

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 17831

(54)

Procédé de fabrication de poudre d'oxyde de nickel lithié.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). B 22 F 9/16; C 01 G 53/04; H 01 M 4/32.

(22)

Date de dépôt..... 22 septembre 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA, 26 septembre 1980, n° 191.136.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 2-4-1982.

(71)

Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux EUA.

(72)

Invention de : Ronald Henry Arendt.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Alain Catherine, GETSCO,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de préparation de poudre d'oxyde de nickel lithié destinée plus particulièrement à la cathode d'une pile à combustible à carbonate fondu. A l'heure actuelle on prépare ce matériau par oxydation d'une
5 plaque de nickel poreuse convenable dans l'environnement cathodique pendant le commencement du fonctionnement de la pile à combustible. Bien qu'il soit généralement reconnu que l'oxydation du nickel soit un processus rapide dans ces conditions, il se pose encore certaines questions concernant la cinétique et
10 l'achèvement de l'étape de lithiation (par l'électrolyte fondu) qui est nécessaire pour établir la conductivité électronique requise dans la structure cathodique. De plus, le processus d'oxydation altère la structure poreuse de la cathode d'une manière difficile à prévoir ou régler. Comme la porosité de
15 l'électrode doit de façon appropriée s'accorder à celle de la structure d'électrolyte, il est souhaitable de rendre maximum l'action sur le développement de la porosité de la cathode.

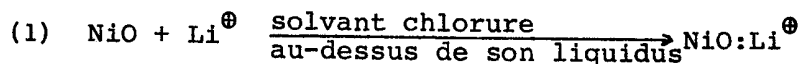
On améliorerait le réglage des caractéristiques de porosité de la cathode par élimination de l'oxydation in situ de la
20 plaque de nickel. Un moyen consiste à fabriquer une structure de cathode à partir de poudre de NiO lithiée appropriée. On pourrait s'attendre à ce qu'une telle structure conserve mieux les caractéristiques de porosité établies lors de leur fabrication et qu'elles fournissent une conductivité électronique optimale
25 à partir du début du fonctionnement de la cellule. La préparation d'une poudre de NiO lithiée de façon convenable par des techniques de diffusion à l'état solide classiques est au mieux difficile. Il faut des températures élevées pour obtenir une répartition homogène convenable de $\text{Li}^\oplus$ dans NiO, lorsque
30 le $\text{NiO}:\text{Li}^\oplus$ se fritte. Le produit aggloméré doit être fragmenté à une taille de particules appropriée pour la fabrication de la structure cathodique. Cette fragmentation, un procédé mécanique, peut conduire à une contamination notable du $\text{NiO}:\text{Li}^\oplus$, qui aura un impact final néfaste sur les performances de la cathode.

35 La présente invention fournit un procédé de préparation d'oxyde de nickel lithié qui ne nécessite pas les procédés de

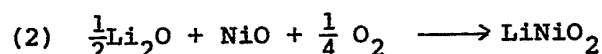
fragmentation intensifs requis avec des matériaux ayant réagi à l'état solide. Il est basé sur l'utilisation d'un sel fondu comme milieu de réaction pour la formation du produit. Le sel assure deux fonctions principales. Premièrement, il fournit une
 5 couche limite entre les cristallites ce qui empêche une formation notable d'aggrégats. Deuxièmement, il fournit une source de $\text{Li}^{\oplus}$ de composition uniforme (activité chimique) en contact intime avec le NiO . Ce dernier point est important au vue de la volatilité reportée des composés du lithium (LiOH , Li_2O , Li_2CO_3)
 10 à des températures ($>>1073^\circ\text{C}$) utilisés habituellement pour préparer l'oxyde de nickel lithié.

En bref, le procédé de la présente invention pour la production d'oxyde de nickel lithié ayant une teneur en cation $\text{Li}^{\oplus}$ prédéterminée de façon approximative, consiste à fournir
 15 un mélange de particules de NiO en quantité prédéterminée, une source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ en quantité prédéterminée et un chlorure alcalin fondu comme solvant, ce chlorure alcalin étant choisi dans le groupe comprenant le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et leurs mélanges, à dissoudre dans ce solvant
 20 fondu la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ et une partie des particules de NiO , à faire réagir le NiO dissout et les cations $\text{Li}^{\oplus}$ dans ce chlorure de métal alcalin fondu servant de solvant pour faire précipiter l'oxyde de nickel lithié résultant sur les particules de NiO non dissoutes formant ainsi une encapsulation noire
 25 adhérente sur ces particules, le chlorure servant de solvant étant maintenu à une température de réaction pour laquelle le chlorure est fondu mais inférieure à la température à laquelle fond l'oxyde de nickel lithié, ce chlorure alcalin servant de solvant étant présent en une quantité au moins suffisante pour
 30 effectuer la réaction, la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ pouvant se dissoudre dans ce chlorure fondu servant de solvant pour produire des cations $\text{Li}^{\oplus}$ et un sous-produit gazeux, et à récupérer les particules de NiO revêtues en dissolvant le chlorure et en séparant ces particules de NiO revêtues de la solution saline
 35 résultante.

La réaction de production d'oxyde de nickel lithié est la suivante :

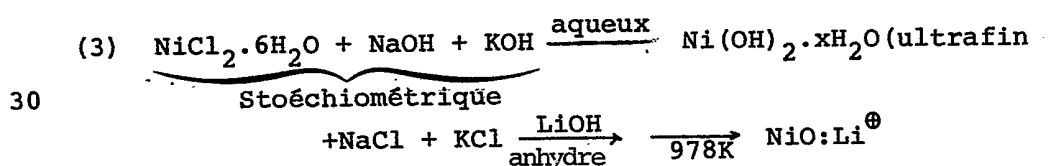


Bien que la réaction (1) montre l'oxyde de nickel lithié sous forme de $\text{NiO}:\text{Li}^{\oplus}$, chaque cation $\text{Li}^{\oplus}$ formant une solution avec NiO convertit un cation Ni^{++} en Ni^{+++} , par conséquent, le cation $\text{NiO}:\text{Li}^{\oplus}$ est un mélange de Ni^{++} et de Ni^{+++} jusqu'à ce que
 5 la limite de la solution solide soit atteinte. Ensuite, il se forme LiNiO_2 comme le montre la réaction suivante :



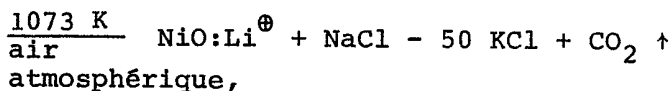
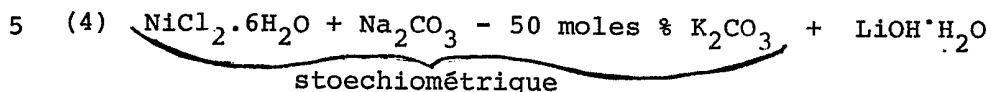
10 Dans une réalisation de la présente invention, le chlorure alcalin et un précurseur pour les particules de NiO sont produits in situ en formant une solution aqueuse de quantités stoéchiométriques de NiCl_2 et d'un hydroxyde alcalin choisi dans le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et
 15 leurs mélanges, et une quantité prédéterminée de la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$. NiCl_2 et l'hydroxyde alcalin réagissent, de préférence à température ambiante, pour produire des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et le chlorure alcalin. Le mélange résultant est chauffé à une température de réaction à laquelle le chlorure alcalin
 20 est fondu convertissant les particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en particules de NiO, dont une partie se dissout dans le solvant fondu, réagit avec les cations $\text{Li}^{\oplus}$ et précipite sur les particules non dissoutes de NiO formant un revêtement d'encapsulation noir adhérent sur celles-ci.

25 De préférence, dans cette réalisation, la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ est LiOH. On peut illustrer cette réalisation par la réaction suivante :



Dans une autre réalisation de la présente invention, le chlorure alcalin et les particules de NiO sont produites in situ en formant un mélange de quantités stoéchiométriques de NiCl_2 et
 35 d'un carbonate alcalin et d'une quantité prédéterminée d'une source de cation $\text{Li}^{\oplus}$, ce carbonate alcalin étant choisi dans le groupe comprenant le carbonate de sodium, le carbonate de potassium et leurs mélanges, et en chauffant ce mélange à une

température de réaction faisant réagir le mélange pour produire le chlorure alcalin fondu et les particules de NiO. De préférence, dans cette réalisation, la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ est LiOH. On peut illustrer cette réalisation par la réaction suivante :



10 2 heures
creuset $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$

Une autre réalisation de la présente invention pour la production de poudre d'oxyde de nickel lithié de teneur en cation $\text{Li}^{\oplus}$ approximativement prédéterminée, consiste à fournir
15 du NiO particulaire en une quantité prédéterminée ou un précurseur de ce dernier, à fournir une source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ en une quantité prédéterminée, à fournir un chlorure alcalin choisi dans le groupe comprenant le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et leur mélange, à former un mélange de
20 ce NiO ou précurseur de ce dernier, de la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ et du chlorure servant de solvant, à chauffer ce mélange à une température de réaction au moins suffisante pour fondre le chlorure, à dissoudre dans le solvant fondu la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ et une partie des particules de NiO, ce précurseur se
25 décomposant complètement à la température de réaction ou en-dessous de celle-ci pour produire les particules de NiO et un sous-produit gazeux, la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ étant soluble dans le chlorure fondu pour produire des cations $\text{Li}^{\oplus}$ et un sous-produit gazeux, à faire réagir le NiO dissout et les cations
30 $\text{Li}^{\oplus}$ dans le solvant fondu pour faire précipiter l'oxyde de nickel lithié résultant sur les particules de NiO non dissoutes pour former un revêtement d'encapsulation noir adhérent sur celles-ci, le chlorure fondu servant de solvant étant maintenu à une température de réaction inférieure à la température pour
35 laquelle l'oxyde de nickel lithié fond, le chlorure alcalin servant de solvant étant présent en une quantité au moins suf-

fisante pour la mise en oeuvre de la réaction, et à récupérer les particules de NiO revêtues en dissolvant le chlorure et en séparant les particules de NiO revêtues de la solution saline résultante.

- 5 Dans la mise en oeuvre du procédé de la présente invention, les réactifs ou précurseurs des réactifs peuvent être de qualité commerciale ou technique, et leur pureté particulière dépend grandement de l'application particulière de la poudre d'oxyde de nickel lithié résultante. Plus particulièrement,
- 10 les réactifs ne doivent pas contenir d'impuretés qui auraient un effet néfaste notable sur la poudre d'oxyde de nickel lithié résultante ou sur son application particulière.

- Les réactifs ou leurs précurseurs doivent être d'une granulométrie qui permet la réaction. Généralement, on les
- 15 utilise de façon satisfaisante avec la granulométrie du commerce qui, d'ordinaire, va d'une taille inférieure au micromètre jusqu'à environ 100 micromètres. Les poudres de réactifs doivent également être exemptes de larges aggrégats durs, c'est-à-dire, de taille notablement supérieure à 100 micromètres,
- 20 qui pourraient rester après le mélange et empêcher un contact suffisant des réactifs pour des vitesses de réaction suffisantes. De préférence, les particules de NiO auront une granulométrie moyenne allant d'une taille inférieure au micromètre à environ 10 micromètres et mieux encore, elles auront une taille moyenne
- 25 inférieure au micromètre.

- Dans le procédé de la présente invention, on choisit le chlorure dans le groupe comprenant le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et leurs mélanges. Le chlorure alcalin servant de solvant doit être présent en une quantité au moins
- 30 suffisante pour la mise en oeuvre de la réaction de la présente invention. Généralement, le chlorure servant de solvant est présent en une quantité minimum d'au moins environ 20 % en poids de la quantité totale des réactifs et de chlorure servant de solvant, et classiquement d'environ 50% en poids. Des
- 35 quantités de chlorure notablement inférieures à 20% en poids ne sont pas pratiques car la réaction voulue ne s'effectuerait pas. Il n'y a pas de limite supérieure critique en chlorure,

mais des quantités de chlorure supérieures à environ 80% en poids de la quantité totale des réactifs et de chlorure servant de solvant ne procurent aucun avantage notable.

Les réactifs ou leurs précurseurs ou les sources de ces
5 réactifs et le chlorure alcalin servant de solvant ou les sources de ce dernier sont mélangés pour produire un mélange intime afin d'assurer un bon contact et une réaction complète. L'opération de mélange réel peut s'effectuer de plusieurs manières qui n'introduisent pas d'impuretés néfastes dans la
10 poudre d'oxyde de nickel lithié résultante, telles que par exemple en utilisant un milieu de broyage en matière plastique ou en céramique. Par exemple, on peut mélanger des petits échantillons de produits d'environ 0,10 kg en mélangeant au tonneau des composants dans un récipient en matière plastique.
15 Les échantillons plus grands, de l'ordre de 0,750 kg de produit pourront être plus commodément mélangés par broyage à sec dans un broyeur à récipient d'alumine α de 6 litres pendant un minimum de 15 minutes. Le broyage sert aussi à briser tout agglomérat de réactif et de solvant et à réduire tous les
20 matériaux à des tailles de particules comparables, ce qui aide à l'homogénéité globale. On peut utiliser le broyage ou le mélangeage en voie humide mais ce dernier n'offre aucun avantage notable par rapport au broyage à sec.

La température de réaction particulière utilisée dépend
25 grandement du chlorure servant de solvant présent et de la vitesse de réaction voulue, c'est-à-dire de la vitesse de précipitation voulue. Généralement, plus la température de réaction est élevée, plus est élevée la vitesse de réaction. Sous la forme fondue, le chlorure présent est un solvant pour
30 la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ et une partie mineure des particules de NiO . Habituellement, d'environ 10^{-5} à environ 10^{-10} en fraction molaire de NiO se dissolvent dans le chlorure alcalin fondu. La température de réaction minimale est la température pour la quelle le chlorure ou le mélange de sels fond et pour
35 le chlorure de sodium seul le point de fusion ou température de liquidus est d'environ 1073 K (800°C) tandis que pour le chlorure de potassium seul, il est d'environ 1063K (790°C).

Tous les mélanges de chlorure de sodium et de chlorure de potassium fondent à une température en-dessous du point de fusion du chlorure de sodium seul et ainsi, pour le mélange eutectique de 50 moles pourcent de chlorure de potassium et 50 moles pourcent de chlorure de sodium, la température de réaction minimale est de 931 K (658°C). De préférence, dans la présente invention, la température de réaction minimale est d'au moins d'environ 10 K au-dessus du point de fusion, c'est-à-dire de la température de liquidus du chlorure ou du mélange de sels car une telle température assure une fusion complète du chlorure et accroît également la fluidité du sel fondu produisant un mouillage accru du mélange réactionnel. Cependant, la température de réaction maximum est toujours en dessous du point de fusion de l'oxyde de nickel lithié à précipiter, qui est environ la même que celle de LiO, 2263 K (1990 °C), et doit être maintenue en-dessous de la température à laquelle le chlorure se vaporise de façon notable. En particulier, on recommande une température de réaction allant d'environ 973 K (700°C) à environ 1373 K (1100°C) car il n'y a aucune difficulté à maintenir et à obtenir des vitesses de précipitation élevées sans vaporisation notable du sel fondu servant de solvant.

A la température de réaction, le chlorure fond et la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ fond dans le chlorure ainsi qu'une partie des particules de NiO. Le NiO dissous réagit avec les cations $\text{Li}^{\oplus}$ formant avec eux une solution, c'est-à-dire, de l'oxyde de nickel lithié, qui précipite sur les particules de NiO non dissoutes formant un revêtement noir qui encapsule les particules de NiO. On peut faire varier l'épaisseur du revêtement déposé par un certain nombre de techniques tel que par exemple, en faisant varier la durée à température constante. On maintient la température de réaction jusqu'à ce que la réaction soit totale. Le temps de réaction particulier dépend grandement de la température de réaction ainsi que de la quantité de chlorure présent et peut se déterminer de façon empirique. Lorsque la réaction est terminée, on refroidit la masse réactionnelle à toute vitesse convenable, de préférence dans l'air et de préférence jusqu'à la tempéra-

ture ambiante.

La masse réactionnelle refroidie est un gâteau solide cuit dans lequel les particules de NiO revêtues d'oxyde de nickel lithié sont réparties dans une matrice de chlorure solidifié.

5 on désintègre le gâteau avec de l'eau pour obtenir les particules revêtues et une solution aqueuse de NaCl et/ou KCl. Plus particulièrement, on ajoute de l'eau, de préférence de l'eau distillée ou déionisée pour empêcher l'introduction d'impuretés et de préférence à température ambiante, à la

10 masse réactionnelle solide en une quantité au moins suffisante pour dissoudre tout le chlorure. La solubilité du chlorure présent est d'environ 0,3 kg/litre d'eau à température ambiante. Cette dissolution s'effectue de préférence dans un récipient en matière plastique, et du point de vue pratique

15 avec mélange pour réduire encore le temps de dissolution, en utilisant, par exemple, un agitateur en acier inoxydable ou en plastique entraîné par un moteur. Lorsque le chlorure se dissout, la masse solide se désintègre laissant les particules revêtues, c'est-à-dire la poudre, qui ne contient pas alors

20 d'agglomérat perceptible, c'est-à-dire perceptible à l'oeil, et on recueille ensuite, lave et sèche.

On peut récupérer la poudre revêtue de la solution aqueuse de chlorure surnageante par un certain nombre de techniques. Par exemple, on peut la récupérer en décantant la solution surna-

25 geante et en séchant la poudre à l'air. La technique de récupération particulière dépend des impuretés qui peuvent être présentes, et de la pureté requise pour le produit fabriqué à partir de cette poudre. De préférence, on ajoute un agent de floculation qui est un agent organique soluble dans l'eau de

30 préférence un agent anionique en une quantité suffisante pour faire flocculer et se déposer la poudre. Après plusieurs lavages et décantations, on sèche la poudre humide. De préférence, on ajoute l'agent de floculation à la solution aqueuse, environ 0,1 g d'agent de floculation pour 100 g d'eau étant habituel-

35 lement satisfaisant, et de préférence, on utilise cet agent de floculation en quantité juste nécessaire pour faire se déposer la poudre. Pour la production de poudre de haute pureté, l'agent

de floculation doit être totalement éliminable par chauffage de la poudre dans l'air à des températures inférieures au point de fusion de la poudre et de préférence ne dépassant pas environ 1073 K (800°C). De préférence, pour éliminer toute
5 l'eau restante et agent de floculation, on chauffe la poudre à environ 773 K (500°C) pendant environ 20 minutes.

En variante, dans le procédé de la présente invention, si on le souhaite, on peut utiliser un précurseur inorganique particulaire de NiO. Le précurseur doit se décomposer totale-
10 ment pour former des particules de NiO et un sous produit gazeux ou des sous-produits gazeux ne laissant pas d'impuretés dans la masse réactionnelle. Parmi ces précurseurs de NiO utiles dans le procédé de la présente invention, on peut citer les carbonates, les hydroxydes et les nitrates. On doit utiliser
15 le précurseur en quantité suffisante pour produire NiO en quantité voulue.

La source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ selon la présente invention est un composé ou matériau qui se dissout dans le chlorure alcalin fondu pour donner des cations $\text{Li}^{\oplus}$ et un sous produit
20 gazeux. Parmi ces sources de cation $\text{Li}^{\oplus}$ utiles dans le procédé de la présente invention on peut citer Li_2O , LiNO_3 , LiOH , Li_2CO_3 et Li_2SO_4 .

La poudre revêtue de la présente invention est électro-
niquement conductrice et se compose de particules de NiO en-
25 capsulées avec un revêtement adhérent noir d'oxyde de nickel lithié. Le revêtement est constitué d'oxyde de nickel et de cations $\text{Li}^{\oplus}$ en solution solide dans laquelle le cation nickel est un mélange de Ni^{++} et Ni^{+++} jusqu'à ce qu'elle soit saturée par des cations $\text{Li}^{\oplus}$ point de saturation auquel le cation est
30 Ni^{+++} .

La teneur en cation $\text{Li}^{\oplus}$ de la poudre revêtue de la présente invention doit être au moins suffisante pour la rendre électriquement conductrice. Habituellement, une
fraction de cation $\text{Li}^{\oplus}$ de 0,02 à environ 0,03 de la teneur
35 total en cations $\text{Li}^{\oplus}$ et nickel de la poudre rend la poudre électriquement conductrice. La teneur maximum en cations $\text{Li}^{\oplus}$ est son point de saturation dans l'oxyde de nickel et ce

point de saturation est d'environ 0,10 à environ 0,15 cation $\text{Li}^{\oplus}$ par rapport à la teneur totale en cation $\text{Li}^{\oplus}$ et nickel de la poudre. La poudre de la présente invention contient des cations $\text{Li}^{\oplus}$ en quantité prédéterminée qui dépend grandement
 5 des propriétés électroniques particulières voulues. La source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ est utilisée en une quantité prédéterminée nécessaire pour produire la quantité prédéterminée de cations $\text{Li}^{\oplus}$ dans la poudre et ces quantités prédéterminées sont déterminables empiriquement. Habituellement, on utilise une
 10 quantité de la source de cations $\text{Li}^{\oplus}$ en excès par rapport à celle nécessaire pour la poudre pour établir une activité de $\text{Li}^{\oplus}$ fondu particulière.

La teneur en cations $\text{Li}^{\oplus}$ de la poudre de la présente invention peut être déterminée par un certain nombre de
 15 techniques, telles que par exemple, des analyses chimiques par voie humide.

L'analyse par diffraction des rayons-X de la poudre de la présente invention montre une phase pure de NiO .

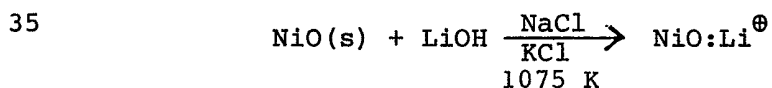
La poudre revêtue de la présente invention peut être
 20 préparée exempte d'impuretés ou exempte d'impuretés notables. Par conséquent, lorsqu'on utilise le même procédé, ses propriétés sont reproductibles de lot à lot. On peut fabriquer la poudre de la présente invention dans une forme ayant une grande variété d'applications électroniques. Par exemple, on
 25 peut la comprimer en un comprimé utile comme cathode pour une pile à combustible à carbonate fondu.

Dans les exemples suivants, sauf indications contraires, la procédure a été la suivante: les matériaux utilisés étaient des matériaux pour analyse.

30 La fraction de cations $\text{Li}^{\oplus}$ déterminée par analyse chimique par voie humide est basée sur la teneur totale en cations $\text{Li}^{\oplus}$ et cations nickel de la poudre.

EXEMPLE 1.

On peut illustrer cet exemple par la réaction suivante :



On a mélangé dans un récipient de polyéthylène pendant 5 heures 500 grammes de poudre de NiO ayant une granulométrie moyenne de 0,1 micron, 38,29 grammes de LiOH.H₂O ayant une granulométrie allant jusqu'à environ 100 micromètres., 219,70 grammes 5 de NaCl et 280,30 grammes de KCl pour obtenir un mélange apparemment homogène. On a ensuite chargé le mélange dans des creusets denses d'alumine α recouverts et on a chauffé à l'air avec une vitesse de montée en température de 100 K par heure jusqu'à 1.078 K, température que l'on a maintenue pendant 10 5,5 heures, puis on a refroidi (à une vitesse inférieure ou égale à 100 K par heure) jusqu'à la température ambiante.

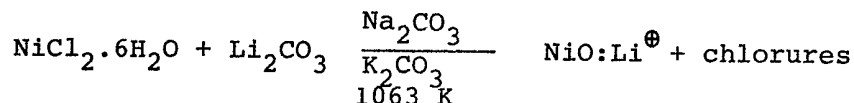
Pour récupérer le produit, on a placé la masse refroidie dans 6 litres d'eau distillée à température ambiante dans un récipient de plastique muni d'un agitateur en acier inoxydable 15 revêtu de plastique entraîné par un moteur. Après environ 10 minutes d'agitation, le gâteau analogue à une brique se désintègreait totalement en une fine poudre ne contenant pas d'aggrégats visuellement perceptibles. On a ajusté le pH de la bouillie résultant à environ 6 au moyen de CH₃COOH. On a 20 poursuivi le mélange de la bouillie résultante à température ambiante pendant 30 minutes.

On a alors ajouté à la bouillie agitée environ 25 ml d'une solution aqueuse à 0,1 % en poids d'un flocculant anionique (une poudre de polyamide-imide vendue sous la marque 25 Hercofloc 821) dans de l'eau distillée. On a ensuite recueilli la poudre sur un filtre (qualité pour analyse) lavée copieusement à l'eau distillée, et enfin avec CH₃CH₂OH à 95% en volume puis séchée dans l'air à 523 K.

On a récupéré 500,0 grammes de produit. Le produit était 30 une poudre noire. On a analysé des parties de la poudre. L'analyse par diffraction des rayons-X montrait une phase pure de NiO. Les mesures de surface spécifique par la technique du B.E.T. donnent une valeur de 1,12 m² par gramme ce qui indique un diamètre cristallin sphérique moyen équivalent 35 d'environ 0,797 microns. L'analyse chimique par voie humide de la poudre donnait une fraction de cation Li⁺ de 0,038 (3,8 % de cation).

Exemple 2

On peut illustrer cet exemple par la réaction suivante :



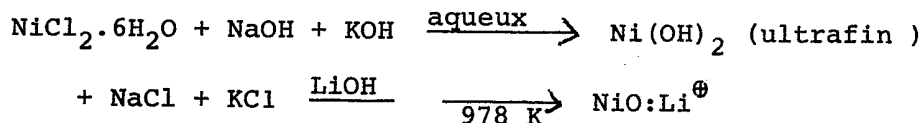
5 On a placé dans un mortier, pastillé et réduit jusqu'à homogénéité apparente, 167,34 grammes de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ayant une granulométrie moyenne d'environ 100 micromètres, 13,81 grammes de LiCO_3 de granulométrie allant jusqu'à environ 100 micromètres 35,47 g de Na_2CO_3 et 46,25 grammes de K_2CO_3 . On a transféré 10 le mélange résultant dans un creuset dense d'alumine α recouvert, chauffé à la vitesse de 100 K par heure jusqu'à 1063 K, température que l'on maintenait pendant 5 heures dans l'air, puis on a refroidi à une vitesse inférieure ou égale à 100 K par heure jusqu'à température ambiante.

15 On a récupéré le produit de la même manière que dans l'exemple 1 excepté que l'on a utilisé 2 litres d'eau distillée.

L'analyse par diffraction de rayons-X de la poudre montrait une phase pure de NiO. Les mesures de surface spécifique par la technique du B.E.T ont donné une valeur de 1,23 m² 20 par gramme ce qui indique un diamètre cristallin sphérique moyen, équivalent de 0,55 micron. L'analyse chimique par voie humide de la poudre a donné une fraction de cation $\text{Li}^\oplus$ de 0,054 (5,4 % de cation).

Exemple 3

25 On peut illustrer cet exemple par la réaction suivante :



Les quatre composants utilisés étaient 159,08 g de 30 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ayant une granulométrie moyenne d'environ 100 micromètres 7,02 g de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ayant une granulométrie allant jusqu'à environ 100 micromètres, 42,43 g de KOH à 88,5 % en poids et 34,5 ml de NaOH en solution aqueuse à 50% en poids. On a dissous le $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 200 ml d'eau distillée. On a dissous les 35 composants NaOH et KOH dans 200 ml d'eau distillée et le

LiOH.H₂O dans 50 ml d'eau distillée pour obtenir trois solutions distinctes. On a ajouté la solution de NaOH-KOH à la solution de NiCl₂ en agitant vigoureusement pour précipiter Ni(OH)₂.xH₂O ultra fin dans NaCl-KCl aqueux, puis on y a
5 ajouté la solution de NiOH et homogénéisé soigneusement en agitant vigoureusement.

On a réduit jusqu'à séchage complet la bouillie résultante en chauffant à l'air à 453 K. Le matériau sec résultant a ensuite été transféré dans un creuset d'alumine-α dense
10 recouvert et chauffé à la vitesse de 100 K par heure jusqu'à 978 K, température que l'on maintenait pendant 30 minutes dans l'air, puis on l'a refroidi à une vitesse inférieure ou égale à 100 K par heure jusqu'à la température ambiante. On a récupéré le produit de la même manière que dans l'exemple 1.
15 On a récupéré 50 g de produit. Le produit était une poudre libre noire. L'analyse par diffraction des rayons-X montrait une phase pure de NiO. Les mesures de surface spécifique par la technique du B.E.T. ont donné une valeur de 6,25 m² par gramme ce qui indique un diamètre cristallin sphérique moyen
20 équivalent d'environ 0,14 micromètres.

Exemple 4.

On a broyé environ 500 g de la poudre de l'exemple 1 pendant 2 heures dans CH₃OH absolu en utilisant des billes d'alumine-α dense de 0,95 centimètre et on a ensuite séché
25 par chauffage à l'infrarouge.

On a comprimé environ 0,5 g. de la poudre sèche résultante dans une matrice en acier à température ambiante sous une pression de 13,8 N/mm². La pastille résultante avait une masse volumique d'environ 55 % de la masse théorique.

30 On a placé la pastille dans un appareil de mesure de la conductivité. On a mesuré sa conductivité à 923 K dans une atmosphère en circulation constituée d'un mélange d'oxygène et de dioxyde de carbone et on a déterminé qu'elle était
de 20,63 mho centimètre. Une telle conductivité la
35 rend utile comme cathode dans une pile à combustible à carbonate fondu.

Exemple 5

On a comprimé la poudre de l'exemple 4 dans une matrice en acier à température ambiante sous une pression de $13,8 \text{ N/mm}^2$ pour produire une plaque de 10,16 cm ayant une
5 épaisseur d'environ 0,38 mm d'épaisseur et une masse volumique d'environ 45% de la masse théorique. Une telle plaque serait utile comme cathode dans une pile à combustible à carbonate fondu.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'une poudre d'oxyde de nickel lithié de teneur en cations $\text{Li}^{\oplus}$ approximativement prédéterminée caractérisé en ce qu'il consiste à fournir un mélange de
- 5 particules de NiO en quantité prédéterminée, une source cations $\text{Li}^{\oplus}$ en quantité prédéterminée et un chlorure alcalin fondu comme solvant, ce chlorure alcalin servant de solvant étant choisi dans le groupe comprenant le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et leurs mélanges, la source de
- 10 cations $\text{Li}^{\oplus}$ étant soluble dans le chlorure fondu pour produire des cations $\text{Li}^{\oplus}$ et un sous produit gazeux, à dissoudre dans le solvant fondu la source de cations $\text{Li}^{\oplus}$ et une partie des particules de NiO, à faire réagir le NiO et le cation $\text{Li}^{\oplus}$ dissous dans le chlorure alcalin fondu pour faire précipiter
- 15 l'oxyde de nickel lithié résultant sur les particules de NiO non dissoutes pour former un revêtement d'encapsulation noir adhérent sur celles-ci, le chlorure fondu servant de solvant étant maintenu à une température de réaction pour laquelle le chlorure est fondu mais inférieure à la température à laquelle
- 20 l'oxyde de nickel lithié fond, ce chlorure alcalin servant de solvant étant présent en une quantité au moins suffisante pour la mise en oeuvre de la réaction, et à récupérer les particules de NiO revêtues par dissolution du chlorure et séparation des particules de NiO revêtues de la solution saline résultante.
- 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chlorure alcalin et un précurseur des particules de NiO sont produits in situ en formant une solution aqueuse avec des quantités stœchiométriques de NiCl_2 et d'un hydroxyde alcalin choisi dans le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et leurs mélanges et la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$,
- 30 à faire réagir le NiCl_2 et l'hydroxyde alcalin pour produire des particules de Ni(OH)_2 et à chauffer le mélange résultant à la température de réaction pour produire les particules de NiO.
- 35 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la source de cations $\text{Li}^{\oplus}$ est LiOH.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le chlorure alcalin et les particules de NiO sont produits in situ en formant un mélange de quantités stoéchiométriques de NiCl_2 et d'un carbonate alcalin et d'une
5 quantité prédéterminée d'une source de cations $\text{Li}^{\oplus}$, ce carbonate alcalin étant choisi dans le groupe comprenant le carbonate de sodium, le carbonate de potassium et leurs mélanges, et à chauffer ce mélange à la température de réaction pour faire réagir ce mélange afin de produire le chlorure alcalin
10 fondu servant de solvant et les particules de NiO.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la source de cations $\text{Li}^{\oplus}$ est LiOH.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le chlorure est un mélange constitué
15 d'environ 50 moles % de chlorure de sodium et d'environ 50 moles % de chlorure de potassium.
7. Procédé de production de poudre d'oxyde de nickel lithié de teneur en cations $\text{Li}^{\oplus}$ approximativement prédéterminée caractérisé en ce qu'il consiste à fournir du NiO particulaire
20 en une quantité prédéterminée ou un précurseur de celui-ci, à fournir une source de cations $\text{Li}^{\oplus}$ en une quantité prédéterminée, à fournir un chlorure alcalin choisi parmi le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et leurs mélanges, à former un mélange du NiO ou de son précurseur, de la source de cations $\text{Li}^{\oplus}$ et du
25 chlorure servant de solvant, à chauffer ce mélange à une température de réaction au moins suffisante pour faire fondre le chlorure, à dissoudre dans le solvant fondu la source de cation $\text{Li}^{\oplus}$ et une partie des particules de NiO, le précurseur se décomposant totalement à la température de réaction ou en dessous de celle-
30 ci pour produire les particules de NiO et un sous produit gazeux, la source de cations $\text{Li}^{\oplus}$ étant soluble dans le chlorure fondu servant de solvant pour produire des cations $\text{Li}^{\oplus}$ et un sous produit gazeux, à faire réagir le NiO dissous et les cations $\text{Li}^{\oplus}$ dans le solvant fondu pour faire précipiter l'oxyde
35 de nickel lithié résultant sur les particules de NiO non dissoutes afin de former un revêtement d'encapsulation noir adhérent sur celles-ci, le chlorure fondu servant de solvant étant

maintenu à une température de réaction inférieure à la température à laquelle l'oxyde de nickel lithié fond, ce chlorure alcalin servant de solvant étant présent en une quantité au moins suffisante pour la mise en oeuvre de la réaction, et
5 à récupérer les particules de NiO revêtues en dissolvant le chlorure et en séparant les particules de NiO revêtues de la solution saline résultant.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la source de cations $\text{Li}^{\oplus}$ est choisie dans le groupe
10 comprenant Li_2O , LiNO_3 , LiOH , Li_2CO_3 et Li_2SO_4 .

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 8, caractérisé en ce que le chlorure alcalin servant de solvant est un mélange constitué d'environ 50 moles pourcent de chlorure de sodium et d'environ 50 moles pourcent de
15 chlorure de potassium.