



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134780

(51) Int. Cl.² H 01 M 10/00, H 01 M 8/10

(21) Paten:søknad nr. 181/70
(22) Inngitt 19.01.70
(23) Løpedag 21.10.66
(62) Avdelt fra søknad nr. 165264

(41) Alment tilgjengelig fra 01.07.68
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 30.08.76
(30) Prioritet begjært 22.10.65, USA, nr. 507624

(54) Oppfinnelsens benevnelse Kationledende faststoffelektrolytt til
anvendelse ved energiomsetningsprosesser
og i energiomsetningsapparater, og fremgangsmåte
ved fremstilling derav.

(71)(73) Søker/Patenthaver FORD MOTOR COMPANY A/S,
Sluseholmen 1,
DK-København SV,
Danmark.

(72) Oppfinner JOSEPH T. KUMMER, Ann Arbor, Mich.,
NEILL WEBER, Dearborn, Mich.,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Erling Quande,
Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk utl. skrift nr. 119146
Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 164375
US patent nr. 3057945, 3245836

134780

1

Foreliggende oppfinnelse angår en kationledende faststoff-elektrolytt til anvendelse ved energiomsetningsprosesser og i energiomsetningsapparater og en fremgangsmåte ved fremstilling derav.

Faststoffelektrolytten ifølge oppfinnelsen kan anvendes i energiomsetningsapparater som sekundære batterier, termoelektriske generatorer og termisk regenererbare primærbatterier. Den kan videre anvendes ved en elektrokjemisk metode til utskillelse av et smeltet alkalimetall fra et smeltet salt derav ved ionefiltrering gjennom faststoffelektrolytten under innflytelse av en elektrisk potensialforskjell.

Anvendelse av faste elektrolytter i energiomformningsapparater til fremstilling av elektrisk energi er vel kjent. Se f.eks.

134780

2

"Galvanic Cells with Solid Electrolytes Involving Ionic and Electronic Conduction", C. Wagner, Department of Metallurgy, Massachusetts Institute of Technology, side 361 - 377 i "International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Proceedings of the Seventh Meeting at Lindau 1955", Butterworth Scientific Publications, London, England 1957, og i "Solid Electrolyte Fuel Cells", J. Weissbart and R. Ruka, Fuel Cells, G. J. Young Editor, Reinhold Publishing Corporation, New York, New York, 1963.

Anvendelsen av smeltet alkalimetall som anodereaktanter i energiomformingsceller er velkjent. Det kan henvises til U.S. patent nr. 3.245.836, som anvender en porøs separator impregnert med en flytende elektrolytt, f.eks. porøst aluminiumoxyd, impregnert med natriumklorid, U.S. patent nr. 2.031.518 som beskriver en galvanisk celle med to forbrukselektroder som danner ioner som forener seg under dannelsen av en forbindelse som spaltes ved varmepåvirkning ved en temperatur over cellens driftstemperatur under gjendannelse av elektrodematerialene, og U.S. patent nr. 2.102.701 som beskriver en celle hvori der anvendes et porøst filter, f.eks. porøs sement, som virker som filter for strømmen av alkalimetall til kontakt med den flytende elektrolytt. Denne celle regenereres kjemisk. En primær-celle hvori en alkalimetallreaktant er innesluttet i en forseglet glassbeholder, er beskrevet i U.S. patent nr. 2.631.180. I sistnevnte patent er der anført at glassbeholderens vegg er en barriereelektrolytt i cellen, og at cellen på grunn av glassets relativt høye motstand bare leverer små strømstyrker, selv ved kortslutning. Denne primær-celle skal ifølge det anførte anvendes enten som en tørrcelle eller katodematerialet kan være fuktet med vann eller en passende vandig oppløsning.

Ved drift av de sekundære, gjenoppladbare batterier med foreliggende faststoffelektrolytter oppnåes et høyt elektrisk utbytte ved å holde alkalimetallanoden i smeltet tilstand, og den smeltede anode holdes adskilt fra den smeltede elektrolytt ved relativt tynne halvcelleseparasjoner, dvs. faste elektrolytter, som har en slik fysio-kjemisk sammensetning at de er motstandsdyktige overfor angrep av flytende alkalimetall og således at de er karakterisert ved en lav motstand overfor ioneledning for alkalimetallets kationer.

Formålet ved foreliggende oppfinnelse er å fremskaffe en faststoffelektrolytt for anvendelse ved energiomsetningsprosesser og i energiomsetningsapparater, hvilken elektrolytt har en lav ionemot-

stand for kationer av alkalimetall og en utmerket motstandsdyktighet overfor fysiske og kjemiske angrep av smeltet alkalimetall, hvilket gir seg til kjenne ved stor formbestandighet og bevarelse av ioneledningsevnen.

Dette oppnåes med foreliggende faststoffelektrolytt som er karakterisert ved at den er en krystallinsk struktur bestående i det vesentlige av ioner av aluminium og oxygen kombinert i et krystallgitter og kationer av ett alkalimetall, som er bevegelige i forhold til krystallgitteret under innflytelse av et elektrisk felt.

Foreliggende faststoffelektrolytter kan især anvendes i en gjenoppladbar elektrisk celle omfattende en anode av smeltet alkalimetall, en katode, en smeltet, svovelholdig elektrolytt, som kan reduseres ved hjelp av alkalimetallioner, idet den reagerer reversibelt elektrokjemisk med alkalimetallionene, og som er i kontakt med katoden, og foreliggende kationledende, faste elektrolytt anbragt imellom og i kontakt med anoden og den flytende elektrolytt.

I det følgende beskrives oppfinnelsen nærmere under henvisning til tegningen hvor:

fig. 1 viser skjematisk et vertikalsnitt av en enkelt celle inneholdende en faststoffelektrolytt ifølge oppfinnelsen og omfattende en anodisk enhet bestående av et kationledende rør inneholdende en smeltet anodisk reaktant som er i det vesentlige omgitt av smeltet katodisk reaktant.

I den viste celle er den anodiske reaktant eller reduksjonsmiddel et alkalimetall, hvis temperatur holdes over smeltepunktet når cellen er i drift. Den anodiske reaktant oppvarmes på en hvilken som helst kjent måte, f.eks. ved induksjonsoppvarming ad elektrisk vei, ved indirekte varmeveksling med et passende oppvarmet varmevekslingsmedium eller ved direkte oppvarming. Den anodiske reaktant kan dessuten betraktes som værende selve anoden eller en leder, hvorigjennom elektronstrømmen føres til det ytre kretsløp. En cellekomponent av denne type kalles ofte for en offerelektrode, fordi den samtidig med at den tjener som leder, likeledes undergår elektrokjemisk reaksjon.

134780

4

En foretrukken utformning av cellene som i det følgende beskrives for å illustrere oppfinnelsen, anvender smeltet natrium som den anodiske reaktant. Kalium, lithium og andre alkalimetaller eller blandinger av alkalimetaller, kan anvendes, hvis den katodiske reaktant og separatoren, som beskrives nedenfor, velges svarende til det valgte alkalimetall.

I alle utførelsesformer av cellene er den katodiske reaktant et materiale som er i stand til å reagere reversibelt elektrokjemisk med den anodiske reaktant. Den katodiske reaktant eller oxydant anvendes likeledes i smeltet tilstand og er fortrinnsvis et materiale som vil undergå alle faser av ovenstående reversible reaksjon på en slik måte at alle opptredende komponenter forblir i flytende tilstand, dvs. uten utvikling av gass. Den katodiske reaktant kan hensiktsmessig være et metallsalt og fortrinnsvis et sulfid av det metall som anvendes som anodisk reaktant. Hvis den anodiske reaktant er f.eks. natrium, skal den katodiske reaktant således fortrinnsvis inneholde natrium og svovel. Driften av en slik celle kan eventuelt settes i gang uten natrium i den katodiske reaktant hvis svovelet er grundig behandlet med et egnet ledende materiale, som findelt carbonpulver. I en særlig foretrukken utførelsesform settes utladningen i gang med en konsentrasjon på ca. 5 ekvivalenter svovel for hver 2 ekvivalenter natrium, og utladningen avsluttes når atomforholdet mellom natrium og svovel er ca. 2:3. De relative konsentrasjoner av natrium og svovel bestemmer den katodiske reaktants smeltepunkt. Dette forhold må derfor betraktes i forhold til cellenes driftstemperatur og omvendt. Hvis der anvendes andre metallsalter, som metalldioxider, nitrater, etc., må man sørge omhyggelig for at gassutvikling enten helt unngås eller kontrolleres både under oppladning og utladning.

Uttrykket "natrium- og svovelholdig katodisk reaktant" er ikke begrenset til noen teori med hensyn til ionisering og tilsetninger, og en slik betegnet reaktant kan derfor inneholde ioner, forbindelser og elektrisk mettede elementer.

Den anodiske reaktant er adskilt fra den katodiske reaktant ved hjelp av en fast vegg, som virker som en barriere for flytende masseoverføring, dvs. halvcelleseparator som i det minste delvis består av faststoffelektrolytten ifølge oppfinnelsen, som er selektivt ledende for den anodiske reaktants kationer og i det vesentlige ugjennomtrengelig for andre ioner som kan dannes i den kat-

ioniske reaktant. Separatoren er således et materiale som vil tillate overføring av ionene fra den anioniske reaktant gjennom separatoren og inn i den kationiske reaktant under utladningsreaksjonen og tillate deres selektive tilbakevendelse når en elektrisk strøm føres gjennom ved gjenoppladning. Den katodiske reaktant utgjør sammen med denne separator en tilstrekkelig barriere for fri strømming av elektroner i den indre del av det elektriske kretsløp til å tillate at en elektrisk potensialforskjell oppstår ved de respektive elektroder når cellen er i drift. Det foretrekkes at separatoren er så tynn som mulig, uten uhensiktsmessig nedgang i dens mekaniske styrke. Idet separatorens optimale tykkelse vil variere med den forutsette anvendelse, skal det nevnes at separatorene med en tykkelse i området fra ca. 20 til ca. 2.000 μm , fortrinnsvis fra ca. 100 til 1.000 μm har vist seg å være effektive. Overføringen av anodisk materiale påbegynnes når det ytre kretsløp sluttes.

Skjønt den anodiske reaktant og den katodiske reaktant kan være forbundet elektrisk bare ved hjelp av trådformige ledere forbundet gjennom et ytre kretsløp, kan den katodiske reaktant i en foretrukken utførelsesform holdes i kontakt med en ikke-offerkatode av vesentlig større overflateareal. Denne elektrode bør være en god leder og fremstilt av et materiale som er i stand til å motstå vedvarende kontakt med den smeltede katodiske reaktant. Konvensjonelle carbonelektroder, som i alminnelighet består av en blanding av grafitt og amorf carbon, er velegnet. Slike elektroder fremstilles konvensjonelt ved blanding av fine partikler fra grafitt, koks, etc., med et passende bindemiddel, som bek, hvorefter blandingen underkastes høye temperaturer og trykk i lengre tid. Elektroder bestående i det vesentlige av grafitt, har også vist seg å være velegnet i disse celler.

Ved anvendelsen av cellene holdes disse ved temperaturer over smeltepunktet for både den anodiske reaktant og den kationiske reaktant. Slike celler vil i alminnelighet holdes fast ved temperaturer mellom 200°C og 600°C, oftest i området fra 250 til 450°C. Reaktantenes temperatur kan opprettholdes ved hjelp av ytre oppvarmingsorganer som nevnt ovenfor, og eventuelt kan cellens indre motstand utnyttes til oppvarming.

Utladningsperioden kan eventuelt avsluttes automatisk ved å anbringe den leder som sørger for forbindelsen til den smeltede

elektrode slik at den elektriske forbindelse automatisk avbrytes når en forutbestemt mengde av anodematerialet er blitt omsatt, hvorved nivået for ikke-omsatt anodemateriale er senket. Dessuten kan endringer i den katodiske reaktants smeltepunkt eller elektriske motstandsevne eventuelt anvendes til å indikere en ønsket grad av utladning i forbindelse med andre mere konvensjonelle midler.

I overensstemmelse med den sedvanlige nomenklatur anvendes betegnelsene "anode" og "katode" her for å betegne de elektroder ved hvilke den elektrokjemiske reaksjon som finner sted i cellen, utvikler henholdsvis negativt og positivt potensial.

Fig. 1 viser en cellebeholder 11, som kan være utformet av et hvilket som helst egnet materiale eller materialer, som gir både termisk og elektrisk isolasjon, f.eks. brente sten, visse termisk og kjemisk motstandsdyktige polymerer, keramiske materialer, krystallinske materialer eller egnede glass, etc. Innvendig i beholderen 11 er anbragt en grafittsylinder 12 som er lukket i den nedre ende. Sylindren 12 utgjør en beholder for den katodiske reaktant 13, som kan være et metallholdig oxydasjonsmiddel, f.eks. Na_2S_5 , og en kationledende separator 14, som også virker som beholder for den anodiske reaktant 15, som f.eks. kan være smeltet natrium. Den øvre del av separatoren og beholderen 14 er i denne utformning traktformet for å gi ekstra volum for den smeltede anodiske reaktant. Dette har til formål å hindre det smeltede natriums overflate i å komme ned under det øvre nivå for katodereaktanten under utladning av cellen. Trådledere 16 og 17 utgjør organer for slutning av krets-løpet, og når disse forbindes, igangsettes reaksjonen i cellen. Rommet over den smeltede anodiske reaktant 15 i separatoren eller beholderen 14 er fylt med en inert gass 19, f.eks. argon.

I det følgende beskrives oppfinnelsen nærmere ved hjelp av en rekke utførelseseksempler.

Eksempel 1

Et sekundært batteri omfattende en enkelt celle er oppbygget slik at det indre av et første glassrør og det indre av et annet glassrør er adskilt fra hverandre ved hjelp av en skive natrium- β -aluminiumoxyd fastgjort til disse glass ved hjelp av glasspakninger, slik at der oppnåes en tett pakning. Rørene har en indre diameter på ca. 12 mm. Disse rør og glasseglene er fremstilt av et glass hvis utvidelseskoeffisient er nær utvidelseskoeffisienten for β -aluminiumoxyd, f.eks. "Corning 7052, Kovar". Det første rør som danner anoderommet, fylles med smeltet natrium, og det annet rør fylles delvis med en smeltet reaktant inneholdende natrium og svovel, f.eks. natriumpentasulfid (Na_2S_5). Natriumet og natriumpentasulfidet holdes i smeltet tilstand ved oppvarmning på kjent vis. Luften i rørene kan eventuelt være i det vesentlige evakuert og rørene forseglet, eller cellen kan arbeide i en inert atmosfære, f.eks. argon. β -aluminiumoxyd-skiven har en diameter på ca. 12 mm og er ca. 2 mm tykk med et overflateareal i kontakt med reaktantene i hvert av rørene på ca. $1,13 \text{ cm}^2$ målt som plan overflate.

I denne celle tjener det smeltede natrium både som anodisk reaktant og som en elektrode, mens den natrium- og svovelholdige reaktant virker både som katodisk reaktant og som flytende elektrolytt. I alminnelighet igangsettes reaksjonen med et natrium-til-svovel-forhold i den katodiske reaktant på ca. 2:5, og cellens utladning avsluttes når dette forhold er minst 2:3. En kobbertråd, leder rager ned i natriumelektroden (anoden), og en rustfri stål-elektrode (katode) rager ned i natriumpentasulfidet. Disse

134780

8

ledere er elektrisk forbundet via et ytre kretsløp, som kan omfatte et voltmeter, et amperemeter, osv. I utladningsperioden for cellen tiltrekkes natrium til svovelet på den motsatte side av β -aluminiumoxyd-membranen, den ovenfor nevnte skive, avgir et elektron og passerer gjennom membranen i form av et natriumion og forenes med det sulfidion, som er dannet ved katoden under opptagelse av et elektron, hvorved en elektrisk strøm bringes til å flyte gjennom det omtalte kretsløp. Gjenoppladningen utføres ved å påføre en ytre elektrisk kraftkilde på kretsløpet med den motsatte strømretning i forhold til utladningsperioden.

Den ovenfor beskrevne celle har en elektromotorisk spenning på ca. 2 V. Ved en temperatur på ca. 312°C oppviser cellen følgende oppladnings-utladningsegenskaper:

Utladning		Oppladning	
E (V)	I (mA)	E (V)	I (mA)
2,1	0	2,1	0
1,75	10	2,45	10
1,42	20	2,77	20
1,1	30	3,14	30
0,84	40	3,45	40
0,38	60	4,1	60

En celle konstruert som beskrevet, underkastes levetidsforsøk ved hvilket cellen utsettes for vekslende oppladninger og utladninger med en periode på $1/2$ time ved en temperatur på ca. 312°C . I denne celle ble natrium- β -aluminiumoxyd-skiven fremstilt på følgende måte:

Kommersielt erholdbare ildfaste stener av β -aluminiumoxyd ble knust eller malt, eller begge deler, til et pulver med en partikkelstørrelse på mindre enn ca. $1\text{ }\mu\text{m}$, fortrinnsvis ikke vesentlig over ca. $1/3\text{ }\mu\text{m}$ som største diameter. Det erholdte pulver tilsettes natriumcarbonat eller aluminiumoxydpulver av lignende størrelse hvis dette er nødvendig for å bringe konsentrasjonen av Na_2O inn i området ca. 5 til 6 vekt% av blandingens vekt, og dermed nær den støkiometriske sammensetning for $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Pulveret presses til tabletter ved ca. 633 kg/cm^2 , f.eks. tabletter på ca. 19 mm diameter, 12,7 mm lengde og en tetthet på ca. $1,98\text{ g/cm}^2$. Sintringen av tablettene ble utført i en lukket platina-rhodiumdigel i nærvær av et grovt pulver av β -aluminiumoxyd, dvs. partikler på over $1\text{ }\mu\text{m}$ i

diameter ved en temperatur i området $1600 - 1820^{\circ}\text{C}$ i et tidsrom fra ca. 5 minutter til ca. 1 time. Den sintrede tablett hadde en tetthet på ca. $3,0 \text{ g/cm}^3$ og ble skåret i tynne skiver for anvendelse som fast elektrolytt i de ovenfor beskrevne celler.

En celle av samme type som er anvendt ved de ovenfor omtalte forsøk, ble prøvet ved 294°C for å bestemme dens oppladnings-utladningsegenskaper. I denne celle ble β -aluminiumoxyd-skiven fremstilt på følgende måte:

Pulveret av natriumcarbonat og aluminiumoxyd ble blandet i et slikt forhold at man fikk en blanding ekvivalent med 60 vekt% NaAlO_2 og 40 vekt% Na_2O_3 . Denne blanding ble oppvarmet til ca. 1316°C og danner et smeltet eutektikum, som ved avkjøling til værelsetemperatur gir et produkt bestående av partikler av natrium- β -aluminiumoxyd innleiret i NaAlO_2 . Denne forbindelse NaAlO_2 oppløses i vann etterlatende det pulveriserte natrium- β -aluminiumoxyd, som derefter knuses eller males eller begge deler.

Partikkelstørrelsen før sintringen er ca. $0,16 \mu\text{m}$. De ferske tabletter sintres ved 1788°C i 5 minutter i en lukket beholder i nærvær av et grovt pulver av natrium- β -aluminiumoxyd. Den skive som ble anvendt i denne celle, er ca. 2,8 mm tykk og oppviser en overflate på $1,5 \text{ cm}^2$ til hver reaktant. Na_2O -innholdet i den ferdige skive er ca. 5,75 vekt% (ca. 9,1 mol%). Innholdet av SiO_2 er ca. 0,05 vekt%. Oppladnings-utladningsegenskapene av denne celle ble målt som følger:

<u>Utladning</u>		<u>Oppladning</u>	
E (V)	I (mA)	E (V)	I (mA)
1,95	0	1,95	0
1,80	20	2,06	10
1,62	40	2,40	50
1,13	100	2,61	75
0,03	200		

Natrium- β -aluminiumoxyd-skiver fremstilles fra det nevnte eutektikum som beskrevet ovenfor. β -aluminiumoxyd-pulveret hadde før sintringen en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på ca. $0,16 \mu\text{m}$. Sintringen utføres ved ca. 1807°C i ca. $1/2$ time. Den erholdte tablett hadde en tetthet på ca. $3,05 \text{ g/cm}^3$ og inneholdt ca. 5,75 vekt% (ca. 9,1 mol%) Na_2O og ca. 0,05 vekt% SiO_2 , med en rest bestående hovedsakelig av Al_2O_3 .

134780

10

β -aluminiumoxyd-elektrolytter fremstilt på denne måte ble prøvet for måling av den elektriske motstand i skivene ved forskjellige temperaturer. Følgende resultater ble oppnådd:

<u>Temperatur</u>	<u>Spesifikk motstand (ohm-cm)</u>
25	750
100	168
150	88,0
200	52,0
300	27,5
400	18,5

Eksempel 2

Lithium- β -aluminiumoxyd-skiver, hvori lithium erstatter alt natrium, ble fremstilt ved først å fremstille natrium- β -aluminiumoxyd-skiver som beskrevet ovenfor. Natrium- β -aluminiumoxyd-skivene ble neddykket natten over i flytende sølv-nitrat under et argonteppe og derefter fjernet fra badet. De resulterende sølv-substituerte natrium- β -aluminiumoxyd-skiver ble neddykket natten over i flytende lithiumklorid under argonteppe og derefter fjernet fra badet.

En celle som var oppbygget på samme måte som den i fig. 1 viste celle, ble anvendt med en lithium- β -aluminiumoxyd-fast elektrolytt. Denne celles anodiske reaktant er smeltet lithium, og den katodiske reaktant er svovel og grafitt.

P a t e n t k r a v

1. Kationledende faststoffelektrolytt til anvendelse ved energiomsetningsprosesser og i energiomsetningsapparater, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er en krystallinsk struktur bestående i det vesentlige av ioner av aluminium og oxygen kombinert i et krystallgitter og kationer av ett alkali-metall, som er bevegelige i forhold til krystallgitteret under innflytelse av et elektrisk felt.
2. Faststoffelektrolytt ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at alkalimetallet er natrium.
3. Faststoffelektrolytt ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den består i det vesentlige av natrium- β -aluminiumoxyd.
4. Fremgangsmåte ved fremstilling av en kationledende faststoffelektrolytt ifølge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at et pulver bestående av en overveiende mengde aluminiumoxyd og en mindre mengde alkali-metalloxyd eller en dermed ekvivalent forbindelse presses til pellets og sintres ved en krystalldannende temperatur over 1500°C .
5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes et pulver som er malt til en partikkelstørrelse på under $1\text{ }\mu\text{m}$.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 4 eller 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes et pulver som består av β -aluminiumoxyd inneholdende natriumoxyd eller en dermed ekvivalent forbindelse svarende til en konsentrasjon av Na_2O på omkring 5 - 6 vekt%.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 4 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at pulveret presses til pellets ved et trykk på over 70 kg/cm^2 og fortrinnsvis omkring 630 kg/cm^2 .
8. Fremgangsmåte ifølge krav 4 - 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at de pressede pellets sintres ved en temperatur mellom 1600 og 1820°C .

134780

