



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240150
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 23 10 84
(21) (PV 8048-84)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 3/02

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 06 87

(75)

Autor vynálezu

KLÁPŠTĚ BŘETISLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy oxidů kovů s vyšší elektrochemickou aktivitou

1

Způsob přípravy oxidů kovů podle vynálezu je založen na postupu, spočívajícím nejprve v přípravě hydridu kovu, který je následně oxidován na kysličník. Kovem je nejběžněji měď, ev. stříbro. Hydrid lze připravit ze soli kovu reakcí s fosfornanem, hydrid kovu se oxidaže na oxid kovu směsí kyslíku a inertu, chlorečnanem nebo bromičnanem v roztoku.

Podle vynálezu připravené oxidy mají vyšší elektrochemickou aktivitu než oxidy připravené jinak, a jsou tudíž vhodné pro přípravu elektrochemických elektrod.

2

Vynález se týká způsobu přípravy oxidů kovů pro elektrodové směsi elektrochemických zdrojů proudu a řeší problém přípravy oxidů s vyšší elektrochemickou aktivitou.

Doposud používané způsoby přípravy oxidů kovů, jakožto aktivní složky elektrodových směsí elektrochemických zdrojů proudu jsou založeny na oxidaci kovu nebo nižšího oxidu kovu; jinak jsou připravovány elektrolyticky nebo tepelným rozkladem vhodné soli příslušného kovu, zpravidla dusičnanu nebo uhličitánu.

Uvedené způsoby přípravy oxidů kovů mají řadu nevýhod. Vyrobený oxid má pravidelnou krystalovou strukturu, což nepříznivě ovlivňuje jeho elektrochemickou aktivitu, dále často obsahují podíly nezreagovaných výchozích látek či meziproduktů oxidace, protože se obtížně zbavují nečistot.

Uvedené nedostatky zmenšuje způsob přípravy oxidů kovů podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že kov nebo jeho sloučenina se převede na hydrid kovu, načež se hydrid kovu převede oxidací na oxid kovu.

S výhodou se jako kov použije mědi. Sloučenina kovu se výhodně převede na hydrid kovu působením fosforanu. Oxidace hydridu kovu se výhodně provádí řízenou oxidací za použití směsi kyslíku a inertního plynu nebo chlorečnanem nebo bromičnanem ve vodném roztoku.

Způsobem podle vynálezu připravený oxid kovu má při použití jako elektrochemické elektrody kapacitu vyšší alespoň o 20 % a příznivější průběh vybíjecí křivky než elektrody z oxidu kovu, připraveného jiným způsobem. Další výhodou způsobu přípravy kovů podle vynálezu je nižší energetická náročnost, protože příprava hydridu kovu i jeho oxidace probíhá za nízkých teplot, ve srovnání s tradičními způsoby.

Příklad 1

1 M roztok síranu měďnatého se za mírně zvýšené teploty smísil s 1 M roztokem fosforanu sodného, který byl v přebytku. Po chvíli za míchání reakční směs naběhla reakce tvorby hydridu mědi, směs se samo-

volně zahřívala a silně pěníla. Po odeznění reakce se červenohnědý hydrid mědi oddíloval a důkladně promyl. Vlhký filtrační koláč se vpravil do skleněné nádoby s regulovatelnou teplotou a regulovatelným přívodem plynné směsi kyslíku s inertem. Teplotní podmínky a poměr inertu ke kyslíku byly voleny tak, aby oxidace hydridu mědi probíhala zvolna a nedocházelo k přehřátí reakční směsi. Nádoba byla opatřena odvodem přebytku plynné směsi, který nedovoloval vniknutí vzduchu do nádoby. Po rozkladu hydridu vznikla kovová měď, resp. ve směsi s jejími oxidy, která se zoxidovala na oxid měďnatý krátkou řízenou oxidací ve skleněné nádobě. Přitom se plynule zvyšovala teplota a zároveň obsah kyslíku ve směsi s inertem a směs se intenzivně promíchávala. Konečným stadiem byla krátká teplotní prodleva na teplotě 400 °C v atmosféře čistého kyslíku.

Příklad 2

Z oxidu měďnatého připraveného podle příkladu 1 se připravila elektrodová směs smísením s elektricky vodivou přísadou, event. ještě s plastickým pojivem a z této směsi se nalisovala elektroda ve tvaru tablety. Jestliže byla takováto elektroda vybíjena v článku s lithiovou anodou, přičemž elektrolytem byl 1 M roztok chloristanu litního, poskytovala o více než 20 % vyšší kapacitu, než stejně připravené a za stejných podmínek vybíjené elektrody, používající oxidu měďnatého, připraveného jinými způsoby. Také průběh vybíjecí křivky je příznivější, tj. prodleva potenciálu je výraznější, než když je použit oxid měďnatý připravený jinými způsoby. Dosažené výsledky dokumentuje tabulka, v níž jsou uvedeny průměrné naměřené hodnoty napětí článků při dosažení 50 % teoretické kapacity C_T a celkové dosažené kapacity do napětí článku 0,8 V za podmínek vybíjení do konstantního odporu, jehož hodnota odpovídá průměrnému vybíjecímu proudu; $C_T/100$, tj. 100 procent teoretické kapacity článku je dosaženo po 100 hodinách vybíjení.

TABULKA

Výchozí postup pro přípravu oxidu měďnatého	Napětí článku při 50 % C_T (V)	Celková dosažená kapacita do napětí 0,8 V (% C_T)
rozklad dusičnanu měďnatého	0,98	72
rozklad zás. uhličitánu měďnatého	1,01	73
oxidace kysličníku měďného	1,03	77
oxidace mědi	0,94	74
způsobem podle vynálezu	1,15	94

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy oxidů kovů s vyšší elektrochemickou aktivitou vyznačený tím, že kov nebo jeho sloučenina se převede na hydrid kovu, načež se hydrid kovu převede oxidací na oxid kovu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že kovem je měď.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že sloučenina kovu se převede na hydrid kovu působením fosforanu.

4. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že oxidace hydridu kovu na oxid kovu se provádí řízenou oxidací za použití směsi kyslíku a inertního plynu.

5. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že oxidace hydridu kovu na oxid kovu se provádí chlorečnanem nebo bromičnanem ve vodném roztoku.