para obtener de ese modo un primer polvo. Las partículas de diámetro pequeño que tienen un tamaño de partícula de 15 μm o más pequeño fueron extraídas del primer polvo obtenido, y el polvo de diámetro pequeño compuesto por partículas de diámetro pequeño fue acomodado y almacenado en un contenedor predeterminado. Posteriormente, sobre el resto del primer polvo, se llevó a cabo una segunda etapa de trituración, obteniendo de ese modo un segundo polvo. Después de ello, se mezcló el polvo de diámetro pequeño que había sido extraído en la primera etapa, con el segundo polvo para obtener de ese modo el polvo de aleación que absorbe hidrógeno.

(Ejemplo 2 comparativo)

Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Ce_{0,75})Ni_{4,00}Co_{0,50}Mn_{0,25}Al_{0,25}$, y haciendo que la distribución proyectada de tamaño de partícula fuera tal que cuando el promedio de tamaño de partícula M correspondiente a 50 % en la acumulación en términos de masa fuera 70 μm ; el tamaño de partícula P correspondiente a $\frac{1}{2}$ de M fuera 35 μm ; y el tamaño de partícula Q correspondiente a $\frac{1}{3}$ de M fuera 23,3 μm , la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al P se tornara 18 %; y la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al Q se tornara 10 %, y llevando a cabo la trituración mediante la siguiente condición 6 de trituración. Aquí, se describirá la condición 6 de trituración. En la condición 6 de trituración, primero, sobre el lingote de la aleación que absorbe hidrógeno, se llevó a cabo la primera etapa de trituración para obtener de ese modo un primer polvo. Las partículas de diámetro pequeño que tienen un tamaño de partícula de 18 μm o más pequeño fueron extraídas del primer polvo obtenido, y el polvo de diámetro pequeño compuesto por partículas de diámetro pequeño fue acomodado y almacenado en un contenedor predeterminado. Posteriormente, sobre el resto del primer polvo, se llevó a cabo una segunda etapa de trituración, obteniendo de ese modo un segundo polvo. Después de ello, se mezcló el polvo de diámetro pequeño que había sido extraído en la primera etapa, con el segundo polvo para obtener de ese modo el polvo de aleación que absorbe hidrógeno.

(Ejemplo 3 comparativo)

Se fabricó una batería secundaria de hidrógeno y níquel como en el Ejemplo 1, excepto porque se hizo que la composición de la aleación que absorbe hidrógeno fuera $(La_{0,25}Ce_{0,75})Ni_{4,00}Co_{0,50}Mn_{0,25}Al_{0,25}$, y haciendo que la distribución propuesta de tamaño de partícula fuera tal que cuando el promedio de tamaño de partícula M correspondiente a 50 % en la acumulación en términos de masa fuera 70 μm ; el tamaño de partícula P correspondiente a $\frac{1}{2}$ de M fuera 35 μm ; y el tamaño de partícula Q correspondiente a $\frac{1}{3}$ de M fuera 23,3 μm , la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al P se tornara 20 %; y la acumulación en términos de masa de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al Q se tornara 8 %, y llevando a cabo la trituración mediante la siguiente condición 7 de trituración. Aquí, se describirá la condición 7 de trituración. En la condición 7 de trituración, primero sobre el lingote de la aleación que absorbe hidrógeno, se llevó a cabo la primera etapa de trituración para obtener de ese modo un primer polvo. Las partículas de diámetro pequeño

que tienen un tamaño de partícula de 20 µm o más pequeño fueron extraídas del primer polvo obtenido, y el polvo de diámetro pequeño compuesto por partículas de diámetro pequeño fue acomodado y almacenado en un contenedor predeterminado. Posteriormente, sobre el resto del primer polvo, se llevó a cabo una segunda etapa de trituración, obteniendo de ese modo un segundo polvo. Después de ello, se mezcló el polvo de diámetro pequeño que había sido extraído en la primera etapa, con el segundo polvo para obtener de ese modo el polvo de aleación que absorbe hidrógeno.

2. Evaluación de las baterías secundarias de hidrógeno y níquel

Sobre las baterías de los Ejemplos 1 a 11 y Ejemplos 1 a 3 comparativos, que habían sido sometidos todos al tratamiento inicial de activación, se llevó a cabo una prueba de carga y descarga mediante el siguiente procedimiento.

Primero, la cada batería fue colocada en un ambiente de 25 °C, y cargada a una corriente de 1,0 C por 1 hora. Después de ello, se descargó la batería a una corriente de 1,0 C hasta que el voltaje de la batería alcanzó 0,8 V. Se midió el voltaje (voltaje inicial de operación) en el punto medio del tiempo de descarga, en este tiempo. Aquí, tomándose el voltaje inicial de operación de la batería del Ejemplo 1 de comparación, como 0 mV como un valor de referencia, se determinó para cada batería una diferencia frente a este valor de referencia, y se definió el valor de la diferencia como un voltaje D inicial de operación de la cada batería. En la tabla 3 se muestran los resultados.

Posteriormente, se colocó la cada batería en un ambiente de 25 °C, y se cargó a una corriente de 1,0 C por 1 hora. Después de ello, se dejó la batería en espera en una cámara termostática a 60 °C por 1 mes. Se retiró de la cámara termostática la batería dejada en espera a 60 °C por 1 mes, y se descargó en un ambiente de 25 °C a una corriente de 1,0 C hasta que el voltaje de la batería alcanzó 0,8 V. Posteriormente, se cargó nuevamente la batería en un ambiente de 25 °C a una corriente de 1,0 C. Después de ello, se descargó la batería a una corriente de 1,0 C hasta que el voltaje de la batería alcanzó 0,8 V. Se midió el voltaje (voltaje de operación después de recuperación) en el punto medio del tiempo de descarga en este tiempo. Aquí, tomando el voltaje inicial de operación de la batería del Ejemplo 1 comparativo, como 0 mV como un valor de referencia, para cada batería se determinó una diferencia desde este valor de referencia, y se definió el valor de la diferencia como un voltaje F de operación después de recuperación de la cada batería. En la tabla 3 se muestran los resultados.

Además, para la cada batería, se determinó una cantidad de descenso en el voltaje de operación después de recuperación a partir de la siguiente expresión (III). En la tabla 3 se muestran los resultados de ello como una Cantidad Descendente del Voltaje de Operación Después de Recuperación. Se indica que un valor más bajo de la cantidad de descenso en el voltaje de operación después de recuperación, significa una mayor supresión en el descenso del voltaje de operación.

$$\text{Cantidad de descenso en el voltaje de operación después de recuperación (mV)} =$$

$$\text{Un voltaje D de operación inicial} - \text{un voltaje F de operación después de recuperación (III)}$$

Además, se cargó la cada batería en un ambiente de 25 °C a una corriente de 1,0 C por 1 hora, después de ello se la colocó en un ambiente de -10 °C, y se descargó a una corriente de 1,0 C hasta que el voltaje de la batería se tornó 0,8 V. Se midió la capacidad de descarga de la cada batería en este momento. Posteriormente, tomando la capacidad de descarga de la batería del Ejemplo 1 comparativo como 100, se midió la relación de las capacidades de descarga de la cada batería y la batería del Ejemplo 1 comparativo, y los resultados son mostrados en la tabla 3 como Relación Característica de Descarga a Baja Temperatura. Se indica que en el caso donde el valor de la relación característica de descarga a baja temperatura es mayor, puede descargar mejor incluso a temperatura baja, es decir, la característica de descarga a baja temperatura es excelente.

[Tabla 1]

	Composición de aleación que absorbe hidrógeno
Ejemplo 1	(La _{0,25} Ce _{0,75})Ni _{4,00} Co _{0,50} Mn _{0,25} Al _{0,25}
Ejemplo 2	(La _{0,25} Sm _{0,75}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,25} Al _{0,25}
Ejemplo 3	(La _{0,25} Sm _{0,75}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,25} Al _{0,25}
Ejemplo 4	(La _{0,25} Sm _{0,75}) _{0,97} Mg _{0,03} Ni _{3,25} Al _{0,25}
Ejemplo 5	(La _{0,25} Sm _{0,75}) _{0,97} Mg _{0,03} Ni _{3,25} Al _{0,25}

ES 2 745 304 T3

	Composición de aleación que absorbe hidrógeno
Ejemplo 6	$(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,98}Mg_{0,02}Ni_{3,25}Al_{0,25}$
Ejemplo 7	$(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,98}Mg_{0,02}Ni_{3,25}Al_{0,25}$
Ejemplo 8	$(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$
Ejemplo 9	$(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$
Ejemplo 10	$(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$
Ejemplo 11	$(La_{0,25}Sm_{0,75})_{0,99}Mg_{0,01}Ni_{3,25}Al_{0,25}$
Ejemplo 1 comparativo	$(La_{0,25}Ce_{0,75})Ni_{4,00}Co_{0,50}Mn_{0,25}Al_{0,25}$
Ejemplo 2 comparativo	$(La_{0,25}Ce_{0,75})Ni_{4,00}Co_{0,50}Mn_{0,25}Al_{0,25}$

ES 2 745 304 T3

(continuación)

	Composición de aleación que absorbe hidrógeno
Ejemplo 3 comparativo	$(La_{0,25}Ce_{0,75})Ni_{4,00}Co_{0,50}Mn_{0,25}Al_{0,25}$

[Tabla 2]

	Condición de trituración	Distribución de tamaño de partícula					
		Promedio de tamaño de partícula M (μm)	Acumulación de partículas de M o más pequeñas (%)	Tamaño de partícula $P=M/2$ (μm)	Cantidad acumulada de partículas de P o más pequeñas (%)	Tamaño de partícula $Q=M/3$ (μm)	Cantidad acumulada de partículas de Q o más pequeñas (%)
Ejemplo 1	1	70	50	35	14	23,3	4
Ejemplo 2	1	70	50	35	19	23,3	9
Ejemplo 3	2	70	50	35	14	23,3	4
Ejemplo 4	1	70	50	35	18	23,3	8
Ejemplo 5	2	70	50	35	14	23,3	4
Ejemplo 6	1	70	50	35	15	23,3	5
Ejemplo 7	2	70	50	35	14	23,3	4
Ejemplo 8	1	70	50	35	14	23,3	4
Ejemplo 9	2	70	50	35	14	23,3	4
Ejemplo 10	3	120	50	60	14	40	4
Ejemplo 11	4	35	50	17.5	14	11,7	4
Ejemplo 1 comparativo	5	70	50	35	20	23,3	10
Ejemplo 2 comparativo	6	70	50	35	18	23,3	10
Ejemplo 3 comparativo	7	70	50	35	20	23,3	8

[Tabla 3]

	Voltaje inicial de operación (mV)	Voltaje de operación después de recuperación (mV)	Cantidad de descenso en voltaje de operación después de recuperación (mV)	Característica de descarga a baja temperatura
Ejemplo 1	0	-18	18	8 0
Ejemplo 2	-1	-21	20	150
Ejemplo 3	-1	-18	17	140
Ejemplo 4	-3	-22	19	148
Ejemplo 5	-3	-19	16	141
Ejemplo 6	-4	-15	11	145
Ejemplo 7	-4	-14	10	144
Ejemplo 8	-4	-15	11	144
Ejemplo 9	-4	-15	11	144
Ejemplo 10	-4	-14	10	110
Ejemplo 11	-4	-16	12	223
Ejemplo 1 comparativo	0	-30	30	100
Ejemplo 2 comparativo	0	-29	29	95
Ejemplo 3 comparativo	0	-29	29	95

3. Consideración

- 5 (1) En las formas de la distribución de tamaño de partículas de los polvos de aleación que absorben hidrógeno, el Ejemplo 1 comparativo contenía más partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a P y más partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a Q, que las que contenía el Ejemplo 1. En tal Ejemplo 1 comparativo, la cantidad de descenso en el voltaje de operación después de recuperación fue grande y el voltaje de operación de la batería después de la recuperación, descendió.
- 10 (2) En contraste, es claro que en el Ejemplo 1 en el cual la acumulación de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o más pequeño que P fue 14 %, y la acumulación de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a Q fue 8 %, la cantidad de descenso en el voltaje de operación después de recuperación fue más suprimida que en el Ejemplo 1 comparativo.
- 15 (3) De los resultados del Ejemplo 2 y Ejemplo 3, Ejemplo 4 y Ejemplo 5, Ejemplo 6 y Ejemplo 7, y Ejemplo 8 y Ejemplo 9, es claro que una cantidad más pequeña de Mg contenida en la aleación que absorbe hidrógeno dio más fácilmente una distribución deseada de tamaño de partícula. En particular cuando Mg fue menor a 0,03, fue fácil obtener una distribución deseada de tamaño de partícula. Esto es concebible porque dado que el caso de una menor cantidad de Mg dio una mayor dureza de la aleación que absorbe hidrógeno, se suprimió que en la segunda etapa de trituration las partículas de tal aleación fueran trituradas más finamente de lo necesario, y por ello, dado que la cantidad de partículas de diámetro pequeño no aumentó notablemente, pudo obtenerse el polvo que tenía la distribución tamaño de partícula en el objetivo.
- 20 (4) Lo siguiente resulta claro a partir de los resultados de Ejemplos 9, 10 y 11. Los Ejemplos 9, 10 y 11, aunque tenían la misma distribución de tamaño de partícula de los polvos de aleación que absorben hidrógeno, tenían

diferentes valores absolutos del tamaño de partículas de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno. Las cantidades de descenso de voltajes de operación después de recuperación en estos Ejemplos 9, 10 y 11 fueron 10 a 12 mV, aproximadamente los mismos, y los descensos de los voltajes de operación después de recuperación fueron suprimidos de manera suficiente. A partir de esto es claro que un efecto de supresión del voltaje de operación después de recuperación fue poco afectado por el valor absoluto del tamaño de partícula de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno, y fue afectado por la forma relativa de la distribución de tamaño de partícula del polvo de aleación que absorbe hidrógeno, lo cual es importante. Cuando el tamaño de partícula de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno fue demasiado grande, sin embargo, aumentó el riesgo de que las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno se rompieran a través del separador y causaran corto circuito; a la inversa, cuando el tamaño de partícula de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno fue demasiado pequeño, aumentó el riesgo de que la corrosión de la aleación que absorbe hidrógeno avanzara fácilmente y se redujeran las características de vida de la batería.

(5) Lo siguiente resulta claro a partir de los resultados del Ejemplo 1 y Ejemplos 1, 2 y 3 comparativos. En la distribución de tamaño de partículas de los polvos de aleación que absorben hidrógeno, los Ejemplos 1, 2 y 3 comparativos, que no satisfacían uno o ambos requerimientos de que la acumulación de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a P fuera menor a 20 % y el requerimiento de que la acumulación de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a Q fuera menor a 10 %, exhibieron mayores cantidades de descenso en voltajes de operación después de recuperación comparados con el Ejemplo 1, el cual satisfacía ambos requerimientos. De esto resulta claro que con objeto de suprimir el descenso del voltaje de operación después de recuperación, se requiere satisfacer el requerimiento de que la acumulación de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a P sea menor a 20 % y el requerimiento de que la acumulación de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a Q sea menor a 10 %.

(6) Cuando descendió el contenido de las partículas de la aleación que absorbe hidrógeno que tienen tamaño pequeño de partículas, dado que se redujo el área de superficie de la aleación que absorbe hidrógeno que es un área de reacción, disminuyó la característica de descarga a baja temperatura de las baterías. Esto fue notable en los casos en que se usaron aleaciones con base en metal de tierra rara-Ni que absorben hidrógeno, y a partir del resultado es claro que en el Ejemplo 1, aunque se suprimió el descenso en el voltaje de operación después de recuperación, no mejoró mucho la característica de descarga a baja temperatura. Aunque es efectivo que regulando así la distribución de tamaño de partícula con objeto de suprimir el descenso en el voltaje de operación después de recuperación, se hace que la acumulación de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a P sea menor a 20 %, y se hace que la acumulación de partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor a Q sea menor a 10 %, el uso de las aleaciones con base en metal de tierra rara-Mg-Ni que absorben hidrógeno, como la aleación que absorbe hidrógeno, es efectivo con objeto de suprimir el efecto adverso del descenso en la característica de descarga a baja temperatura, debido a la regulación. Esto es claro a partir de que en los Ejemplos 2 a 11 usando las aleaciones con base en metal de tierra rara-Mg-Ni que absorben hidrógeno, se suprimió el descenso en el voltaje de operación después de recuperación y simultáneamente, mejoró la característica de descarga a baja temperatura.

(7) En la presente invención, mediante una idea técnica de regulación de la distribución de tamaño de partícula del polvo de aleación que absorbe hidrógeno, esto es, mediante la idea técnica de hacer tal distribución de tamaño de partícula, que cuando el promedio de tamaño de partícula de las partículas es representado por M; el tamaño de partícula de $\frac{1}{2}$ del M es representado por P; y el tamaño de partícula de $\frac{1}{3}$ del M es representado por Q, el contenido de las partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al P es inferior a 20 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno; y el contenido de las partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al Q es menor a 10 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno, puede suministrarse una batería secundaria de hidrógeno y níquel con supresión en el descenso en el voltaje de operación, incluso después de recuperación después de un largo periodo de espera, y el valor industrial de la misma es notablemente alto.

Explicación de los signos de referencia

2 batería secundaria de hidrógeno y níquel
 10 lata exterior
 22 grupo de electrodo
 24 electrodo positivo
 26 electrodo negativo
 28 separador

REIVINDICACIONES

1. Un polvo de aleación que absorbe hidrógeno que está contenido en un electrodo negativo de una batería secundaria de hidrógeno y níquel y un agregado de partículas de una aleación que absorbe hidrógeno,
- 5 en el que la aleación que absorbe hidrógeno tiene una composición representada por la fórmula general: $Ln_{1-x}Mg_xNi_y-zT_z$, en la que Ln es por lo menos un elemento seleccionado de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr y Hf; T es por lo menos un elemento seleccionado de Mn, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P y B; y los subíndices x, y y z satisface relaciones representadas por $0 < x < 0.03$, $3.1 \leq y \leq 3.8$ y $0 \leq z \leq 0.50$, respectivamente, y
- 10 en el que cuando un promedio de tamaño de partícula de las partículas es representado por M; un tamaño de partícula de 1/2 del M es representado por P; y un tamaño de partícula de 1/3 del M es representado por Q, un contenido de las partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al P es inferior a 20 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno; y un contenido de las partículas que tienen un tamaño de partícula igual a o menor al Q es inferior 10 % en masa del total del polvo de aleación que absorbe hidrógeno.
- 15 2. El polvo de aleación que absorbe hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una proporción de Sm en componentes del Ln es 20 % en masa o mayor.
3. Una batería secundaria de hidrógeno y níquel, que comprende: un recipiente; y un grupo de electrodos acomodado en un estado sellado herméticamente junto con una solución de electrolito alcalino en el recipiente,
- en la que el grupo de electrodos comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo apilados a través de un separador,
- 20 en la que el electrodo negativo comprende un polvo de aleación que absorbe hidrógeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2.

FIG. 1

