

# Wpływ budowy prekursorów cieczy jonowych, zawierających anion wodorosiarczanowy (VI) lub siarczanowy (VI), na szybkość reakcji tworzenia elektroaktywnej pasty do akumulatora kwasowo-ołowiowego

Grzegorz LOTA\*, Marek BARANIAK, Kacper KOPCZYŃSKI – Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, Poznań; Juliusz PERNAK – Instytut Technologii Chemicznej i Inżynierii Procesowej, Politechnika Poznańska, Poznań; Henryk PRZYBYŁO – PPUH Autopart Jacek Bąk sp. z o.o., Mielec; Włodzimierz MAJCHRZYCKI – Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 9, 549–554

## Wstęp

Akumulator kwasowo-ołowiowy, pomimo ponad 150 lat historii, jest jednym z najważniejszych chemicznych źródeł energii elektrycznej [1]. Podstawowym substratem materiału elektrodowego w każdym akumulatorze kwasowo-ołowiowym jest proszek ołowiu, będący mieszaniną tlenku ołowiu PbO oraz ołowiu metalicznego Pb. W celu otrzymania masy aktywnej, do proszku ołowiu dodaje się odpowiednią ilość kwasu siarkowego (VI), wodę i dodatki. Składniki dodatkowe (np. tzw. ekspandery, włókna poli-propylenowe) są różne w zależności od tego, czy przygotowywana jest masa dodatnia czy ujemna. Ponadto przeznaczenie akumulatora wymaga niekiedy stosowania innych dodatków do past. Przykładem są akumulatory dla systemu start-stop, które wymagają podwyższenia odporności masy aktywnej na częstsze uruchamiania silnika. Tak przygotowaną masę elektroaktywną pastuje się w kratce, sezonuje i elektroformuje. Uzyskanie materiału elektrodowego o wysokiej pojemności elektrycznej jest zatem ściśle powiązane z właściwościami fizykochemicznymi zastosowanego proszku ołowiu [1, 2].

Proces wytwarzania proszku ołowiu można prowadzić w młynach ściernalnych (wzajemne ścieranie cylindrów metalicznego ołowiu) oraz metodą rozpyleniową, gdzie płynny ołów jest najpierw „rozrywany” za pomocą śmigielka, a następnie „porywany” przez silny strumień powietrza, ulegając jednocześnie zestaleniu do postaci proszku (tzw. reaktory Bartona). W procesie wytwarzania proszku ołowiu dochodzi również do utlenienia się Pb do PbO do poziomu ok. 70–80%. PbO występuje w 2 odmianach:  $\alpha$  (czerwony, układ tetragonalny) oraz  $\beta$ -PbO (żółty, układ rombowy). Charakterystyka proszków ołowiu zależy od metody ich otrzymywania. Przykładowo, proszki wytwarzane w reaktorze Bartona posiadają mniejszą powierzchnię właściwą oraz nieznacznie inny rozkład granulometryczny. Maksymalna procentowa zawartość cząsteczek powinna mieścić się dla zakresów wielkości ziaren 1–16  $\mu\text{m}$  [1].

Przebieg procesów wytwarzania pasty oraz sezonowania wykazuje nieco inną szybkość niż w przypadku młynów ściernalnych. Zdolność reakcji proszku ołowiu z wodą oraz kwasem siarkowym(VI) ma podstawowe znaczenie do oceny jakości tego substratu w zastosowaniu do masy aktywnej. Jednym z badań reakcji proszku ołowiu z kwasem siarkowym(VI) jest tzw. reaktywność pH 4 [1, 3, 4].

Celem pracy była ocena wpływu dodatku prekursorów wodorosiarczanowych(VI) i siarczanowych(VI) amoniowych cieczy jonowych do roztworów kwasu siarkowego(VI) na szybkość tworzenia się trudnorozpuszczalnego  $\text{PbSO}_4$ , czego wynikiem jest spadek kwasowości roztworu i wzrost pH z ok. 0,5 do 4. Podjęto również próbę skorelowania otrzymanych wyników z wartościami przewodnictwa właściwego prekursorów cieczy jonowych, będącego wskaźnikiem stopnia zdysocjowania związku w wodzie oraz ruchliwości jonów.

Ciecze jonowe (ILs) oraz ich prekursory, ze względu na nieograniczone wręcz możliwości modelowania właściwości fizykochemicznych i biologicznych, są jednymi z najbardziej perspektywicznych kierunków rozwoju tzw. zielonej chemii, a tym samym znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu [5–7]. ILs znajdują m.in. coraz szersze zastosowanie w różnego typu chemicznych źródłach prądu, np.: superkondensatorach, ogniwach litowo-jonowych itp. [8, 9]. Istnieją doniesienia literaturowe dotyczące badań nad ich zastosowaniem w ogniwach kwasowo-ołowiowych [10, 11].

## Metodologia

Badane ILs obejmowały szeregi homologiczne protonowych prekursorów cieczy jonowych z grupami wodorosiarczanowymi (VI) i siarczanowymi (VI) (Tab. 1). Zbudowane były z łańcuchów węglowych o długości 6, 12 (lub 14) oraz 16 atomów węgla.

Syntezę wodorosiarczanowych(VI) i siarczanowych(VI) protonowych (alkilodimetyloamoniowych) prekursorów cieczy jonowych prowadzono w termostatowanym reaktorze zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne. Rozpuszczano 0,01 mola odpowiedniej alkilodimetyloaminy w 20 ml metanolu. W kolejnym etapie syntezy dodawano porcjami odpowiednią ilość kwasu siarkowego(VI). Całość mieszano przez 30 minut (w przypadku prekursorów cieczy siarczanowych(VI) do uzyskania pH = 7), następnie mieszaninę odparowano, a otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temp. 40°C przez 36 godzin.

W badaniach wykorzystano proszek ołowiu, wytworzony metodą Bartona z reaktora firmy Linklater, przeznaczony do bieżącej produkcji akumulatorów w firmie AUTOPART. W pierwszym etapie proszek ołowiu poddano badaniom fizykochemicznym. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej z wykorzystaniem urządzenia firmy Philips PW1050 (promieniowanie CuK $\alpha$  oraz filtr Ni) wyznaczono skład fazowy. Na podstawie powierzchni pików, na rentgenogramie, określono względną średnią zawartość składników: Pb 24,0%,  $\alpha$ -PbO 71,4% i  $\beta$ -PbO 4,6% (% względne). Proszek poddano analizie granulometrycznej w zakresie 0,05–878,67  $\mu\text{m}$  z wykorzystaniem Mastersizera, firmy Malvern. Rozkład granulometryczny przedstawiono na Rysunku 1.

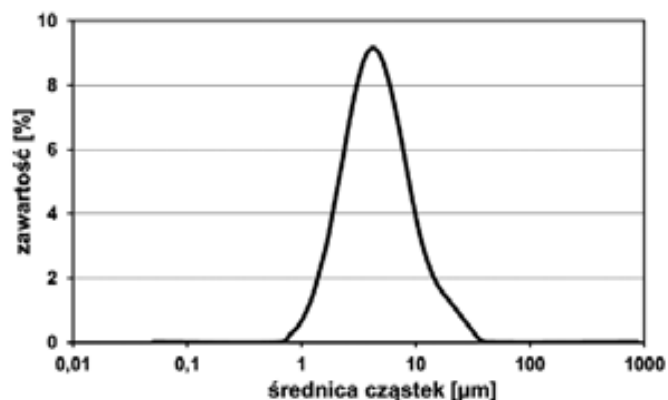
\*Autor do korespondencji:

Dr hab. inż. Grzegorz LOTA, e-mail: grzegorz.lota@put.poznan.pl

Tablica I

Prekursory cieczy jonowych wykorzystane w badaniach

Wzór	Nazwa	Oznaczenie
6 atomów węgla (C6)		
	Wodorosiarczan(VI) heksylodimetyloamoniowy	HC6HSO4
	Siarczan(VI) di(heksylodimetyloamoniowy)	HC6SO4
12/14 atomów węgla (C12/C14)		
	Wodorosiarczan(VI) tetradecylodimetyloamoniowy	HC14HSO4
	Siarczan(VI) di(dodecylodimetyloamoniowy)	HC12SO4
16 atomów węgla (C16)		
	Wodorosiarczan(VI) heksadecylodimetyloamoniowy	HC16HSO4
	Siarczan(VI) di(heksadecylodimetyloamoniowy)	HC16SO4



Rys. 1. Rozkład granulometryczny proszku ołowiu

Powyższe wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że jest to proszek o parametrach umożliwiających zastosowanie go w procesie produkcji masy elektroaktywnej akumulatora kwasowo-ołowiowego. W kolejnym etapie prac, na tej samej partii proszku, wykonano pomiar metodą pH = 4. Metoda ta polegała na dodaniu naważki proszku ołowiu o masie  $29,0 \pm 0,1$  g do 125 ml roztworu 0,25 M kwasu siarkowego(VI) zawierającego prekursor cieczy jonowej (o stężeniu 5 mg/lL rozpuszczonej w 1 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu), mieszając układ z szybkością 500 obr./min. W roztworze zanurzona była elektroda szklana Elmetron EPS-1 (zakres badań pH 0–14) w celu analizy zmian pH. Wykonywano pomiar czasu do osiągnięcia przez układ pH = 4, dokładności pomiaru 0,1 s; wyniki uśredniono z 5 pomiarów. Otrzymane rezultaty zestawiono z wartościami przewodnictwa 1% roztworów prekursorów cieczy jonowych rozpuszczonych w wodzie. Pomiar przewodnictwa właściwego przeprowadzano metodą konduktometryczną. Wykorzystano elektrodę konduktometryczną Elmetron EC 60 (zakres pomiarów przewodnictwa właściwego/przewodności elektrolitycznej 0,001–100 mS cm<sup>-1</sup>). Wartości przewodnictwa uśredniono z 3 pomiarów.

Wyniki

Wpływ budowy prekursorów cieczy jonowych na szybkość procesu reakcji z proszkiem ołowiu oraz przewodnictwo właściwe 1% roztworów ILs w wodzie zestawiono w Tablicy 2. Względne zmiany czasu reakcji (wartość 100% – czysty 0,25 M kwas siarkowy (VI)) z proszkiem ołowiu, w zależności od długości łańcucha, przedstawiono na Rysunku 2a, a Rysunku 2b – względne zmiany czasu reakcji (wartość 100% – czysty 0,25 M kwas siarkowy(VI)) z proszkiem ołowiu w funkcji przewodnictwa właściwego odpowiednich 1% wodnych roztworów prekursorów cieczy jonowych.

Tablica 2

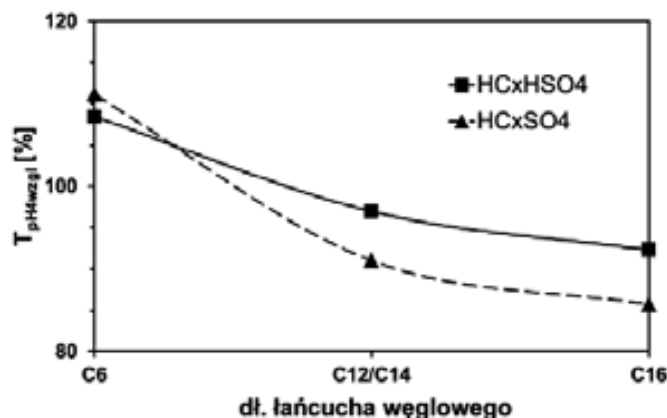
Średnie czasy reakcji roztworu prekursorów cieczy jonowej z proszkiem ołowiu oraz wartości przewodnictwa właściwego 1% roztworów związków rozpuszczonych w wodzie

Prekursor cieczy jonowej	Czas reakcji z proszkiem ołowiu do wartości pH=4 s	Przewodnictwo właściwe 1% roztworu mS cm <sup>-1</sup>
HC6HSO4	914,1	10,03
HC6SO4	937,0	6,65
HC14HSO4	817,4	7,09
HC12SO4	767,0	2,64
HC16HSO4	777,7	5,79
HC16SO4	722,4	0,19
H2SO4	843,4 <sup>1)</sup>	50,41 <sup>2)</sup>

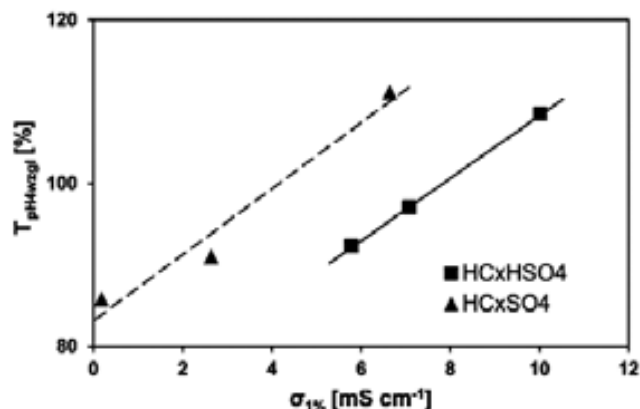
<sup>1)</sup> 0,25 M kwas siarkowy (VI) bez dodatku prekursora cieczy jonowej

<sup>2)</sup> 1% wodny roztwór kwasu siarkowego (VI)

a)



b)



Rys. 2. (a) Zależności względnego czasu reakcji ( $T_{pH4wzgl}$ ) w zależności od długości łańcucha węglowego protonowych wodorosiarczanowych (VI) ( $HCxHSO4$ ) oraz siarczanowych (VI) ( $HCxSO4$ ) prekursorów cieczy jonowych; (b) zależności  $T_{pH4wzgl} = f(\sigma_{1\%})$  protonowych wodorosiarczanowych (VI) ( $HCxHSO4$ ) oraz siarczanowych (VI) ( $HCxSO4$ ) prekursorów cieczy jonowych

Wyznaczono linie trendu, ich równania oraz współczynniki determinacji (Tab. 3) korzystając z programu Microsoft Excel®.

Tablica 3

Równania linii trendu oraz współczynniki determinacji

Grupa związków	Równanie regresji liniowej	Współczynnik determinacji
HCxHSO <sub>4</sub>	$y = 3,83x + 69,96$	$R^2 = 0,9997$
HCxSO <sub>4</sub>	$y = 4,04x + 83,17$	$R^2 = 0,9656$

Wyznaczone równania linii trendu charakteryzują się wysokimi współczynnikami determinacji, co wskazuje na wysoki stopień dopasowania modelu do danych doświadczalnych.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania zależności budowy prekursorów cieczy jonowych na szybkość reakcji z proszkiem ołowiu, wykazały wpływ rodzaju stosowanego anionu oraz długości podstawnika przy atomie azotu. Prekursory cieczy jonowych, z kationem posiadającym krótszy łańcuch węglowy, wykazywały dłuższe czasy reakcji z proszkiem ołowiu. Ponadto siarczanowe(VI) prekursory cieczy jonowych są lepszymi reagentami w stosunku do wodorosiarczanowych(VI) prekursorów cieczy jonowych. Wynikało to z obecności w reszcie kwasowej łatwo dysocjującego protonu. Wykazano silną zależność pomiędzy przewodnictwem właściwym roztworów prekursorów cieczy jonowych a szybkością ich reakcji. Zaskakującym okazał się fakt, że im wyższe było przewodnictwo właściwe roztworów prekursorów cieczy jonowych, tym dana IL wykazywała dłuższy czas reakcji z Pb/PbO.

Badania zostały wykonane w ramach projektu PBS3/A5/43/2015 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju

Literatura

- Pavlov D.: *Lead-Acid Batteries Science and Technology*. Elsevier 2011.
- Rand D.A.J. (red.): *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*. Elsevier 2004.
- Prout L.: *Aspects of lead/acid battery technology I. Pastes and paste mixing*. Journal of Power Sources 1993, 41, 107–161.
- Prout L.: *Aspects of lead/acid battery technology 8. Battery oxide*. Journal of Power Sources 1994, 47, 197–217.
- Pernak J., Czepukowicz A., Poźniak R.: *New Ionic Liquids and Their Antielectrostatic Properties*. Industrial&Engineering Chemistry Research 2001, 40, 2379–2383.
- Cieniecka-Roslonkiewicz A., Pernak J., Kubis-Feder J., Ramani A., Robertson A.J., Seddon K.R.: *Synthesis, anti-microbial activities and anti-electrostatic properties of phosphonium-based ionic liquids*. Green Chemistry 2005, 7, 855–862.
- Pernak J., Skrzypczak A., Lota G., Frackowiak E.: *Synthesis and Properties of Trigeminal Tricationic Ionic Liquids*. Chemistry: A European Journal 2007, 13, 3106–3112.
- Ohno H.: *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley-Interscience 2011.
- Lota G.: *The conductivity effect of ionic liquids on capacity of electrochemical capacitors*. Przem. Chem. 2010, 89, 1465–1468.
- Lota G., Baraniak M., Wasiński K., Jankowska E.: *Use of the HSO<sub>4</sub> groups-containing ionic liquids in lead-acid cells*. Przem. Chem. 2013, 92, 1624–1626.
- Rezaei B., Havakeshian E., Hajipour A.R.: *Influence of acidic ionic liquids as an electrolyte additive on the electrochemical and corrosion behaviors of lead-acid battery*. Journal of Solid State Electrochemistry 2011, 15, 421–430.

Dr hab. inż. Grzegorz LOTA ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (2001). W 2005 r. uzyskał na tym samym wydziale stopień doktora nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej. W 2012 r. uzyskał stopień doktora habilitowanego również na tej samej uczelni. Zatrudniony jest w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej oraz w Instytucie Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw. Zainteresowania naukowe: materiały elektrodowe do chemicznych źródeł prądu, kondensatory elektrochemiczne, ogniwa litowo-jonowe, ogniwa wodorkowe oraz ogniwa paliwowe.

e-mail: grzegorz.lota@put.poznan.pl, tel.: + 48 61 665 21 58

Dr inż. Marek BARANIAK – absolwent Politechniki Poznańskiej Wydziału Technologii Chemicznej. W 2006 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej. Obecnie jest adiunktem naukowym w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej. Zainteresowania naukowe: technologia chemiczna, elektrochemia.

e-mail: marek.baraniak@put.poznan.pl, tel.: + 48 61 665 21 58

Mgr inż. Kacper KOPCZYŃSKI – absolwent Wydziału Technologii Chemicznej na Politechnice Poznańskiej (2015). Obecnie jest doktorantem w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej na tej samej uczelni. Jego zainteresowania naukowe: chemiczne źródła prądu.

e-mail: kacper.kopczynski@put.poznan.pl, tel.: + 48 61 665 21 58

Prof. dr hab. inż. Juliusz PERNAK, absolwent Politechniki Śląskiej Wydziału Technologii Chemicznej. Od 1971 r. do dziś zatrudniony w Politechnice Poznańskiej Wydziale Technologii Chemicznej na stanowisku prof. zw. Szczegóły na stronie www.juliusz.pernak.com.pl.

e-mail: juliusz.pernak@put.poznan.pl, tel.: + 48 61 665 36 82

Inż. Henryk PRZYBYŁO jest absolwentem Akademii Morskiej w Gdyni, na Wydziale Elektrycznym. Od 1995 r. pracuje w firmie Autopart Sp. z o.o. w Mielcu. Zainteresowania zawodowe: optymalizacja procesów technologicznych, zarządzanie projektem.

e-mail: autopart@autopart.pl, tel.: + 48 17 584 57 00

Dr inż. Włodzimierz MAJCHRZYCKI jest absolwentem Wydziału Budowy Maszyn Politechniki Poznańskiej. W 2002 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej. Jest adiunktem w Instytucie Metali Nieżelaznych oddział w Poznaniu, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw. Zainteresowania naukowe: technologia chemiczna, elektrochemia, chemiczne źródła prądu.

e-mail: wlodzimierz.majchrzycki@clao.poznan.pl, tel.: +48 61 27 97 872