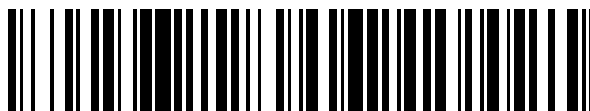


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 463**

51 Int. Cl.:

H01M 10/30	(2006.01)
H01M 4/38	(2006.01)
H01M 4/52	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01)
H01M 4/46	(2006.01)
H01M 10/26	(2006.01)
H01M 4/24	(2006.01)
H01M 10/34	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2015 PCT/JP2015/068038**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15199072**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2015 E 15812439 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3163668**

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

30 Prioridad:

27.06.2014 JP 2014132777

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

13.07.2020

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 y
KAI, TAKUYA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 773 463 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

5 Campo técnico

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

Estado de la técnica

10

Se sabe que una batería secundaria de níquel-hidrógeno con un electrodo negativo que contiene una aleación de almacenamiento de hidrógeno tiene una mayor capacidad y mayor seguridad ambiental que una batería secundaria de níquel cadmio, y por lo tanto se ha utilizado para más y más aplicaciones, incluido el uso en diversos aparatos tales como dispositivos electrónicos móviles, herramientas de energía eléctrica y vehículos eléctricos híbridos.

15

Debido a las aplicaciones en expansión, se desea un aumento adicional en la capacidad de una batería secundaria de níquel-hidrógeno. Una etapa para aumentar aún más la capacidad de una batería secundaria de níquel-hidrógeno es mejorar el factor de utilización de un material activo del electrodo positivo. Más específicamente, se forma una red conductora de un compuesto de cobalto con alta conductividad en la superficie de partículas de hidróxido de níquel como material activo del electrodo positivo. La formación de la red conductora mejora la conductividad del material activo del electrodo positivo, de modo que mejora el factor de utilización del material activo. En consecuencia, se puede lograr un aumento adicional en la capacidad de una batería secundaria de níquel-hidrógeno.

20

25

Para el uso de una batería secundaria de níquel-hidrógeno, se repiten la carga y la descarga. La reacción de carga-descarga asociada con la carga y descarga reduce ligeramente la valencia del compuesto de cobalto que forma la red conductora en la parte interna de una batería secundaria de níquel-hidrógeno. A medida que aumenta el número de repeticiones de carga-descarga, la reducción acumulada en la valencia del compuesto de cobalto resulta en una reducción gradual de la conductividad. En consecuencia, no se puede lograr la función suficiente de la red conductora, de modo que la capacidad de la batería disminuye gradualmente. Además, el compuesto de cobalto que forma la red conductora se reduce parcialmente en la última etapa de descarga, de modo que se produce el fenómeno de elución del compuesto. La reducción y elución del compuesto de cobalto provoca la destrucción parcial de la red conductora, lo que resulta en una reducción de la conductividad del electrodo positivo. En consecuencia, la aceptabilidad de carga se ve afectada y la capacidad disminuye debido a la reducción en el factor de utilización del material activo del electrodo positivo.

30

35

Como se describió anteriormente, una batería secundaria de níquel-hidrógeno que tiene una mayor capacidad causa un problema de deterioro en las propiedades del ciclo de vida útil debido a la reducción en la capacidad asociada con el aumento en el número de ciclos de carga-descarga. Por consiguiente, se han realizado varios ensayos para mejorar las propiedades de ciclo de vida útil de una batería secundaria de níquel-hidrógeno (por ejemplo, literatura de patentes 1).

40

45

La batería secundaria de níquel-hidrógeno descrita típicamente en la literatura de patentes 1 tiene un electrodo positivo al que se agrega hidróxido de litio o litio. El hidróxido de litio o litio estabiliza el compuesto de cobalto formando una red conductora y suprime la reducción de la valencia del compuesto de cobalto y la reacción de reducción/elución asociada con el ciclo de carga-descarga, de modo que las propiedades de ciclo de vida útil de la batería secundaria de níquel-hidrógeno puede ser mejorado.

50

55

60

El documento US 2013/260216 A1 describe una batería recargable de níquel-hidrógeno, que contiene un grupo de electrodos formado por electrodo positivo y negativo, junto con un separador que interviene entre ellos. El electrodo positivo incluye partículas de material activo del electrodo positivo, cada una de las cuales tiene una partícula base compuesta principalmente de hidróxido de níquel y una capa conductora que cubre la superficie de la partícula base y está hecha de un compuesto de Co que contiene Li. El electrodo negativo incluye una aleación de almacenamiento de hidrógeno a base de tierras raras de Mg-Ni que contiene un elemento de tierras raras, Mg y Ni. La cantidad total de Li contenida en la batería está en un intervalo de 15 a 50 (mg/Ah) con la condición de que el Li se convierta en LiOH, y que la cantidad total de Li se encuentre como una masa por Ah de capacidad del electrodo positivo. El documento EP 2713426 A1 describe una batería de almacenamiento de hidruro níquel-metal que comprende: un electrodo negativo que contiene una aleación de almacenamiento de hidrógeno; y una solución electrolítica, en la que la aleación de almacenamiento de hidrógeno tiene una estructura cristalina tipo CaCu_5 y contiene al menos un elemento de Ni y un elemento de tierras raras, en la que el elemento de tierras raras está parcialmente sustituido con un elemento Y, y en la que la solución electrolítica contiene NaOH en una cantidad de 2,0 M o más.

65

El documento US 2007/269717 A1 describe un electrodo absorbente de hidrógeno que comprende 100 partes en peso de un polvo de aleación absorbente de hidrógeno que contiene, como componente principal, un elemento de tierras raras y un elemento de metal de transición y tiene una susceptibilidad de masa de saturación de 1,0 a 6,5 emu/g, y 0,3 a 1,5 partes en peso de un óxido o hidróxido de un elemento de tierras raras en el que dicho óxido o hidróxido

tiene como componente principal uno o dos o más elementos de tierras raras seleccionados de un grupo que consiste en Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu y está en forma de polvo cuyo diámetro promedio es igual o inferior a 5 µm.

Literatura adicional sobre patentes

5 Literatura de patentes 1: Patente japonesa N° 2953463

Resumen de la invención

Problema técnico

10 Debido al reciente aumento en el consumo de energía de los aparatos descritos anteriormente, se requiere que la batería secundaria de níquel-hidrógeno para uso en los aparatos se descargue a una velocidad mayor.

15 La batería secundaria de níquel-hidrógeno en la literatura de patentes 1 incluye litio añadido para mejorar las propiedades del ciclo de vida útil como se describió anteriormente. Sin embargo, la presencia de litio en un electrodo positivo permite que se incorpore un electrolito alcalino en una capa entre cristales de hidróxido de níquel, con reducción en la cantidad de electrolito alcalino contenido en un separador. Cuando el electrolito alcalino se acumula en el electrodo positivo, el electrolito alcalino en el separador se agota. En consecuencia, la resistencia interna de la batería aumenta para impedir las propiedades de descarga, lo que resulta en una reducción en la alta capacidad de
20 descarga. Es decir, la alta capacidad de descarga de la batería secundaria de níquel-hidrógeno, descrita típicamente en la literatura de patentes 1, no es muy alta. Además, la cantidad de calor generado por una batería asociada con la carga-descarga aumenta con el aumento de la resistencia interna, y el calor permite que continúe la reacción de corrosión de la aleación de almacenamiento de hidrógeno del electrodo negativo causada por el electrolito alcalino. Cuando continúa la reacción de corrosión, se consume el electrolito alcalino, de modo que la cantidad de electrolito
25 alcalino disminuye aún más. En consecuencia, la resistencia interna de la batería aumenta aún más, lo que resulta en una reducción de la alta capacidad de descarga de la batería. Además, a medida que avanza la reacción de corrosión como se describió anteriormente, la capacidad de la aleación de almacenamiento de hidrógeno para absorber y liberar hidrógeno disminuye, lo que también impide las propiedades de ciclo de vida útil de la batería.

30 Es una práctica común usar un paquete de baterías que consiste en un paquete de una pluralidad de baterías para un aparato con gran consumo de energía. En el caso del paquete de baterías, se suman las cantidades respectivas de calor generado por las baterías, de modo que cada una de las baterías está expuesta a una temperatura más alta. En consecuencia, la reacción de corrosión descrita anteriormente continúa, de modo que la disminución de las propiedades de del ciclo de vida útil debido al deterioro de la aleación de almacenamiento de hidrógeno y la reducción
35 de la alta capacidad de descarga debido a la cantidad reducida de electrolito alcalino se hacen más evidentes.

En estas circunstancias, la batería secundaria convencional de níquel-hidrógeno descrita típicamente en la literatura de patentes 1 no puede responder suficientemente a las recientes condiciones severas de uso. En otras palabras, la alta capacidad de descarga y las propiedades de vida de una batería secundaria de níquel-hidrógeno aún no se han
40 hecho compatibles.

La presente invención se ha realizado en estas circunstancias, y un objetivo de la misma es proporcionar una batería secundaria de níquel-hidrógeno que tenga una alta capacidad de descarga compatible con propiedades de vida. El alcance de la invención se define por la reivindicación independiente. Las realizaciones preferidas se definen en las
45 reivindicaciones dependientes.

Solución al problema

50 Para lograr el objetivo anterior, un aspecto de la presente invención está dirigido a una batería secundaria de níquel-hidrógeno que comprende un grupo de electrodos encerrado herméticamente en un recipiente junto con un electrolito alcalino, el grupo de electrodos que incluye un electrodo positivo y un electrodo negativo que se apilan uno encima del otro a través de un separador, en el que la batería secundaria de níquel- hidrógeno contiene Li, con una cantidad total de Li en la batería secundaria de níquel-hidrógeno de 15 a 50 mg/Ah, según se determina como la masa en términos de LiOH por Ah de la capacidad positiva del electrodo; el electrodo negativo incluye partículas de aleación
55 de almacenamiento de hidrógeno a base de tierras raras-Mg-Ni que contiene un elemento de tierras raras, Mg y Ni; y las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno incluyen, en su superficie, un hidróxido de tierras raras que es el hidróxido del elemento de tierras raras, y tienen un área superficial específica de 0,1 a 0,5 m²/g.

60 Además, la aleación de almacenamiento de hidrógeno está configurada para tener una composición representada por una fórmula general: $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$, en la que Ln representa al menos un elemento seleccionado de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Sr, Sc, Y, Yb, Ti, Zr y Hf; T representa al 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 $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,5$ y $2,5 \leq z \leq 4,5$, respectivamente.

65 Preferiblemente, la aleación de almacenamiento de hidrógeno está configurada para tener una composición configurada para excluir Mn y Co.

Preferiblemente, la relación de contenido de La de los componentes de elementos de tierras raras de la aleación de almacenamiento de hidrógeno está configurada para 20% en masa o más con base en el componente Ln en la fórmula general $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$.

5 Preferiblemente, la relación del contenido de Sm de los componentes de elementos de tierras raras de la aleación de almacenamiento de hidrógeno es del 20% en masa o más con base en el componente Ln en la fórmula general $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$.

10 Preferiblemente, el electrodo positivo está configurado para comprender partículas de material activo del electrodo positivo, en el que las partículas de material activo del electrodo positivo comprenden partículas base compuestas principalmente de hidróxido de níquel y una capa conductora que comprende un compuesto de Co que contiene Li y que cubre la superficie de las partículas base.

15 Preferiblemente, el electrodo positivo está configurado para comprender al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de Y, un compuesto de Nb, un compuesto de Yb y un compuesto de W.

Preferiblemente, el electrolito alcalino está configurado para comprender LiOH.

20 Preferiblemente, el hidróxido de tierras raras está configurado para ser cristales en forma de aguja depositados en la superficie de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno.

Efectos ventajosos de la invención

25 La batería secundaria de níquel-hidrógeno de la presente invención comprende una configuración en la que la cantidad total de Li contenida en la batería es de 15 a 50 mg/Ah en términos de LiOH por Ah de la capacidad del electrodo positivo, y una configuración en la que las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno contenidas en el electrodo negativo tienen, en la superficie de las mismas, un hidróxido de tierras raras que es el hidróxido de un elemento de tierras raras, y tiene un área superficial específica de 0,1 a 0,5 m²/g. El Li descrito anteriormente evita la destrucción de la red conductora, de modo que se puede mejorar el ciclo de vida útil de la batería. Por otro lado, el hidróxido de tierras raras tiene resistencia a la corrosión contra el electrolito alcalino. Dado que las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno tienen un área superficial específica de 0,1 a 0,5 m²/g, la cantidad de hidróxido de tierras raras existente en la superficie de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno se controla dentro de un intervalo apropiado. Por lo tanto, se suprime la reacción de corrosión de la aleación de almacenamiento de hidrógeno y se reduce la cantidad de electrolito alcalino consumido por la reacción de corrosión, de modo que queda una cantidad suficiente de electrolito alcalino en la batería. En consecuencia, incluso cuando el electrolito alcalino se incorpora al electrodo positivo debido a la presencia de Li, se mantiene una cantidad suficiente del electrolito alcalino en un separador, de modo que la resistencia interna de la batería se puede mantener baja para mejorar la alta capacidad de descarga. Como resultado, la batería secundaria de níquel-hidrógeno de la presente invención puede lograr la alta capacidad de descarga compatible con las propiedades de vida.

Breve descripción del dibujo

45 La Figura 1 es una vista en perspectiva parcialmente recortada de la batería secundaria de níquel-hidrógeno en una realización de la presente invención.

Descripción de las realizaciones

50 La batería 2 secundaria de níquel-hidrógeno de la presente invención (en adelante denominada simplemente batería) se describe con referencia al dibujo como sigue.

Aunque la presente invención es aplicable a cualquier batería 2, por ejemplo, se describe una batería 2 cilíndrica con un tamaño AA mostrado en la Figura 1 a la que se aplica la presente invención.

55 Como se muestra en la Figura 1, la batería 2 está equipada con un recipiente 10 externo cilíndrico cerrado en el fondo y con la parte superior abierta. El recipiente 10 externo tiene conductividad y la pared 35 inferior del mismo funciona como terminal del electrodo negativo. En la abertura del recipiente 10 externo, se disponen una placa 14 de tapa conductora en forma de disco y una empaquetadura 12 aislante en forma de anillo para rodear a la placa 14 de tapa. La empaquetadura 12 aislante se fija al borde 37 de la abertura del recipiente 10 externo enmasillando el borde 37 de la abertura del recipiente 10 externo. Es decir, la placa 14 de tapa y la empaquetadura 12 aislante encierran herméticamente la abertura del recipiente 10 externo conjuntamente entre sí.

60 La placa 14 de tapa tiene un orificio 16 pasante central en el centro y una válvula 18 de goma para bloquear el orificio 16 pasante central está dispuesta en la superficie externa de la placa 14 de tapa. Además, un terminal 20 del electrodo positivo cilíndrico con una brida se fija a la superficie externa de la placa 14 de tapa para cubrir la válvula 18. El terminal

20 del electrodo positivo aplica presión a la válvula 18 hacia la placa 14 de tapa. El terminal 20 del electrodo positivo tiene un orificio abierto para la desgasificación, que no se muestra en el dibujo.

5 Bajo condiciones normales, el orificio 16 pasante central está cerrado herméticamente con la válvula 18. Por otro lado, cuando la presión interna del recipiente 10 externo aumenta debido a la generación de gas en el recipiente 10 externo, la válvula 18 se comprime por la presión interna para abrir el orificio 16 pasante central. En consecuencia, el gas se descarga al exterior desde el interior del recipiente 10 externo a través del orificio 16 pasante central y el orificio de desgasificación del terminal 20 del electrodo positivo. Es decir, el orificio 16 pasante central, la válvula 18 y el terminal 20 del electrodo positivo constituyen una válvula de seguridad para la batería.

10 Un grupo 22 de electrodos está alojado en el recipiente 10 externo. El grupo 22 de electrodos incluye un electrodo 24 positivo, un electrodo 26 negativo y un separador 28 cada uno con forma de correa, que están enrollados en forma de espiral, estando el separador 28 insertado entre el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo. Es decir, el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo se apilan uno encima de otro a través del separador 28. La periferia más externa del grupo 22 de electrodos está formada por una parte del electrodo 26 negativo (parte periférica más externa) y está en contacto con la pared periférica interna del recipiente 10 externo. Es decir, el electrodo 26 negativo y en el recipiente 10 externo están conectados eléctricamente entre sí.

20 Un conector 30 del electrodo positivo está dispuesto entre un extremo del grupo 22 de electrodos y una placa 14 de tapa en el recipiente 10 externo. Para ser específicos, un extremo del conector 30 del electrodo positivo está conectado al electrodo 24 positivo, y otro extremo está conectado a la placa 14 de tapa. El terminal 20 del electrodo positivo y el electrodo 24 positivo están por lo tanto conectados eléctricamente entre sí a través del conector 30 del electrodo positivo y la placa 14 de tapa. Un elemento 32 aislante circular está dispuesto entre la placa 14 de tapa y el grupo 22 de electrodos, y el conector 30 del electrodo positivo se extiende a través de una hendidura 39 provista en el elemento 32 aislante. Un elemento 34 aislante circular también está dispuesto entre el grupo 22 de electrodos y el fondo del recipiente 10 externo.

30 Además, una cantidad predeterminada de electrolito alcalino (que no se muestra en el dibujo) está contenida en el recipiente 10 externo. El grupo 22 de electrodos está impregnado con el electrolito alcalino de modo que la reacción de carga-descarga prosiga entre el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo. Los ejemplos del electrolito alcalino incluyen una solución acuosa de hidróxido de sodio, una solución acuosa de hidróxido de litio, una solución acuosa de hidróxido de potasio y una solución acuosa de la mezcla de dos o más de los mismos. En un aspecto preferido, el electrolito alcalino contiene LiOH, porque las propiedades del ciclo de vida útil pueden mejorarse mediante el LiOH contenido en él.

35 El separador 28 evita que el electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo se cortocircuiten y retiene el electrolito alcalino. Como material para el separador 28, por ejemplo, se puede usar una tela no tejida de fibra de poliamida y una tela no tejida de fibra de poliolefina tal como fibra de polietileno o de polipropileno a la que se agrega un grupo funcional hidrófilo. Más específicamente, se prefiere una tela no tejida compuesta principalmente de fibra de poliolefina sulfonada para la adición de un grupo sulfona. El grupo sulfona se agrega tratando la tela no tejida con un ácido que contiene un grupo sulfúrico, tal como ácido sulfúrico o ácido sulfúrico fumante. Una batería con el uso del separador que contiene dicha fibra que tiene un grupo sulfona es excelente en propiedades de autodescarga.

45 El electrodo 24 positivo comprende un material base del electrodo positivo conductor que tiene una estructura porosa y una mezcla de electrodo positivo retenida en los poros del material base del electrodo positivo.

Los ejemplos del material base del electrodo positivo para uso incluyen un cuerpo de metal niquelado en forma de malla, forma de esponja o forma fibrosa, o un níquel espumado (espuma de níquel).

50 La mezcla de electrodos positivos comprende partículas 36 de material activo del electrodo positivo y un material 42 de unión como se muestra esquemáticamente en el círculo S en la Figura (1). El material 42 de unión une las partículas 36 del material activo del electrodo positivo entre sí y une la mezcla del electrodo positivo con el material base del electrodo positivo al mismo tiempo. Los ejemplos del material 42 de unión para uso incluyen carboximetilcelulosa, metilcelulosa, dispersión de PTFE (politetrafluoroetileno) y dispersión de HPC (hidroxipropilcelulosa).

55 Las partículas 36 del material activo del electrodo positivo comprenden partículas 38 de base y una capa 40 conductora que cubre la superficie de las partículas 38 de base.

60 Las partículas 38 de base son partículas de hidróxido de níquel o partículas de hidróxido de níquel de orden superior. El diámetro medio de partícula de las partículas 38 de base se establece preferiblemente dentro de un intervalo de 8 μm a 20 μm . Dado que un electrodo positivo no sinterizado puede aumentar el área de reacción del electrodo del electrodo positivo al aumentar el área superficial del material activo del electrodo positivo para lograr el alto rendimiento de una batería, las partículas 38 de base para elaborar la base del material activo del electrodo positivo tienen preferiblemente un diámetro promedio de partícula pequeño de 20 μm o menos. Sin embargo, en el caso de la capa 40 conductora que tiene un espesor consistente para depositarse en la superficie de las partículas de base, la proporción de la parte de la capa 40 conductora aumenta a medida que disminuye el diámetro de las partículas 38 de base, dando como resultado una reducción perjudicial en la capacidad de la unidad. Considerando la tasa de

rendimiento de fabricación de las partículas 38 de base 38, el diámetro de partícula es preferiblemente de 8 μm o más. El intervalo más preferido es de 10 μm a 16 μm .

Preferiblemente, el hidróxido de níquel descrito anteriormente disuelve en forma sólida al menos uno de cobalto y zinc. El cobalto mejora la conductividad de la parte interna de las partículas del material activo del electrodo positivo y contribuye a mejorar la alta capacidad de descarga de la batería. El zinc suprime el hinchamiento del electrodo positivo asociado con el progreso del ciclo de carga-descarga y contribuye a mejorar las propiedades del ciclo de vida útil de la batería.

El contenido de los elementos anteriormente descritos en disolución sólida en las partículas de hidróxido de níquel es preferiblemente del 0,5 al 6,0% en masa para cobalto y del 1,0 al 7,0% en masa para zinc, en relación con el hidróxido de níquel. Más preferiblemente, el contenido de cobalto es de 0,7 a 2,0% en masa y el contenido de zinc es de 2,0 a 5,0% en masa.

Las partículas 38 de base pueden fabricarse, por ejemplo, mediante el siguiente método.

Primero, se prepara una solución acuosa de sulfato de níquel. Se agrega gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio y se hace reaccionar con la solución acuosa de sulfato de níquel, de modo que se depositan las partículas 38 de base de hidróxido de níquel. En el caso de las partículas de hidróxido de níquel con zinc y cobalto en disolución sólida en ellas, se pesan sulfato de níquel, sulfato de zinc y sulfato de cobalto para una composición predeterminada, y se prepara una solución acuosa de la mezcla de los mismos. Mientras la solución acuosa de la mezcla obtenida se agita, la solución acuosa de hidróxido de sodio se agrega gradualmente y se hace reaccionar con la solución acuosa de la mezcla, de modo que las partículas 38 de base compuestas principalmente de hidróxido de níquel con zinc y cobalto en disolución sólida pueden depositarse.

La capa 40 conductora comprende un compuesto de cobalto que contiene litio (en lo sucesivo denominado compuesto de cobalto que contiene litio). Más específicamente, el compuesto de cobalto que contiene litio incluye un cristal de un compuesto de cobalto tal como oxihidróxido de cobalto (CoOOH) e hidróxido de cobalto (Co(OH)_2) en el que se incorpora litio. Dado que el compuesto de cobalto que contiene litio tiene una conductividad extremadamente alta, se forma una red conductora favorable capaz de mejorar el factor de utilización del material activo en el electrodo positivo.

La capa 40 conductora se forma de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Primero, las partículas 38 de base se alimentan a una solución acuosa de amoníaco, y se agrega una solución acuosa de sulfato de cobalto a la solución acuosa. Como resultado, el hidróxido de cobalto se deposita en la superficie de las partículas 38 de base como núcleos, de modo que se forman partículas intermedias que tienen una capa de hidróxido de cobalto. Las partículas intermedias obtenidas se hacen circular en el aire que contiene oxígeno en un ambiente de alta temperatura y se someten a un tratamiento térmico a una temperatura de calentamiento predeterminada y durante un tiempo de calentamiento predeterminado, mientras se rocían con una solución acuosa de hidróxido de litio. En el tratamiento térmico preferido, la temperatura se mantiene de 80 $^{\circ}\text{C}$ a 100 $^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos a 2 horas. El tratamiento permite que el hidróxido de cobalto en la superficie de las partículas intermedias forme un compuesto de cobalto que tiene alta conductividad (por ejemplo, oxihidróxido de cobalto) e incorpore litio en paralelo. Como resultado, se obtienen partículas 36 de material activo del electrodo positivo cubiertas con la capa 40 conductora de un compuesto de cobalto que contiene litio.

Preferiblemente, el compuesto de cobalto como capa 40 conductora contiene además sodio para aumentar la estabilidad de la capa conductora. El compuesto de cobalto que contiene además sodio se prepara rociando una solución acuosa de hidróxido de litio junto con una solución acuosa de hidróxido de sodio a las partículas intermedias que circulan en el aire bajo un ambiente de alta temperatura, y luego se someten las partículas intermedias resultantes a un tratamiento térmico. Como resultado, las partículas 36 de material activo de electrodo positivo cubiertas con la capa 40 conductora que comprende un compuesto de cobalto que contiene litio y sodio.

El electrodo 24 positivo puede fabricarse, por ejemplo, mediante el siguiente método.

Primero, se prepara una pasta de mezcla del electrodo positivo que contiene las partículas 36 de material activo del electrodo positivo obtenidas como se describió anteriormente, agua y material 42 de unión. Por ejemplo, un metal de níquel en forma de esponja (espuma de níquel) se llena con la pasta de la mezcla del electrodo positivo que se va a secar. Después del secado la espuma de níquel rellena con las partículas de hidróxido de níquel y similares se enrolla y luego se corta en el electrodo 24 positivo.

En el electrodo 24 positivo así obtenido, las partículas 36 de material activo del electrodo positivo compuestas de las partículas 38 de base de las cuales la superficie está cubierta con la capa 40 conductora están en contacto entre sí como se muestra en el círculo S de la Figura 1, de modo que se forma una red conductora a partir de la capa 40 conductora.

Al electrodo 24 positivo, preferiblemente se agrega al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de Y, un compuesto de Nb, un compuesto de Yb y un compuesto de W. El aditivo suprime la elución del

cobalto de la capa conductora y evita la destrucción de la red conductora. Como el compuesto de Y, por ejemplo, se usa preferiblemente óxido de itrio. Como compuesto de Nb, por ejemplo, se usa preferiblemente óxido de niobio. Como compuesto de Yb, por ejemplo, se usa preferiblemente óxido de iterbio. Como el compuesto de W, por ejemplo, se usa preferiblemente óxido de tungsteno.

5 El aditivo se agrega a la mezcla de electrodos positivos, y el contenido de aditivo se establece preferiblemente en un intervalo de 0,2 a 2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las partículas del material activo del electrodo positivo. La razón es que con un contenido de aditivo de menos de 0,2 partes en masa, el efecto sobre la prevención de la elución del cobalto de la capa conductora es pequeño, y con un contenido de aditivo de más de 2 partes en masa, el efecto se satura y la capacidad disminuye debido a la reducción relativa en la cantidad de material activo del electrodo positivo.

15 La batería 2 de la presente invención contiene una cantidad total especificada de Li en la batería. El presente inventor descubrió que la presencia de Li no solo en la capa conductora de las partículas de material activo del electrodo positivo, sino también en otros lugares de la batería secundaria de níquel-hidrógeno, tal como la mezcla del electrodo positivo, la mezcla del electrodo negativo, el separador y el electrolito alcalino permite que el Li alcance la capa conductora de las partículas del material activo del electrodo positivo a través del electrolito alcalino, y evita la destrucción de la red conductora causada por la elución del cobalto de la capa conductora de las partículas del material activo del electrodo positivo. Por lo tanto, se especificó la cantidad adecuada de Li en la batería. El Li se describe en detalle de la siguiente manera.

20 Se especifica que la cantidad total W de Li contenida en la batería de la presente invención es de 15 a 50 mg/Ah, determinada como la masa en términos de LiOH por Ah de la capacidad del electrodo positivo.

25 Con una cantidad total W de Li inferior a 15 mg/Ah, el efecto sobre la prevención de la destrucción de la red conductora es pequeño. Por otro lado, el efecto sobre la prevención de la destrucción de la red conductora aumenta a medida que aumenta la cantidad total W de Li. Sin embargo, con una cantidad total W de Li de más de 50 mg/Ah, se produce una disminución perjudicial en las propiedades de descarga a baja temperatura de la batería, de modo que el límite superior se establece en 50 mg/Ah. Preferiblemente, el intervalo de la cantidad total W de Li se establece en $40 \text{ mg/Ah} \leq W \leq 50 \text{ mg/Ah}$.

35 Los ejemplos del método para hacer que el Li esté presente en forma de LiOH en una batería incluyen rociado de una solución acuosa de LiOH a las partículas del material activo del electrodo positivo, agregando LiOH al electrolito alcalino, mezclando LiOH en la pasta de la mezcla del electrodo positivo, apoyando el LiOH en el separador, y tratando la aleación de almacenamiento de hidrógeno del electrodo negativo con LiOH. Preferiblemente, estos métodos pueden emplearse solos o en combinación. Entre ellos, se prefiere el método para rociar una solución acuosa de LiOH a las partículas del material activo del electrodo positivo en la realización descrita anteriormente debido a la facilidad en el tratamiento para distribuir densamente el Li en el electrodo positivo. En el caso de usar una solución acuosa de hidróxido de litio como electrolito alcalino, preferiblemente LiOH está casi saturado en la composición del electrolito alcalino.

40 Posteriormente, el electrodo 26 negativo se describe como sigue.

45 El electrodo negativo comprende un sustrato (núcleo) del electrodo negativo conductor tipo correa y una mezcla del electrodo negativo retenida en el sustrato del electrodo negativo.

50 El sustrato de electrodo negativo comprende un elemento metálico en forma de lámina con orificios pasantes distribuidos, que puede estar hecho, por ejemplo, de una lámina de metal perforado y un sustrato sinterizado formado a partir de polvo metálico en un molde. No solo los orificios pasantes del sustrato del electrodo negativo se llenan con la mezcla del electrodo negativo, sino que ambas superficies del sustrato del electrodo negativo retienen la mezcla del electrodo negativo en un estado en capas.

55 Como se muestra esquemáticamente en el círculo R en la Figura 1, la mezcla del electrodo negativo comprende partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno, un auxiliar 46 de conducción y un material 48 de unión. El material 48 de unión actúa para unir las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno y el auxiliar 46 de conducción entre sí y unir la mezcla del electrodo negativo con el sustrato del electrodo negativo al mismo tiempo. La aleación de almacenamiento de hidrógeno es una aleación capaz de absorber y liberar hidrógeno como material activo del electrodo negativo. Como el material 48 de unión descrito anteriormente, se puede usar un polímero hidrófilo o hidrófobo y similares, y como el auxiliar 46 de conducción, se puede usar negro de carbón o grafito.

60 Como la aleación de almacenamiento de hidrógeno de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno, se usa una aleación de almacenamiento de hidrógeno con base en tierras raras-Mg-Ni que contiene un elemento de tierras raras, Mg y Ni. El aspecto preferido de la aleación de almacenamiento de hidrógeno con base en tierras raras-Mg-Ni tiene una composición representada por la siguiente fórmula general (I).



En la fórmula general (I), Ln representa al 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 representa al 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 $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,5$ y $2,5 \leq z \leq 4,5$, respectivamente.

Cuando un componente A representa Ln y Mg en la fórmula general (I) y un componente B representa Ni y T, la aleación de almacenamiento de hidrógeno de la presente invención tiene una estructura denominada superrejilla, es decir, una estructura A_2B_7 o una estructura A_5B_{19} compuesta de subunidades AB_2 y subunidades AB_5 que están en capas una encima de otra. La aleación de almacenamiento de hidrógeno con base en tierra rara-Mg-Ni que tiene una estructura de superrejillas tiene la ventaja de la absorción y liberación estable de hidrógeno como característica de una aleación AB_5 y la ventaja de una gran cantidad de hidrógeno almacenado como característica de una aleación AB_2 . La aleación de almacenamiento de hidrógeno de la presente invención, por lo tanto, tiene un excelente rendimiento de almacenamiento de hidrógeno, lo que contribuye a obtener un aumento en la capacidad de la batería.

En la investigación para mejorar la durabilidad de un compuesto de cobalto como el oxihidróxido de cobalto en el electrodo positivo, el presente inventor descubrió que en el caso de usar una aleación de almacenamiento de hidrógeno que contiene Mn y Co como la aleación de almacenamiento de hidrógeno del electrodo negativo, los componentes tales como Mn y Co se eluyen en el electrolito alcalino y alcanzan la superficie del material activo del electrodo positivo para reducir y eluir el oxihidróxido de cobalto y similares de la red conductora. Para evitar impedir la conductividad en la batería, es más preferido el uso de una aleación de almacenamiento de hidrógeno con base en de tierras raras-Mg-Ni que tiene una composición que excluye Mn y Co como la aleación de almacenamiento de hidrógeno de la presente invención.

Las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno para uso en la presente invención tienen un hidróxido 50 de tierras raras como hidróxido de un elemento de tierras raras en la superficie. El hidróxido 50 de tierras raras se forma mediante el tratamiento alcalino para sumergir las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno en una solución alcalina. Debido al tratamiento alcalino de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno, el hidróxido 50 de tierras raras se deposita como cristales en forma de aguja para formar irregularidades en la superficie de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno.

El hidróxido 50 de tierras raras evita la corrosión de la aleación de almacenamiento de hidrógeno por el electrolito alcalino. Es decir, la presencia del hidróxido 50 de tierras raras en la superficie de la aleación de almacenamiento de hidrógeno puede reducir la cantidad de electrolito alcalino que se consumirá en la reacción de corrosión de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Con una menor reducción en la cantidad de electrolito alcalino en la batería, el electrolito alcalino se retiene suficientemente en el separador incluso cuando el electrolito alcalino se incorpora en el electrodo positivo, de modo que se puede evitar el aumento de la resistencia interna de la batería. Como resultado, esto contribuye a mejorar la alta capacidad de descarga de la batería. Además, debido a la reducción de la resistencia interna en la batería, se suprime la generación de calor en la batería, de modo que el progreso de la reacción de corrosión de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se ralentiza y el consumo del electrolito alcalino asociado con la reacción de corrosión disminuye.

El hidróxido 50 de tierras raras no es conductor, de modo que una cantidad excesivamente grande del hidróxido 50 de tierras raras en la superficie de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno interfiere con la reacción de carga-descarga. Por otro lado, una cantidad excesivamente pequeña del hidróxido 50 de tierras raras reduce el efecto descrito anteriormente. Preferiblemente, la cantidad del hidróxido 50 de tierras raras se controla, por lo tanto, para que esté en un intervalo apropiado.

La cantidad de hidróxido 50 de tierras raras es proporcional al grado de irregularidades en la superficie de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno. En consecuencia, el grado de irregularidades se obtiene como el área superficial específica de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno, y la cantidad de hidróxido 50 de tierras raras en la superficie de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno se apodera del área superficial específica, de modo que se puede controlar la cantidad apropiada de hidróxido 50 de tierras raras.

En la presente invención, con un área superficial específica de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno de menos de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, la cantidad de hidróxido 50 de tierras raras en la superficie de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno es pequeña, de modo que no se pueda obtener el efecto suficiente descrito anteriormente. Por otro lado, con un área superficial específica de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno de más de $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$, la cantidad de hidróxido 50 de tierras raras en la superficie de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno aumenta, de modo que la conductividad del electrodo negativo que contiene la aleación de almacenamiento de hidrógeno disminuye para bloquear la reacción de carga-descarga de la batería. Por consiguiente, el área superficial específica de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno se controla preferiblemente en un intervalo de $0,1$ a $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno se pueden obtener, por ejemplo, mediante el siguiente método.

5 Primero, los metales de las materias primas se pesan para preparar una composición predeterminada y se mezclan. La mezcla se funde, por ejemplo, en un horno de fusión por inducción para hacer un lingote. El lingote obtenido se calienta durante 5 a 24 horas bajo una atmósfera de gas inerte entre 900 a 1200 °C para tratamiento térmico. El lingote se tritura y tamiza para obtener un producto intermedio de partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno con un diámetro de partícula deseado. Posteriormente, el producto intermedio obtenido se sumerge en una solución acuosa alcalina a una temperatura predeterminada durante un tiempo predeterminado para el tratamiento alcalino. En el tratamiento alcalino, el tipo y la normalidad de la solución acuosa alcalina para uso no está particularmente limitada, y, por ejemplo, se usa preferiblemente una solución acuosa de hidróxido de potasio de 5 a 9 N. En el tratamiento alcalino, la temperatura de la solución acuosa alcalina se establece preferiblemente de 60 a 100 °C, y el tiempo de tratamiento se establece preferiblemente de 0,5 a 2,0 horas. El área superficial específica medida de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno tratadas con solución alcalina está en un intervalo de 0,1 a 0,5 m²/g.

15 Mediante el tratamiento alcalino descrito anteriormente, se pueden obtener las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno que tienen una superficie sobre la cual se deposita una cantidad adecuada de cristales en forma de aguja del hidróxido 50 de tierras raras.

20 El electrodo 26 negativo se fabrica, por ejemplo, mediante el siguiente método.

El polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno hecho de partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno que tiene el hidróxido 50 de tierras raras en la superficie a través del tratamiento alcalino descrito anteriormente, un auxiliar 46 de conducción, un material 48 de unión y agua se amasan para preparar una pasta de mezcla del electrodo negativo. La pasta de mezcla del electrodo negativo obtenida se aplica a un sustrato del electrodo negativo y se seca. Después del secado, el sustrato del electrodo negativo unido a las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno y similares se somete a laminación y corte, de modo que se fabrica el electrodo 26 negativo.

30 El electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo así fabricado se enrollan en forma de espiral, con un separador 28 insertado entre ellos. Se forma así un grupo 22 de electrodos.

35 El grupo 22 de electrodos así obtenido se aloja en un recipiente 10 externo. Posteriormente, se inyecta una cantidad predeterminada de electrolito alcalino en el recipiente 10 externo. El recipiente 10 externo que aloja el grupo 22 de electrodos y el electrolito alcalino se sella luego con una placa 14 de tapa que tiene un terminal 20 del electrodo positivo, de modo que se obtiene la batería 2 de la presente invención.

40 Como se describió anteriormente, la batería 2 de la presente invención comprende una constitución de especificación de la cantidad total de Li contenida en la batería 2 y una constitución de deposición del hidróxido 50 de tierras raras en la superficie de las partículas 44 de aleación de almacenamiento de hidrógeno contenidas en el electrodo 26 negativo en combinación. La cantidad total de Li contenida en la batería 2 de la presente invención se especifica de modo que se evite que la red conductora se destruya y se pueda prolongar el ciclo de vida útil. El hidróxido 50 de tierras raras se deposita en la superficie de las partículas 44 de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, y la cantidad depositada se controla de tal manera que la reacción de corrosión de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se suprime para reducir la cantidad de electrolito alcalino a consumir. De este modo, se puede evitar el agotamiento del electrolito alcalino en el separador para suprimir el aumento de la resistencia interna, de modo que se pueda obtener una batería capaz de descarga de alto contenido de corriente con una mayor capacidad de descarga. Por consiguiente, la batería 2 de la presente invención logra propiedades de ciclo de vida útil compatibles con una alta capacidad de descarga.

50 Ejemplos

(Ejemplo 1)

55 1. Fabricación de batería

(1) Fabricación del electrodo positivo

60 Se pesaron sulfato de níquel, sulfato de zinc y sulfato de cobalto para obtener 3% en masa de zinc y 1% en masa de cobalto en relación con el níquel, y estas sustancias se agregaron a una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 N que contiene iones de amonio para preparar una solución acuosa mezclada. Mientras se agitaba la solución acuosa mezclada obtenida, se añadió gradualmente una solución acuosa de hidróxido de sodio 10 N a la solución acuosa mezclada para provocar una reacción. Durante la reacción, el pH se estabilizó entre 13 a 14, de modo que se formaron partículas 38 de base compuestas principalmente de hidróxido de níquel con zinc y cobalto.

65

Las partículas 38 de base obtenidas se lavaron con 10 veces la cantidad de agua pura tres veces, y luego se deshidrataron y secaron. Las partículas 38 de base tenían una forma esférica con un diámetro promedio de partícula de 10 μm .

- 5 Posteriormente, las partículas 38 de base obtenidas se inyectaron en una solución acuosa de amoníaco. Mientras que el pH se mantuvo de 9 a 10 durante la reacción, se añadió una solución acuosa de sulfato de cobalto a la misma. En consecuencia, se depositó hidróxido de cobalto sobre la superficie de las partículas 38 de base como núcleos, de modo que se obtuvieron partículas intermedias que tienen una capa de hidróxido de cobalto con un espesor de aproximadamente 0,1 μm . Posteriormente, las partículas intermedias obtenidas se hicieron circular en el aire que
 10 contiene oxígeno a alta temperatura en un ambiente a 80 °C, y se sometieron a un tratamiento térmico durante 45 minutos, mientras se rocían con una solución acuosa de hidróxido de sodio 12 N y una solución acuosa de hidróxido de litio 4 N. El tratamiento permitió que el hidróxido de cobalto en la superficie de las partículas intermedias formara un oxihidróxido de cobalto con alta conductividad e incorporase sodio y litio en la capa de oxihidróxido de cobalto en paralelo. Como resultado, se formó una capa 40 conductora que comprende un compuesto de cobalto que contiene sodio y litio. Posteriormente, las partículas que tienen la capa de oxihidróxido de cobalto se filtraron y el residuo se lavó con agua y luego se secó a 60 °C. De este modo se obtuvieron las partículas 36 de material activo del electrodo positivo que tienen la capa 40 conductora que comprende oxihidróxido de cobalto que contiene sodio y litio en la superficie de las partículas 38 de base.
- 20 Posteriormente, 100 partes en masa de las partículas de material activo del electrodo positivo fabricadas se mezclaron con 10 partes en masa de hidróxido de cobalto, 0,5 partes en masa de óxido de zinc, 0,5 partes en masa de óxido de itrio y 40 partes en masa de líquido de dispersión de HPC (material 42 de unión) para preparar una pasta de material activo del electrodo positivo. Se recubrió una espuma de níquel como material base del electrodo positivo y se llenó con la pasta de material activo del electrodo positivo. La espuma de níquel unida a las partículas del material activo del electrodo positivo se secó y luego se laminó y cortó en un electrodo 24 positivo que contiene litio. En un aspecto de la mezcla del electrodo positivo en el electrodo positivo obtenido, las partículas 36 de material activo del electrodo positivo compuestas de las partículas 38 de base con la superficie cubierta con una capa 40 conductora estaban en contacto entre sí como se muestra en el círculo S en la Figura 1, de modo que se formó una red conductora a partir de la capa 40 conductora. Dado que el hidróxido de níquel tiene una capacidad teórica de 289 mAh/g, la cantidad que
 25 llena el electrodo 24 positivo se controló para tener una capacidad por lámina del electrodo positivo de 2500 mAh .
- 30

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

- 35 Primero, se preparó un componente Ln que contenía 25% en masa de lantano, 73% en masa de samario y 2% en masa de circonio. El componente Ln obtenido, magnesio, níquel y aluminio se pesaron para preparar una mezcla que incluye estos en una relación molar de 0,90: 0,10: 3,20: 0,20. La mezcla obtenida se fundió en un horno de fusión por inducción para elaborar un lingote. Posteriormente, el lingote se calentó bajo una atmósfera de gas argón a una temperatura de 1000 °C durante 10 horas para el tratamiento térmico, de modo que se obtuvo un lingote de aleación de almacenamiento de hidrógeno con una composición $(\text{La}_{0,25}\text{Sm}_{0,73}\text{Zr}_{0,02})_{0-90}\text{Mg}_{0,10}\text{Ni}_{3,20}\text{Al}_{0,20}$. El lingote se trituró mecánicamente y se tamizó en una atmósfera de gas argón, de modo que se seleccionó el polvo de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno que quedaban entre las mallas 400 y 200. Los resultados de la medición de la granulometría del polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno obtenidos por un analizador de tamaño de partícula de difracción y dispersión láser mostraron que las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno tenían un diámetro promedio de partícula correspondiente a la distribución acumulada al 50% de 30 μm , y un diámetro
 40 máxima de partícula de 45 μm .
- 45

- Posteriormente, se preparó una solución acuosa de hidróxido de potasio 7 N y se calentó a 80 °C. Las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno descritas anteriormente se sumergieron en la solución acuosa de hidróxido de potasio y se mantuvieron allí durante 1 hora para que el tratamiento alcalino de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno formen hidróxidos de tierras raras en la superficie de la partícula. La medición de difracción de rayos X (medición de DRX) confirmó que los hidróxidos de tierras raras formados en esta ocasión eran los hidróxidos de elementos de tierras raras. Se supone que los hidróxidos de tierras raras son hidróxidos de La y Sm de los componentes de elementos de tierras raras contenidos en la aleación de almacenamiento de hidrógeno utilizada en el Ejemplo. Las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno tratadas con solución alcalina se lavaron
 50 luego con agua y se secaron para obtener partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno sometidas al tratamiento alcalino. El área superficial específica de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno sometidas al tratamiento alcalino medido por el método BET de adsorción de gas nitrógeno usando un dispositivo de medición de área superficial específica fue de 0,4 m^2/g .
- 55

- 60 A 100 partes en masa de polvo de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno sometidas al tratamiento alcalino, 0,4 partes en masa de poliacrilato de sodio, 0,1 partes en masa de carboximetilcelulosa, 2,5 partes en masa de copolímero de caucho de estireno-butadieno, 1,0 parte en masa de negro de carbón y 30 partes en masa de agua se añadieron y amasaron para preparar la pasta de mezcla del electrodo negativo.

- 65 La pasta de la mezcla del electrodo negativo se aplicó uniformemente a ambas superficies de una placa de hierro perforada como sustrato del electrodo negativo para tener un espesor constante. En esta ocasión, los agujeros

pasantes de la placa perforada también se rellenaron con la pasta de mezcla del electrodo negativo. La placa perforada tenía un espesor de 60 μm , y las superficies estaban níqueladas.

Después de que la pasta se secó, la placa perforada se unió al polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno y similares, se laminó más y se cortó en un electrodo 26 negativo que contiene aleación de almacenamiento de hidrógeno para la batería AA. La cantidad de relleno del electrodo 26 negativo se controló para tener una capacidad por lámina de electrodo negativo de 3500 mAh. La capacidad del electrodo negativo se controló para tener una cantidad de la aleación de almacenamiento de hidrógeno de 10,0 g, suponiendo una capacidad por gramo de la aleación de almacenamiento de hidrógeno de 350 mAh.

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

El electrodo 24 positivo y el electrodo 26 negativo obtenidos se enrollaron en forma de espiral, con un separador 28 insertado entre ellos, de modo que se fabricó un grupo 22 de electrodos. El separador 28 para usar en la fabricación del grupo 22 de electrodos que comprende una tela no tejida de fibra de polipropileno tenía un espesor de 0,1 mm (peso por unidad de área: 40 g/m²).

El grupo 22 de electrodos se alojó en un recipiente 10 externo que tenía una forma cilíndrica con fondo, en la que se inyectó una cantidad predeterminada de solución acuosa de hidróxido de sodio al 30% en masa que contenía litio, potasio y sodio como electrolito alcalino. En el electrolito alcalino, la concentración de KOH fue de 5,0 N, la concentración de NaOH fue de 3,0 N y la concentración de LiOH fue de 0,7 N. La abertura del recipiente 10 externo se bloqueó con una placa 14 de tapa o similar, de modo que se ensambló una batería 2 secundaria de níquel-hidrógeno con un tamaño AA que tiene una capacidad de electrodo positivo de 2500 mAh. Dado que la batería es una batería controlada por el electrodo positivo que tiene una capacidad del electrodo negativa mayor que la capacidad del electrodo positivo, la capacidad de electrodo positivo de 2500 mAh se escogió como la capacidad nominal de la batería. La cantidad total medida de LiOH contenida en la batería en el Ejemplo 1 fue de 100 mg, y la cantidad de LiOH por unidad de capacidad del electrodo positivo fue de 40 mg/Ah. La cantidad de LiOH por unidad de capacidad del electrodo positivo se muestra en la columna de la cantidad de Li en la Tabla 1.

La cantidad de LiOH contenida en una batería se midió mediante el siguiente método.

Después de que toda la batería se disolvió en ácido nítrico concentrado para obtener una solución, se inyectó agua con peróxido de hidrógeno en la solución para neutralizarla. Posteriormente, la cantidad de Li contenida en la solución neutralizada se midió por análisis de absorción atómica, y el valor medido se convirtió en la cantidad de LiOH.

(4) Tratamiento de activación inicial

Un tratamiento de activación inicial para cargar la batería en el Ejemplo 1 con una corriente de carga de 0,1 C durante 16 horas a una temperatura de 25 °C, y luego para descargar con una corriente de descarga de 0,2 C hasta que el voltaje de la batería alcance 0,5 V se repitió dos veces. Se obtuvo así la batería en un estado utilizable.

(Ejemplos 2 a 3)

Excepto que el tiempo para sumergir las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno en una solución acuosa de hidróxido de potasio se cambió apropiadamente para tener un área superficial específica de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno de 0,1 m²/g o 0,5 m²/g, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplos 4 a 5)

Excepto que la concentración de la solución acuosa de hidróxido de litio a rociar sobre las partículas intermedias para uso en el electrodo positivo se cambió apropiadamente para tener una masa de LiOH por unidad de capacidad del electrodo positivo contenido en la batería de 15 mg/Ah o 50 mg/Ah, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo 6)

Excepto que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió a $(\text{La}_{0,25}\text{Sm}_{0,73}\text{Zr}_{0,02})_{0,90}\text{Mg}_{0,10}\text{Ni}_{3,00}\text{Al}_{0,20}\text{Mn}_{0,10}\text{Co}_{0,10}$, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el ejemplo 1.

(Ejemplo 7)

Excepto que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió a $(\text{La}_{0,10}\text{Sm}_{0,88}\text{Zr}_{0,02})_{0,90}\text{Mg}_{0,10}\text{Ni}_{3,20}\text{Al}_{0,20}$, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo 8)

Excepto que la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno se cambió a $(La_{0,88}Sm_{0,10}Zr_{0,02})_{0,90}Mg_{0,10}Ni_{3,20}Al_{0,20}$, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo 9)

Excepto que se añadieron adicionalmente 0,3 partes en masa de polvo de óxido de niobio como aditivo a la pasta de mezcla del electrodo positivo en la fabricación del electrodo positivo, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo 10)

Excepto que se añadieron adicionalmente 0,3 partes en masa de polvo de óxido de iterbio como aditivo a la pasta de mezcla de electrodo positivo en la fabricación del electrodo positivo, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo 11)

Excepto que se añadieron adicionalmente 0,3 partes en masa de polvo de óxido de tungsteno como aditivo a la pasta de mezcla de electrodo positivo en la fabricación del electrodo positivo, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo comparativo 1)

Excepto que en la fabricación del electrodo positivo, se cambió apropiadamente la concentración de la solución acuosa de hidróxido de litio a rociar a las partículas intermedias para tener una masa de LiOH por unidad de capacidad del electrodo positivo de 12 mg/Ah, y que las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno no se sumergieron en una solución acuosa de hidróxido de potasio para el tratamiento con álcali, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo comparativo 2)

Excepto que las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno no se sumergieron en una solución acuosa de hidróxido de potasio para el tratamiento con álcali, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo comparativo 3)

Excepto que en la fabricación del electrodo positivo, se cambió apropiadamente la concentración de la solución acuosa de hidróxido de litio a rociar a las partículas intermedias para tener una masa de LiOH por unidad de capacidad del electrodo positivo de 12 mg/Ah, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo comparativo 4)

Excepto que se cambió apropiadamente el tiempo para sumergir las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno en una solución acuosa de hidróxido de potasio para tener un área superficial específica de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno de $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo comparativo 5)

Excepto que se cambió la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno a $La_{0,70}Ce_{0,30}Ni_{3,80}Al_{0,30}Mn_{0,40}Co_{0,50}$, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

(Ejemplo comparativo 6)

Excepto que en la fabricación del electrodo positivo, se cambió apropiadamente la concentración de la solución acuosa de hidróxido de litio a rociar a las partículas intermedias para tener una masa de LiOH por unidad de capacidad del electrodo positivo de 51 mg/Ah, se obtuvo una batería secundaria de níquel-hidrógeno de la misma manera que en el Ejemplo 1.

2. Evaluación de la batería secundaria de níquel-hidrógeno

(1) Relación de capacidad de descarga de la batería secundaria de níquel-hidrógeno

5 Cuando las baterías sometidas al tratamiento de activación inicial en los Ejemplos 1 a 11 y los Ejemplos comparativos 1 a 6 se cargaron con una corriente de carga de 1,0 C durante 1 hora en un ambiente a 25 °C, y luego se descargaron con una corriente de descarga de 0,2 C hasta que el voltaje de terminación de descarga alcanzó 0,8 V bajo un ambiente a 25 °C, se midió la capacidad de descarga de la batería. La capacidad de descarga en esta ocasión se denominó capacidad de descarga a 0,2 C.

10 Posteriormente, cuando las baterías en los Ejemplos 1 a 11 y los Ejemplos comparativos 1 a 6 se cargaron con una corriente de carga de 1,0 C durante 1 hora en un ambiente a 25 °C, y luego se descargaron con una corriente de descarga de 4,0 C hasta que el voltaje de terminación de descarga alcanzó 0,8 V en un ambiente a 25 °C, se midió la capacidad de descarga de la batería. La capacidad de descarga en esta ocasión se denominó capacidad de descarga a 4,0 C.

15 Se obtuvo la relación de la capacidad de descarga a 4,0 C con respecto a la capacidad de descarga a 0,2 C (relación de capacidad de descarga). Suponiendo que la relación de capacidad de descarga de la batería en el Ejemplo comparativo 1 sea 100, se obtuvo la relación de la relación de capacidad de descarga de cada una de las baterías. Los resultados también se muestran en la columna de alta capacidad de descarga en la Tabla 1. A medida que aumenta la relación de capacidad de descarga de una batería, la batería puede descargar una corriente más alta, con una excelente alta capacidad de descarga. Es decir, a medida que aumenta el valor numérico en la columna de alta capacidad de descarga, se puede obtener la más excelente alta capacidad de descarga.

(2) Propiedades del ciclo de vida útil

25 Las baterías sometidas al tratamiento de activación inicial en los Ejemplos 1 a 11 y los Ejemplos comparativos 1 a 6 se cargaron con una corriente de carga de 1,0 C durante 1 hora en un ambiente a 25 °C, luego se descargaron con una corriente de descarga de 1,0 C hasta que el voltaje de la batería alcanzó 0,8 V en un entorno a 25 °C, y luego se dejó en reposo durante 10 minutos.

30 Cuando se suponía que el ciclo de carga-descarga descrito anteriormente era de un ciclo y se suponía que la capacidad inicial de cada una de las baterías era del 100%, se contó el número de ciclos hasta que la relación de retención de capacidad con respecto a la capacidad inicial alcanzó menos de 60 %. El número contado se denominaba ciclo de vida útil. Suponiendo que el número de ciclos cuando la batería en el Ejemplo comparativo 1 alcanzó el ciclo de vida útil de 100, se obtuvo la relación con el número de ciclos cuando cada una de las baterías alcanzó la vida útil del ciclo. Los resultados también se muestran en la columna de las propiedades del ciclo de vida útil en la Tabla 1. A medida que aumenta el valor numérico en la columna de las propiedades del ciclo de vida útil, se puede obtener una vida útil más larga, con excelentes propiedades del ciclo de vida útil.

[Tabla 1]

	Cantidad de Li [mg/Ah]	Aditivo del electrodo positivo	área superficial específica de la aleación de almacenamiento de hidrógeno [m ² /g]	composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno	Alta capacidad de descarga	Propiedades del ciclo de vida útil
Ejemplo 1	40	Óxido de itrio	0,4	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	125	150
Ejemplo 2	40	Óxido de itrio	0,1	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	115	120
Ejemplo 3	40	Óxido de itrio	0,5	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	120	155
Ejemplo 4	15	Óxido de itrio	0,4	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	115	150
Ejemplo 5	50	Óxido de itrio	0,4	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	120	150
Ejemplo 6	40	Óxido de itrio	0,4	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,00} Al _{0,20} Mn _{0,10} Co _{0,10}	128	130
Ejemplo 7	40	Óxido de itrio	0,4	(La _{0,10} Sm _{0,88} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	140	140
Ejemplo 8	40	Óxido de itrio + Óxido de Niobio	0,4	(La _{0,88} Sm _{0,10} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	115	150
Ejemplo 9	40	Óxido de itrio + Óxido de Niobio	0,4	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	130	155
Ejemplo 10	40	Óxido de itrio + Óxido de iterbio	0,4	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	128	152
Ejemplo 11	40	Óxido de itrio + Óxido de tungsteno	0,4	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	130	150
Ejemplo Comparativo 1	12	Óxido de itrio	0,03	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	100	100
Ejemplo Comparativo 2	40	Óxido de itrio	0,03	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	90	110
Ejemplo Comparativo 3	12	Óxido de itrio	0,4	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	75	125
Ejemplo Comparativo 4	40	Óxido de itrio	0,7	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	102	152
Ejemplo Comparativo 5	40	Óxido de itrio	0,4	La _{0,70} Ce _{0,30} Ni _{3,80} Al _{0,30} Mn _{0,40} Co _{0,50}	75	100
Ejemplo Comparativo 6	51	Óxido de itrio	0,4	(La _{0,25} Sm _{0,73} Zr _{0,02}) _{0,90} Mg _{0,10} Ni _{3,20} Al _{0,20}	95	135

(3) Consideración

En comparación con la batería en el Ejemplo comparativo 1 que contiene una cantidad menor de Li en la batería, incluidas las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno sin tratamiento alcalino, la batería en el Ejemplo comparativo 2 que contiene Li en el electrodo positivo tiene propiedades mejoradas del ciclo de vida útil pero ha disminuido su alta capacidad de descarga. Por lo tanto, se descubrió que el solo aumento en la cantidad de Li no puede lograr la compatibilidad de las dos propiedades. La razón es que el electrodo positivo que contiene Li permite que el electrolito alcalino se incorpore entre las capas de cristal de hidróxido de níquel, de modo que la cantidad de electrolito alcalino contenido en el separador disminuye, lo que resulta en el aumento de la resistencia interna de toda la batería.

La batería que incluye partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno sometidas a tratamiento alcalino en el Ejemplo Comparativo 3 también tenía propiedades de ciclo mejoradas y una alta capacidad de descarga disminuida. Es concebible que las propiedades de descarga disminuyan no permitiendo que la pulverización de la aleación de almacenamiento de hidrógeno continúe debido a la resistencia a la corrosión mejorada de la aleación de almacenamiento de hidrógeno.

La batería que incluye un electrodo positivo que contiene Li con partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno sometidas a tratamiento alcalino en el Ejemplo 1 había mejorado aún más las propiedades del ciclo de vida útil, y había mejorado considerablemente la alta capacidad de descarga, que había disminuido por cualquiera de los cambios en el aumento de la cantidad de Li en el electrodo positivo y el tratamiento alcalino de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, y por lo tanto se produjo un efecto inesperado. Es concebible que a pesar de que el electrolito alcalino se incorporó en el electrodo positivo, la reacción de corrosión entre la aleación de almacenamiento de hidrógeno y el electrolito alcalino se suprimiera debido a la mayor resistencia a la corrosión de la aleación de almacenamiento de hidrógeno, de modo que el electrolito alcalino no consumido en el electrodo negativo se retuviera en el separador. En consecuencia, se suprimió el aumento de la resistencia interna de toda la batería.

A partir de los resultados en los Ejemplos 1, 2 y 3, y en los Ejemplos comparativos 2 y 4, se muestra que el tratamiento alcalino de partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno para tener un área superficial específica de aproximadamente 0,1 a 0,5 m²/g es eficaz.

A partir de los resultados en los Ejemplos 1 y 6, se muestra que el Co y el Mn contenidos en la aleación de almacenamiento de hidrógeno provocan la disminución de las propiedades del ciclo de vida útil, por lo que se prefiere la eliminación de Co y Mn. Es concebible que dado que el Co y el Mn son elementos que se eluyen fácilmente en un electrolito alcalino, la composición de la aleación de almacenamiento de hidrógeno cambia durante el ciclo de carga-descarga.

A partir de los resultados del Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 5, se muestra que la aleación de almacenamiento de hidrógeno basada en AB que no contiene Mg no tiene ningún efecto sobre la compatibilidad entre las propiedades del ciclo de vida útil y la alta capacidad de descarga.

A partir de los resultados en los Ejemplos 1, 7 y 8, la cantidad preferida de La contenida en la aleación de almacenamiento de hidrógeno es de 20% en masa o más, y la cantidad preferida de Sm es de 20% en masa o más. La razón concebible es que un elemento de tierras raras reacciona con un electrolito alcalino para formar un hidróxido del elemento de tierras raras, y la reacción es ligeramente diferente con cada uno de los elementos.

A partir de los resultados de los Ejemplos 1, 9, 10 y 11, se muestra que la adición de óxido de niobio, óxido de iterbio y óxido de tungsteno además del óxido de itrio al electrodo positivo mejora aún más la alta capacidad de descarga y las propiedades del ciclo de vida útil. La razón concebible es que los aditivos cambian la aceptabilidad de carga del electrodo positivo para controlar la cantidad de electrolito alcalino a incorporar entre las capas de hidróxido de níquel.

Como se describió anteriormente, la presente invención puede proporcionar una batería secundaria de níquel-hidrógeno que tiene una alta capacidad de descarga mejorada y propiedades del ciclo de vida útil mejoradas, con base en la idea técnica para controlar la cantidad de Li en la batería secundaria de níquel-hidrógeno y el área de superficie específica de partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno con base en tierras raras-Mg-Ni dentro de los intervalos especificados, respectivamente. El valor industrial de la invención es muy alto.

La presente invención no se limita a la realización y los Ejemplos descritos anteriormente, y se pueden hacer varias modificaciones. Por ejemplo, la batería secundaria de níquel-hidrógeno puede ser una batería rectangular, y la estructura mecánica no está específicamente limitada.

Listado de signos de referencia

2	Batería secundaria de níquel-hidrógeno
22	Grupo de electrodos
24	Electrodo positivo

26	Electrodo negativo
28	Separador
36	Partícula de material activo del electrodo positivo
44	Partícula de aleación de almacenamiento de hidrógeno
5	50 Hidróxido de tierras raras

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria de níquel-hidrógeno que comprende un grupo de electrodos herméticamente encerrado en un recipiente junto con un electrolito alcalino, el grupo de electrodos incluye un electrodo positivo y un electrodo negativo que se apilan uno encima de otro a través de un separador, en el que la batería secundaria de níquel-hidrógeno contiene Li, con una cantidad total de Li en la batería secundaria de níquel-hidrógeno de 15 a 50 mg/Ah, determinada como la masa en términos de LiOH por Ah de la capacidad del electrodo positivo, el electrodo negativo incluye partículas de una aleación de almacenamiento de hidrógeno a base de tierras raras-Mg-Ni que comprende un elemento de tierras raras, Mg y Ni, en la que la aleación de almacenamiento de hidrógeno tiene una composición representada por una fórmula general: $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$, en la que Ln representa al 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 representa al 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 $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,5$ y $2,5 \leq z \leq 4,5$, respectivamente, en la que la relación del contenido de La y/o Sm de los componentes de elementos de tierras raras de la aleación de almacenamiento de hidrógeno es 20% en masa o más con base en el componente Ln en la fórmula general $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$ caracterizada porque las partículas de la aleación de almacenamiento de hidrógeno incluyen, en su superficie, un hidróxido de tierras raras que es un hidróxido del elemento de tierras raras, y tienen un área superficial específica de 0,1 a 0,5 m²/g medida de acuerdo con el método BET de adsorción de gas nitrógeno.
2. La batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la aleación de almacenamiento de hidrógeno tiene una composición configurada para excluir al Mn y al Co.
3. La batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el electrodo positivo comprende partículas de material activo del electrodo positivo, en la que las partículas de material activo del electrodo positivo comprenden partículas base compuestas principalmente de hidróxido de níquel y una capa conductora que comprende un compuesto de Co que contiene Li y que cubre la superficie de las partículas base.
4. La batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el electrodo positivo comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de Y, un compuesto de Nb, un compuesto de Yb y un compuesto de W, como aditivo.
5. La batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el electrolito alcalino comprende LiOH.
6. La batería secundaria de níquel-hidrógeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el hidróxido de tierras raras son cristales en forma de aguja depositados en la superficie de las partículas de aleación de almacenamiento de hidrógeno.

FIG. 1

