

Eljárás litiummal adalékolt nikkel-oxid katódok
előállítására karbonát-olvadékos cellákhoz

ANSALDO S.p.A., Genova, ~~OLASZORSZÁG~~ IT

A bejelentés napja: 1991. 05. 31.

Elsőbbsége: 1990. 06. 01. (12469-A/90) IT
~~OLASZORSZÁG~~

Kivonat

A találmány tárgya eljárás litiummal adalékolt nikkel-
-oxid katódok előállítására karbonát-olvadékos cellákhoz,
amelynek során egy első lépésben porított nikkelt és
litium-karbonátot alaposan összekevernek, és egy második
lépésben a kapott zöld masszát a cellába behelyezik, majd
a cellát üzemi hőmérsékletre hevitik.

Fluor

1825/91

23873

IPVÉDELMI PÉLDÁNY

59 184

Képviselő:

DANUBIA SZABADALMI ÉS VÉDJEGY IRODA KFT.

Budapest

"A"

NS205: C25B 11/04

Eljárás litiummal adalékolt nikkel-oxid katódok
előállítására karbonát-olvadékos cellákhoz

ANSALDO S.p.A., Genova, ~~OLASZORSZÁG~~ IT

A feltaláló:

ANTOLINI Ermete, Genova, ~~OLASZORSZÁG~~ IT

A bejelentés napja: 1991. 05. 31.

Elsőbbsége: 1990. 06. 01. (12469-A/90) IT

~~OLASZORSZÁG~~

72466-501B/VO

A találmány tárgya eljárás lítiummal adalékolt nikkel-oxid katódok előállítására olyan karbonát-olvadékos cellákhoz, amelyeket a vonatkozó szakterületen karbonát-olvadékos tüzelőanyag celláknak (MCFC) neveznek.

Közelebbről a találmány tárgya eljárás nikkel-oxid - lítium katódok előállítására ilyen karbonát-olvadékos cellákhoz.

Napjainkban a karbonát-olvadékos cellákban alkalmazott katódok anyaga nikkel-oxid - lítium (amely általában 2 % kation-alakban lévő lítiumot tartalmaz), teljes porozitása 60-70 térfogat%-os és átlagos pórusátmérője 6 μm .

A technika állása szerint ilyen katódok előállítására két, "in situ" és "ex situ" elnevezéssel megjelölt eljárás szokásos.

Az "in situ" eljárás nikkel és szerves kötőanyagok [metil-cellulóz, poli(vinil-alkohol)] zagyából álló zöld massa készítésével kezdődik. Ez a zagy feldolgozható például mozgó szalagra történő folyamatos öntés útján.

Egy másik megoldásként a kiindulási zöld massa állhat nikkelt és pórusokat képző anyagokat (sztearinsavat, benzoésavat, magnézium-oxidot és hasonlókat) tartalmazó, szárazon, hidegen sajtolt porok keverékéből. Az előző eljárások egyikével kapott zöld masszát ezután redukáló közegben, 700-900 °C hőmérsékleten előszinterelik, és így nagymértékben pórusos nikkel lemezt kapnak.

Ezt a lemezt úgy helyezik a cellába, hogy annak katódját képezze, és a cella belsejében oxidálják a nikkelt, és így

LiNiO szilárd oldatot kapnak.

Az előzőekben leirt, hagyományos "in situ" előállítási eljárásnak hátránya, hogy a nikkel cellában történő oxidálása és litiumozása során kitágulás játszódik le, amelynek során a katód a térfogatváltozás következtében leválhat a cella falairól, és ezzel egyidejűleg az előszinterezési lépés során kapott adatokhoz viszonyítva a porozitás és az átlagos pórusméret csökkenése következhet be.

Ezenkívül az "in situ" litiumozáshoz az szükséges, hogy a nikkel-oxid adalékolásához szükséges litium mennyiségét az elektrolit szállítsa, ennek következtében az elektrolit elszegényedik litiumban, és a karbonát-olvadék eutektikus elegyének összetétele megváltozik.

Végül ez az ismert eljárás a zöld massa redukáló közegben végzett előszinterezését végzi, ami növeli a gyártási költségeket a felhasznált energia és gáz tekintetében. A technika állása szerint ismert másik, "ex situ" eljárásként ismert katód előállítás végső alakjukban lévő elektródok előállítását biztosítja a cellába helyezést megelőzően annak céljából, hogy az előzőekben ismertetett eljárás során felépő, a térfogatnövekedésből és a porozitás szabályozhatóságának megszűnéséből adódó nehézségek elkerülhetők legyenek.

Katódok előállítására két "ex situ" eljárás ismeretes, amelyek a következők:

- a) nikkel vagy nikkel-oxid, litium-karbonát és szerves kötőanyagok keverékét tartalmazó zöld massa szín-

terezése vagy levegőben vagy oxigén-atmoszférában
800-1200 °C hőmérsékleten;

b) pórusos nikkel-lemez előoxidálása, amit "in situ"
vagy "ex situ" litiumozás követ.

A mechanikai szilárdság, szabályozott porozitás és
elektromos vezetőképesség szempontjából az "ex situ" el-
járással előállított katódok javított tulajdonságokkal
rendelkeznek.

Az "ex situ" eljárással előállított katódok minősége a
cellában mutatott viselkedés alapján azonban elmarad az "in
situ" eljárással előállított katódokétól.

Ez azzal magyarázható, hogy a cella működése szem-
pontjából optimális mikroszerkezetet a lemez "in situ"
oxidálásával érhetjük el, ami lehetővé teszi az elektródban
kettős típusu porozitás kialakulását, amelyek közül a nagy
pórusok elősegítik a gáz átáramlását az elektródon, és a kis
pórusok az elektrolit abszorbeálását és visszatartását, ami
az elektrokémiai reakciók és az ionoknak az elektrolit-
-mátrixsal való érintkezése szempontjából kívánatos.

A találmány szerinti eljárás elhagyja az előszinterelési
lépést, amely az előzőekben ismertetett mindkét eljáráshoz
szükséges.

A találmány lényege eljárás litiummal adalékolt nikkel-
-oxid katódok előállítására karbonát-olvadékos cellákhoz,
amelynek során egy első lépésben porított nikkelt és
litium-karbonátot alaposan összekeverünk, és egy második
lépésben a kapott zöld masszát a cellába behelyezzük, majd

a cellát üzemi hőmérsékletre hevítjük.

A találmány szerinti eljárás során először porított nikkel, litium-karbonátot, metil-cellulózt és habzásgátló anyagot tartalmazó zagyot készítünk, és ezt a zagyot folytonosan egy mozgó szalagra öntve zöld masszát, azaz a zagy egyenletes rétegét kapjuk.

Tapasztalataink szerint a kapott zöld massa olyan texturával rendelkezik, ami egyszerű kezelést tesz lehetővé, és ezért az előzetes hőkezelés elvégzése nélkül behelyezhető a cellába.

A cellában elvégzendő második lépés során a zöld masszában lévő szerves anyagokat eltávolítjuk, a nikkel oxidáljuk, és a lemez sűrűségét megnöveljük.

Minthogy a zöld masszát cellába behelyezése előtt nem előszinterezzük, és az alkalmazott formálás következtében az oxidálás alatt nem megy végbe térfogatnövekedés, ellentétben az ismert "in situ" oxidálási eljárással, így az ezzel a jelenséggel kapcsolatos nehézségeket elkerüljük.

Ezenkívül a karbonátok megolvasztása nem előfeltétele a nikkel-oxid litiumozásának, mert a zöld masszában jelenlévő litium-karbonát a nikkel oxidációjával párhuzamosan a karbonátok olvadáspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten végbemegy.

Ezáltal a karbonát-keverékben elkerülhető a litium-karbonát koncentrációjának csökkenése.

A lemez előszinterezésének elmaradása az előzőekben ismertetett, hagyományos eljárásokhoz viszonyítva az energia-

költségek csökkenésével jár.

Cellákban 700 óra időtartamon keresztül végzett vizsgálatok eredményei az előzőekben leírt eljárásokkal előállított katódokhoz viszonyítva legalább ugyanolyan, vagy még jobb alkalmasságot igazoltak.

A találmány alapvető jellemzőit az igénypontok foglalják össze, a találmány tárgya és előnyei nyilvánvalóak a leírás következő részéből, amely ismerteti a találmány szerinti eljárás előnyös kiviteli alakját, valamint a csatolt rajzokat, amelyek közül

- az 1. ábra a találmány szerinti eljárás előnyös kiviteli alakjának megfelelő katód térfogatváltozását ábrázolja a lítiumarány függvényében, és
- a 2. ábra különböző típusu katódokat, közöttük a találmány szerinti eljárásnak megfelelő katódot tartalmazó karbonát-olvadékos cellák áramsűrűségének jellegét ábrázolja grafikusán.

A találmányt a következőkben példával szemléltetjük.

Példa

Egy 250 g mennyiségben alumínium-golyókat tartalmazó forgó edénybe a következő alkotókat adagoljuk:

- 125 g INCO 255 kereskedelmi nevű nikkelpor,
- 7 g Merck gyártmányú lítium-karbonát, amely
- 6 % lítiumtartalmu LiNiO szilárd oldat előállításához elegendő,
- 7 g metil-cellulóz,

2,5 g habzásgátló anyag és
250 g ioncserélt víz.

A fenti alkotókat az alumínium-golyók segítségével
őröljük, és 24 órán keresztül keverjük.

A kapott keveréket vákuum alatt gáztalanítjuk a keverés
során megkötött levegő eltávolítására.

Ezt követően a keveréket üveglapból kialakított síma
felületen oszlatjuk el, amelyet az így kapott zöld massa
későbbi eltávolításának megkönnyítésére méhviasszal vonunk
be, az eljáráshoz szalagöntéses módszert alkalmazunk
1,7 mm/s öntési sebességgel, amelynek során a zöld massa
kívánt vastagságának megfelelően 1-5 mm vastagságu lehúzó-
kést alkalmazunk.

A kapott zöld masszát 50 mm átmérőjű korongok alakjára
vágjuk, és karbonát-olvadékos cellák katódjaként vizsgáljuk.
A cella anódja 90 % nikkel és 10 %, nikkellel adalékolt tim-
föld, a cellamátrix melegsajtolással kapott litium-aluminát,
az elektrolit litium- és kálium-karbonát eutektikus elegye.

A cellát ezután 650 °C-ra hevítjük, amely megfelel az
üzemi hőmérsékletnek. Ezen a hőmérsékleten az elektrolit
természetesen olvadék állapotban van.

Megjegyzendő azonban, hogy az elektrolit olvadási hő-
mérsékletének elérése előtt az egész cella, és így a zöld
massza fokozatos felfűtése azzal jár, hogy a szerves ve-
gyületek eltávoznak abból, a nikkel oxidálódik, és a lemez
sűrűsége megnő, amely összetételénél és az előszinterezés
elhagyásának fogva kitágul.

Ezenkívül a nikkel-oxid litiumozása megy végbe a zöld masszában lévő litium-karbonát lévén, amely a nikkel oxidációjával párhuzamosan és az elektrolitot alkotó karbonátok olvadási hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleteken elbomlik.

Ilymódon a fent említettek szerint az elektrolitot alkotó karbonát-keverék nem szegényedik el litium-karbonátban.

Az energiamegtakarítás nyilvánvaló.

200 órás működés után 650 °C hőmérsékleten a cella működésére 3,3 A jellemző 0,75 V feszültség mellett, a legnagyobb leadott teljesítmény 13,8 W/dm². A 2. ábrán feltüntetett adatok értelmében jelenleg ez az érték képviseli a világon elért legjobb adatot.

A fentiek szerint az 1. ábra feltünteti a találmány szerinti eljárással előállított katód térfogatváltozását a litium arányának függvényében, ami úgy értelmezhető, hogy a találmány szerinti eljárás esetén a zöld massa 6 % litium-atom-tartalom esetén a nikkel oxidálódása során nem játszódik le térfogatnövekedés. Ennélfogva a találmány szerinti eljárással előállított katód ugyanolyan mechanikai szilárdsággal rendelkezik, mint az "ex situ" előállított katódok, anélkül, hogy azok hátrányos tulajdonságaival rendelkezne.

A 2. ábra feltünteti a kimenő áramsűrűséget az üzemeltetési idő függvényében az első kísérletek kezdetétől, 1968-tól, 1989-ig terjedő időszakban készített karbonát-

-olvadékos cellák esetében, az egyes görbéknel feltüntetett számok természetesen a jelenleg ismert típusu katódok vizsgálati adatait jelzik.

A diagramm felső részén látható, szaggatott vonallal feltüntetett (A) jelű görbe a találmány szerinti eljárással előállított katódot tartalmazó cella működését jelzi 700 órás üzemidő alapján.

Míg a leírtak a találmány szemléltetésére szolgálnak, a találmánynak a csatolt igénypontok szerinti oltalmi körén belül számos módosítása és változata vitelezhető ki.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás litiummal adalékolt nikkel-oxid katódok előállítására karbonát-olvadékos cellákhoz, azzal jellemezve, hogy egy első lépésben porított nikkelt és litium-karbonátot alaposan összekeverünk, és egy második lépésben a kapott zöld masszát a cellába behelyezzük, majd a cellát üzemi hőmérsékletre hevítjük.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a zöld masszát porított nikkeltől és litium-karbonáttól, metil-cellulózból és habzásgátló anyagból készítjük.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkotókat finomra őröljük, gáztalanítjuk, majd vizet adagolunk hozzájuk.
4. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkotókat a következő tömegarányban alkalmazzuk:

porított nikkel	100-150	tömegrész
porított litium-karbonát	6-9	tömegrész
metil-cellulóz	6-9	tömegrész
habzásgátló anyag	2-3	tömegrész
ioncserélt víz	200-300	tömegrész.
5. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkotók keverékét őröljük, és keverjük, majd vákuumban gáztalanítjuk, ezt követően a kapott masszát szalagöntéses módszerrel egy sima felületen terítjük el, és végül az elektródok alakjára vágjuk, és közvetlenül a cellába helyezzük.

A meghatalmazott:

Fluor
Melléklet: 2 rajz (2 ábr.)

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

5.

[Signature]

13135

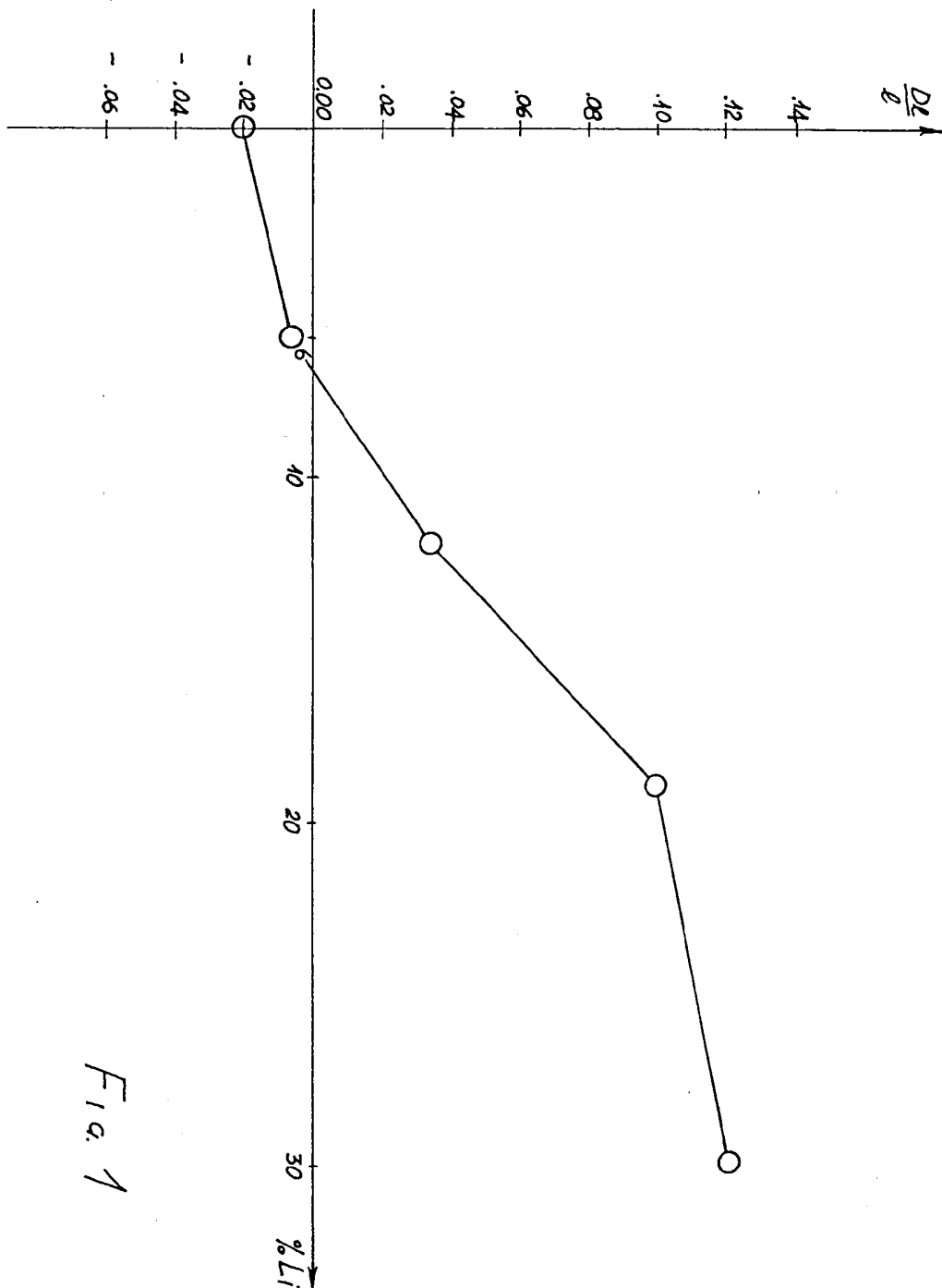


Fig. 1

Fig. 2

13135

