



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: H 01 M 4/26  
H 01 M 4/32  
H 01 M 10/30

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

**634 952**

⑮① Gesuchsnummer: 6325/77

⑮② Anmeldungsdatum: 23.05.1977

⑮③ Priorität(en): 24.05.1976 US 689624

⑮④ Patent erteilt: 28.02.1983

⑮⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 28.02.1983

⑮⑦ Inhaber:  
Westinghouse Electric Corporation,  
Pittsburgh/PA (US)

⑮⑦ Erfinder:  
John Franklin Jackovitz, Monroeville/PA (US)  
Earl Arthur Pantier, Verona/PA (US)

⑮⑦ Vertreter:  
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,  
Patentanwälte, Basel

**⑮⑤ Verfahren zur Herstellung eines aktiven Batterie-Elektroden-Pulvers und Anwendung desselben zur Herstellung einer Batterie-Elektroden-Platte.**

⑮⑦ Zur Herstellung eines aktiven Batterie-Elektroden-Pulvers geht man folgendermassen vor:

- (a) NiO und Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Gewichtsverhältnis 1:1,20 bis 1:1,60 werden mit einem sauerstoffhaltigen Alkalimetall-Flussmittel gemischt;
- (b) die Mischung wird bei 650 bis 925°C der Schmelzsinterung unterworfen, wobei NaNiO<sub>2</sub> gebildet wird; und
- (c) das NaNiO<sub>2</sub> wird in Wasser bei 20 bis 95°C hydrolysiert.

Das Flussmittel besteht aus Alkalimetallmolybdaten, Alkalimetallwolframaten, Alkalimetallvanadaten, Alkalimetallkarbonaten und/oder Alkalimetallnitrat.

Dieses Verfahren wird zur Herstellung einer Batterie-Elektroden Platte angewandt, indem man

- (d) die Temperatur des wie oben hergestellten aktiven Batterie-Materials auf bis zu 65°C hält, um seine Aktivität zu erhalten, und
- (e) das Batterie-Material auf eine poröse metallische Platte aufbringt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines aktiven Batterie-Elektroden-Pulvers, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:

a) Mischen von  $\text{NiO}$  und  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in einem Gewichtsverhältnis von  $\text{NiO}$  zu  $\text{Na}_2\text{O}_2$  von 1:1,20 bis 1:1,60 mit einer Menge eines sauerstoffhaltigen Alkalimetall-Flussmittels, das aus Alkalimetallmolybdaten, Alkalimetallwolframat, Alkalimetallvanadaten, Alkalimetallkarbonaten und/oder Alkalimetallnitraten besteht und eine Sinterungsschmelzung des  $\text{NiO}$  und  $\text{Na}_2\text{O}_2$  bei Temperaturen von 650 bis 925 °C möglich macht;

b) Erhitzen der Mischung von  $\text{NiO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und Flussmittel auf 650 bis 925 °C zur Schmelzsinterung der Mischung und zur Bildung von  $\text{NaNiO}_2$ ; und

c) Hydrolysieren des  $\text{NaNiO}_2$  in Wasser einer Temperatur von 20 bis 95 °C zur Bildung von aktivem Batteriematerial; wobei ein Batteriematerial, das Nickelhydroxidformen umfasst, gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flussmittel aus  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  und/oder  $\text{LiNO}_3$  besteht, dass ein Kobaltadditiv, das aus  $\text{Co}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und/oder  $\text{CoO}$  besteht, mit dem Nickeloxid und dem  $\text{Na}_2\text{O}_2$  im Verfahrensschritt (a) vermischt wird, um ein Batteriematerial mit einem Kobaltgehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an  $\text{NiO}$  plus  $\text{Co}$ , zu liefern, dass das Batteriematerial nach dem Verfahrensschritt (c) bei einer Temperatur von 15 bis 65 °C getrocknet und dass das Flussmittel zurückgewonnen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Nickeloxid, Kobaltadditiv und  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ½ bis 5 Stunden lang auf eine Temperatur von 700 bis 900 °C erhitzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nickelhydroxidformen in dem Batteriematerial ein Material mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  umfassen, wobei das Material nach dem Trocknen in Form einer kristallinen Schicht mit interlamina-rem Wasser vorliegt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die kristalline Struktur des Materials nach dem Trocknen ein Symmetriezentrum und eine schichtartige -O-Ni-O-Struktur aufweist, wobei Wassermoleküle in interlamina-ren Positionen verteilt sind.

6. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Batterie-Elektroden-Platte, die aktives Batteriematerial enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man

d) die Aktivität des nach dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellten Batteriematerials durch Halten der Temperatur des Materials auf Temperaturen bis zu 65 °C erhält und

e) das Batteriematerial auf eine poröse metallische Platte aufbringt.

7. Anwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Flussmittel aus  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  und/oder  $\text{LiNO}_3$  besteht, dass zu den Materialien ein Kobaltadditiv hinzugefügt wird und dass als letzter Schritt das Flussmittel zurückgewonnen wird.

8. Anwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kobaltadditiv aus  $\text{Co}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und/oder  $\text{CoO}$  besteht und im Verfahrensschritt (a) hinzugefügt wird und dass das Gewichtsverhältnis von  $\text{NiO}$  zu Flussmittel 1:0,5 bis 1:3,0 beträgt.

9. Anwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kobaltadditiv als Kobalhydroxid nach der Hydrolyse des  $\text{NaNiO}_2$  umfassenden Reaktionsproduktes hinzugefügt wird.

10. Anwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,

dass das Kobaltadditiv als ein wasserlösliches Kobaltsalz während der Hydrolyse des  $\text{NaNiO}_2$  umfassenden Reaktionsproduktes zugefügt wird.

11. Anwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kobaltadditiv als ein wasserlösliches Kobaltsalz nach der Hydrolyse hinzugefügt wird.

12. Anwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kobaltadditiv als ein wasserlösliches Kobaltsalz hinzugefügt wird, nachdem das Batteriematerial auf die poröse metallische Platte aufgebracht wurde.

13. Anwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass das aktive Batteriematerial 0,5 bis 3 Gew.-% nicht umgesetztes  $\text{NaNiO}_2$  enthält und dass das aktive Batteriematerial im Verfahrensschritt (d) bei einer Temperatur von 15 bis 65 °C getrocknet wird.

14. Anwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung im Verfahrensschritt (b) ½ bis 5 Stunden lang auf eine Temperatur von 700 bis 900 °C erhitzt wird.

15. Anwendung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt vor dem Verfahrensschritt (c) auf eine Temperatur unterhalb 95 °C abgekühlt wird.

16. Anwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das aktive Batteriematerial nach der Hydrolyse gewaschen wird, bis es gegenüber Lackmus neutral ist.

17. Anwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Batteriematerial-Nickelhydroxidformen ein Material umfassen, das die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hat, und dass das aktive Batteriematerial auf die metallische Platte in Form einer wässrigen Aufschlämmung aufgebracht wird.

18. Anwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Platte zu 90 bis 95% porös ist und verhältnismässig glatte sich berührende Metallfasern umfasst.

19. Anwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallfasern diffusionsgebunden sind und dass über den Faser-Berührungsflächen nur eine Interdiffusion von Atomen stattfindet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aktivem Batterie-Elektroden-Pulver und dessen Anwendung zur Herstellung von Batterie-Elektroden-Platten, die derartiges Pulver enthalten.

Das Zusammensintern von metallischem Nickel mit Natriumdioxid wurde 1896 von W.L. Dudley in der Zeitschrift «Journal of the American Chemical Society», Band 18, Seite 901, offenbart. Dudley versinterte Natriumdioxid in einem Nickel-tiegel mit Nickelmetall bei kirschroter Hitze, etwa 700 bis 800 °C, etwa 1 Stunde lang. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt in Wasser eingetaucht. Die gebildeten braunen Kristalle wurden gewaschen, um Alkali zu entfernen. Die Kristalle wurden dann bei 110 °C getrocknet. Die Kristalle wurden analysiert und für das Dihydrat  $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gehalten, mit 0,7 Gew.-% Kobalt als Verunreinigung. Ein Kobalto-Kobalti-Dihydrat  $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde ebenfalls beschrieben und dadurch erhalten, dass  $\text{Co}_3\text{O}_4$  feuchter Luft ausgesetzt wurde, wobei das  $\text{Co}_3\text{O}_4$  durch Erhitzen von Kobaltkarbonat erhalten wurde. Man nahm damals an, dass diese Materialien neue Verbindung sind, jedoch wurde keinerlei Hinweis darauf gegeben, diese Materialien als aktives Batteriematerial oder für elektro-chemische Anwendung zu benutzen.

Die US-Patentschrift 3 941 614 offenbart ein Verfahren, das ein verbessertes aktiviertes Batteriematerial liefert, wobei  $\text{NiO}$

mit wirksamen Mengen von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  chemisch umgesetzt wird, im allgemeinen bei Schmelzversinterungstemperaturen von etwa 950 bis 1025 °C, um so  $\text{NaNiO}_2$  zu bilden, das dann hydrolysiert wurde, um  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  zu bilden. Aufgrund der verwendeten hohen Temperaturen wurde die Versinterungsreaktion in einem Nickelreaktionsgefäß durchgeführt.

Die Herstellung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  mit Nickelmetall als Ausgangspunkt erfordert einen ziemlich lang dauernden Oxidationsschritt, der mit Sicherheit zu einer langsamen Zerstörung des Reaktionsgefäßes führt. Das in der vorgenannten US-Patentschrift beschriebene Verfahren beseitigt zwar den länger dauernden Oxidationsschritt, indem mit  $\text{NiO}$  begonnen wird, doch werden verhältnismässig grosse Mengen  $\text{Na}_2\text{O}_2$  erforderlich, zudem tritt immer noch eine gewisse Korrosion des sehr teuren Nickelreaktionsgefäßes auf, das zur Durchführung des Schmelzversinterungsschrittes erforderlich ist.

Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines aktiven Batteriematerials, das Nickelhydroxidformen umfasst, aus billigem  $\text{NiO}$  unter Anwendung niedrigerer Temperaturen und unter Verwendung geringerer Mengen von  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , so dass die weniger aufwendigen Reaktionsgefässe aus Tonerde, Porzellan usw. wiederholt verwendet werden können, wodurch sich erhebliche Einsparungen bei der kommerziellen Anwendung ergeben.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Anspruches 1.

Die Erfindung bezieht sich auf die Anwendung dieses Verfahrens zur Herstellung einer Batterie-Elektroden-Platte, die im Anspruch 6 definiert ist.

Die bevorzugten Flussmittel sind Alkalimetall-Molybdate, -Wolframate, -Vanadate, -Karbonate und -Nitrates, die aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$  und deren Mischungen, im allgemeinen innerhalb eines Gewichtsverhältnisses von  $\text{NiO}$  zu Flussmittel von 1:0,5 bis 1:3,0. Die Nickeloxid-Natriumperoxid-Flussmittelmischung wird auf Temperaturen von 650 bis 925 °C erhitzt, und zwar im allgemeinen 30 Minuten bis 5 Stunden lang, so dass ein geschmolzenes Reaktionsprodukt gebildet wird, das  $\text{NaNiO}_2$  oder  $\text{NaNiO}_2$  plus  $\text{NaCoO}_2$  enthält.

Das Reaktionsprodukt, das  $\text{NaNiO}_2$  umfasst, wird dann in Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 95 °C hydrolysiert. Wenn vor der Versinterung, wie es vorzuziehen ist, kein Kobalt-oxid oder elementares Kobalt-Additiv zugesetzt wird, gibt man es im allgemeinen als Kobalthydroxid nach der Hydrolyse oder als wasserlösliches Kobaltsalz, z.B. als Kobaltchlorid oder Kobalthydrat, während der Hydrolyse, nach der Hydrolyse oder nach der Plattenbeschichtung hinzu.

Dieses Verfahren liefert als Endprodukt in der Regel ein aktives Batteriematerial, das mehr als ungefähr 97 Gew.-% feste hydratisierte Nickeloxide sowie Nickelhydroxidformen und Kobalthydroxidformen enthält, während der Rest interlaminares Natrium ist. Es ist vorteilhaft, dass nach Hydrolyse und Trocknung 0,5 bis 3 Gew.-% nicht umgesetztes  $\text{NaNiO}_2$  vorhanden ist. Das nicht umgesetzte  $\text{NaNiO}_2$  ist in dem aktiven Material als interlaminares Natrium in den Nickeloxid-hydroxid-Schichten vorhanden und hilft dabei, ein Aufquellen des aktiven Materials in der Platte während der Lebensdauer der Batterie zu verhindern.

Gebildetes wässriges Alkalimetallhydroxid kann in irgendeiner kontinuierlichen Weise abgezogen und zu einem verkaufsfähigen Produkt, wie beispielsweise einem Batterie-Elektrolyten, eingeeignet oder auch als basisches Material für die Neutralisierung von Bergbäusäureteichen u. dgl. verwendet werden. Das Flussmittel kann, da es nicht reagiert, wiedergewonnen und im wesentlichen vollständig wiederverwendet werden, so dass seine Beteiligung an der Reaktion nicht

wesentlich zu den Produktionskosten beiträgt.

Da Temperaturen von weniger als 925 °C und Zeiten von weniger als etwa 5 Stunden und nur minimale Mengen von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  im Sinterschmelzverfahrensschritt angewandt werden können, können die Reaktionsgefässe aus Tonerde, Porzellan usw. wiederholt verwendet werden, wodurch sich wesentliche Kosteneinsparungen ergeben. Da man von Nickeloxid ausgeht, das das billigste nickelhaltige Material im Handel darstellt, ergibt sich auch, dass das erfindungsgemässe Verfahren kommerziell und ökonomisch durchführbar ist.

Das aktivierte Batteriematerial kann gewaschen und im allgemeinen getrocknet werden, wonach es dann in eine poröse Stützplatte eingebracht werden kann, um eine Elektrodenplatte zu bilden, die dann elektro-chemisch behandelt oder «formiert» werden kann, d.h. in einem alkalischen Elektrolyten wiederholt elektrisch geladen und entladen werden kann, bevor die Platte dann in einer Batterie in Gegenüberstellung zu einer geeigneten negativen Elektrode verwendet wird. Der Trocknungsschritt wird im allgemeinen bei Temperaturen von weniger als etwa 65 °C oder bei einer geeigneten Temperatur in einer hochfeuchten Atmosphäre durchgeführt, so dass das in der Batteriematerialstruktur vorhandene Wasser nicht in einem solchen Ausmass beseitigt wird, dass das Material seine Aktivität verliert.

Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen. Es zeigt:

Fig. 1 eine grafische Darstellung der Wirkungsweise von Elektrodenplatten gemäss Beispielen 1 und 2, worin die Kapazität über der Anzahl der Formierungszyklen aufgetragen ist unter Angabe des theoretischen Kapazitätswertes; und

Fig. 2 eine bevorzugte Elektrodenplatte, die mit dem erfindungsgemäss hergestellten aktiven Batterie-Elektroden-Pulver beladen ist.

Eine Ausführungsform der das erfindungsgemäss hergestellte aktive Material und die entsprechende Elektrodenplatte enthaltenden Batterie würde im allgemeinen aus mehreren alternierenden positiven Nickelplatten und negativen Platten, z.B. mit aktivem Material beladenen Eisenplatten, bestehen.

Dieser Aufbau würde Plattenseparatoren zwischen den positiven und negativen Platten umfassen, die alle mit einem alkalischen Elektrolyten in Berührung und in einem Gehäuse untergebracht wären, das auch eine Abdeckung, eine Entlüftung sowie positive und negative Anschlüsse aufweisen würde.

Bevorzugte Elektrodenplatten, die in Fig. 2 dargestellt sind, sind aus Metallfasern hergestellt, vorzugsweise aus Nickelfasern oder aus schutzbeschichteten Metallfasern, wie beispielsweise nickelbeschichteter Stahl oder nickelbeschichtetes Eisen. Ein sehr geeignetes Material ist nickelbeschichtete Stahlwolle. Eine Platte 10 besteht aus einer flexiblen, ausdehnungsfähigen und kompaktierten Schicht aus relativ glatten, sich im wesentlichen berührenden und miteinander verfilzten Metallfasern innerhalb des Körpers der Platte, wie bei 11 dargestellt. Die Platte besitzt bei der dargestellten Ausführungsform eine Oberkante 12, die zu hoher Dichte zusammengeprägt ist. Die geprägte Fläche liefert eine Basis, an der ein Bleiansatz 13 durch Punktschweissung festgelegt sein kann, der wiederum an den Batterieanschlüssen angebracht ist. Die Platte besitzt im allgemeinen eine Porosität von 90 bis 95%. Dieser Bereich ist besonderes günstig für die Schaffung von verbesserter Leitfähigkeit und Elektrolytenpermeabilität, wobei genügend Körpermasse für gute Plattenbeladung verbleibt. Aktiviertes Nickelelektrodenmaterial kann in die Zwischenräume des Körpers dieser Faserplatte eingebracht werden, um eine Elektrodenplatte zu liefern. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die beschriebene bevorzugte Plattenstruktur begrenzt, vielmehr kann das aktive Material auch mit anderen metallischen Plattenstrukturen verwendet werden.

Die Metallfasern sind vorzugsweise in einer Schutzatmosphäre bei Temperaturen, die bis zum Sinterungspunkt der verwendeten Fasern reichen, diffusionsverschweisst. Bei der Diffusionsverschweissung dürfen die Fasern nicht geschmolzen werden, damit sich keine Vorsprünge bilden, die die Beladung mit aktivem Material innerhalb der Platte vermindern würden. Es sollte lediglich eine metallurgische Bindung und Interdiffusion der Atome längs der Faserberührungsflächen an den Kontaktpunkten 14 längs der Faserlängen auftreten. Die Diffusionsbindung liefert eine flexible, ausdehnungsfähige Elektronenstruktur mit einem grossen Porenvolumen, in das das aktive Material in Form einer Paste eingebracht oder auf andere Weise einimpfprägniert werden kann. Die Diffusionsbindung vermindert auch den Elektrodenplattenwiderstand ganz wesentlich und damit auch den inneren Zellenwiderstand einer fertigen Zelle.

Das aktive Material wird erfindungsgemäss hergestellt. Das Nickeloxid (NiO), das Natriumperoxid (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und das Flussmittel werden in allgemeinen in Pulver- oder Granulatform verwendet. Das Ausgangsmaterial enthält vorzugsweise zwischen 2 und 10 Gew.-% Kobalt, basierend auf NiO plus Co, wobei das Kobalt als elementares Kobalt oder vorzugsweise als Kobaltoxid, wie Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO oder eine Mischung davon, hinzugefügt wird. Diese Materialien sind vorzugsweise von mässiger bis hoher Reinheit. Sie werden im allgemeinen in einem geeigneten Behälter, beispielsweise in einem Reaktionsgefäss aus Tonerde oder Porzellan, an der Luft oder in einer inerten Atmosphäre in einem Ofen, der auf einer Temperatur von 650 bis 925 °C gehalten wird, etwa 30 Minuten bis 5 Stunden lang der Schmelzsinterung unterworfen.

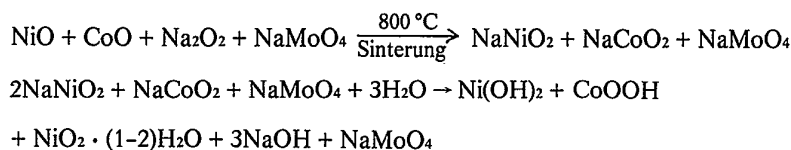
Für die kommerzielle Auswertung ist es notwendig, Nickeloxid (NiO) als Ausgangsmaterial zu verwenden, da ansonsten die lange Oxidation von Ni zu NiO den Reaktionsbehälter stark angreift und zerstört. Das Flussmittel wird verwendet, um die Sinterung des Nickeloxids und des Natriumperoxids zu fördern und zu katalysieren. Das Flussmittel ist hinsichtlich des NiO-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in dem Verfahren bei den Schmelzsinterungstemperaturen von 650 bis 925 °C nicht reaktiv und kann wiedergewonnen und wiederbenutzt werden. Es ist bei diesen Temperaturen nicht reaktiv, weil es hitzebeständige Metalloxid, karbonat oder -nitrat enthält. Das Flussmittel ermöglicht die Anwendung von geringeren Mengen Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, als es bei den bekannten Verfahren der Fall ist, ausserdem eine Reduktion der Schmelzsinterungstemperatur um etwa 200 °C.

Bevorzugte Flussmittel sind in den Reaktionsteilnehmern bei 650 °C löslich und bewirken, dass die NiO-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Schmelzsinterung zwischen 650 und 925 °C stattfindet; es handelt sich

um Alkalimetall-Molybdate, -Wolframate, -Vanadate, -Karbonate und -Nitrats, die aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind: Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> und Mischungen davon. Die besten Flussmittel sind Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> und Mischungen dieser Stoffe. Analoge Rubidium- und Cäsiumverbindungen könnten theoretisch als Flussmittel verwendet werden, sie sind jedoch zurzeit ausserordentlich teuer. Die Anwendung der erfindungsgemäss verwendbaren Flussmittel liefert ein gleichförmiges Produkt. Die Anwendung von anderen Flussmitteln, wie beispielsweise Halogenide oder Sulfide, würde dazu führen, dass der Sauerstoff in dem NiO ersetzt wird, und ergäbe ein Material mit schlechten elektrischen Eigenschaften und eine Reaktion, die schädliche Nebenprodukte erzeugt, die schlecht abzutrennen sind. Es wurde ermittelt, dass Chromate als Flussmittel bei der Schmelzsinterung innerhalb des erfindungsgemäss angewandten Temperaturbereiches unwirksam sind.

Bei der Schmelzsinterung zersetzt sich das Natriumperoxid zu Na<sub>2</sub>O, das das NiO oxidiert. Bei der Hydrolyse wird ein leicht in Pastenform zu bringendes aktives Batteriematerial hoher Kapazität gebildet. Die Hydrolyse erfolgt im allgemeinen durch Eintauchen in Wasser, wodurch eine Zersetzungsreaktion und die Bildung von hydratisierten Nickeloxiden und Nickelhydroxidformen sowie gegebenenfalls Kobalhydroxiden veranlasst wird. Das aktive Material wird im allgemeinen abfiltriert und gewaschen, bis es gegen Lackmus neutral ist, und kann bei einer Temperatur getrocknet werden, die die Aktivität nicht verschlechtert, d.h. bei einer Temperatur von etwa 15 bis 65 °C. Das NaOH in den Filtrat kann in irgendeiner kontinuierlichen Weise abgezogen und durch Eindampfen eingengt werden, beispielsweise zu einem verkaufsfähigen Produkt. Das Filtrat wird auch nicht umgesetztes Flussmittel, wie NaMoO<sub>4</sub>, enthalten, das beispielsweise durch Eindampfen wiedergewonnen und dann getrocknet und für nachfolgende Ansätze wiederverwendet werden kann. Während des Schmelzsinterungsschrittes werden die Reaktionsgefässe nur etwa 0,3 bis 1 % ihres ursprünglichen Gewichtes verlieren. Die Gefässe werden nicht angegriffen oder korrodiert und können für zumindest etwa 10 bis 20 zusätzliche Reaktionen wiederverwendet werden.

Ein Satz Gleichungen, die teilweise die grundlegenden bevorzugten Sinterungs- und Hydrolysereaktionen bei Anwendung von CaO und NaMoO<sub>4</sub> als bevorzugte Beispiele von Kobaltadditiven und Flussmitteln beschreiben, werden im folgenden angeführt:



Es wurde wie auch beim Stand der Technik gefunden, dass die Hinzufügung von Kobalt in irgendeinen Verfahrensschritt nützlich ist, damit ein aktives Material in der Elektrodenplatten erhalten wird, das verbesserte elektro-chemische Wirkung zeigt, d.h. ein aktives Material, das nach 25 Formierungszyklen eine Kapazität von etwa 0,20 Ah/g aufweist.

Das Kobalt kann in Form von elementarem Kobalt oder als Kobaltoxid vorzugsweise vor dem Sinterungsschritt hinzugefügt werden, doch kann das Kobaltadditiv statt dessen auch zur Paste hinzugefügt werden, nachdem der Hydrolyseschritt durchgeführt wurde, und zwar dann im allgemeinen als Kobalhydroxid Co(OH)<sub>2</sub>, bevor die Paste in die Platte eingebracht wird. Wenn das Kobaltadditiv als elementares Kobalt oder als

Kobaltoxid vor der Sinterung hinzugefügt wird, enthält das aktive Material Kobalt(III)-hydroxid. Wenn Kobalt als Kobalhydroxid nach der Hydrolyse hinzugefügt wird, enthält das aktive Material Kobalt(III)-hydroxid. Kobalhydroxid ist teuer und liefert dann, wenn es nach der Hydrolyse hinzugefügt wird, keine vollständig homogene Mischung.

Im allgemeinen werden die hydratisierten Nickeloxide und Nickelhydroxidformen gewaschen, um den grössten Teil der NaOH zu entfernen, und das Kobalhydroxid kann als wässrige Aufschlämmung hinzugefügt werden. Statt dessen kann das Nickelmaterial auch getrocknet und das Kobalhydroxid damit in einer geeigneten Mühle oder in einer anderen Art Mischer vermischt werden. Auch kann während oder nach der Hydro-

lyse wässriges Kobaltchlorid ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) oder Kobaltnitrat [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] als Additiv verwendet werden, in welchem Falle nach der Reaktion mit dem vorhandenen oder hinzugefügten alkalischen Hydroxid das schliesslich erhaltene aktive Material Kobalt(II)-hydroxid,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , enthält. Das Hinzufügen einer geeigneten Menge an Kobaltnitratlösung zur alkalischen Aufschlämmung nach der Hydrolyse führt zu ziemlich gleichförmiger Dispergierung von  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Niederschlag mit dem aktiven Nickelmaterial.

Die Platte kann auch mit einem Batteriematerial beladen werden, das kein Kobalt enthält, und dann anschliessend während eines wirksamen Zeitraums in eine wässrige Kobaltnitrat- oder Chloridlösung getaucht, getrocknet und schliesslich in Alkalihydroxid, wie  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  oder  $\text{LiOH}$ , getaucht werden, um einen Niederschlag von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in dem Material zu erhalten. Dies wäre ein nützliches Verfahren zur Verbesserung des Kobaltgehaltes von bereits beladenen Platten.

In allen Fällen wird das Hinzufügen von Kobalt bevorzugt, und der gesamte Gehalt an Kobalt als Co in dem aktiven Material liegt vorzugsweise zwischen 2 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 8 Gew.-%, des anfänglichen Gewichtes des  $\text{NiO}$  plus Co, d.h. Gew.-% Co =  $\text{Co}/(\text{NiO} + \text{Co})$ . Eine Kobaltkonzentration unterhalb 2 Gew.-% und oberhalb von 10 Gew.-% führt zu einer Verschlechterung der Wirkungsweise, die dann nicht mehr akzeptabel ist. Ein anwendbares aktives Material, das kein Kobalt enthält, kann hergestellt werden, jedoch sollte eine Platte, die kobaltfreies Material enthält, vor Anwendung in einer Batterie in eine Kobaltilösung eingetaucht werden, um sicherzustellen, dass eine bessere elektro-chemische Wirkung erhalten wird.

Es wurde gefunden, dass das Gewichtsverhältnis von  $\text{NiO}$  zu  $\text{Na}_2\text{O}_2$  für die Herstellung einer Elektrodenplatten mit annehmbarer elektro-chemischer Wirkungsweise entscheidend ist. Das Gewichtsverhältnis von  $\text{NiO}$  zu  $\text{Na}_2\text{O}_2$  muss zwischen 1:1,20 und 1:1,60 liegen. Eine Menge von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  unterhalb von 1,20 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil  $\text{NiO}$  würde eine verhältnismässig schlechte Wirkungsweise ergeben. Ein Gewichtsverhältnis von 1:1 für  $\text{NiO}$  zu  $\text{Na}_2\text{O}_2$  lieferte eine in Aufschlämmungsform verbleibende Mischung mit unvollständiger Reaktion und ergab Kapazitätswerte von nur etwa 0,15 Ah/g aktiven Materials. Eine Menge von  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , die über 1,60 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil  $\text{NiO}$  liegt, kann zu einer Zerstörung des Reaktionsgefässes führen und liefert keine wesentlich erhöhte elektro-chemische Kapazität. Das Gewichtsverhältnis von  $\text{NiO}$  zu Flussmittel liegt vorzugsweise zwischen 1:0,5 und 1:3,0. Flussmittel in geringerer Menge als etwa 0,5 Gew.-Teile pro Gew.-Teil  $\text{NiO}$  würde die Schmelzsinterungstemperatur nicht wesentlich unter 925 °C senken.

Der für eine vollständige Sinterungsreaktion anwendbare Temperaturbereich, der nach dem Aufheizen des Ofens eingehalten werden muss, liegt zwischen 650 und 915 °C. Der bevorzugte Sinterungsreaktionstemperaturbereich, der nach dem Aufheizen des Ofens eingehalten wird, liegt zwischen 700 und 900 °C. Die für die Sinterung erforderliche Zeit hängt von der Temperatur ab. Bei 650 bis 800 °C genügen im allgemeinen 3 bis 5 Stunden, um eine vollständige Reaktion zu erreichen, während bei 850 bis 925 °C für eine optimale Reaktion weniger Zeit erforderlich ist. Die beste Wirkung wurde bei einer Sinterungsreaktionstemperatur von 900 °C bei einer Sinterungsdauer von 30 Minuten beobachtet.

Die Wassertemperatur für die Hydrolysereaktion des  $\text{NaNiO}_2$  beträgt 20 bis 95 °C; vorzugsweise sollte zwischen 20 und 35 °C liegen. Das geschmolzene  $\text{NaNiO}_2$  kann in Wasser hydrolysiert werden bei Temperaturen des  $\text{NaNiO}_2$  unterhalb von etwa 600 °C, d.h. das  $\text{NaNiO}_2$  kann auf etwa 600 °C abgekühlt und dann in Wasser eingetaucht werden. Dies erzeugt jedoch eine sehr aktive Hydrolyse, und es ist besser, das  $\text{NaNiO}_2$  vor der Hydrolyse auf etwa 20 bis 95 °C abzukühlen.

Von besonderem Vorteil bei diesem Verfahren ist auch, dass  $\text{NaOH}$ -Lösung erzeugt wird, die später als Batterie-Elektrolyt verwendet werden kann.

Das am Ende erhaltene aktive Material enthält in der Regel 5 hydratisierte Nickeloxide und Nickelhydroxidformen plus Kobalhydroxid und auch 0,5 bis 3 Gew.-%, im allgemeinen aber etwa 2 Gew.-% unhydrolysiertes oder nicht umgesetztes  $\text{NaNiO}_2$ , bezogen auf die getrockneten hydratisierten Nickeloxide und -hydroxide plus Kobalhydroxidformen. Diese 10  $\text{NaNiO}_2$  ergibt vorteilhafte verminderte Quelleigenschaften. Das aktive Material kann dann gewaschen und getrocknet werden. Dieses Material kann zu einer hochdichten, fliessfähigen aktiven Batteriepaste zur Aufbringung auf Batterieplatten verarbeitet werden.

Das aktive Material enthält nach dem Trocknen bis zu einer 15 Temperatur von 65 °C Wassermoleküle zwischen den in Abstand liegenden -O-Ni-O-Schichten. Es ist wichtig, dass das Wasser in der Struktur verbleibt. Daher wird vorzugsweise nur teilweise getrocknet bei einer Temperatur und einer Feuchtigkeit, die wirksam eine optimale Menge von interlaminaem 20  $\text{H}_2\text{O}$  zurücklässt. Im allgemeinen liegen die Temperaturgrenzen zwischen 15 und 65 °C, wobei der bevorzugte Bereich zwischen 20 und 40 °C liegt. Oberhalb von 65 °C führt die Trocknung zu einer beginnenden Verschlechterung der elektro- 25 chemischen Aktivität. Oberhalb von 100 °C verschlechtert sich die elektro-chemische Aktivität weiter bis zu einem Ausmass, das zu einem beginnenden Inaktivwerden des Materials führt. Oberhalb von 130 °C wird vollständig getrocknet und ein elektro-chemisch inaktiver kubischer  $\text{NiO}$ -Zustand gebildet.

Zur Vereinfachung wurde eine der Nickelhydroxidformen, 30 die das am Ende erhaltene hydratisierte aktive Material enthält, als Nickel(III)-hydroxid bezeichnet. Dies ist die vereinfachte Art auszudrücken, dass ein Durchschnitt zwischen  $\text{Ni(II)}$ - und  $\text{Ni(IV)}$ -hydroxid vorliegt. Es ist noch nicht ganz klar, wie die 35 genaue Formel für das höherwertige, oxidierte Nickelhydroxid lautet. Eine Analyse von hydrolysiertem  $\text{NaNiO}_2$ , die unter Anwendung eines gravimetrischen Dimethylglyoxim-Verfahrens ausgeführt wurde, zeigt, dass eine primäre Nickelverbindung die stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot$  40  $2\text{H}_2\text{O}$ , einem Nickeloxidhydrat, hat. Für die Zwecke der vorliegenden Patentschrift werden die Ausdrücke Nickel(III)-hydroxid und hydratisierte Nickeloxid und Nickelhydroxidformen verwendet, um die elektro-chemisch aktive Nickelverbindung zu benennen, die bei im wesentlichen vollständiger chemischer 45 Hydrolysereaktion von  $\text{NaNiO}_2$  erhalten wird.

Die Natriumperoxid-, Nickeloxid-, Kobalt-, und Kobaltoxid-Ausgangsmaterialien sowie die Kobalhydroxid- und wasserlösliche Kobaltsalzadditive sind vorzugsweise im wesentlichen 50 rein, d.h., dass nicht mehr als etwa 5% elektro-chemisch schädliche Unreinheiten vorhanden sind, die nicht gewaschen werden können. Glücklicherweise sind im Handel erhältliche Qualitäten von schwarzem Nickeloxidpulver ausreichend rein, um ohne weitere Reinigung verwendbar zu sein.

#### Beispiel

Ein pulverförmiges aktives Batterieelektrodenmaterial, Probe 1(a), das etwa 98 Gew.-% Kobalt · Nickelhydroxid enthält, wurde hergestellt, indem 9,4 g (0,126 Mol) eines 99+ % reinen, fein verteilten schwarzen Nickeloxids,  $\text{NiO}$ , und 0,60 g 60 (0,080 Mol) eines 99% reinen Kobalts, zum grössten Teil in der Form von  $\text{CoO}$  (enthaltend 70 Gew.-% oder etwa 0,42 g Co) mit 14,0 g (0,18 Mol) Natriumperoxid,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (Reinheitsgrad C.P., 96,5% chemisch rein), und 10,0 g (0,049 Mol)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  als Flussmittel in einem Behälter gegeben und gründlich miteinander 65 vermischt wurden. Das Nickeloxid bestand im wesentlichen aus  $\text{NiO}$  und war im Handel als «INCO black  $\text{NiO}$ » erhältlich. Das Kobaltoxid bestand zum grössten Teil aus  $\text{CoO}$  und war im Handel als Baker-Kobaltoxidreagenz erhältlich. Diese

Mischung lieferte eine Kobaltkonzentration von ungefähr 4,3 Gew.-%, basierend auf dem Gehalt an Nickeloxid plus Kobalt, d.h. 0,42 g Kobalt dividiert durch (9,4 g NiO + 0,42 g Co), und ein Gewichtsverhältnis von NiO:Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Flussmittel von etwa 1:1,49:1,06.

Die Mischung wurde dann in einen Tonerdetiegel gegeben und in einem mit Keramik ausgekleideten Ofen, der mit Nickelchromheizwendeln ausgestattet war, im Verlauf einer Stunde allmählich an der Luft auf ungefähr 800 °C erhitzt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Pt-PtRh-Thermoelementes überwacht, das im hinteren Teil des Ofens eingeführt war. Nachdem der Ofen auf eine Temperatur von 800 °C aufgeheizt war, wurde die Temperatur auf eine Sinterungsreaktionstemperatur von etwa 900 °C erhöht und 30 Minuten lang gehalten, um eine vollständige chemische Schmelzsinterreaktion zu einer im wesentlichen reinen NaNiO<sub>2</sub> + NaCoO<sub>2</sub>-Mischung sicherzustellen.

Der Tiegel und die darin enthaltenen Reaktionsprodukte wurden dann im Verlauf von 6 Stunden auf ungefähr 25 °C abgekühlt, worauf der eine feste Masse enthaltende Tiegel in ein 250-ml-Becherglas mit Wasser einer Temperatur von etwa 25 °C eingetaucht wurde. Der Inhalt hydrolysierte im Verlauf von 12 Stunden und dispergierte sich in dem Wasser, um ein aktives Batteriematerialpulver zu liefern, das etwa 98 Gew.-% umgesetzte Oxidhydrate und Hydroxide mit etwa 2 Gew.-% Natrium, bezogen auf trockenes nicht umgesetztes NaNiO<sub>2</sub>, enthielt. Das schwere, braunschwarze feste aktive Material setzte sich sofort in dem Becherglas ab und wurde unter Anwendung eines herkömmlichen Büchner-Gerätes abgetrennt. Es wurde nacheinander mit 100-ml-Portionen Wasser gewaschen, bis es gegen Lackmus neutral war. Dies lieferte ein dichtes, braunschwarzes kristallines Pulvermaterial. Der Tonerdetiegel wurde in keiner Weise durch die Reaktion angegriffen, obwohl er während der Reaktion etwa 0,5% seines ursprünglichen Gewichtes verloren hatte. Das Filtrat bestand aus einer NaOH-Lösung, die Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> enthielt. Das ursprünglich zugefügte Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> reagiert nicht und konnte im wesentlichen durch Eindampfen wiedergewonnen und erneut verwendet werden.

Dies aktive Batteriepulver wurde dann luftgetrocknet bei einer Temperatur von nur 25 °C, um so das interlaminaire Wasser in den Kristallen nicht zu beseitigen, und dann mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 0,044 mm gesiebt, d.h., dass 98% der Pulverteilchen einen Durchmesser von weniger als ungefähr 44 µm aufwiesen. Dieses Pulver wurde dann in Nickelbatterieplatten oder -gitter eingebracht. Die Gitter waren zu 90 bis 95% porös, besaßen eine Dicke von 2,5 mm und bestanden aus diffusionsgebundenen, nickelplattierten Stahlwolle-Faserplatten mit einer Fläche von ungefähr 6,5 cm<sup>2</sup>. Die Platten wurden unter Anwendung einer üblichen Saugplattform beladen. Es wurde eine wässrige Aufschlammung des aktiven Materials hergestellt, um eine Hochdichte fließfähige Paste zu schaffen, die von einem Mischer zugeführt wurde, bis die Platten gefüllt waren. Zusätzliches Wasser wurde aus einem Tropftrichter auf die beladenen Elektrodenplatten aufgebracht, um innerhalb des Plattenträgers eine optimale Packung zu erreichen.

Die Elektrodenprobe 1a), die eine Anfangsdicke von etwa 2,5 mm aufwies, wurde dann mit einem Druck von ungefähr 14 kg/mm<sup>2</sup> zu einer Enddicke von nahezu 1,5 mm gepresst. Die Beladung der Platte betrug ungefähr 1,8 g/6,5 cm<sup>2</sup> Oberfläche der Platte.

Die Nickelelektrode der Probe 1a) wurde negativen Elektroden gegenübergestellt und mit einem Elektrolyten in Kontakt gebracht, um eine elektro-chemische Zelle zu bilden. Die Nickelhydroxid-Elektrode wurde dann formiert, d.h. zyklisch geladen und entladen gegenüber gesinterten Cadmiumelektroden von wesentlich grösserer Grösse und Kapazität. Sie wurden ungefähr 2¼ Std. mit einer Stromdichte von etwa 250

mA/6,5 cm<sup>2</sup> in 25 Gew.-% in 25 gew.-%iger wässriger KOH geladen und über einen 10-Ohm-Widerstand mit einer Stromdichte von ungefähr 120 mA/6,5 cm<sup>2</sup> in 25 gew.-%igem wässrigem KOH-Elektrolyten entladen. Den Betrag der Ladung für jede Zelle wurde auf ungefähr 250% theoretischen Nickelpkapazität eingestellt, basierend dem Übergang eines einzigen Elektrons pro Nickelatom.

Die zyklische Formierung erhöhte die Porosität der Elektrode und ermöglichte eine stärkere Elektrolyteindringung und höheren elektrischen Ausgang. Anfänglich ist das aktive Material dicht gepackt und der Elektrolyt daran gehindert, das Innere der Elektrode zu berühren. Eine Elektrode ist verwendungsreif nach einer Formierung mit etwa 10 bis 35 Lade-/Entladezyklen. Das aktive Material zeigt nach der Formierung keinerlei wesentliche Schwellung in der Batterieelektrodenplatte.

Die Kapazitätswerte für das Nickelhydroxid-Batteriematerial, die für annehmbar angesehen wurden, betrugen über ungefähr 0,20 Ah/g aktives Material nach 25 Zyklen. Dies liefert ein hocheffektives aktives Batteriematerial, das den theoretisch möglichen Werten nahekommt. Die theoretischen Werte für den Übergang eines Elektrons liegen bei ungefähr 0,25 Ah/g, siehe in Fig. 1 die gestrichelte horizontale Linie. Die Kapazität der gemäss der oben beschriebenen Methode hergestellten Elektrode ist ebenfalls in Fig. 1 dargestellt. Die Probe 1a) lieferte nach 25 Zyklen eine Kapazität von nahezu 0,25 Ah/g.

Pulverförmiges aktives Batterieelektrodenmaterial gemäss Proben 1b) und 1c), das ungefähr 98 Gew.-% umgesetzte Oxidhydrat- und Hydroxidformen enthielt, wurde in einem Porzellantiegel hergestellt, indem genau die gleichen Verfahrensschritte angewendet wurden, wie sie bereits hinsichtlich der Probe 1a) beschrieben wurden, mit der Ausnahme, dass bei der Probe 1b) 19,0 g 99+%ig reines, fein verteiltes INCO-black-Nickeloxid, NiO, mit 1,0 g 99+%ig reinem Baker-Reagenz-Kobaltoxid, CoO (enthielt 0,7 g Co), 26,0 g C.P.-Qualität Natriumperoxid, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, und eine Mischung von 15,0 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 15,0 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Flussmittel verwendet wurde. Diese Mischung lieferte eine Kobaltkonzentration von nahezu 3,5 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an Nickeloxid plus Kobalt, und ein Gewichtsverhältnis von NiO:Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Flussmittel von etwa 1:1,37:1,58. Die Mischung wurde an der Luft etwa 1 Stunde lang auf ungefähr 600 °C erhitzt und die Temperatur dann auf eine Sinterungsreaktionstemperatur von etwa 800 °C erhöht und 3 Stunden lang gehalten, um eine im wesentlichen vollständige chemische Schmelzsinterungsreaktion sicherzustellen.

Bei Probe 1c): 19,0 g 99+%ig reines, feinverteiltes INCO-black-Nickeloxid, NiO, wurde gründlich gemischt mit 1,0 g 99% Baker-Reagenz-Kobaltoxid, CoO (enthielt 0,7 g Co), 27,0 g C.P.-Qualität Natriumperoxid, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, und 25,0 g NaNO<sub>3</sub> als Flussmittel. Diese Mischung lieferte eine Kobaltkonzentration von nahezu 3,5 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an Nickeloxid plus Kobalt, sowie ein Gewichtsverhältnis von NiO:Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Flussmittel von etwa 1:1,42:1,31. Die Mischung wurde an der Luft ungefähr 1 Stunde lang auf etwa 600 °C erhitzt und die Temperatur dann auf eine Sinterreaktionstemperatur von etwa 720 °C erhöht und 3 Stunden lang aufrechterhalten, um eine im wesentlichen vollständige chemische Schmelzsinterungsreaktion sicherzustellen.

Das reaktive Batteriepulver der Proben 1b) und 1c) wurde bei 25 °C luftgetrocknet, gesiebt, in Platten eingebracht und auf ungefähr 1,8 g/6,5 cm<sup>2</sup> Beladung gepresst und formiert, wie bei Probe 1a) beschrieben. Probe 1b) lieferte nach 25 Zyklen eine Kapazität von etwa 0,235 Ah/g. Probe 1c) lieferte nach 25 Zyklen eine Kapazität von ungefähr 0,215 Ah/g. In allen Fällen konnten die Reaktionsgefässe aus Tonerde und Porzellan für zumindest weitere 10 bis 20 Reaktionen wiederverwendet werden. Die Elektrodenplatten gemäss der Proben 1a), 1b) und 1c) zeigten sich besonders nützlich für Batterieanwendungen.

### Vergleichsbeispiel

Für Vergleichszwecke wurde Elektrodenpulvermaterial, Proben 2a) und 2b), in einem Tonerdetiegel hergestellt, indem genau die gleichen Verfahrensschritte angewendet wurden, wie sie hinsichtlich der Probe 1a) beschrieben wurden, mit der Ausnahme, dass für Probe 2a) 10 g C.P.-Qualität Natriumperoxid,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , verwendet wurde. Diese Mischung lieferte eine Kobaltkonzentration von nahezu 4,3 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an Nickeloxid plus Kobalt, und ein Gewichtsverhältnis von  $\text{NiO}:\text{Na}_2\text{O}_2$ :Flussmittel von etwa 1:1,06:1,06. Die Sinterungsreaktionstemperatur wurde bei etwa  $900^\circ\text{C}$   $\frac{1}{2}$  Std. lang gehalten. Der Tonerdetiegel war in keiner Weise verschlechtert, obwohl er 0,5% seines ursprünglichen Gewichtes während der Reaktion verloren hatte.

Für die Probe 2b) wurde kein Natriumperoxid,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , verwendet. Diese Mischung lieferte eine Kobaltkonzentration von ungefähr 4,3 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an Nickeloxid

plus Kobalt, sowie einem Gewichtsverhältnis von  $\text{NiO}:\text{Na}_2\text{O}_2$ :Flussmittel von etwa 1:0:1,06. Die Sinterungstemperatur wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei etwa  $900^\circ\text{C}$  gehalten. Der Tonerdetiegel war in keiner Weise verschlechtert und verlor nur 0,3% seines ursprünglichen Gewichts während der Reaktion.

Das Elektrodenpulver der Proben 2a) und 2b) wurde bei  $25^\circ\text{C}$  luftgetrocknet, gesiebt, in Platten eingebracht, auf eine Beladung von  $1,8 \text{ g}/6,5 \text{ cm}^2$  gepresst und formiert, wie hinsichtlich Probe 1a) beschrieben. Die Probe 2a) lieferte nach 25 Zyklen eine Kapazität von etwa  $0,15 \text{ Ah/g}$ . Die Probe 2b) lieferte nach 25 Zyklen eine Kapazität von ungefähr  $0,09 \text{ Ah/g}$ . Die Probe 2a) mit einem sehr niedrigen Gewichtsverhältnis von  $\text{NiO}:\text{Na}_2\text{O}_2$  verblieb in Aufschlämmungsform mit unvollständiger Reaktion, die Probe 2b), ohne  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , zeigte keinerlei Anwendungsmöglichkeiten als aktives Batteriematerial.

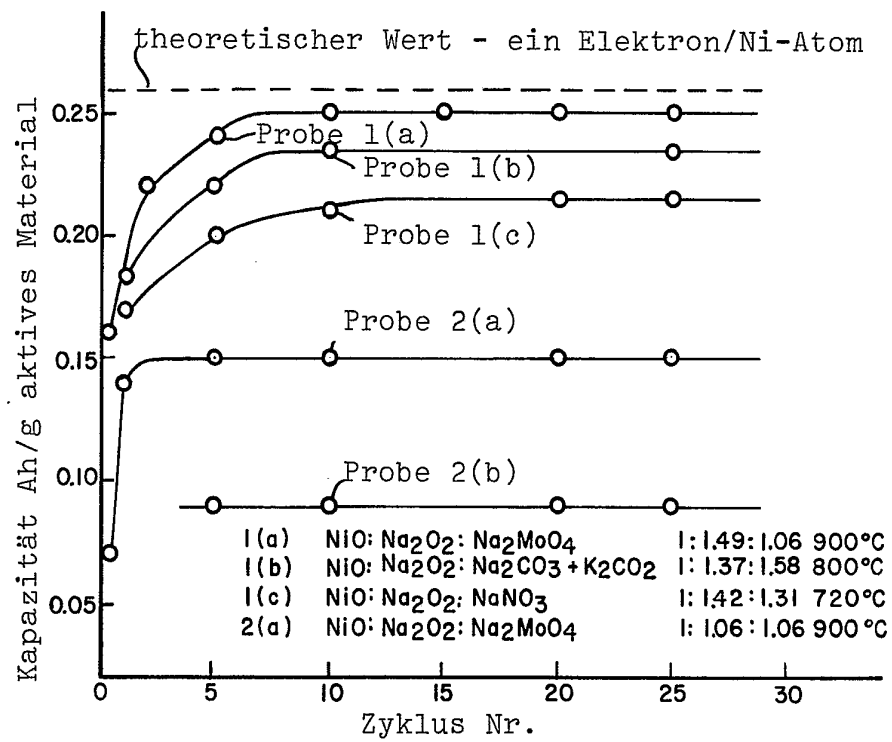


FIG. 1

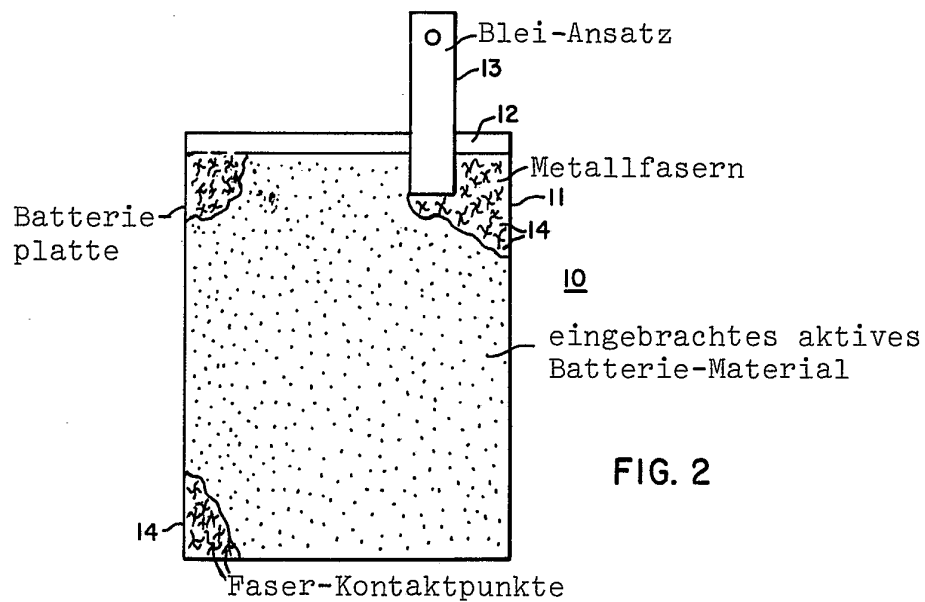


FIG. 2