

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **240442**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417298**

(22) Data zgłoszenia: **24.05.2016**

(51) Int.Cl.

H01M 10/06 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 10/08 (2006.01)

(54)

Elektrody akumulatora kwasowo-ołowiowego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.12.2017 BUP 25/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

04.04.2022 WUP 14/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL
PPUH AUTOPART JACEK BĄK SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Mielec, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

GRZEGORZ LOTA, Poznań, PL
JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL
MAREK BARANIAK, Poznań, PL
KACPER KOPCZYŃSKI, Więcbork, PL
WŁODZIMIERZ MAJCHRZYCKI, Paczkowo, PL
WALDEMAR RZESZUTEK, Mielec, PL

PL 240442 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są elektrody (nazywane również płytami): dodatnia i ujemna przeznaczone dla akumulatora kwasowo-ołowiowego.

Rozwój cywilizacyjny wymusza konieczność poszukiwania nowych i ulepszania już istniejących chemicznych źródeł energii. Obecnie, pomimo ponad 150 lat swojego istnienia, akumulator kwasowo-ołowiowy należy do najważniejszych chemicznych źródeł energii drugiego rodzaju. Największymi zaletami akumulatorów tego typu są:

- niskie koszty produkcji, co związane jest z zastosowaniem stosunkowo tanich materiałów, takich jak ołów i kwas siarkowy(VI),
- łatwy recykling (zawiera wodny roztwór kwasu siarkowego(VI), ołów i jego związki, polipropylen i polietylen, niewielkie ilości węgla i innych związków organicznych),
- dobre parametry elektryczne (możliwość rozładowania w dużym zakresie prądów, szeroki zakres temperatur pracy).

Przekłada się to na szerokie ich zastosowanie w wielu obszarach życia codziennego, np. pojazdach z silnikiem spalinowym (akumulatory rozruchowe) i elektrycznych (akumulatory trakcyjne), systemach zasilania rezerwowego (akumulatory stacjonarne) itp.

Pod względem konstrukcyjnym akumulator kwasowo-ołowiowy jest układem składającym się z dwóch elektrod (płyt): dodatniej (w stanie naładowanym PbO_2 , rozładowanym $PbSO_4$), ujemnej (w stanie naładowanym Pb o strukturze gąbczastej, rozładowanym $PbSO_4$) elektrolitu (wodny roztwór kwasu siarkowego(VI) o zmiennej gęstości i w zależności od stopnia naładowania układu, niekiedy z dodatkami m.in. siarczanu(VI) sodu, kwasu fosforowego(V)) oraz separatora (najczęściej jest to kompozyt na bazie polietylenu, niekiedy jest to mata szklana, tzw. akumulatory typu AGM).

Płyta (elektroda) jest najważniejszym elementem akumulatora, składa się z kratki (nośnika) i wpastowanego w nią materiału elektrodowego. Wytworzenie odpowiedniego materiału elektrodowego przebiega kilkietapowo. Podstawowymi surowcami do produkcji masy czynnej jest czysty ołów, z którego wytwarza się proszek ołowiu (zawierający ok. 70% PbO), następnie dodaje się kwas siarkowy, wodę i niewielkie ilości dodatków, takich jak: włókno polipropylenowe, ekspander itp. Tak przygotowaną masę wpastowuje się na kratki. W następnym etapie produkcji, tzw. procesie sezonowania, w podwyższonej temperaturze i wilgotności otrzymuje się odpowiedni skład fazowy oraz właściwą morfologię elektrody. Po zakończeniu procesu sezonowania płyty są gotowym komponentem, które przekazywane są na wydział montażu, a następnie prowadzony jest proces elektroformacji elektrod. SEM układu wynosi ok. 2,1 V, przy czym dostępne handlowo układy mają odpowiednio łączone szeregowo i równoległe zestawy płyt oraz ogniw, w związku z tym dostępne są w szerokiej gamie napięć oraz pojemności.

Nieustannie prowadzi się badania mające na celu poprawę parametrów użytkowych akumulatorów kwasowo-ołowiowych (Tabela 1).

Tabela 1. Przykłady modyfikacji akumulatorów kwasowo-ołowianych.

Obszar modyfikacji	Przykładowe kierunki badań oraz osiągnięte rezultaty	Dane literaturowe (przykłady)
Materiały stopowe kratek	Poprawa odporności korozyjnej kratek	Patent US4137378 A
	Przeciwdziałanie efektom PCL-u	Patent WO2014052528 A1
Masa aktywna	Poprawa spójności wewnętrznej masy aktywnej	Patent US5223352 A
	Poprawa zdolności przyjmowania ładunku	Patent US20110143214 A1
Separator	Obniżenie oporu separatora	Patent EP1390993 A1
	Poprawa procesów rekombinacji gazów (akumulatory typu AGM)	Patent US6492059 B1

Z kolei pionierskie prace nad zastosowaniem cieczy jonowych w chemicznych źródłach prądu rozpoczął w 1963 L. A. King w Air Force Academy w USA. Obecnie ciecz jonowa są intensywnie badane szczególnie jako elektrolity kondensatorów elektrochemicznych oraz ogniw litowo-jonowych (H. Liu, Y. Liu, J. Li, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 2010: 1685–1697). Zainteresowanie cieczami jonowymi dla tych układów wynika z faktu, że większość cieczy jonowych charakteryzuje się napięciem rozkładowym znacznie przekraczającym przedział bezpiecznej pracy elektrolitów wodnych (termodynamiczny zakres trwałości wody wynosi 1,23 V, a w przypadku wysokich nadnapięć wydzielania wodoru i tlenu zakres trwałości może wzrosnąć do ok. 2 V). Ciecze jonowe definiuje się jako sole o temperaturze topnienia poniżej 373 K. Najczęściej sole te charakteryzują się szerokim zakresem płynności przekraczającym niekiedy 400 stopni (zakres pomiędzy temperaturą topnienia i wrzenia, a raczej rozkładu). Niska prężność par oraz wysoka stabilność termiczna, jak i chemiczna sprawiły, że ciecze jonowe określono zielonymi rozpuszczalnikami. Badane są z powodzeniem jako efektywne zamienniki popularnie stosowanych rozpuszczalników molekularnych. Ponieważ w niektórych przypadkach wykazują działanie katalityczne, mogą być używane jako katalizatory i rozpuszczalniki równocześnie (C. Wheeler, K. N. West, C. L. Liotta, C. A. Eckert, Chem. Commun., 2001, 887–888).

Obecnie literatura dotycząca zastosowania cieczy jonowych w akumulatorach kwasowo-ołowiowych jest niewielka. Przeprowadzono badania wpływu dodatku wodorosiarczanowych cieczy do elektrolitu. Stwierdzono, że polimerowe układy: ciecz jonowa + H₂SO₄ mogą stanowić zamienniki wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) (G. Lota, M. Baraniak, K. Wasiński, E. Jankowska, Przemysł Chemiczny, 92, 2013:1624–1626).

Dzięki dodatkowi alkiloimidazolowej cieczy jonowej do elektrolitu poprawiono gęstość energii akumulatora, umożliwiono rozładowanie wyższymi prądami oraz poprawiono właściwości rozruchowe [Patent CN102623754(A)].

Istotą wynalazku są elektrody akumulatora kwasowo-ołowiowego wykonane z materiału aktywnego i nośnika. Przy czym materiał aktywny lub jego prekursor w postaci proszku ołowiu modyfikowany jest siarczanowymi(VI) cieczami jonowymi stanowiącymi 0,5% roztwór siarczanu(VI) di(heksadecylotrimetyloamoniowego), siarczanu(VI) di(1-decylo-3-metyloimidazoliowy) lub siarczanu(VI) di(1-hexadecylpirydyniowego) w 37% kwasie siarkowym. Tak zmodyfikowane elektrody akumulatora kwasowo-ołowiowego, mogą pracować w elektrolicie będącym wodnym roztworem kwasu siarkowego(VI) albo elektrolicie będącym wodnym roztworem kwasu siarkowego(VI) i cieczy jonowej, albo elektrolicie żelowym zawierającym kwas siarkowy(VI), albo elektrolicie żelowym zawierającym kwas siarkowy(VI) i ciecz jonową, albo elektrolicie zawierającym kwas siarkowy (VI) zaabsorbowanym w macie szklanej, albo elektrolicie zawierającym kwas siarkowy (VI) i ciecz jonową zaabsorbowanym w macie szklanej. Należy podkreślić, że w przypadku standardowych mas aktywnych akumulatora kwasowo-ołowiowego, część składników migruje pomiędzy elektrodą a elektrolitem (głównie reszty kwasu siarkowego(VI)) zarówno w warunkach prądowych jak i bezprądowych. Jest to związane z procesami elektrochemicznymi i chemicznymi zachodzącymi w układzie. Podobnie ciecze jonowe mogą częściowo przechodzić z mas aktywnych do roztworu elektrolitu. Mają budowę jonową: kationy organiczne o dużych rozmiarach oraz aniony siarczanowe(VI). Ze względu na swoje wymiary stężenie jonów organicznych w elektrolicie będzie największe w obszarze przyelektrodowym, szczególnie w porach masy aktywnej, ponieważ dyfuzja będzie bardzo wolna. Wprowadzenie cieczy jonowej bezpośrednio do masy aktywnej powoduje brak konieczności stosowania wysokiego stężenia dodatku cieczy jonowej w całej objętości elektrolitu oraz ułatwia spenetrowanie przez tego typu związki struktury przestrzennej elektrod, ale efekty działania cieczy jonowych czy to wykorzystanych jako dodatek do masy aktywnej czy do elektrolitu, są bardzo zbliżone.

Dzięki zastosowaniu powyższego rozwiązania uzyskano następujące efekty:

- Uzyskano zwiększenie nadpotencjału wydzielania wodoru i tlenu na elektrodach
- Obniżono intensywność procesu korozji nośnika masy aktywnej (I_{kor}) wykonanej ze stopu ołowiu
- Poprawiono kinetykę procesu tworzenia się pasty z proszku ołowiu

P R Z Y K Ł A D 1

Przykład przedstawia korzystny wpływ dodatku 0,5% siarczanowej(VI) cieczy jonowej na kinetykę procesu tworzenia się pasty z proszku ołowiu. Proszek ołowiu stanowi prekursor do otrzymywania masy aktywnej przeznaczonej dla elektrod dodatnich oraz ujemnych. Naważka proszku ołowiu (pochodzącego z przemysłowej linii technologicznej do produkcji elektrod dla akumulatorów kwasowo-ołowiowych) o masie $29 \pm 0,1$ g. została przeniesiona ilościowo do wysokiej zlewki o pojemności 250 ml na mieszadło magnetycznym (500 obr/min). Dodano 125 ml roztworu 0,5% roztworu cieczy jonowej siarczanu(VI)

di(heksadecylotrimetyloamoniowego) w 0,25 M kwasie siarkowym, zmierzono czas osiągnięcia $\text{pH} = 4$. Uzyskano redukcję czasu reakcji z 855 s (dla samego 0,25 M kwasu siarkowego(VI)) do 697 s.

P R Z Y K Ł A D 2

Przykład przedstawia korzystny wpływ dodatku 0,5% siarczanowej(VI) cieczy jonowej na zwiększenie się nad napięcie wydzielania wodoru i tlenu. Ma to istotny wpływ podczas procesu formacji oraz końcowego etapu ładowania akumulatora. Pozwala na ograniczenie straty elektrolitu w akumulatorze. Metoda badania woltamperometria liniowa z szybkością zmiany potencjału 10 mV/s. Potencjał początkowy – potencjał spoczynkowy wzg. elektrody odniesienia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Elektrody badane: ołów (99,9%), 1 stop PbCaSn (stosowany w przemyśle akumulatorowym jako nośnik mas aktywnych w elektrodach akumulatora) zostały poddane polaryzacji w kierunku wartości ujemnych (wydzielanie wodoru) oraz dodatnich (wydzielanie tlenu). Zastosowano roztwory 0,5% cieczy jonowej: siarczan(VI) di(1-decylo-3-metyloimidazoliowy) w 37% H_2SO_4 aq. Uzyskano wzrost nad napięcia wydzielania wodoru o 7,6% oraz tlenu o 2,0% względem samego 37% H_2SO_4 aq.

P R Z Y K Ł A D 3

Przykład przedstawia korzystny wpływ dodatku 0,5% cieczy jonowej: na zwiększenie się odporności korozyjnej nośników masy aktywnej. Zwiększa się tym samym trwałość całej elektrody. Wykorzystano 2 metody badawcze: stałoprądową woltamperometrię liniową oraz zmiennoprądową elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Metoda badania stałoprądowego: woltamperometria liniowa z szybkością zmiany potencjału 0,2 mV/s, w zakresie ± 250 mV wzg. potencjału spoczynkowego. Elektroda badana została poddana polaryzacji od wartości bardziej ujemnych (wzg. potencjału spoczynkowego) do dodatnich. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna przy potencjale spoczynkowym, zakres częstotliwości 100 kHz – 10 mHz, 71 punktów pomiarowych, każdy punkt pomiarowy stanowił średnią z 3 badań, amplituda 10 mV. Układ elektrochemiczny trójelektrodowy wzg. elektrody odniesienia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Elektrody badane: 2 stopy PbCaSn (stosowane w przemyśle akumulatorowym jako nośniki mas aktywnych w elektrodach akumulatora), elektroda pomocnicza Pb 99,9%. Zastosowano roztwór 0,5% cieczy jonowej: siarczanu(VI) di(1-hexadecylopirydyniowego) w 37% H_2SO_4 aq. Uzyskano względny wzrost wartości oporu polaryzacji (co przekłada się na spadek prądu korozji) w zakresie 35% (w zależności od metody pomiaru i stopu) w stosunku do samego 37% H_2SO_4 aq.

Zastrzeżenie patentowe

1. Elektrody akumulatora kwasowo-ołowiowego wykonane z materiału aktywnego i nośnika **znamiennie tym**, że materiał aktywny lub jego prekursor w postaci proszku ołowiu modyfikowany jest siarczanowymi(VI) cieczami jonowymi stanowiącymi 0,5% roztwór siarczanu(VI) di(heksadecylotrimetyloamoniowego), siarczanu(VI) di(1-decylo-3-metyloimidazoliowy) lub siarczanu(VI) di(1-hexadecylopirydyniowego) w 37% kwasie siarkowym.