



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 150796**

[C] (45) **PATENT MEDDELT**
27. DES. 1984

(51) Int. Cl.³ C 04 B 35/44, 35/64, 41/06

(21) Patentsøknad nr. **821726**
(22) Inngivelsesdag **25.05.82**
(24) Løpedag **25.05.82**
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **COMPAGNIE GENERALE
D'ELECTRICITE, S.A.,**
54, rue la Boétie,
F-75382 Paris Cedex 08,
Frankrike.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra **29.11.82**
(44) Utlegningsdag **10.09.84**
(72) Oppfinner **GÉRARD DESPLANCHES, Palaiseau,**
JEAN-PIERRE DUMAS, Epinay sur Orge,
Frankrike.

(74) Fullmektig **Siv.ing. Henrik Levkowitz,**
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært **27.05.81, Frankrike, nr 8110614.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV
KOMPONENTER AV ALKALIMETALLOKSYD- β -
ALUMINIUMOKSYD.**

(57) Sammendrag **Fremgangsmåte for fremstilling av deler av alkali-
metalloksyd- β -aluminiumoksyd for elektrokjemiske
natrium/svovel-celler.**

Denne fremgangsmåte går ut på i rekkefølge å frem-
bringe en intim blanding av aluminiumoksydpulver og
pulver av natriumkarbonat i et sådant mengdeforhold
at det oppnås et forhold Al_2O_3/Na_2O mellom 5 og 11,
denne intime blanding varmes opp i åpen digel,
blandingen tillates fri avkjøling og knuses deretter til
fint pulver, som anvendes for tildanning av delene i
ønsket form, hvorpå delene innføres i et sintrings-
kammer for sintring. Sintringskammeret tilføres her-
under minst én forbindelse som spaltes under
sintringen og på minst én av delenes veggflater danner
en tynt glass-sjikt som oppviser høy ionisk lednings-
evne for natriumioner.

Foreliggende oppfinnelse er særlig egnet for utnyttelse
ved natrium/svovel-celler for elektrisk trekkraft.

(56) Anførte publikasjoner **Ingen.**

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av deler av alkalimetalloksyd- β -aluminiumoksyd, særlig for elektrokjemiske natrium/svovel-celler.

Det er kjent at sådanne materialer og særlig natriumoksyd- β -aluminiumoksyd for nærværende i stor utstrekning anvendes som fast elektrolytt i natrium/svovel-celler.

Det er indres kort om at en fremgangsmåte for fremstilling av sådanne deler, f.eks. rør, går ut på å utføre følgende prosessstrinn i rekkefølge:

- aluminiumoksydpulver og pulver av natriumkarbonat blandes intimt til det oppnås et forut bestemt mengdeforhold $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$,
- den intime blanding varmes opp i åpen digel,
- den oppvarmede blanding tillates fri avkjøling,
- det således frembragte pulver knuses,
- delene tildannes til ønsket form,
- de formede deler sintres.

Denne sintring finner sted i et sintringskammer som oppvarmes til en temperatur omkring $1600-1700^\circ\text{C}$, idet temperaturen bibeholdes fra 30 minutter til 4 timer.

I elektriske celler som benytter faste elektrolytter fremstilt av alkalimetalloksyd- β -aluminiumoksyd av vanlige sammensetninger, viser det seg imidlertid etter et visst antall ladninger og utladninger, at den teoretiske strømverdi ved gjenoppladning av cellen blir større enn den påkrevde strømverdi.

150796

2

Dette innebærer Faradey-tap ved elektronledning i elektrolytten og er et varsel om at vedkommende celle bør tas ut av drift.

Foreliggende oppfinnelse gjør det mulig å overvinne sådanne ulemper.

Oppfinnelsen gjelder således en fremgangsmåte for fremstilling av deler av alkalimetalloksyd-~~3~~-aluminiumoksyd med utførelse av følgende prosesstrinn i rekkefølge:

- A) Pulver av aluminiumoksyd og pulver av natriumkarbonat blandes intimt til en blanding hvor mengdeforholdet $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ ligger mellom 5 og 11,
- B) denne intime blanding varmes opp i åpen digel,
- C) den oppvarmede blanding tillates fri avkjøling,
- D) det således frembragte pulver knuses,
- E) delene tildannes i ønsket form,
- F) de formede deler innføres i et sintringskammer, og
- G) komponentene sintres i kammeret,

idet fremgangsmåten har som særtrekk at sintringskammeret tilføres minst en forbindelse som spaltes under sintringen og på minst en av delenes veggflater danner et tynt glass-sjikt som oppviser høy ionisk ledningsevne for natriumioner.

Oppfinnelsen vil nå bli nærmere beskrevet ved hjelp av noen utførelseseksempler.

Til å begynne med dannes en intim blanding av β -aluminiumoksydpulver og natriumkarbonat i et sådant mengdeforhold mellom bestanddelene at det oppnås alkalimetalloksyd- β -aluminiumoksyd med et forhold $\text{AlO}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ mellom 5 og 11.

I denne blanding kan det også med fordel inngå litiumkarbonat og/eller magnesiumoksyd på kjent måte.

En sådan blanding anbringes i en åpen digel, således at den reaksjon som opptrer finner sted i uavgrenset atmosfære.

Digelen anbringes i en varmeovn som bringes til en temperatur mellom 1150 og 1300°C, f.eks. 1200°C og holdes i dette temperaturområde i 1 til 5 timer.

Etter denne oppvarming tilltes blandingen fri avkjøling i digelen. Det natriumoksyd- β -aluminiumoksyd som oppnås på denne måte knuses til et fint pulver.

Derpå utformes vedkommende deler til ønsket form, særlig som rør, og dette utføres f.eks. ved isostatisk sammenstrykning.

Derpå utføres en sintring av delene, hvilket i henhold til oppfinnelsen finner sted på følgende måte.

De ferdig formede deler anbringes i et sintringskammer som føres inn i en varmeovn.

Under denne sintring påføres i det minste på den side av delen som er tenkt å være i kontakt med natrium i en elektrokjemisk celle av natrium/svoveltipe, eller eventuelt på begge sider av delen, et tynt glassjikt hvis tykkelse er av størrelsesorden noen mikrometer, f.eks. mellom 1 og 20 μm .

I henhold til forskjellige utførelsesvarianter av oppfinnelsen kan et sådant glass ha en molarformel $33 \text{ Na}_2\text{O}$, $67 \text{ B}_2\text{O}_3$, eller $27,5 \text{ Na}_2\text{O}$, $27,5 \text{ B}_2\text{O}_3$, 45 SiO_2 , eller også $12,5 \text{ NaO}$, $75 \text{ B}_2\text{O}_3$, $12,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, og det oppviser da en god ioneledningsevne for natriumioner.

Med det formål å påføre et sådant belegg, innføres i sintringskammeret en bæregass som inneholder bestanddelene av nevnte glass, sammen med oksygen.

Glassets alkaliske bestanddel, nemlig Na_2O i de ovenfor angitte utførelseseksempler, avgis imidlertid vanligvis direkte fra de deler som sintres.

Det samme kan være tilfellet for Al_2O_3 når glasset omfatter en sådan bestanddel. I dette tilfellet kan imidlertid også, f.eks. AlCl_3 innføres i sintringskammeret sammen med oksygen.

For å frembringe bestanddelen B_2O_3 , kan det sammen med oksygen tilføres en boran slik som BH_3 , eller et borhalogenid, slik som f.eks. BCl_3 eller BBr_3 .

For å oppnå bestanddelen SiO_2 kan det sammen med oksygen innføres silan slik som SiH_4 eller en silisiumhalogenid slik som f.eks. SiCl_4 eller SiHCl_3 .

Den forbindelse som tilføres kan være iblandet en inert gass, slik som argon eller helium.

For å påføre et belegg av f.eks. Na_2O . B_2O_3 innføres i sintringskammeret under sintringsprosessen et borhalogenid (BCl_3 eller BBr_3) sammen med oksygen, idet vedkommende forbindelse kan være utspedd i en inert gass, slik som argon eller helium, og prosessen finner sted en forut bestemt tid og med en forut bestemt tilførsel av gass, som er fastlagt for å oppnå et belegg med gitt

tykkelse. Det bør bemerkes at i det tilfellet natrium inngår i glassets sammensetning, tilføres dette utelukkende fra det natriumoksyd-~~3~~-aluminiumoksyd som utgjør vedkommende deler som skal fremstilles.

En utførelsesvariant går ut på at det på bunnen av sint-ringskammeret før dette innføres i ovnen anbringes et fast produkt som spaltes under sintringsproessen og derved danner det tilsiktede glassjikt.

Således kan f.eks. en fastlagt mengde boraks anbringes i kammeret for å danne et glassbelegg $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Det skal nå angis noen konkrete eksempler på hvorledes oppfinnelsens fremgangsmåte kan utføres i praksis.

EKSEMPEL 1

I et sintringskammer som inneholder et rør med total vegg-overflate på 660 cm^2 ble det ved sintringstemperatur innført $330 \text{ cm}^3 \text{ BCl}_3$ utspedd i 8500 cm^3 oksygen med en total gasstilførsel på 8830 cm^3 i løpet av 20 minutter. Det belegg som derved ble oppnådd oppviste en tykkelse på omtrent $2 \mu\text{m}$.

EKSEMPEL 2

I et sintringskammer som inneholdt samme rør som angitt ovenfor, ble det innført 0,5 g dehydratisert boraks.

Det belegg som ble oppnådd på denne måte oppviste en tykkelse på omtrent $10 \mu\text{m}$.

Delene av fast elektrolytt i henhold til oppfinnelsen oppviste en levetid meget lenger enn levetiden for de natrium/svovel-celler hvor delene ble anvendt.

For å gi et begrep om den oppnådde forbedring kan det angis at en natrium/svovel-celle som benytter en elektrolytt av natriumoksyd- β -aluminiumoksyd av vanlig type, viser seg å være utbrukt etter 7 dager med perioder av kraftige oppladninger og utladninger.

I motsetning til dette, oppviser celler med elektrolytter dekket av et tynt glassbelegg i henhold til oppfinnelsen uforandrede driftsegenskaper etter 10 døgns drift av samme art som angitt ovenfor.

Oppfinnelsen kan med fordel utnyttes ved natrium/svovel-celler for elektrisk trekkraft.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av deler av alkali-metalloksyd- β -aluminiumoksyd med følgende prosessstrinn i rekkefølge:

- A) Pulver av aluminiumoksyd og pulver av natriumkarbonat blandes intimt til en blanding hvor mengdeforholdet $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ ligger mellom 5 og 11,
- B) denne intime blanding varmes opp i åpen digel,
- C) den oppvarmede blanding tillates fri avkjøling,
- D) det således frembragte pulver knuses,
- E) delene tildannes til ønsket form,
- F) de formede deler innføres i et sintringskammer, og
- G) komponentene sintres i kammeret,

k a r a k t e r i s e r t v e d at sintringskammeret tilføres minst én forbindelse som spaltes under sintringen og på minst én av delenes veggflater danner et tynt glass-sjikt som oppviser høy ionisk ledningsevne for natrium-ioner.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte forbindelse føres inn i sintringskammeret i gassform sammen med oksygen under sintringsprosessen i løpet av en fastlagt tid og med mengdestrøm i samsvar med den sjikttykkelse som ønskes oppnådd.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det glasssjikt som avsettes oppviser et valgt molærforhold med følgende materialsammensetninger:

$33 \text{ Na}_2\text{O}, 67 \text{ B}_2\text{O}_3; 12,5 \text{ Na}_2\text{O}, 75 \text{ B}_2\text{O}_3, 12,5$
 $\text{Al}_2\text{O}_3; 27,5 \text{ Na}_2\text{O}, 27,5 \text{ B}_2\text{O}_3, 45 \text{ SiO}_2.$

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bestanddelen Na_2O i glasset tilføres fra selve det anvendte alkalimetalloksyd- β -aluminiumoksyd.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 3 eller 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bestanddelen B_2O_3 i glasset oppnås ved at det sammen med oksygenet tilføres en forbindelse valgt blant boraner og borhalogenider.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 3 - 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bestanddelen Al_2O_3 i glasset tilføres fra selve det foreliggende alkalimetalloksyd- β -aluminiumoksyd i delene.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 3 - 5,

150796

8

k a r a k t e r i s e r t v e d at bestanddelen Al_2O_3 i gläset tilføres fra det foreliggende alkali-metalloksyd-~~p~~-aluminiumoksyd samt ved tilførsel av AlCl_3 sammen med oksygenet.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 3 - 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at bestanddelen SiO_2 oppnås ved at det sammen med oksygenet tilføres en forbindelse valgt blant silaner og silisiumhalogenider.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 5, 7 og 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at den tilførte forbindelse utspedes i en inert gass.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte forbindelse anbringes i sintringskammeret forut for sintringsprosessen i fast form og forut fastlagt mengde i samsvar med den ønskedes tykkelse av glassjiktet.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at det for å frembringe nevnte forbindelse i det minste anvendes boraks.

12. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 - 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at glassjiktet gis en tykkelse mellom 1 og 20 μm .