

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 538**

51 Int. Cl.:

H01M 2/16	(2006.01)
H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/62	(2006.01)
H01M 4/24	(2006.01)
H01M 10/34	(2006.01)
H01M 4/32	(2006.01)
H01M 4/38	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.01.2015 PCT/JP2015/050010**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15118892**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2015 E 15745785 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3107144**

54 Título: **Pila secundaria alcalina**

30 Prioridad:

10.02.2014 WO PCT/JP2014/053088

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2021

73 Titular/es:

**EXERGY POWER SYSTEMS, INC. (100.0%)
7-3-1 Hongo
Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, JP**

72 Inventor/es:

TSUTSUMI, KADUO

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 805 538 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

Pila secundaria alcalina

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a una pila secundaria, más específicamente, a una pila secundaria alcalina en la que un agente conductor incluye carbono.

10 **Técnica anterior**

Las pilas de níquel-hidruro metálico tienen características de salida excelentes y ofrecen un rendimiento estable de carga y descarga. Por tanto, las pilas de níquel-hidruro metálico se usan ahora ampliamente, por ejemplo, para electrodomésticos, dispositivos móviles tales como un teléfono móvil y un ordenador portátil, y herramientas eléctricas recargables. También se espera que las pilas de níquel-hidruro metálico sean fuentes de alimentación de emergencia en instalaciones orientadas a la fiabilidad tales como una fábrica y un hospital. Además, las pilas de níquel-hidruro metálico desempeñan un papel en mitigar las fluctuaciones de potencia o en contribuir a la reducción de la potencia máxima, en combinación con instalaciones de generación de potencia que utilizan energía que generan potencia que varía en cantidad dependiendo de las condiciones climáticas tales como el viento y la luz solar. Por tanto, también se espera el uso de pilas de níquel-hidruro metálico en diversos campos con el fin de garantizar la estabilidad del sistema de alimentación.

El documento de patente 1 divulga el uso a modo del ejemplo de una pila secundaria de níquel-hidruro metálico en un sistema de alimentación interconectado. El documento de patente 2 divulga una pila secundaria alcalina que incluye un electrodo positivo que contiene dióxido de manganeso en lugar de hidróxido de níquel.

Con respecto a las pilas de níquel-hidruro metálico, las reacciones de carga-descarga en un electrolito alcalino pueden representarse mediante las fórmulas siguientes. En las fórmulas respectivas, M representa un elemento metálico (aleación de almacenamiento de hidrógeno).

30 [Fórmula 1] Electrodo positivo: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

[Fórmula 2] Electrodo negativo: $\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MH} + \text{OH}^-$

35 [Fórmula 3] Reacción total: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{MH}$

En la carga, se oxida hidróxido de níquel en un electrodo positivo para dar oxihidróxido de níquel, mientras que un metal (aleación de almacenamiento de hidrógeno) en un electrodo negativo se transforma en un hidruro almacenando el hidrógeno generado mediante la electrólisis del agua. En la descarga, por otra parte, el metal en el electrodo negativo libera hidrógeno, de modo que se genera electricidad junto con agua.

Normalmente, un óxido metálico es un mal conductor. En una pila secundaria alcalina, el hidróxido de níquel y el dióxido de manganeso que van a usarse como material activo de electrodo positivo con cada uno un óxido metálico con conductividad considerablemente baja. Con el fin de superar esta desventaja, por ejemplo, el documento de patente 3 divulga un material activo obtenido añadiendo un óxido de cobalto de orden superior como agente conductor al hidróxido de níquel. Según el material activo, el óxido de cobalto de orden superior forma una red conductora entre las partículas de hidróxido de níquel. Esta red conductora promueve la aparición de una reacción de carga-descarga en todas las partículas de hidróxido de níquel, lo que conduce a un aumento en la capacidad.

50 El cobalto es caro y tiene una gran densidad relativa. Los documentos de patente 4, 5 divulgan cada uno un material activo económico obtenido mediante la adición de, como agente conductor, un material de carbono grafitizado en lugar de un óxido de cobalto de orden superior caro.

Un separador, que constituye una parte principal de una pila secundaria, desempeña un papel importante en el rendimiento de la pila. Específicamente, un separador separa un electrodo positivo de un electrodo negativo, impide un cortocircuito, absorbe y retiene un electrolito, y permite la permeación del gas generado por una reacción del electrodo. Por tanto, se requiere que el separador sea hidrófilo.

60 Con respecto a esto, por ejemplo, el documento de patente 6 divulga una técnica para proporcionar un separador de pila que es adecuado para una pila secundaria alcalina y tiene una propiedad hidrófila excelente en condiciones de almacenamiento a largo plazo o en condiciones secas, implicando la técnica la sulfonación de un material textil no tejido de poliolefina aplicado con un tensioactivo aniónico de alquifosfato.

65 El documento de patente 7 divulga un procedimiento de sulfonación que permite la introducción uniforme de un grupo sulfonato e inhibe una disminución en la resistencia, y un método para fabricar un separador de pila, incluyendo el método humedecer una lámina con agua y poner la lámina en contacto con gas anhídrido sulfúrico.

Lista de documentos citados**Documentos de patente**

- 5 Documento de patente 1: JP 2008-171515 A
- Documento de patente 2: WO 2012/173091 A1
- 10 Documento de patente 3: JP H11-97008 A
- Documento de patente 4: Patente japonesa n.º 3.433.039
- Documento de patente 5: Patente japonesa n.º 4.641.329
- 15 Documento de patente 6: JP 2012-199203 A
- Documento de patente 7: JP 2000-327819 A
- 20 Puede encontrarse técnica anterior relacionada adicional en el documento JP 2002 203530 A que se refiere a un separador de batería y a una batería de almacenamiento alcalina que usa el mismo y en el documento EP 0 851 520 A2 que describe una batería secundaria de níquel-hidrógeno, así como en el documento US 4 127 703 A que divulga una pila secundaria de níquel-hidrógeno.

25 Sumario de la invención**Problemas técnicos**

- 30 El hidróxido de níquel que va a usarse como material activo de electrodo positivo para una pila secundaria alcalina tiene baja conductividad. Con el fin de superar esta desventaja, se ha adoptado un material activo en el que se añade un óxido de cobalto de orden superior como agente conductor a hidróxido de níquel. Sin embargo, una pila secundaria alcalina que emplea este material activo es propensa a alta sobretensión y es difícil que produzca alta energía.
- 35 Se conoce el carbono amorfo, tal como negro de acetileno, como un agente conductor barato de baja densidad relativa. El agente conductor muestra conductividad satisfactoria, pero es inferior en cuanto a la resistencia a la corrosión. Por tanto, el agente conductor se degrada por oxidación a través de la carga y descarga repetitivas, de modo que la conductividad del mismo disminuye gradualmente.
- 40 Si se usa un material de carbono como agente conductor para un electrodo positivo, el carbono se une al oxígeno en una pila. El carbono se oxida para dar un grupo carboxilo (COOH) y un carbonato, de modo que el electrodo positivo pierde su conductividad. Esto resulta de la naturaleza del carbono, es decir, el carbono es resistente a la reducción, pero es sensible a la oxidación. La oxidación avanza particularmente hacia la carga.
- 45 Tal como se divulga, por ejemplo, en los documentos de patente 4, 5, puede obtenerse un material activo de la siguiente forma. Se prepara un material de carbono grafitizado calentando, a alta temperatura, grafito o un material de carbono obtenido mediante un método de deposición de vapor. Este material de carbono grafitizado se añade como agente conductor a hidróxido de níquel, en lugar de un óxido de cobalto de orden superior. Una pila secundaria alcalina que emplea grafito como agente conductor tiene menor resistencia interna y sobretensión que una pila secundaria alcalina que emplea un material activo al que se añade un óxido de cobalto de orden superior. Sin embargo, la carga y descarga repetitivas producen la oxidación del material de carbono, dando como resultado una reducción de la conductividad. Por consiguiente, una pila secundaria alcalina de este tipo tiene una vida útil de ciclo corto.
- 50 Un compuesto de cobalto usado como agente conductor en un electrodo positivo eluye en un electrolito, de modo que se forma un ion complejo de cobalto. En la carga, el ion complejo de cobalto se oxida a oxihidróxido de cobalto (β -CoOOH) que se deposita de nuevo cerca del electrodo positivo. En la descarga excesiva, el oxihidróxido de cobalto se reduce para producir el deterioro de una matriz conductora, lo que dificulta la carga. Esto acorta la vida útil de ciclo de una pila, que resulta de la naturaleza del cobalto, es decir, el cobalto es sensible a la reducción.
- 55 El oxígeno generado a partir de un electrodo positivo en la carga produce la oxidación de lantano y manganeso en una aleación de almacenamiento de hidrógeno de un electrodo negativo, lo que disminuye la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la aleación de almacenamiento de hidrógeno. La aleación de almacenamiento de hidrógeno repite la expansión y la contracción por almacenamiento y liberación de hidrógeno y se pulveriza con un aumento en los espacios de la red cristalina. La pulverización de la aleación de almacenamiento de hidrógeno produce un aumento en el área superficial y por tanto promueve la oxidación de la aleación de almacenamiento de hidrógeno.
- 60 La carga y descarga repetitivas disminuyen la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la aleación de almacenamiento de hidrógeno y acortan la vida útil de las pilas.
- 65

5 En vista de las circunstancias anteriores, la invención proporciona una pila secundaria alcalina que es excelente en la característica de ciclo, con el desarrollo de una pila secundaria alcalina que no se somete a degradación por oxidación tanto de un agente conductor como de una aleación de almacenamiento de hidrógeno ni siquiera después de la carga y descarga repetitivas.

10 Las desventajas anteriores pueden superarse de tal manera que el gas hidrógeno quede sellado dentro de la pila secundaria alcalina tal como se describirá más adelante en detalle con respecto a los motivos por los que pueden superarse las desventajas. El tratamiento de sulfonación es una técnica bien conocida de conferir una propiedad hidrófila a un separador. En el separador hidrófilo obtenido mediante el tratamiento de sulfonación, un grupo sulfo (-SO₃H) se reduce por hidrógeno a H₂SO₄. Por tanto, el separador pierde su propiedad hidrófila.

15 Puede usarse un grupo hidroxilo (-OH) para conferir la propiedad hidrófila al separador mediante descarga en corona y descarga en plasma. Sin embargo, el grupo hidroxilo se reduce por hidrógeno a agua, de modo que el separador pierde su propiedad hidrófila.

Hasta ahora, tal como se describió anteriormente, el uso del separador convencional en el gas hidrógeno ha sido desventajoso desde el punto de vista de la vida útil de la pila.

20 Se ha usado ampliamente un copolímero de acetato de etilenvinilo (EVA) como aglutinante para una pila secundaria alcalina. Sin embargo, el aglutinante tal como EVA se reduce y se degrada debido al hidrógeno cuando se usa en una atmósfera de gas hidrógeno durante un periodo de tiempo prolongado. El aglutinante reducido y degradado podría perder su propia función.

25 Soluciones a los problemas

30 Una pila secundaria alcalina de la invención incluye un electrodo negativo que contiene una aleación de almacenamiento de hidrógeno, y un electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo y un agente conductor. La pila secundaria alcalina está llena con gas hidrógeno. El agente conductor incluye carbono. El electrodo negativo y el electrodo positivo están en contacto con el gas hidrógeno. Tanto una superficie de electrodo negativo como una superficie de electrodo positivo pueden estar en contacto alternativamente con el gas hidrógeno.

35 Con esta configuración, tanto el agente conductor en el electrodo positivo como la aleación de almacenamiento de hidrógeno en el electrodo negativo no se degradan por oxidación.

En la pila secundaria alcalina de la invención, el agente conductor incluye carbono blando parcialmente grafitizado.

40 En la pila secundaria alcalina de la invención, el agente conductor incluye carbono blando obtenido calentando un precursor de carbono blando a de 1500 a 2800°C.

En la pila secundaria alcalina de la invención, el agente conductor incluye carbono blando particulado con un grado de grafitización (valor de G) de desde 0,3 o más hasta 0,8 o menos analizado mediante espectroscopía Raman.

45 En la pila secundaria alcalina de la invención, el carbono blando está granulado. El carbono blando como agente conductor puede formarse por granulación. Además, en la pila secundaria alcalina de la invención, el material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo está recubierto con el carbono blando.

50 En la pila secundaria alcalina de la invención, el material activo de electrodo positivo recubierto con el carbono blando se hace material compuesto. Además, en la pila secundaria alcalina de la invención, el carbono blando está contenido en una cantidad del 2 al 5% en peso en relación con el 100% en peso de la suma del material activo de electrodo positivo y el carbono blando.

55 En la pila secundaria alcalina de la invención, el gas hidrógeno tiene una presión de desde 0,2 hasta 278 MPa. Además, en la pila secundaria alcalina de la invención, el electrodo positivo no contiene compuesto de cobalto como agente conductor.

60 En la pila secundaria alcalina de la invención, el separador está formado por un material textil no tejido de poliolefina sometido a tratamiento con gas flúor. Además, en la pila secundaria alcalina de la invención, el separador está formado por un material textil no tejido de poliolefina aplicado con un óxido metálico.

Con esta configuración, el separador, que está formado por un material textil no tejido de poliolefina sometido a tratamiento hidrófilo, es resistente al hidrógeno.

65 En la pila secundaria alcalina de la invención, el óxido metálico incluye al menos zircona y óxido de itrio. Además, en la pila secundaria alcalina de la invención, el electrodo negativo y el electrodo positivo contienen cada uno politetrafluoroetileno como aglutinante.

Efectos ventajosos de la invención

5 Según la pila secundaria alcalina de la invención, las superficies de electrodo de los electrodos positivo y negativo están en contacto con el gas hidrógeno sellado dentro de la pila secundaria alcalina. El oxígeno generado a partir del electrodo positivo se une al gas hidrógeno sellado dentro de la pila secundaria alcalina. Por tanto, no tienen posibilidad de oxidación ni el agente conductor en el electrodo positivo ni la aleación de almacenamiento de hidrógeno en el electrodo negativo. Puesto que el agente conductor y la aleación de almacenamiento de hidrógeno no se degradan por oxidación, la pila secundaria alcalina tiene una característica de vida útil de ciclo excelente.

10 Además, puesto que el material de carbono es resistente a la oxidación, la conductividad del mismo es menos propensa a disminuir. Esto inhibe el acortamiento de la vida útil de ciclo de la pila secundaria alcalina de la invención incluso cuando la pila secundaria alcalina está sobrecargada.

15 En una pila secundaria alcalina convencional, la sobrecarga provoca la elución de un agente conductor. En la pila secundaria alcalina de la invención, por otra parte, el electrodo positivo contiene el agente conductor a base de carbono. Por tanto, esto impide que el agente conductor eluya en un electrolito, incluso en la descarga excesiva e inhibe el acortamiento de la vida útil de ciclo de la pila secundaria alcalina.

20 El separador de la pila secundaria alcalina es menos propenso a reducirse incluso en una atmósfera de hidrógeno y posee una propiedad hidrófila. Por tanto, el separador puede usarse durante un periodo de tiempo prolongado. El aglutinante para su uso en la fabricación de los electrodos también es menos propenso a reducirse por hidrógeno. Por tanto, los electrodos también pueden usarse durante un periodo de tiempo prolongado.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva que deja ver parcialmente el interior de una pila enrollada en espiral.

30 La figura 2 es una vista en sección axial de una pila laminada.

La figura 3 es un gráfico de las características de la vida útil de ciclo de las pilas.

35 La figura 4 es un gráfico de las características de carga-descarga de una pila en la que se usa negro de acetileno (AB) como agente conductor.

La figura 5 es un gráfico de las características de carga-descarga de una pila en la que se usa carbono blando (SC) como agente conductor.

40 La figura 6 es un gráfico de las características de descarga de las pilas.

La figura 7 es un gráfico de una característica de vida útil de ciclo de un electrodo negativo en una atmósfera de hidrógeno.

45 La figura 8 es un gráfico de una característica de ciclo de un electrodo negativo en una pila de níquel-hidruro metálico convencional.

Descripción de realizaciones

50 La invención se describirá en detalle basándose en las siguientes realizaciones; sin embargo, la invención no se limita a estas realizaciones.

[Electrodo positivo]

55 <Material de electrodo positivo>

60 El material de electrodo positivo no está limitado particularmente siempre que pueda usarse para un electrodo positivo de una pila secundaria alcalina, y los ejemplos del mismo pueden incluir un material de electrodo positivo a base de hidróxido de níquel y un material de electrodo positivo a base de óxido de plata. Más específicamente, el material de electrodo positivo puede ser hidróxido de níquel o dióxido de manganeso. El material activo de electrodo positivo es preferiblemente de alta densidad aparente, por ejemplo, tiene preferiblemente una forma esférica para lograr fácilmente un aumento en la capacidad.

65 El electrodo positivo de una pila secundaria alcalina puede fabricarse de tal manera que un colector de corriente se recubre con un material de electrodo positivo que se describirá en cada uno de los ejemplos siguientes. Un agente conductor está contenido en el electrodo positivo en un intervalo preferiblemente del 1 al 25% en peso, más preferiblemente del 3 al 15% en peso en relación con el 100% en peso de la suma del material activo de electrodo

positivo, un aglutinante y el agente conductor.

<Agente conductor de electrodo positivo>

5 1. Agente conductor 1 de electrodo positivo (ejemplo 1 de electrodo positivo)

Un agente conductor confiere conductividad a un material activo para aumentar la utilización del material activo. Un agente conductor de este ejemplo incluye preferiblemente un material de carbono que es menos propenso a reducirse por hidrógeno sin eluirse en un electrolito en la descarga.

10 Los ejemplos del material de carbono pueden incluir grafito y carbono amorfo. El carbono amorfo se refiere a un concepto que incluye, por ejemplo, negro de carbono, carbono blando, carbono duro, carbono activado, un nanotubo de carbono (CNT) y una fibra de carbono crecida en fase de vapor (VGCF). Los ejemplos del negro de carbono pueden incluir negro de horno, negro de acetileno (AB) y Ketjenblack (KB). El carbono blando también se denomina carbono de alta cristalinidad, mientras que el carbono duro también se denomina carbono de baja cristalinidad. El agente conductor incluye un material de carbono particulado como componente esencial.

20 El uso del material de carbono como agente conductor de electrodo positivo en una atmósfera de hidrógeno a una presión predeterminada o más inhibe eficazmente la degradación por oxidación del material de carbono. Esto logra una vida útil prolongada de la pila a diferencia de una pila secundaria alcalina convencional en la que el material de carbono se degrada por oxidación.

25 De los materiales de carbono anteriores, se usa preferiblemente carbono amorfo desde los puntos de vista de resistencia a un electrolito y resistencia a la oxidación en la carga. En particular, se usa preferiblemente carbono blando. En el presente documento, el carbono blando se refiere a "carbono que se convierte en un cristal de grafito mediante el tratamiento para la grafitización". Dicho de otro modo, el carbono blando se refiere a carbono que tiene una estructura de grafito, es decir, una estructura de planos de red hexagonal laminados regularmente constituidos por átomos de carbono, que se desarrolla fácilmente cuando se somete a tratamiento térmico en una atmósfera inerte. El carbono blando también se denomina carbono fácilmente grafitizable. El grafito se refiere a carbono obtenido al grafitizar el carbono blando.

30 Por otra parte, el carbono duro se refiere a carbono que no se convierte en un cristal de grafito ni siquiera cuando se somete a tratamiento para grafitización (por ejemplo, tratamiento término a alta temperatura). Dicho de otro modo, el carbono duro se refiere a carbono que tiene una estructura irregular, es decir, carbono en el que se inhibe el desarrollo de la estructura de grafito. El carbono duro también se denomina carbono apenas grafitizable.

35 Con respecto al carbono blando, se prefiere el uso de carbono parcialmente grafitizado. En particular, se prefiere el uso de carbono blando que tiene una superficie grafitizada. El carbono blando que está excesivamente grafitizado se degrada fácilmente. Por otra parte, el carbono blando que no está muy grafitizado, no contribuye a mejorar la conductividad. La razón de grafitización es preferiblemente del 10 al 90% en peso, más preferiblemente del 20 al 60% en peso en relación con el 100% en peso de todo el carbono blando.

40 De los diversos materiales de carbono, el uso de carbono amorfo, particularmente, carbono blando conduce a una mejora adicional en la característica de vida útil de la pila. El carbono blando preferible muestra un grado de grafitización específico, es decir, un grado de grafitización (valor de G) de desde 0,3 o más hasta 0,8 o menos, preferiblemente desde 0,4 o más hasta 0,7 o menos analizado mediante espectroscopía Raman.

45 El carbono blando puede obtenerse de tal manera que, por ejemplo, un precursor de carbono blando se somete a tratamiento térmico bajo una atmósfera de gas no oxidable. El tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente a de 1000°C o más a 2800°C o menos. Se usa preferiblemente un material de carbono granulado para aumentar la densidad aparente del material de carbono. El método de granulación puede ser molienda mecánica que se describirá más adelante. Otros ejemplos del método de granulación pueden incluir, pero sin limitarse a, granulación en tambor, granulación en lecho fluidizado, granulación por agitación y granulación por compresión.

50 Los ejemplos del precursor de carbono blando pueden incluir, pero sin limitarse a, aceites pesados a base de carbón o aceites pesados a base de petróleo, tal como brea y alquitrán. El precursor de carbono blando se calienta a de 1500 a 2800°C, preferiblemente a de 2000 a 2600°C. A una temperatura de calentamiento de menos de 500°C, el precursor de carbono blando no se carbonata fácilmente, lo que dificulta la obtención del carbono blando. A una temperatura de calentamiento que oscila entre 500°C o más y menos de 1500°C, el carbono blando resultante tiene baja conductividad que no es satisfactoria para servir como agente conductor, y por tanto no tiene una característica de salida. Por otra parte, con un aumento en la temperatura de calentamiento, el carbono blando se grafitiza gradualmente en torno a 2800°C. Es probable que el grafito se degrade por oxidación a través de carga y descarga repetitivas. Por este motivo, la sobrecarga y la carga rápida tienden a provocar el acortamiento de la vida útil de la pila.

55 El carbono blando obtenido a una temperatura de calentamiento de desde 1500 hasta 2800°C no provoca las desventajas anteriores, y por tanto sirve como agente conductor con una característica de vida útil y una característica

de salida adecuadas. Una temperatura de calentamiento de desde 2000 hasta 2600°C contribuye a la mejora adicional de la característica de salida.

El tiempo para el tratamiento térmico es preferiblemente de 3 horas o más.

5 La atmósfera de gas no oxidable se refiere a una atmósfera de gas con oxígeno en cantidades considerablemente pequeñas. Por ejemplo, la atmósfera de gas no oxidable se refiere a un vacío o una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno, helio, neón, argón, hidrógeno, dióxido de carbono o un gas mixto de los mismos).

10 El material de carbono particulado usado en el presente documento tiene preferiblemente un diámetro medio de desde 20 nm o más hasta 100 nm o menos. El material de carbono particulado con un diámetro medio de menos de 20 nm es susceptible de daño en el tratamiento térmico. Por consiguiente, no puede obtenerse un material de carbono particulado deseado. Por el contrario, en caso de que el material de carbono particulado tenga un diámetro medio de más de 100 nm, puede ser difícil disminuir el valor de resistencia de un electrodo incluso cuando se añade a un material activo en la misma cantidad que la de otros materiales de carbono particulados.

15 El agente conductor de este ejemplo también puede incluir, como componente auxiliar, un material de carbono fibroso o en copos con una alta relación de aspecto, además del material de carbono particulado anterior. Si el agente conductor incluye el material de carbono con una alta relación de aspecto, la razón del material de carbono en el agente conductor se limita preferiblemente al 20% en peso o menos.

Un electrodo positivo que contiene el material de carbono del ejemplo 1 de electrodo positivo da lugar por tanto a una pila secundaria alcalina con una característica de vida útil de ciclo excelente.

25 2. Agente conductor 2 de electrodo positivo: agente conductor recubierto con carbono blando (ejemplo 2 de electrodo positivo)

Se obtiene un material de carbono del ejemplo 2 de electrodo positivo de tal manera que se forma un recubrimiento de carbono blando sobre una superficie de un material conductor mediante tratamiento térmico.

30 El material conductor que va a recubrirse puede ser un metal que eluye fácilmente en un electrolito, un compuesto y un material de carbono, además de los materiales de carbono del ejemplo 1 de electrodo positivo. Los ejemplos del material conductor pueden incluir, pero sin limitarse a, grafito, negro de horno, negro de acetileno (AB), Ketjenblack (KB), carbono blando, carbono duro, carbono activado, un nanotubo de carbono (CNT), una fibra de carbono crecida en fase de vapor (VGCF), cobre, níquel, hierro, oro, platino, cerámica conductora y un polímero conductor. En particular, un material preferible para usarse en el presente documento tiene una conductividad mayor que la del carbono blando, y los ejemplos del mismo pueden incluir grafito, negro de horno, AB, KB, un CNT, una VGCF, cobre, níquel, hierro, oro y platino.

40 El tratamiento térmico empleado en el presente documento implica, por ejemplo, recubrir el material conductor con un precursor de carbono blando y mantener el material conductor resultante bajo una atmósfera de gas no oxidable a de 1500 a 2800°C durante de 0,1 a 10 horas. El tratamiento térmico llevado a cabo a menos de 1500°C podría provocar un efecto insatisfactorio de mejora de la conductividad por el carbono blando. Por otra parte, el tratamiento térmico llevado a cabo a más de 2800°C requiere un dispositivo a gran escala, dando como resultado un aumento en el coste. Además, el tratamiento térmico hace que el recubrimiento se grafite, de modo que el recubrimiento se degrada fácilmente por oxidación. El tratamiento térmico llevado a cabo durante menos de 0,1 horas a veces hace que sea difícil de obtener un recubrimiento de carbono blando uniforme. Por otra parte, el tratamiento térmico llevado a cabo durante más de 10 horas requiere el funcionamiento a largo plazo de una fuente de calor, dando como resultado a veces un aumento en el coste.

50 La atmósfera para el tratamiento térmico puede ser una atmósfera de gas no oxidable, es decir, un vacío o una atmósfera de nitrógeno, helio, neón, argón, hidrógeno, dióxido de carbono o un gas mixto de los mismos.

55 El método de recubrimiento empleado en el presente documento puede ser un método existente tal como pulverización catódica, recubrimiento en lecho fluidizado, recubrimiento por pulverización, recubrimiento en horno rotatorio o inmersión. Si el carbono blando tiene menor resistencia mecánica que el objeto que va a recubrir, tanto el objeto que va a recubrirse como el carbono blando se someten a molienda mecánica, de modo que una superficie particulada del objeto se recubre con el carbono blando. De este modo puede formarse un material compuesto del objeto que va a recubrirse. La molienda mecánica se lleva a cabo a una aceleración gravitacional preferiblemente de 5 a 100G, más preferiblemente de 10 a 50G. Dependiendo de la resistencia mecánica del objeto que va a recubrirse, a una aceleración gravitacional de menos de 10 G, es difícil que se recubra la superficie particulada del objeto que va a recubrirse con el carbono blando, dando como resultado una escasa resistencia a la oxidación. Por otra parte, a una aceleración gravitacional de más de 100 G, el objeto que va a recubrirse se pulveriza junto con el carbono blando, de modo que el objeto que va a recubrirse podría quedar expuesto desde la superficie particulada del material compuesto.

65 La molienda mecánica se lleva a cabo preferiblemente en la atmósfera de gas no oxidable en lugar de en una

atmósfera de aire. Bajo la atmósfera de gas no oxidable, puede inhibirse la auto-lubricidad del material de carbono. Por tanto, el material de carbono, particularmente el carbono blando, se pulveriza de manera favorable. De este modo, el material compuesto se obtiene fácilmente, en el que la superficie particulada del objeto que va a recubrirse está recubierta con el material de carbono. La atmósfera de gas no oxidable es más preferiblemente una atmósfera de reducción donde, por ejemplo, queda sellado gas hidrógeno.

La molienda mecánica es un procedimiento capaz de aplicar una fuerza externa, tal como una fuerza de impacto, fuerza de tracción, fuerza de rozamiento, fuerza de compresión o fuerza de cizalladura, al polvo de material de partida (al menos el material de electrodo positivo y el carbono blando). Los ejemplos de la molienda mecánica pueden incluir procedimientos que usan un molino de tambor, un molino de vibración, un molino planetario, un molino de oscilación, un molino horizontal, un molino de frotación, un molino de chorro, una máquina de mortero, un homogeneizador, un fluidizador, un agitador de pintura y una mezcladora.

Según el procedimiento que usa el molino planetario, por ejemplo, se coloca polvo de material de partida en un receptáculo junto con una bola. De ese modo, el polvo de material de partida puede pulverizarse y mezclarse o hacerse reaccionar en estado sólido, mediante la energía dinámica generada por la rotación y revolución del receptáculo.

El objeto que va a recubrirse tiene menor resistencia mecánica y mayor conductividad que el carbono blando, y los ejemplos de material para el objeto que va a recubrirse pueden incluir, pero sin limitarse a, grafito, carbono duro, carbono activado, un nanotubo de carbono (CNT), una fibra de carbono crecida en fase de vapor (VGCF), cobre, níquel, hierro, oro y platino.

En el agente conductor recubierto con carbono blando así preparado, el recubrimiento de carbono blando tiene resistencia a la oxidación y el objeto recubierto tiene alta conductividad. Por tanto, el agente conductor recubierto con carbono blando produce el efecto de mejorar la conductividad de un electrodo positivo.

El grosor del recubrimiento de carbono blando no está limitado particularmente, sino que preferiblemente oscila entre 10 nm o más y 1000 nm, puesto que el grosor varía debido a las burbujas de aire atrapadas en el momento del recubrimiento o el tratamiento térmico. El recubrimiento de carbono blando de menos de 10 nm de grosor produce una mejora insatisfactoria en la resistencia a la oxidación, la conductividad del agente conductor tiende a no ser uniforme, y es probable que se produzca concentración de corriente en la carga y descarga. Como resultado, puede ser difícil mejorar la característica de carga-descarga de alta velocidad. Por otra parte, el recubrimiento de carbono blando de más de 1000 nm de grosor podría provocar una reducción en la densidad de capacidad del electrodo.

Es necesario que la cobertura del recubrimiento de carbono blando sea del 0,1 al 30% en masa en relación con el 100% en masa del agente conductor recubierto con carbono blando. Una cobertura menor del 0,1% en masa produce una mejora insatisfactoria en la resistencia a la oxidación, la conductividad del agente conductor tiende a no ser uniforme, y es probable que se produzca concentración de corriente en la carga y descarga. Como resultado, puede ser difícil mejorar la característica de carga-descarga de alta velocidad. Por otra parte, una cobertura de más del 10% en masa provoca de manera desventajosa una reducción en la densidad de capacidad del electrodo. La cobertura tiene un límite inferior preferiblemente del 0,2% en masa, más preferiblemente del 0,5% en masa. La cobertura también tiene un límite superior preferiblemente del 10% en masa, más preferiblemente del 5% en masa.

El uso del agente conductor recubierto con carbono blando contribuye a la mejora adicional en la característica de vida útil de la pila. El carbono blando preferible muestra un grado de grafitización específico, es decir, un grado de grafitización (valor de G) de desde 0,3 o más hasta 0,8 o menos, preferiblemente desde 0,4 o más hasta 0,7 o menos analizado mediante espectroscopía Raman.

Con el material de carbono del ejemplo 2 de electrodo positivo, puede usarse un metal que es probable que eluya y un material de carbono que es probable que se oxide como material de electrodo positivo. Esto logra la complementación mutua entre un metal que conduce bien la electricidad pero que es probable que eluya en un electrolito y un material de carbono que tiene mayor resistencia eléctrica que un metal.

3. Material de electrodo positivo recubierto con carbono blando (ejemplo 3 de electrodo positivo)

Un material de electrodo positivo del ejemplo 3 de electrodo positivo se obtiene combinando el agente conductor del ejemplo 1 de electrodo positivo o combinando el agente conductor del ejemplo 2 de electrodo positivo.

El material de electrodo positivo se obtiene de tal manera que el polvo de un material activo de electrodo positivo recubierto con material de carbono se hace material compuesto. Sin embargo, puesto que el material activo de electrodo positivo se descompone a 230°C o más, no puede llevarse a cabo tratamiento térmico para formar un recubrimiento de carbono blando sobre una superficie del material activo de electrodo positivo. En este ejemplo, por tanto, un punto clave es obtener el material de electrodo positivo mediante la formación de recubrimiento de carbono blando sobre la superficie del material activo de electrodo positivo sin tratamiento térmico.

Específicamente, un material activo de electrodo positivo y el carbono blando se someten a molienda mecánica, de

modo que una superficie particulada del material activo de electrodo positivo está recubierta con el carbono blando. De este modo se forma un material compuesto de material activo de electrodo positivo de carbono blando. La molienda mecánica se lleva a cabo a una aceleración gravitacional preferiblemente de 1 a 50 G, más preferiblemente de 5 a 30 G. A una aceleración gravitacional de menos de 1 G, es difícil que se recubra la superficie particulada del material activo de electrodo positivo con el carbono blando, dando como resultado una característica de vida útil deficiente. Por otra parte, a una aceleración gravitacional de más de 50 G, es probable que el material activo de electrodo positivo se pulverice y podría quedar expuesto desde la superficie particulada del material compuesto, dando como resultado también una característica de salida deficiente. El material activo de electrodo positivo es, por ejemplo, hidróxido de níquel o dióxido de manganeso.

La molienda mecánica es un procedimiento capaz de aplicar una fuerza externa, tal como una fuerza de impacto, fuerza de tracción, fuerza de rozamiento, fuerza de compresión o fuerza de cizalladura, al polvo de material de partida (al menos el material activo de electrodo positivo y el carbono blando), y los ejemplos de la misma pueden incluir los procedimientos en el ejemplo 2 de electrodo positivo.

En el ejemplo 3 de electrodo positivo, un electrodo positivo contiene al menos el material activo de electrodo positivo y el agente conductor. El agente conductor, es decir, el carbono blando tiene menor resistencia mecánica que el material activo de electrodo positivo y por tanto es probable que se pulverice en comparación con el material activo de electrodo positivo. Por este motivo, el polvo fino de carbono blando se ajusta a presión a la superficie del polvo de material activo de electrodo positivo, por ejemplo, mediante una bola. De este modo, el material activo de electrodo positivo puede recubrirse con el carbono blando.

El carbono blando para recubrir la superficie del polvo de material de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo se obtiene mediante un método similar al de en el ejemplo 1 de electrodo positivo. El carbono blando preferible muestra un grado de grafitización específico, es decir, un grado de grafitización (valor de G) de desde 0,3 o más hasta 0,8 o menos, preferiblemente desde 0,4 o más hasta 0,7 o menos analizado mediante espectroscopía Raman.

El uso material de electrodo positivo compuesto del ejemplo 3 de electrodo positivo contribuye a la mejora en la característica de salida de una pila secundaria alcalina, en comparación con un electrodo positivo en el que un agente conductor y similares se mezclan en un estado disperso independientemente entre sí.

<Aglutinante de electrodo positivo>

Los ejemplos del aglutinante pueden incluir poliacrilato de sodio, metilcelulosa, carboximetilcelulosa (CMC), poli(alcohol vinílico) (PVA), polivinilbutiral (PVB), alcohol etilenvinílico, un copolímero de acetato de etilenvinilo (EVA), polietileno (PE), polipropileno (PP), una fluororresina y un copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).

El aglutinante también puede ser politetrafluoroetileno (PTFE). El PTFE es menos propenso a reducirse por hidrógeno y también es menos propenso a degradarse incluso cuando se usa durante un periodo de tiempo prolongado en una atmósfera de hidrógeno. Por tanto, se espera que el uso de PTFE contribuya a prolongar la vida útil. Específicamente, el PTFE en polvo se dispersa en agua y entonces se agita mediante la aplicación de esfuerzo cortante para preparar una emulsión acuosa. La emulsión acuosa resultante se combina para dar un material de electrodo positivo y un agente conductor.

La razón en peso del aglutinante contenido en un electrodo positivo es preferiblemente del 20% en peso o menos, más preferiblemente del 10% en peso o menos, todavía más preferiblemente del 5% en peso o menos en relación con el 100% en peso de la suma del material de electrodo positivo, el aglutinante y el agente conductor. El aglutinante es de baja conductividad electrónica y de baja conductividad iónica. La razón en peso de más del 20% en peso dificulta lograr un aumento en la capacidad.

El electrodo positivo de la pila secundaria alcalina de esta realización puede contener un componente distinto de los componentes esenciales anteriores dentro de un alcance que no se aparta del objetivo de la invención según sea necesario. El electrodo positivo de la pila secundaria alcalina de esta realización puede obtenerse de la siguiente forma. Por ejemplo, el material de electrodo positivo y el agente conductor se mezclan entre sí de manera satisfactoria y uniforme y esta mezcla se amasa para dar lugar a una pasta añadiéndose el aglutinante a la misma.

<Colector de corriente de electrodo positivo>

Un colector de corriente no está limitado particularmente siempre que tenga conductividad electrónica y que electrifique un material de electrodo negativo retenido. Los ejemplos del material pueden incluir sustancias conductoras tales como C, Fe, Ti, Cr, Ni, Mo, Ta, W, Pt y Au, y una aleación (por ejemplo, acero inoxidable) de al menos dos de las sustancias conductoras. El colector de corriente está compuesto preferiblemente por Ni que tiene alta conductividad eléctrica, estabilidad favorable en un electrolito, y buena resistencia a la oxidación. El colector de corriente también puede estar compuesto por hierro recubierto con níquel.

El colector de corriente para el electrodo positivo está recubierto preferiblemente con carbono sobre su superficie. La capa de carbono, que se formó previamente sobre la superficie del colector de corriente, contribuye a la mejora en la resistencia a la oxidación del colector de corriente. Una capa de carbono preferible muestra buena adhesión de una capa de material activo a un colector de corriente y tiene conductividad. Una capa de carbono de este tipo puede formarse de tal manera que, por ejemplo, un aglutinante mezclado con un agente conductor a base de carbono se aplica sobre o se pulveriza sobre un colector de corriente en un grosor de desde 0,1 hasta 50 μm o el colector de corriente se sumerge en el aglutinante.

El agente conductor para la capa de carbono es preferiblemente polvo de carbono blando. Un agente conductor a base de metal se oxida en sobrecarga o carga rápida, de modo que una red conductora en un electrodo es susceptible de daño, dando como resultado una característica de entrada y salida deficiente. Los ejemplos del agente conductor a base de carbono pueden incluir los materiales de carbono del ejemplo 1 de electrodo positivo y los materiales de carbono del ejemplo 2 de electrodo positivo. Estos materiales de carbono pueden usarse solos o en combinación. El carbono blando para recubrir la superficie del colector de corriente puede prepararse mediante un método similar al del ejemplo 1 de electrodo positivo. El carbono blando preferible muestra un grado de grafitización específico, es decir, un grado de grafitización (valor de G) de desde 0,3 o más hasta 0,8 o menos, preferiblemente desde 0,4 o más hasta 0,7 o menos analizado mediante espectroscopía Raman.

Un aglutinante para la capa de carbono formada en el colector de corriente no está limitado particularmente siempre que puede unirse al agente conductor a base de carbono. Sin embargo, si la capa de carbono está formada por un material soluble en agua tal como PVA, CMC, o alginato de sodio, la capa de carbono se funde al aplicar o al llenar una suspensión de electrodo. Con frecuencia, la capa de carbono no produce de manera notable sus efectos ventajosos. Por este motivo, la capa de carbono se reticula previamente al usar un aglutinante acuoso de este tipo. Los ejemplos de un agente reticulante pueden incluir, pero sin limitarse a, un compuesto de zircona, un compuesto de boro y un compuesto de titanio. El agente reticulante puede añadirse a del 0,1 al 20% en masa en relación con una cantidad del aglutinante en la formación de la suspensión para la capa de carbono.

La capa de carbono así preparada es menos susceptible a polarización incluso en sobrecarga o carga rápida, lo que contribuye a la mejora en la característica de carga-descarga de alta velocidad.

El colector de corriente puede estar en una forma lineal, una forma de varilla, una forma de placa, una forma de lámina, una forma de malla, una forma de material textil tejido, una forma de material textil no tejido, una forma expandida, una forma porosa, una forma estampada en relieve o una forma espumada. En particular, el colector de corriente está preferiblemente en una forma estampada en relieve o una forma espumada, lo que potencia la densidad de empaquetamiento y conduce a una característica de salida favorable.

Por ejemplo, el colector de corriente puede estar formado por un sustrato bidimensional tal como un metal perforado, un metal expandido o una malla de hilo metálico. El colector de corriente puede estar formado alternativamente por un sustrato tridimensional tal como un sustrato de níquel espumado, un sustrato de material textil sinterizado de tipo malla o un sustrato níquelado que es un material textil no tejido metalizado.

El uso del colector de corriente anterior para el electrodo positivo de la pila secundaria alcalina permite que el material de electrodo positivo tenga una red conductora, que es probable que conduzca a un aumento en la capacidad.

El polvo de material de electrodo positivo, el aglutinante y el polvo conductor se mezclan y se amasan para dar una pasta. La pasta se aplica al colector de corriente o el colector de corriente se llena con la pasta. El colector de corriente resultante se seca y entonces se somete a laminación usando una prensa de rodillos o similar. De este modo se fabrica el electrodo positivo.

[Electrodo negativo]

<Aleación de almacenamiento de hidrógeno>

Una aleación de almacenamiento de hidrógeno como material de electrodo negativo no está limitado particularmente siempre que almacene y libere hidrógeno. Los ejemplos de la aleación de almacenamiento de hidrógeno pueden incluir, pero sin limitarse a, una aleación de tierras raras AB5, una aleación de Laves AB2, una aleación de titanio-zirconio AB y una aleación de magnesio A2B.

En particular, la aleación de almacenamiento de hidrógeno es preferiblemente una aleación de tierras raras-níquel AB5, es decir, una aleación quaternaria que contiene *mischmetal* (aleación de tierras raras) de MmNiCoMnAl desde los puntos de vista de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, la característica de carga-descarga, la característica de autodescarga y la característica de vida útil de ciclo. La aleación de almacenamiento de hidrógeno es también preferiblemente una denominada aleación de almacenamiento de hidrógeno de superretícula, es decir, una aleación de LaMgNi. Estas aleaciones pueden usarse solas o en combinación.

<Agente conductor de electrodo negativo>

Un agente conductor preferible es el polvo conductor. Los ejemplos del agente conductor pueden incluir polvo de grafito, polvo de un material de carbono tal como negro de acetileno o Ketjenblack, y polvo de un metal tal como níquel o cobre. La razón en peso del agente conductor en el electrodo negativo es preferiblemente del 0,1 al 10% en peso en relación con el 100% en peso de la suma del polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno, un aglutinante y el agente conductor.

El polvo de aleación de almacenamiento de hidrógeno, el aglutinante y el polvo conductor se mezclan y se amasan para dar una pasta. La pasta se aplica a un colector de corriente o el colector de corriente se llena con la pasta. El colector de corriente resultante se seca y entonces se somete a laminación usando una prensa de rodillos o similar. De este modo se fabrica un electrodo negativo.

<Aglutinante de electrodo negativo>

Los ejemplos del aglutinante pueden incluir poliacrilato de sodio, metilcelulosa, carboximetilcelulosa (CMC), poli(alcohol vinílico) (PVA), polivinilbutiral (PVB), alcohol etilenvinílico, un copolímero de acetato de etilenvinilo (EVA), polietileno (PE), polipropileno (PP), una fluororresina, un copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), caucho de estireno-butadieno (SBR), nailon y goma xantana.

De manera similar al electrodo positivo, el aglutinante también puede ser politetrafluoroetileno (PTFE). Se espera que el uso de PTFE contribuya a prolongar la vida útil incluso en una atmósfera de hidrógeno.

La razón en peso del aglutinante en el electrodo negativo es preferiblemente del 20% en peso o menos, más preferiblemente del 10% en peso o menos, todavía más preferiblemente del 5% en peso o menos en relación con el 100% en peso de la suma del polvo de material de electrodo negativo (aleación de almacenamiento de hidrógeno), el aglutinante y el agente conductor. Una razón en peso de más del 20% en peso dificulta lograr un aumento en la capacidad.

El electrodo negativo de la pila secundaria alcalina de esta realización puede contener un componente distinto de los componentes esenciales anteriores dentro de un alcance que no se aparta del objetivo de la invención según sea necesario.

El electrodo negativo de la pila secundaria alcalina de esta realización normalmente se fabrica mezclando los componentes anteriores en una razón predeterminada. Por ejemplo, el material de electrodo negativo y el agente conductor se mezclan entre sí de manera satisfactoria y uniforme y esta mezcla se amasa para dar lugar a una pasta añadiéndose el aglutinante a la misma.

< Colector de corriente de electrodo negativo >

Un colector de corriente no está limitado particularmente siempre que tenga conductividad electrónica y que electrifique un material de electrodo negativo retenido. Los ejemplos del material pueden incluir sustancias conductoras tales como C, Fe, Ti, Cr, Ni, Cu, Mo, Ta, W, Pt y Au, y una aleación (por ejemplo, acero inoxidable) de al menos dos de las sustancias conductoras. El colector de corriente está compuesto preferiblemente por Ni que tiene alta conductividad eléctrica, estabilidad favorable en un electrolito, y buena resistencia a la oxidación. El colector de corriente también puede estar compuesto por hierro recubierto con níquel o carbono.

El colector de corriente para el electrodo negativo puede estar en una forma lineal, una forma de varilla, una forma de placa, una forma de lámina, una forma de malla, una forma de material textil tejido, una forma de material textil no tejido, una forma expandida, una forma porosa, una forma estampada en relieve o una forma espumada. En particular, el colector de corriente está preferiblemente en una forma estampada en relieve o una forma espumada, lo que potencia la densidad de empaquetamiento y conduce a una característica de salida favorable.

Por ejemplo, el colector de corriente puede estar formado por un sustrato bidimensional tal como un metal perforado, un metal expandido o una malla de hilo metálico. El colector de corriente puede estar formado alternativamente por un sustrato tridimensional tal como un sustrato de níquel espumado, un sustrato de material textil sinterizado de tipo malla o un sustrato níquelado que es un material textil no tejido metalizado.

El uso del colector de corriente anterior para el electrodo negativo de la pila secundaria alcalina permite el material de electrodo negativo tenga una red conductora, que es probable que conduzca a un aumento en la capacidad.

El polvo de material de electrodo negativo, el aglutinante y el polvo conductor se mezclan para preparar una pasta. La pasta se aplica al colector de corriente o el colector de corriente se llena con la pasta. El colector de corriente resultante se seca y entonces se somete a laminación usando una prensa de rodillos o similar. De este modo se fabrica el electrodo negativo.

[Electrolito]

Un electrolito no está limitado particularmente siempre que se use para una pila en la que el material activo sea hidrógeno. Por ejemplo, un electrolito favorable es una disolución acuosa de una sal tal como hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de litio (LiOH) o hidróxido de sodio (NaOH). El electrolito es preferiblemente una disolución acuosa de hidróxido de potasio desde el punto de vista de la característica de salida de la pila.

Otros ejemplos del electrolito pueden incluir un disolvente no acuoso, un electrolito en estado sólido, un electrolito en gel y un líquido iónico, además del disolvente acuoso anterior.

[Separador]

Un separador que va a usarse en el presente documento puede ser un separador bien conocido para una pila en la que el material activo es hidrógeno. El separador puede estar formado por una película microporosa, un material textil tejido, un material textil no tejido o un material compacto en polvo. En particular, se prefiere un material textil no tejido desde los puntos de vista de la característica de salida y el coste de fabricación. El separador está compuesto por un material que no está limitado particularmente, pero preferiblemente tiene resistencia a álcalis, resistencia a la oxidación y resistencia a la reducción. Específicamente, el separador está compuesto preferiblemente por una fibra de poliolefina tal como polipropileno o polietileno. Otros ejemplos del material pueden incluir, pero sin limitarse a, politetrafluoroetileno (PTFE), poliimida (PI), poliamida, poliamida-imida y aramida. El separador puede recubrirse alternativamente con material cerámico para mejorar la resistencia al calor, la propiedad liófila y la permeabilidad a los gases.

Una fibra de poliolefina, que tiene una propiedad hidrófoba, necesita someterse a tratamiento hidrófilo. El separador que va a usarse en una atmósfera de gas hidrógeno se somete preferiblemente a tratamiento con gas flúor. También se prefiere que el separador esté en un estado en el que se aplica un óxido metálico a una superficie del mismo o que la superficie se recubra con el óxido metálico.

El tratamiento con gas flúor o la aplicación de óxido metálico confiere una propiedad hidrófila al separador que es menos propenso a perder su propiedad hidrófila debido al hidrógeno, incluso en una atmósfera de gas hidrógeno. Por tanto, se espera que el uso del separador contribuya a prolongar la vida útil.

Según el tratamiento con gas flúor, por ejemplo, un material textil no tejido se expone a gas flúor diluido con gas inerte, en un espacio hermético, de modo que una superficie fibrosa del material textil no tejido puede hacerse hidrófila. Los ejemplos del óxido metálico pueden incluir, pero sin limitarse a, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de itrio, óxido de hafnio, óxido de calcio, óxido de manganeso y óxido de escandio. El óxido metálico es preferiblemente zircona (ZrO_2) u óxido de itrio (Y_2O_3). El óxido metálico tiene la propiedad hidrófila y mantiene la propiedad hidrófila durante un periodo de tiempo prolongado, puesto que es menos propenso a degradarse por hidrógeno. Por tanto, el óxido metálico reduce el secado de un electrolito.

[Pilas]

<Pila enrollada en espiral>

Una pila 1 enrollada en espiral ilustrada en la figura 1 incluye principalmente un electrodo 3 positivo, un electrodo 4 negativo, un separador 5 y un electrolito, dispuestos cada uno en una carcasa 2 de pila. La carcasa 2 de pila es un receptáculo sustancialmente cilíndrico y tiene una abertura 2a formada en un lado superior de la misma y un terminal de electrodo negativo formado en un lado inferior de la misma. El electrodo 3 positivo y el electrodo 4 negativo, cada uno de los cuales tiene una forma de tira, están enrollados en espiral con el separador 5 interpuesto entre ellos en la carcasa 2 de pila. La abertura 2a de la carcasa 2 de pila está sellada con una placa 7 de sellado de manera estanca a los fluidos con la carcasa 2 de pila llena con el electrolito. Una tapa 6 sobre una superficie superior de la placa 7 de sellado sirve como terminal de electrodo positivo. El terminal de electrodo positivo está conectado al electrodo 3 positivo a través de un cable conductor (no ilustrado).

El electrodo positivo, el electrodo negativo y los separadores se disponen en el orden de separador, electrodo negativo, separador, y electrodo positivo, y se enrollan alrededor de un extremo del separador más interior en una dirección longitudinal. De este modo se prepara un bloque enrollado en espiral. Una lengüeta de níquel se une mediante soldadura a cada uno del lado de electrodo negativo y el lado de electrodo positivo del bloque enrollado en espiral, y el bloque enrollado en espiral se impregna con un electrolito. El bloque enrollado en espiral se descomprime durante 5 minutos y entonces se libera a presión atmosférica para impregnarse con el electrolito. El bloque enrollado en espiral se aloja en una carcasa de pila que es un receptáculo resistente a la presión. Un depósito de gas hidrógeno se conecta a la carcasa de pila para alimentar con gas hidrógeno con 4 MPa de presión la carcasa de pila, y entonces la carcasa de pila se cierra herméticamente.

<Pila laminada>

Una pila 11 laminada ilustrada en la figura 2 incluye principalmente una camisa 15 exterior, un varilla 17 colectora de

corriente y un cuerpo 13 de electrodo alojado en la camisa 15 exterior. La camisa 15 exterior incluye una cápsula 12 cilíndrica cerrada en un extremo y un elemento 16 de cubierta de tipo disco unido a una abertura 12c en la cápsula 12 cilíndrica. El elemento 16 de cubierta se ajusta herméticamente en la abertura 12c de la cápsula 12 cilíndrica en la

5 El cuerpo 13 de electrodo incluye un electrodo 13a positivo, un electrodo 13b negativo y un separador 13c interpuesto entre el electrodo 13a positivo y el electrodo 13b negativo. El electrodo 13a positivo, el electrodo 13b negativo y el separador 13c se apilan en una dirección axial (es decir, la dirección X en la figura 2) de la cápsula 12 cilíndrica y se alojan en la camisa 15 exterior. El electrodo 13a positivo tiene un borde 13ab exterior que está en contacto con una superficie 12a interior de la cápsula 12 cilíndrica. De este modo, el electrodo 13a positivo se conecta eléctricamente a la cápsula 12 cilíndrica. El cuerpo 13 de electrodo tiene un orificio pasante central a través del cual pasa la varilla 17 colectora de corriente. El orificio en el electrodo 13b negativo tiene un borde 13ba circunferencial que está en contacto con una parte 17a de vástago de la varilla 17 colectora de corriente. De este modo, el electrodo 13b negativo se conecta eléctricamente a la varilla 17 colectora de corriente. El elemento 16 de cubierta tiene un puerto 19 de suministro para suministrar un electrolito y gas hidrógeno. Un depósito 20 de gas hidrógeno puede conectarse al puerto 19 de suministro.

20 Un electrodo negativo y un electrodo positivo, que se apilan con un separador impregnado con electrolito-interpuesto entre ellos, se alojan en una camisa exterior. La camisa exterior se cierra entonces herméticamente. De este modo, se monta la pila. La pila así montada se evacua a 80°C durante 1 hora de tal manera que se purga el aire de la pila. Entonces se conecta un depósito de gas hidrógeno a la pila para sellar el gas hidrógeno con 4 MPa de presión en la pila. El gas hidrógeno con 4 MPa de presión se suministra desde el depósito de gas hidrógeno hasta la pila de tal manera que la pila se evacua de nuevo a 80°C durante 1 hora.

25 Cada una de la pila 1 enrollada en espiral y la pila 11 laminada no tiene cámara de almacenamiento de hidrógeno, lo que conduce a una reducción en el tamaño de la pila. El gas hidrógeno suministrado a cada pila se mantiene en un espacio libre en la pila, en lugar de un espacio dedicado tal como una cámara de almacenamiento de hidrógeno. Los ejemplos de un espacio libre de este tipo pueden incluir un espacio libre entre el electrodo positivo y la camisa exterior que sirve como colector de corriente, un espacio libre entre el electrodo negativo y la varilla colectora de corriente que sirve como colector de corriente, un espacio libre entre los electrodos y un espacio libre entre cada electrodo y el separador. El gas hidrógeno también puede mantenerse en un vacío dentro de cada electrodo. En particular, el oxígeno generado a partir del electrodo positivo se une inmediatamente al gas hidrógeno mantenido en el vacío en el electrodo positivo para formar agua. Por tanto, el agente conductor en el electrodo positivo no tiene posibilidad de oxidación. El gas hidrógeno se alimenta al vacío en cada electrodo desde la superficie del electrodo. El oxígeno que se escapa del electrodo positivo se une al gas hidrógeno sellado dentro de la pila y el gas hidrógeno retenido en la aleación de almacenamiento de hidrógeno. Por tanto, la aleación de almacenamiento de hidrógeno no tiene posibilidad de oxidación.

40 La presión del gas hidrógeno que va a sellarse dentro de la pila oscila entre 0,1 y 278 MPa. Una presión de 278 MPa o más provoca un aumento en el tamaño de la camisa exterior que es un receptáculo resistente a la presión. Por otra parte, una presión negativa provoca inconvenientes en el manejo. La presión del gas hidrógeno oscila preferiblemente entre 0,2 y 100 MPa. La presión también puede oscilar entre 0,4 y 20 MPa. Este intervalo es aplicable fácilmente a una pila pequeña. La cantidad del gas hidrógeno que va a quedar retenido en cada electrodo depende de la presión del gas hidrógeno y es preferiblemente de 8 a 400 g por 22,4 l. El gas hidrógeno del que se habla en el presente documento se refiere al gas hidrógeno que se ha sellado previamente dentro de la pila desde el exterior de la pila, en lugar del gas hidrógeno generado dentro de la pila mediante la electrólisis del electrolito.

[Resultados de prueba]

50 <Resultado de prueba 1>

Se fabricó un electrodo positivo de tal manera que llenó un sustrato de níquel espumado (Celmet n.º 8 disponible de Sumitomo Electric Industries) con una suspensión de hidróxido de níquel con diversos materiales de carbono, un aglutinante de poliolefina (el 0,5% en peso de Chemipearl disponible de Mitsui Chemicals), un espesante a base de ácido acrílico (el 0,15% en peso de gel SS disponible de Sumitomo Seika Chemicals), y un tensioactivo no iónico (el 0,15% en peso de Triton X disponible de Sigma-Aldrich). El electrodo positivo tenía una composición de hidróxido de níquel (el 99,2-X% en peso), materiales de carbono (X% en peso), aglutinante de poliolefina (el 0,5% en peso), espesante a base de ácido acrílico (el 0,15% en peso) y tensioactivo no iónico (el 0,15% en peso), en el que los materiales de carbono X que tenían que añadirse se cambiaron al 0% en peso, el 2% en peso y el 3% en peso. Tal como se usa en el presente documento, los materiales de carbono eran negro de acetileno (AB) y carbono blando (SC) calentados a 2300°C. Se fabricó un electrodo negativo correspondiente a un contraelectrodo de tal manera que se aplicó una aleación de almacenamiento de hidrógeno AB5 a un sustrato metálico perforado. Tal como se usa en el presente documento, el separador era un material textil no tejido de polipropileno de 130 µm de grosor (disponible de Japan Vilene) sometido a tratamiento de sulfonación. Tal como se usa en el presente documento, el electrolito era una disolución acuosa de hidróxido de potasio (6 mol/l) que contenía hidróxido de litio 30 g/l. La razón entre la capacidad de electrodo negativo y la capacidad de electrodo positivo (N/P) se ajustó a 2,5. Tal como se usa en el presente

documento, el receptáculo de pila era un receptáculo resistente a la presión. De este modo se fabricaron pilas enrolladas en espiral con una capacidad nominal de 1000 mAh. Cada una de las pilas se llenó con gas hidrógeno con 0,4 MPa de presión, se cargó y se descargó una vez a 0,1 CA, 0,2 CA y 0,5 CA, respectivamente, y se sometió a tratamiento de envejecimiento. A continuación, cada una de las pilas se sometió a una prueba de carga-descarga de corriente constante de 1 CA para evaluar las características de vida útil.

La figura 3 es un gráfico de comparación entre la característica de vida útil de ciclo de una pila llena con gas hidrógeno y la característica de vida útil de ciclo de una pila llena con aire, basándose en mediciones de las cantidades de descarga de las pilas respectivas, con los agentes conductores en las pilas respectivas especificadas como parámetros.

En la figura 3, los diagramas (1) indican resultados de una prueba realizada en una pila, en la que el material de carbono como agente conductor es el 2% en peso de AB, en una atmósfera de hidrógeno. Los diagramas (2) y (3) indican resultados de una prueba realizada en pilas, en la que los materiales de carbono como agente conductor son respectivamente el 2% en peso de AB y el 3% en peso de AB, bajo una atmósfera de aire. Los diagramas (4) indican resultados de una prueba realizada en una pila, que no contiene agente conductor, en una atmósfera de aire. Los diagramas (5) indican resultados de una prueba realizada en una pila, en la que un agente conductor es carbono blando (SC) calentado a 2300°C, en una atmósfera de hidrógeno.

Se disminuyó la capacidad de pila de cada pila de níquel-hidruro metálico convencional llena sin gas hidrógeno a través de carga y descarga repetitivas (véanse los diagramas (2) a (4)). Esto se debe a que la carga y descarga repetitivas provocan la degradación por oxidación de un agente conductor en un electrodo positivo, dando como resultado la disminución de la conductividad del electrodo positivo. Esto también se debe a que la oxidación de una aleación de almacenamiento de hidrógeno (M) en un electrodo negativo avanza mediante una reacción representada por la fórmula 4.



Por otra parte, cada una de las pilas llenas con gas hidrógeno (véanse los diagramas (1), (5)) mejora notablemente en la característica de vida útil en comparación con las pilas llenas con aire. Esto se debe a que la acción del hidrógeno cuando está llena la pila inhibe la oxidación de un agente conductor en un electrodo positivo, lo que conduce a una notable mejora en la característica de vida útil de la pila. Además, en el electrodo negativo se produce una reacción representada por la fórmula 5. En la fórmula 5, no se produce la oxidación de una aleación de almacenamiento de hidrógeno (M). Dicho de otro modo, el gas hidrógeno sellado dentro de la pila inhibe la disminución de la capacidad de descarga incluso después de 200 ciclos.



La pila llena con gas hidrógeno en la que se usa AB como agente conductor de electrodo positivo (véanse los diagramas (1)) se degrada gradualmente después de 300 ciclos. Por otra parte, la pila llena con gas hidrógeno en la que se usa SC como agente conductor de electrodo positivo (véanse los diagramas (5)) no tiene tendencia de degradación incluso después de 500 ciclos. Esto demuestra que el carbono para el agente conductor de electrodo positivo es preferiblemente carbono blando en lugar de negro de acetileno.

La figura 4 ilustra curvas de carga-descarga para la pila llena con gas hidrógeno en la que se usa AB como agente conductor. La figura 5 ilustra curvas de carga-descarga para la pila llena con gas hidrógeno en la que se usa SC como agente conductor. Resulta evidente a partir de una comparación entre la figura 4 y la figura 5 que las características de carga-descarga en la figura 4 varían más significativamente que las características de carga-descarga en la figura 5.

<Resultado de prueba 2> (estudios en agentes conductores)

Se usaron diversos materiales de carbono mostrados en la tabla 1 como agente conductor de electrodo positivo. En la tabla 1, se obtuvo un agente conductor recubierto calentando un agente conductor con un recubrimiento de carbono blando formado sobre una superficie del mismo. En la preparación, el objeto que iba a recubrirse tenía el 90% en peso y el recubrimiento (precursor de carbono blando) tenía el 10% en peso en relación con el 100% en peso de la suma del objeto que va a recubrirse y el recubrimiento.

[Tabla 1]

Agente conductor	Constitución		Condición de tratamiento térmico		
	Objeto que va a recubrirse	Recubrimiento	Temperatura	Tiempo	Atmósfera
Carbono blando	Alquitrán de hulla	Ninguno	2300°C	6 h	Ar
AB	Negro de acetileno	Ninguno	Ninguna		

Carbono blando/AB	Negro de acetileno	Alquitrán de petróleo	2300°C	6 h	Ar
Carbono blando/grafito	Grafito	Alquitrán de petróleo	2300°C	6 h	Ar

Se fabricó un electrodo positivo usando cada uno de los agentes conductores para tener una composición de hidróxido de níquel (el 97,2% en peso), un material de carbono (el 2% en peso), un aglutinante de poliolefina (el 0,5% en peso), un espesante a base de ácido acrílico (el 0,15% en peso) y un tensioactivo no iónico (el 0,15% en peso). Se fabricó un electrodo negativo correspondiente a un contraelectrodo de tal manera que se aplicó a una aleación de almacenamiento de hidrógeno AB5 a un sustrato metálico perforado. Tal como se usa en el presente documento, el separador era un material textil no tejido de polipropileno de 130 µm de grosor (disponible de Japan Vilene) sometido a tratamiento de sulfonación. Tal como se usa en el presente documento, el electrolito era una disolución acuosa de hidróxido de potasio (6 mol/l) que contenía hidróxido de litio 30 g/l. La razón entre la capacidad de electrodo negativo y la capacidad de electrodo positivo (N/P) se ajustó a 2,5. Tal como se usa en el presente documento, el receptáculo de pila era un receptáculo resistente a la presión. De este modo se fabricaron pilas enrolladas en espiral con una capacidad nominal de 1000 mAh. Cada una de las pilas se llenó con gas hidrógeno con 0,4 MPa de presión, se cargó y se descargó una vez a 0,1 CA, 0,2 CA y 0,5 CA, respectivamente, y se sometió a tratamiento de envejecimiento. A continuación, cada una de las pilas se sometió a una prueba de carga-descarga de corriente constante de 1 CA para comparar las capacidades de pila después de ciclos respectivos. El resto de condiciones son iguales que en el resultado de prueba 1 a menos que se especifique otra cosa.

La tabla 2 muestra las características de vida útil de la pilas en las que se usan los diferentes materiales de carbono como los respectivos agentes conductores de electrodo positivo. Resulta evidente a partir de la tabla 2 que cada una de las pilas llenas con gas hidrógeno tiene una capacidad de pila satisfactoria.

[Tabla 2]

Agente conductor de electrodo positivo	Capacidad de pila			
	10 ciclos	100 ciclos	200 ciclos	500 ciclos
Carbono blando	71,1%	75,5%	76,7%	76,3%
AB	78,6%	79,0%	79,4%	78,7%
Carbono blando/AB	72,2%	76,1%	76,5%	76,6%
Carbono blando/grafito	73,7%	77,9%	78,2%	77,4%

<Resultado de prueba 3> (material de electrodo positivo recubierto con agente conductor)

Como material de electrodo positivo, se ajustaron polvo de hidróxido de níquel y polvo de carbono blando calentado a 2300°C al 97% en peso : 3% en peso. La mezcla resultante se sometió a molienda de bolas (400 rpm, 3 h) en una atmósfera de gas hidrógeno (0,3 MPa). Por tanto, el hidróxido de níquel se recubrió con el carbono blando, y este hidróxido de níquel recubierto con carbono blando se hizo material compuesto.

Se fabricó un electrodo positivo usando el material de electrodo positivo de material compuesto recubierto para tener una composición del material compuesto de carbono blando-hidróxido de níquel (el 97,2% en peso), un material de carbono (el 2% en peso), un aglutinante de poliolefina (el 0,5% en peso), un espesante a base de ácido acrílico (el 0,15% en peso) y un tensioactivo no iónico (el 0,15% en peso). Se fabricó un electrodo negativo correspondiente a un contraelectrodo de tal manera que se aplicó a una aleación de almacenamiento de hidrógeno AB5 a un sustrato metálico perforado. Tal como se usa en el presente documento, el separador era un material textil no tejido de polipropileno de 130 µm de grosor (disponible de Japan Vilene) sometido a tratamiento de sulfonación. Tal como se usa en el presente documento, el electrolito era una disolución acuosa de hidróxido de potasio (6 mol/l) que contenía hidróxido de litio 30 g/l. La razón entre la capacidad de electrodo negativo y la capacidad de electrodo positivo (N/P) se ajustó a 2. Tal como se usa en el presente documento, el receptáculo de pila era un receptáculo resistente a la presión. De este modo se fabricaron pilas enrolladas en espiral con una capacidad nominal de 1000 mAh. Cada una de las pilas se llenó con gas hidrógeno con 0,2 MPa de presión, se cargó y se descargó una vez a 0,1 CA, 0,2 CA y 0,5 CA, respectivamente, y se sometió a tratamiento de envejecimiento. A continuación, cada una de las pilas se sometió a una prueba de descarga de alta velocidad a 1 CA, 2 CA, 5CA y 7,5 CA, para evaluar las características de salida. El resto de condiciones son iguales que en el resultado de prueba 1 a menos que se especifique otra cosa.

La figura 6 ilustra, para comparación, curvas de descarga de alta velocidad para una pila en la que se usa un material compuesto de carbono blando-hidróxido de níquel como material de electrodo positivo y una pila en la que se usa un hidróxido de níquel sin tratar como material de electrodo positivo. Resulta evidente a partir de la figura 6 que la pila (mostrada con una línea continua) en la que se usa el material compuesto de carbono blando-hidróxido de níquel como material de electrodo positivo es más excelente en cuanto a la característica de salida que la pila (mostrada con una línea discontinua) en la que hidróxido de níquel y carbono blando se combinan simplemente.

Con respecto al material de electrodo positivo, si la cantidad del polvo de carbono blando calentado a 2300°C es de más del 5% en peso en relación con el 100% en peso de la cantidad total del polvo de hidróxido de níquel y el polvo

de carbono blando, el volumen del material de electrodo positivo conductor resultante aumenta, de modo que no puede obtenerse un electrodo altamente denso. Por otra parte, si la cantidad del polvo de carbono blando es pequeña, la conductividad no mejora. Por tanto, la cantidad del polvo de carbono blando es preferiblemente del 2 al 5% en peso para obtener el material compuesto de carbono blando-hidróxido de níquel apropiado.

5 <Resultado de prueba 4> (aglutinante y separador resistente a hidrógeno)

10 Tal como se usa en el presente documento, el separador era un material textil no tejido de polipropileno de 130 μm de grosor (disponible de Japan Vilene) sometido a tratamiento con gas flúor. Tal como se usa en el presente documento, el aglutinante era un aglutinante de flúor (el 0,5% en peso). El resto de condiciones son las mismas que en el resultado de prueba 1 a menos que se especifique otra cosa.

15 La pila en el resultado de prueba 4 es muy similar en la característica de carga-descarga a las pilas en el resultado de prueba 1.

<Resultados de prueba del electrodo negativo>

20 Se fabricó media pila, que incluía un electrodo negativo de 150 mAh formado por un sustrato metálico perforado aplicado con una aleación de almacenamiento de hidrógeno AB5, y un electrodo de referencia de plata. La media pila se cargó y se descargó completamente bajo una atmósfera de gas hidrógeno a una presión de 100 MPa, y se evaluó la característica de vida útil de ciclo. La figura 7 ilustra el resultado de evaluación. La figura 8 ilustra una característica de ciclo de carga-descarga a modo de ejemplo del electrodo negativo bajo una atmósfera de aire. Con respecto al electrodo negativo en la figura 8, que es diferente en su especificación del electrodo negativo en la figura 7, disminuyeron tanto la característica de ciclo de carga-descarga como la capacidad de descarga. Esto se debe a que la aleación de almacenamiento de hidrógeno se degrada por oxidación. Por otra parte, el resultado de la evaluación en la figura 7 se basa en una prueba en una atmósfera de hidrógeno. Por tanto, la aleación de almacenamiento de hidrógeno no se oxida, de modo que la media pila muestra una característica de vida útil de ciclo favorable.

30 **Aplicabilidad industrial**

La pila secundaria alcalina llena con gas hidrógeno es adecuada, no sólo para una pila secundaria industrial, sino también para una pila secundaria de consumo debido a su prolongada vida útil y alta capacidad.

35 **Lista de signos de referencia**

- 1: Pila enrollada en espiral
- 2: Carcasa de pila
- 40 3: Electrodo positivo
- 4: Electrodo negativo
- 45 5: Separador
- 6: Tapa
- 7: Placa de sellado
- 50 11: Pila laminada
- 12: Cápsula cilíndrica
- 55 13: Cuerpo de electrodo
- 15: Camisa exterior
- 16: Elemento de cubierta
- 60 17: Varilla colectora de corriente
- 19: Puerto de suministro
- 65 20: Depósito de gas hidrógeno

REIVINDICACIONES

1. Pila (1) secundaria alcalina que comprende:
 - 5 un electrodo (4) negativo que contiene una aleación de almacenamiento de hidrógeno;
 - un electrodo (3) positivo que contiene un material activo de electrodo positivo y un agente conductor; y
 - 10 un separador (5) dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, caracterizado porque la pila secundaria alcalina está llena con gas hidrógeno,
 - el agente conductor incluye carbono, y
 - 15 el electrodo negativo y el electrodo positivo están en contacto con el gas hidrógeno.
2. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 1, en la que tanto una superficie de electrodo negativo como una superficie de electrodo positivo están en contacto con el gas hidrógeno.
- 20 3. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 1 ó 2, en la que el agente conductor incluye carbono blando parcialmente grafitizado.
4. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 1 ó 2, en la que el agente conductor incluye carbono blando obtenido calentando un precursor de carbono blando a de 1500 a 2800°C.
- 25 5. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 1 ó 2, en la que el agente conductor incluye carbono blando particulado con un grado de grafitización de desde 0,3 o más hasta 0,8 o menos analizado mediante espectroscopía Raman.
- 30 6. Pila secundaria alcalina según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que el carbono blando está granulado.
7. Pila secundaria alcalina según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que el material activo de electrodo positivo en el electrodo positivo está recubierto con el carbono blando.
- 35 8. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 7, en la que el material activo de electrodo positivo recubierto con el carbono blando se hace material compuesto.
9. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 7 u 8, en la que el carbono blando está contenido en una cantidad del 2 al 5% en peso en relación con el 100% en peso de una suma del material activo de electrodo positivo y el carbono blando.
- 40 10. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 1 ó 2, en la que el gas hidrógeno tiene una presión de desde 0,2 hasta 278 MPa.
- 45 11. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 1 ó 2, en la que el electrodo positivo no contiene compuesto de cobalto como agente conductor.
12. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 1 ó 2, en la que el separador está formado por un material textil no tejido de poliolefina sometido a tratamiento con gas flúor.
- 50 13. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 1 ó 2, en la que el separador está formado por un material textil no tejido de poliolefina aplicado con un óxido metálico.
- 55 14. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 13, en la que el óxido metálico incluye al menos óxido de circonio y óxido de itrio.
- 60 15. Pila secundaria alcalina según la reivindicación 1 ó 2, en la que el electrodo negativo y el electrodo positivo contienen cada uno politetrafluoroetileno como aglutinante.

FIG. 1

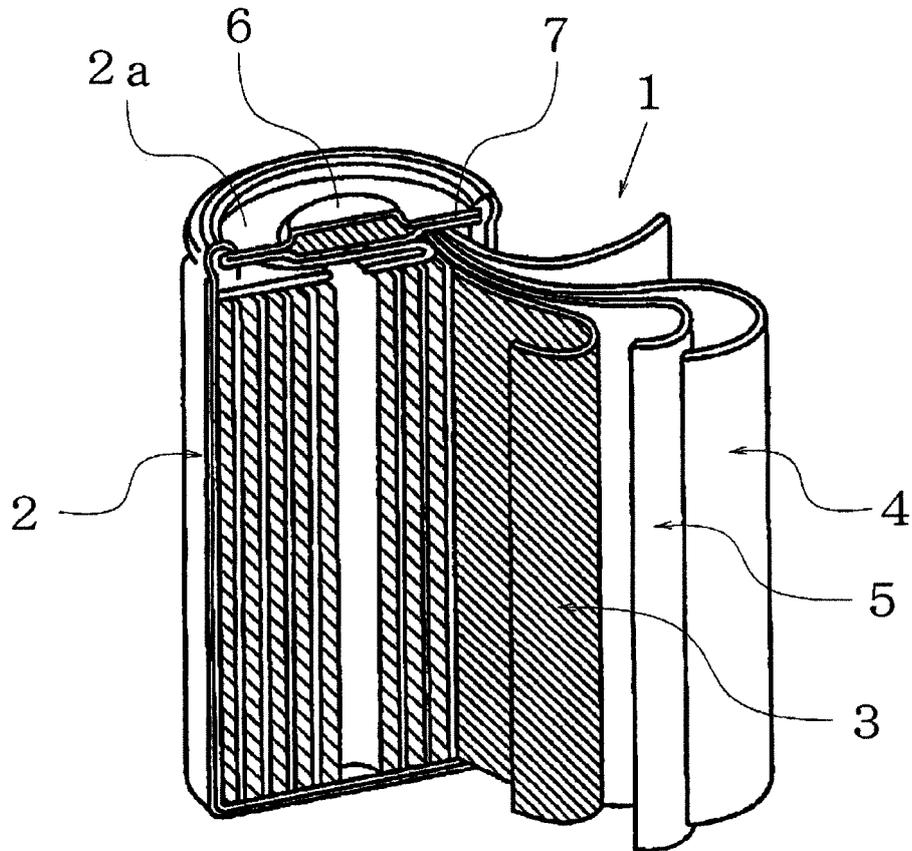


FIG. 2

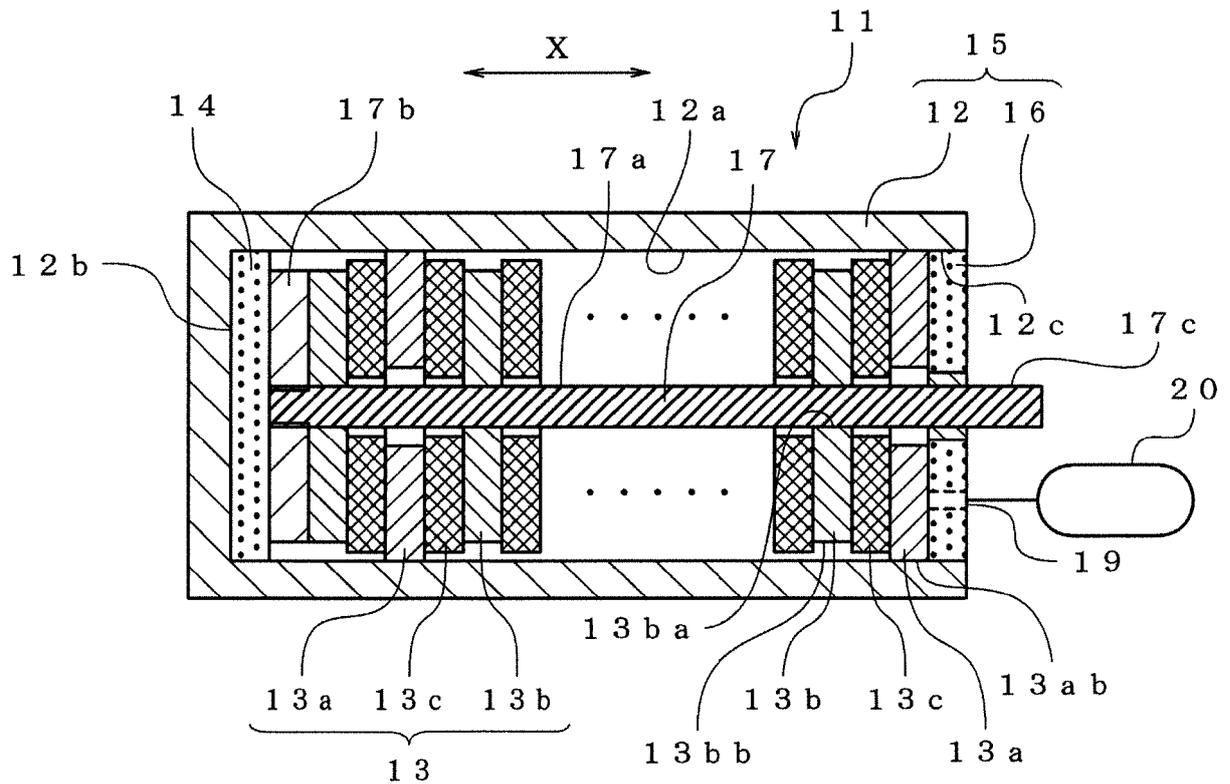


FIG. 3

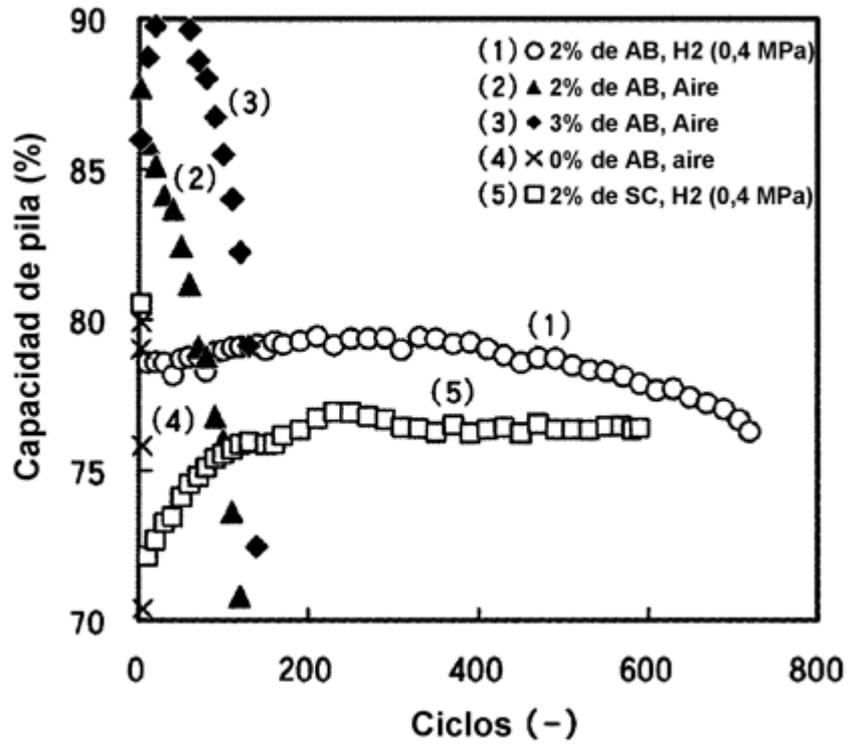


FIG. 4

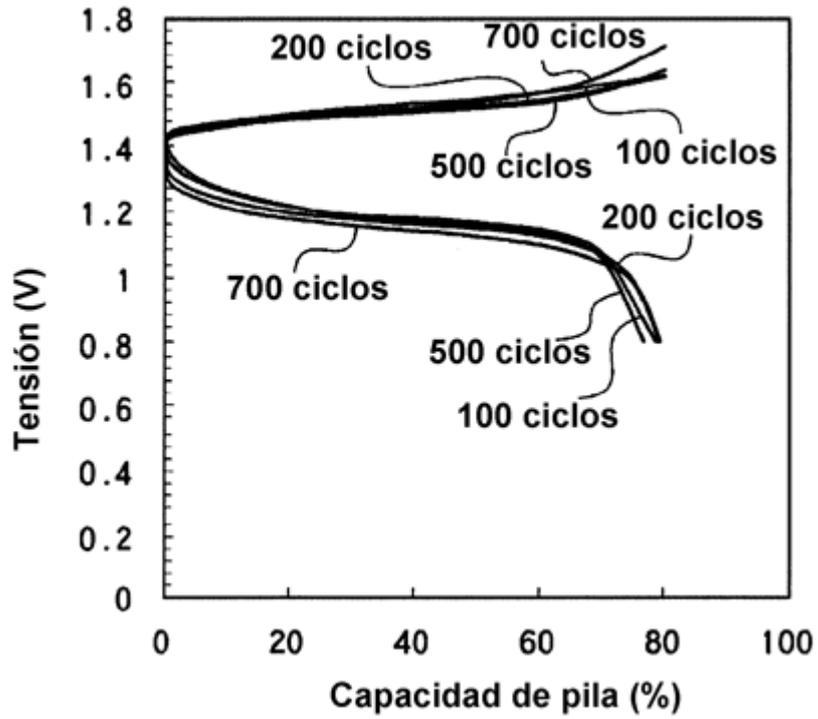


FIG. 5

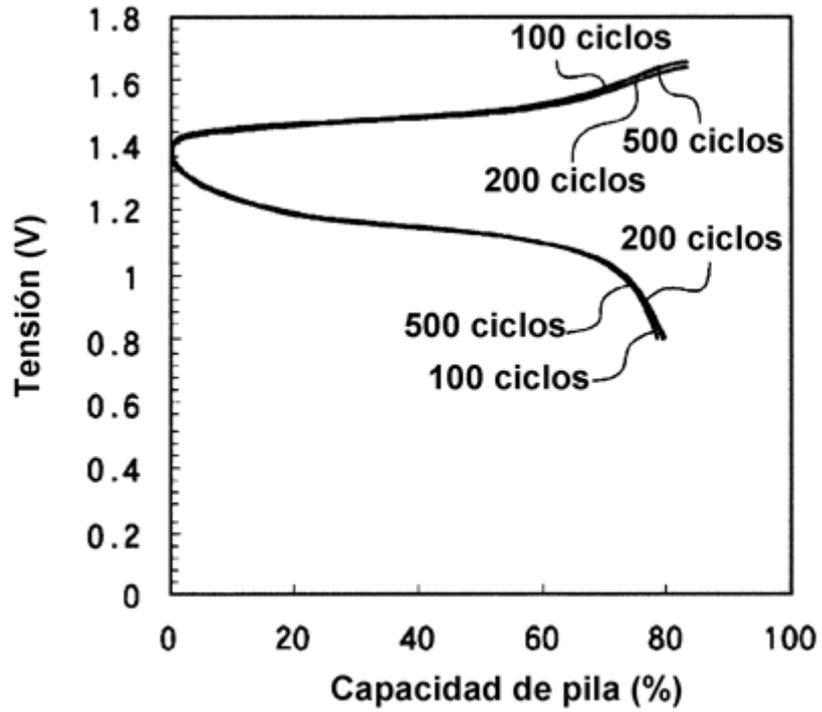


FIG. 6

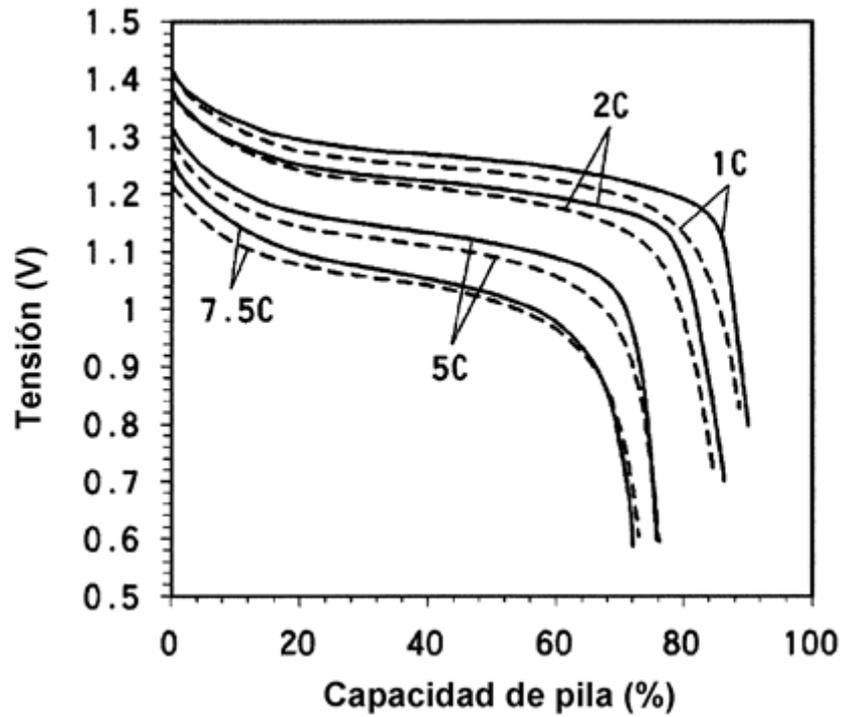


FIG. 7

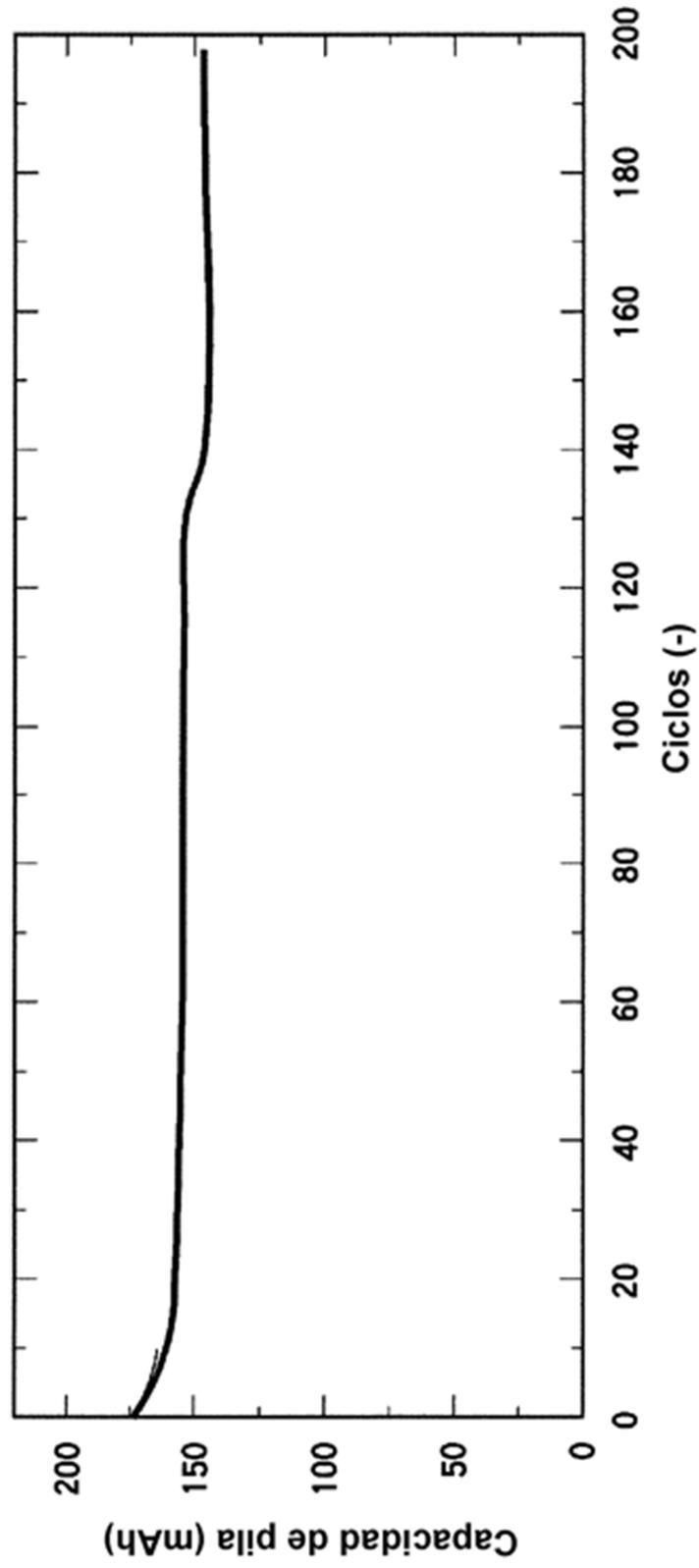


FIG. 8

