



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218931
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 25 B 11/04

(22) Přihlášeno 02 12 80

(21) (PV 8359-80)

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 06 85

(75)

Autor vynálezu

ŠANDERA JOSEF doc. ing. CSc., CENEK MIROSLAV RNDr., BRNO,
WILCZEK BRONISLAV ing., BOHUMÍN, TOUŠKOVÁ ANEŽKA ing. CSc.,
BRNO, ŠPINKA JIŘÍ ing., SKALICE nad Svitavou

(54) Použití oxidů železa vzniklých při redukci aromatických nebo alifatických nitro- nebo nitrososloučenin železem

1

2

Předmětem vynálezu je použití oxidů železa vzniklých při redukci aromatických nebo alifatických nitro- nebo nitrososloučenin železem k přípravě železokadmiové aktivní akumulátorové hmoty, jejíž použití v alkalických akumulátorech dovoluže při výrazném snížení obsahu kadmia dosáhnout srovnatelných životností i výkonových parametrů ve srovnání s komerční kadmiovou hmotou v článkové soustavě alkalických akumulátorů.

Vynález se týká použití oxidů železa vzniklých při redukcích aromatických nebo alifatických nitro- nebo nitrososloučenin železem.

Oxidy železa jsou používány některými výrobci v kadmiových elektrodách kapsové konstrukce jako antiaglomerační složka kadmiových elektrodových hmot sloužící k omezení zmenšování účinné plochy kadmiových elektrod během jejich cyklování. V železných elektrodových hmotách tvoří oxidy železa hlavní elektrodovou složku, jsou však v převážné míře používány ve formě přírodních materiálů, nikoliv chemických látek připravených syntetickou cestou.

Velkou nevýhodou stávajícího použití železa v záporné elektrodové hmotě alkalických akumulátorů kapsové konstrukce je nejen nižší stupeň využití jeho teoretické kapacity oproti kadmiu, ale především výrazný pokles kapacity již na počátku života článků, a to na hodnoty pouze 10 až 15 procent nasazené teoretické kapacity železa.

Těmto požadavkům na vyšší stupeň využití železa a stabilitu jeho kapacity z dosud vyvinutých železných elektrod nejlépe vyhovuje železná elektroda na bázi sintrovaného železného skeletu, u níž je však omezujícím činitelem jejího praktického rozšíření energetická, materiálová a technologická náročnost výroby.

K odstranění výše uvedených nedostatků spojených s použitím železa v záporné elektrodové hmotě alkalických akumulátorů směřuje vynález, jehož podstata spočívá v použití oxidů železa vzniklých při redukcích aromatických nebo alifatických nitro- nebo nitroazosloučenin, například při redukci nitrobenzenu na anilin pro barvářské účely, redukci dinitrobenzenu, redukci m-nitrobenzensulfofluoridu jako meziprojektu pro výrobu barvotvorných fotografických komponent, redukci kyseliny 3,3'-dinitro-

difenyl-4,4'-diarsonové na odpovídající aminosloučeninu pro výrobu organočinidla arsenáza II, redukci 1,3-dimethyl-4-imino-5-isonitrosouracylu na 1,3-dimethyl-4,5-diaminouracyl při výrobě kofeinu a theofylinu nebo redukci 2-nitrobutan-1-olu, železem k přípravě železokadmiové aktivní akumulátorové hmoty.

Přednosti použití oxidů železa při náhradě podstatné části kadmia v kadmiové elektrodové hmotě podle vynálezu je třeba spatřovat nejen ve zvyšování stupně využití přítomného železa, ale především ve stabilizaci jeho kapacity během života článků bez výrazných změn výkonových parametrů vůči článkům s komerční kadmiovou elektrodovou hmotou, dále označovanou KKŠ.

Železokadmiové aktivní akumulátorové hmoty obsahující oxidy železa podle vynálezu mohou být použity i v konstrukci plastem pojené záporné elektrody s použitím polyethylenu nebo polytetrafluorethylenu, popřípadě jiných plastů jako vazebného pojiva.

Příklad 1

Jeden hmotnostní díl oxidů železa získaných při provozní redukci nitrobenzenu na anilin se homogenizuje s jedním hmotnostním dílem oxidu kadmia. Z takto připravené elektrodové hmoty označované dále jako KAFE 1 se vyrobí kapsové elektrody a z nich se sestaví nikl-železokadmiové články.

Výsledky měření životnosti a výkonových parametrů článků spolu s články s komerční kadmiovou hmotou KKŠ jsou uvedeny v tabulkách č. 1, 2 a 3, kde je

$C_{T(Cd)}$ — teoretická kapacita v miliampérhodinách zjištěná z obsahu kadmia v elektrodové hmotě, a
 C — naměřená kapacita v miliampérhodinách na daném cyklu.

TABULKA 1
0,2 C; 298 K

Typ elektrodové hmoty	$C_{T(Cd)}$ (mAh)	$\frac{C \text{ (mAh)}}{\text{mAh/g Cd}}$ do 1,0 V				
		Cyklus				
		3	51	204	440	532
Kadmiová KKŠ	1390	1390	1080	1040	1080	1080
		477	370	357	370	370
Železokadmiová KAFE 1	920	1510	1290	1270	1270	1240
		782	668	658	658	642

TABULKA 2
7,5 C; 298 K

Typ elektrodové hmoty	$C_{T(Cd)}$ (mAh)	$\frac{C \text{ (mAh)}}{\text{mAh/g Cd}}$	do 0,75 V
Kadmiová KKŠ	1390	$\frac{375}{129}$	
Železo-kadmiová KAFe 1	920	$\frac{343}{178}$	

TABULKA 3
0,5 C; 247 K, 298 K

Typ elektronové hmoty	$C_{T(Cd)}$ (mAh)	do 0,5 V; 247 K mAh/g Cd	$\frac{C \text{ (mAh)}}{\text{mAh/g Cd}}$	do 1,0 V; 298 K
Kadmiová KKŠ	1390	$\frac{592}{203}$	$\frac{933}{320}$	
Železo-kadmiová KAFe 1	920	$\frac{664}{483}$	$\frac{1033}{535}$	

Příklad 2

Pět hmotnostních dílů oxidů železa vyrobených postupem podle příkladu 1 se homogenizuje s jedním hmotnostním dílem

oxidu kadmia. Hodnoty kapacit článků obsahujících takto připravenou železo-kadmiovou hmotu dále označovanou KAFe 5 ve srovnání s komerční kadmiovou hmotou KKŠ jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5.

TABULKA 4
0,2 C; 298 K

Typ elektrodové hmoty	$C_{T(Cd)}$ (mAh)	$\frac{C \text{ (mAh)}}{\text{mAh/g Cd}}$ do 1,0 V 0,8 V Cyklus					$\frac{C \text{ (mAh)}}{\text{mAh/g Cd}}$ do 1,0 V 0,8 V Cyklus				
		3	51	204	440	532	3	51	204	440	532
Kadmiová KKŠ	1390	1390	1080	1040	1080	1080	477	370	357	370	370
		1420	1100	1070	1110	1130	487	377	367	381	388
Železokadmiová KAFe 5	580	1620	1770	2000	2520	2230	1332	1456	1645	2072	1834
		2400	2510	2590	2960	3000	1974	2064	2130	2434	2467

TABULKA 5
0,5 C; 247 K, 298 K

Typ elektrodové hmoty	$C_{T(Cd)}$ (mAh)	$\frac{C \text{ (mAh)}}{\text{mAh/g Cd}}$ do 0,5 V 247 K	$\frac{C \text{ (mAh)}}{\text{mAh/g Cd}}$ do 1,0 V 298 K
Kadmiová KKŠ	1390	$\frac{592}{203}$	$\frac{933}{320}$
Železo-kadmiová KAFe 5	580	$\frac{649}{336}$	$\frac{1278}{438}$

Z uvedených výsledků v tabulkách 1 až 5 vyplývá, že články s hmotou KAFE 1 ve všech uvedených měřeních vykazují shodné parametry se srovnávacími články s komerční hmotou KKŠ. Články s hmotou KAFE 5 vykazují při měření za nízkých teplot též shodné výsledky s články s hmotou KKŠ,

hodnoty 5hodinového vybíjení především do napětí článků 0,8 V však v důsledku existence druhého vybíjecího stupně mezi 1,0 až 0,8 V jsou u článků s hmotou KAFE 5 výrazně vyšší do 532. cyklu životnostní zkoušky, která dále pokračuje.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Použití oxidů železa vzniklých při redukcích aromatických nebo alifatických nitro- nebo nitrososloučenin, například při redukcí nitrobenzenu, dinitrobenzenu, m-nitrobenzensulfofluoridu, kyseliny 3,3'-dinitro-

difenyl-4,4'-diarsonové, 1,3-dimethyl-4-imino-5-izonitrosouracylu nebo 2-nitrobutan-1-olu, železem k přípravě železokadmiové aktivní akumulátorové hmoty.