



POLITECHNIKA POZNAŃSKA



Instytut
Metali Nieżelaznych
Oddział w Poznaniu



Możliwości ograniczenia korozji stopów ołowiu w akumulatorze kwasowo-ołowiowym poprzez zastosowanie dodatku cieczy jonowych

Marek Baraniak^{1*}, Grzegorz Lota¹, Agnieszka Gabryelczyk¹,
Kacper Kopczyński¹, Juliusz Pernak², Waldemar Rzeszutek³
, Ewa Jankowska⁴

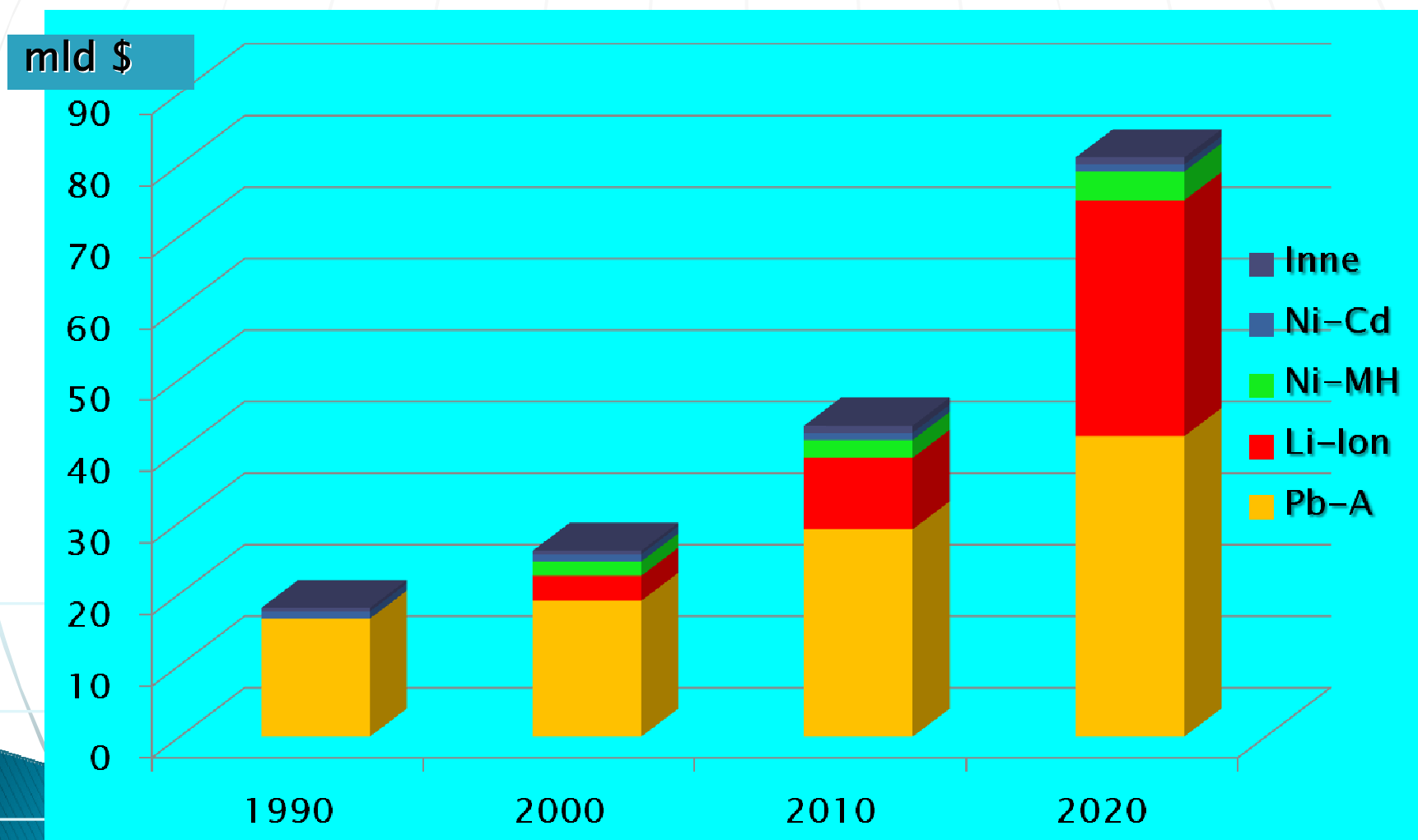
¹Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

²Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

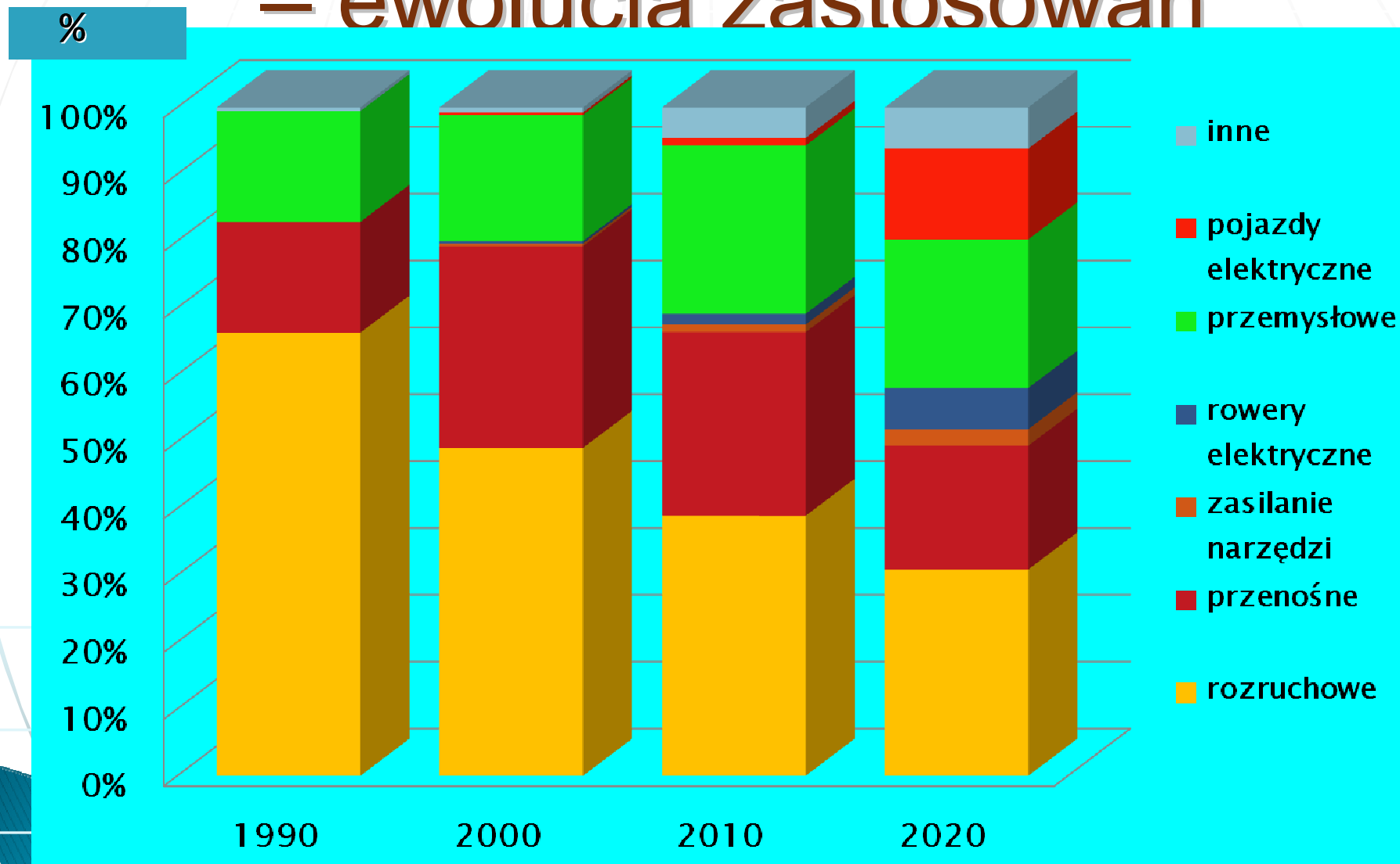
³PPUH Autopart Jacek Bąk sp. z o.o., Mielec

⁴Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu Centralne Laboratorium
Akumulatorów i Ogniw, Poznań

Rozwój rynku globalnego akumulatorów

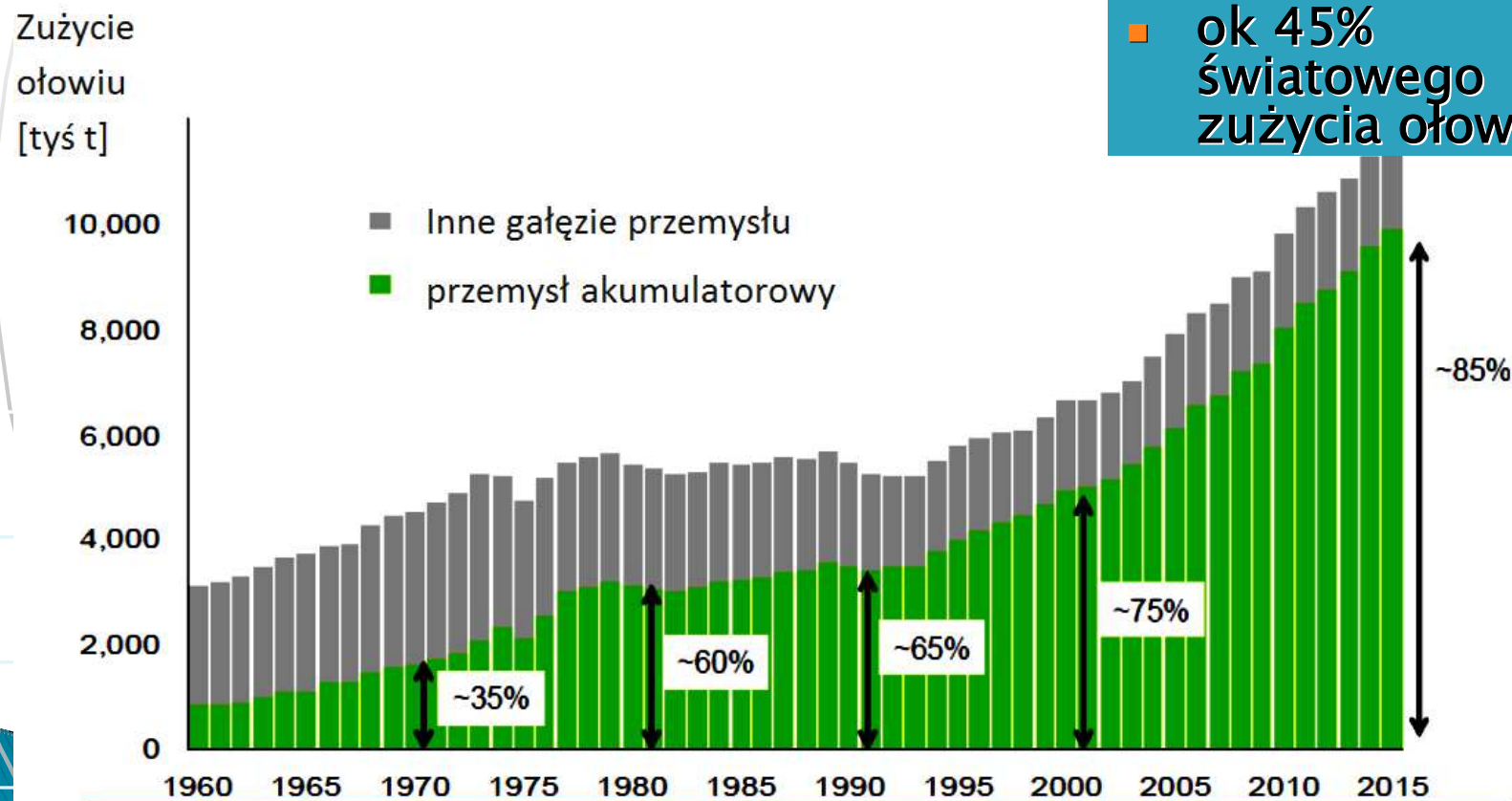


Rynek akumulatorów – ewolucja zastosowań



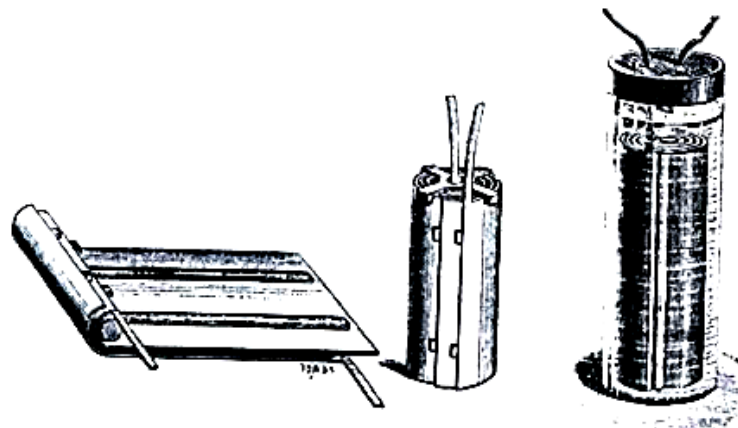
Dynamika wzrostu produkcji akumulatorów kwasowo- ołowiowych

- W tym Chiny
- ok 45% światowego zużycia ołowiu



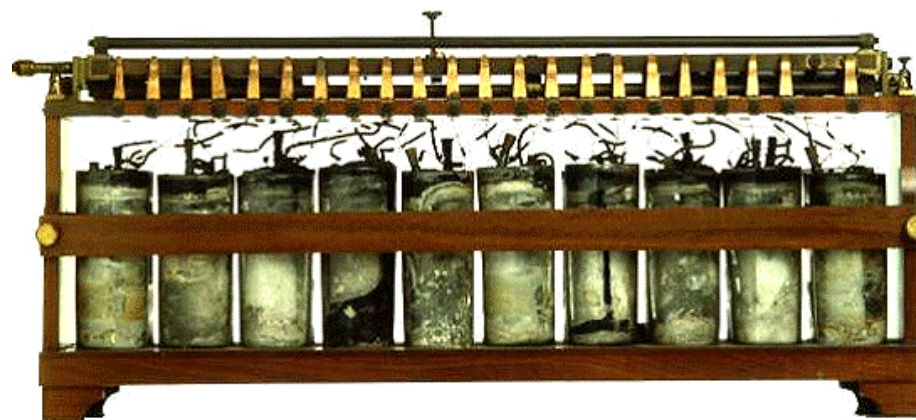
Początki akumulatorów kwasowo-ołowiowych

Schemat pierwszego ogniwa



Jeden z pierwszych akumulatorów

Rok odkrycia układu
 Pb/PbO_2 :
1859 (!) - G. Plante



Źródło

H. Bode Lead-Acid Batteries J.Wiley and Sons 1977

http://www.symbiocars.com/symbiocars/JO/index.php?option=com_content&view=article&id=9:bref-comparatif-des-technologies-de-batterie-&catid=3:batteries&Itemid=14 data wejścia 16-04-2012

Schemat budowy akumulatora

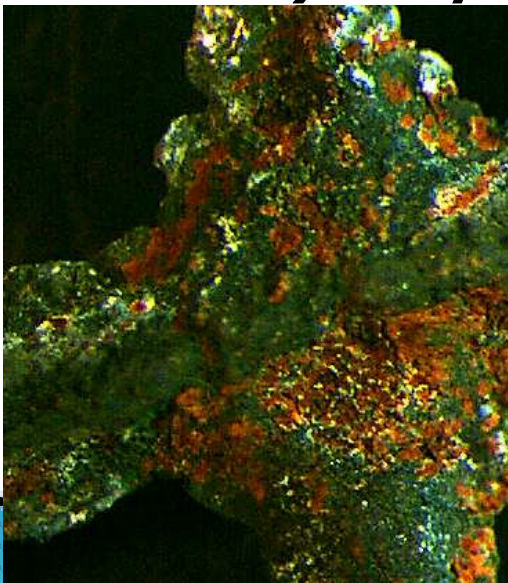
Pb-A



<http://magazynfakty.pl/innowacyjna-technologia-akumulatorach-galaxy-efb/>

Problem korozji akumulatora kwasowo-ołowiowego

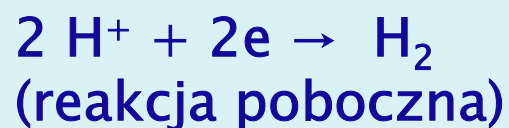
- Dotyczy głównie kratki dodatniej:
- 1) Korozyjne środowisko $\sim 37\%$ H_2SO_4
 - 2) Elektrochemiczne utlenianie
 - 3) Wydzielanie się tlenu



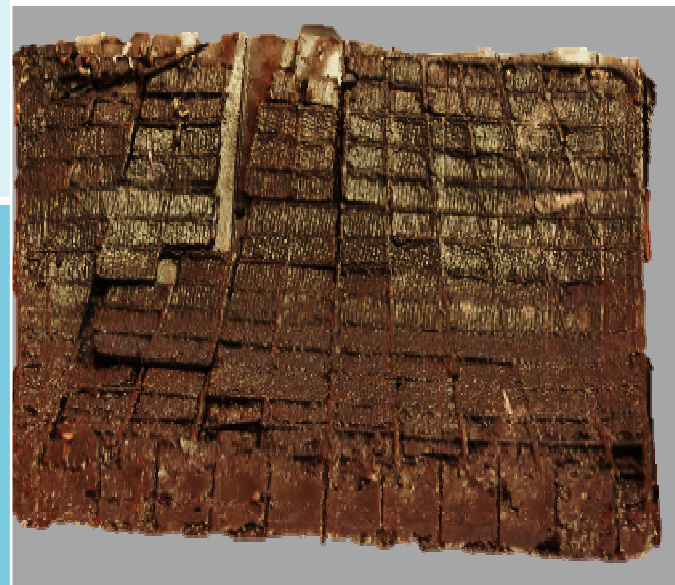
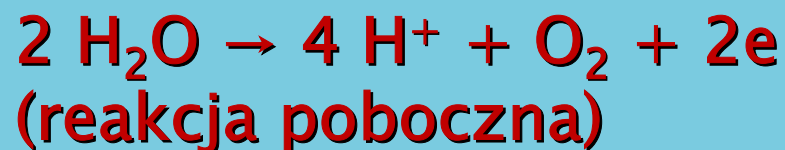
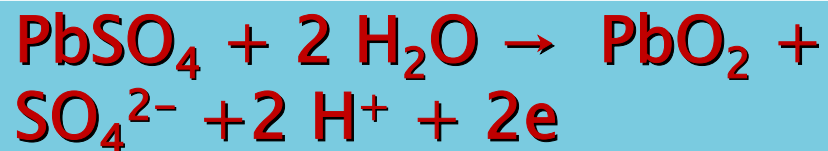
Korozja Pb-A

Podczas procesu ładowania dochodzi do elektrochemicznego utleniania materiału elektroaktywnego ale pośrednio również materiału nośnika

El.(-)



El. (+)



Korozja Pb-A



Struktura powierzchni kratki w powiększeniu 10x przed badaniami odpornosci korozyjnej



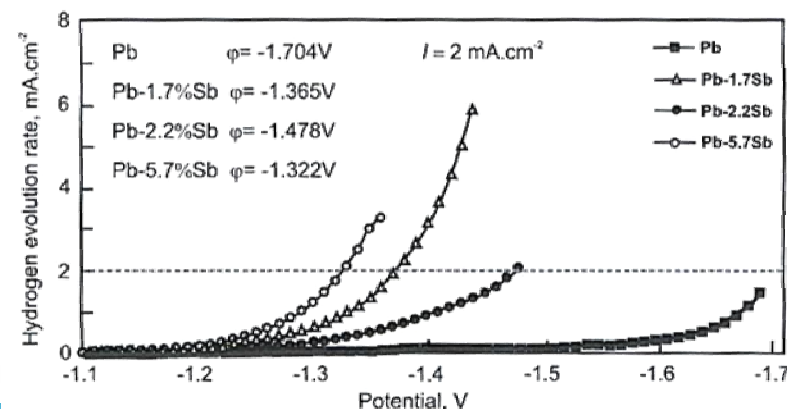
Struktura powierzchni kratki w powiększeniu 10x po badaniach odpornosci korozyjnej i trawieniu

Material kratki

Kratka jest nośnikiem masy aktywnej oraz kolektorem prądowym

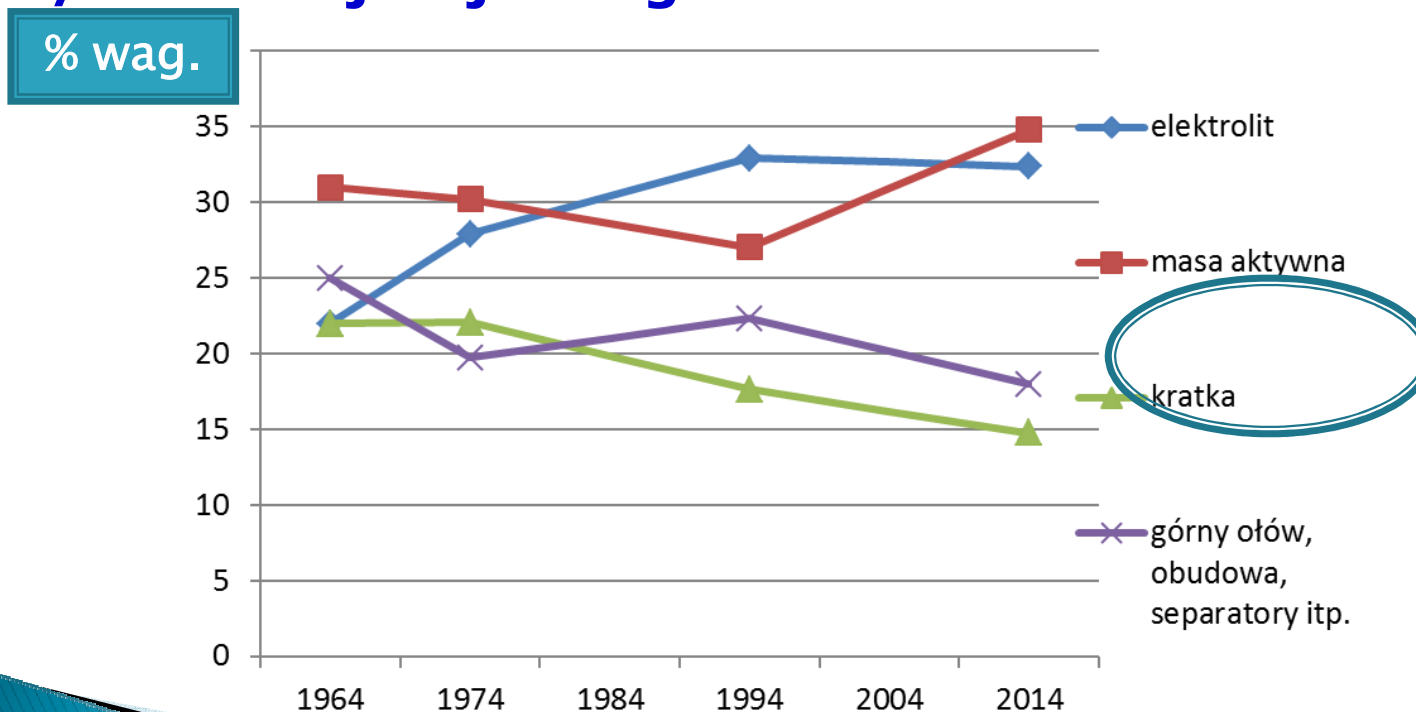
Kratki wykonane są ze stopów:

- ▶ **ołowiu z dodatkiem antymonu**
- ▶ **ołowiu z dodatkami wapnia, cyny i ew. innych pierwiastków (DOMINUJĄCY)**
- ▶ **rzadko wykorzystywany jest czysty ołów**



Rozwój konstrukcji układu Pb-A

Dążenie do ograniczenia zawartości Pb w akumulatorze a tym samym zwiększenia konkurencyjności wyrobu determinuje wprowadzanie nowych technologii produkcji akumulatorów o większym poziomie zautomatyzowania oraz dążeniu do większej wydajności i/lub mniejszej energochłonności.



Przykładowe zmiany wzajemnego stosunku mas poszczególnych komponentów dla akumulatora 40 Ah oraz redukcji całkowitej jego masy w 2 połowie XX wieku

Elementy wpływające na trwałość kratek

Skład stopu
np. dodatek Ag

Grubość kratki

Kratka

Technologia produkcji
np. metoda wytłaczania na zimno

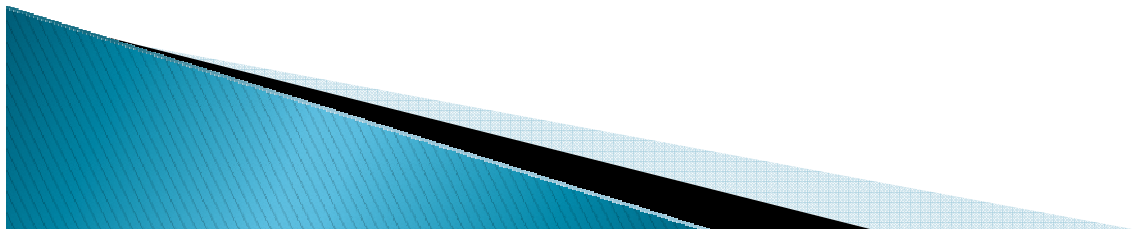
Dodatki do elektrolitu
np. SnSO_4

Cel pracy

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania w akumulatorach kwasowo-ołowiowych wodorosiarczanowych (VI) i siarczanowych (VI) cieczy jonowych pod kątem:

zmniejszenia intensywności procesu korozji materiału kratki

Badania obejmowały metody elektrochemiczne stało- i zmiennoprądowe.



Materiał badawczy - stop

Wykorzystano taśmę odlaną ze stopu PbCaSn przeznaczoną na kratki elektrod/płyt dodatnich oraz ujemnych w technologii cięto-ciągnionej Teck Cominco®



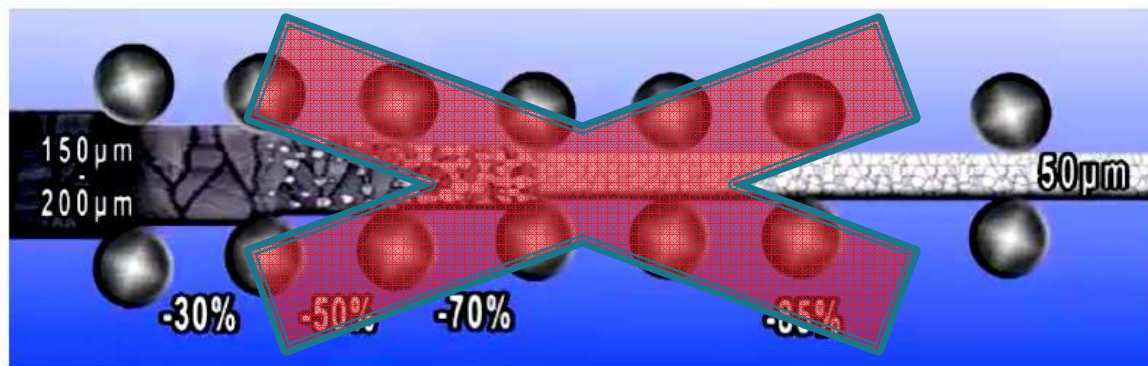
Pierwiastek	El + zawartość [wt %]	El- zawartość [wt %]
Pb	98,928	99,727
Ca	0,073	0,079
Sn	0,976	0,172
inne m.in. Ag, Al	0,023	0,022

Source: IMN CLAiO fot. M. Jędrzejewski and PPHU AutoPart fot. H. Przybyło

Materiał badawczy - stop

Metoda cięto-ciagniona firmy Teck Cominco® (w przeciwieństwie do metody np. firmy Sovema®) odlewa taśmę o docelowej grubości, bez późniejszego walcowania.

Przyjęto, że uziarnienie kratki jest zbliżone w taśmie i kratce po jej rozciągnięciu

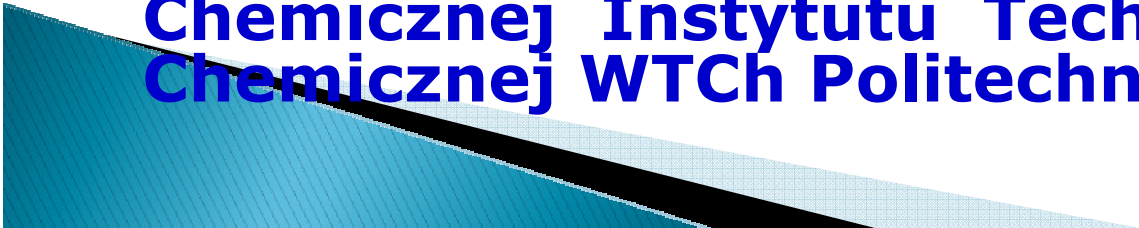


Source: IMN CLAIo fot. M. [illegible] and PPHU AutoPart fot. H. Przybyło

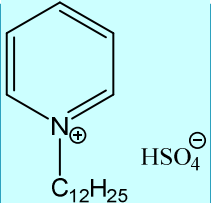
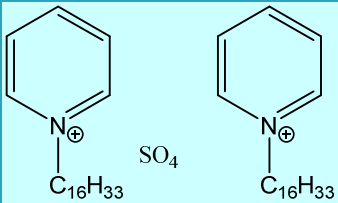
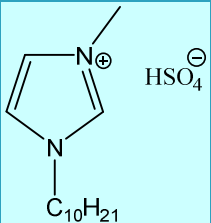
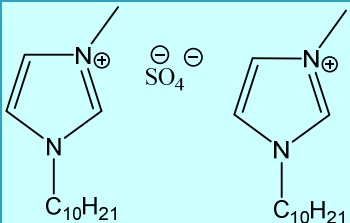
Materiał badawczy – ciecze jonowe IL

Syntezę prekursorów cieczy jonowych przeprowadzono metodą Menschutkina. Wyjściowymi związkami dla badanych cieczy jonowych były odpowiednie chlorki alkilopirydyniowe lub alkiloimidazoliowe. Ciecze jonowe otrzymano metoda wymiany anionu.

Syntezę przeprowadzono Zakładzie Technologii Chemicznej Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej WTCh Politechniki Poznańskiej.



Materiał badawczy – ciecze jonowe IL

		wodorosiarczan(VI) dodecylpyrydiniowy	1 – AIPHSO4
		siarczan(VI) di(1 – haksadecylpyrydiniowy)	AIPSO4
		wodorosiarczan(VI) 1 – decylo- 3 – metyloimidazoliowy	AllmHSO4
		siarczan(VI) di(1 – decylo-3- metyloimidazoliowy)	AllmSO4

Metoda badawcza

Electrolit:

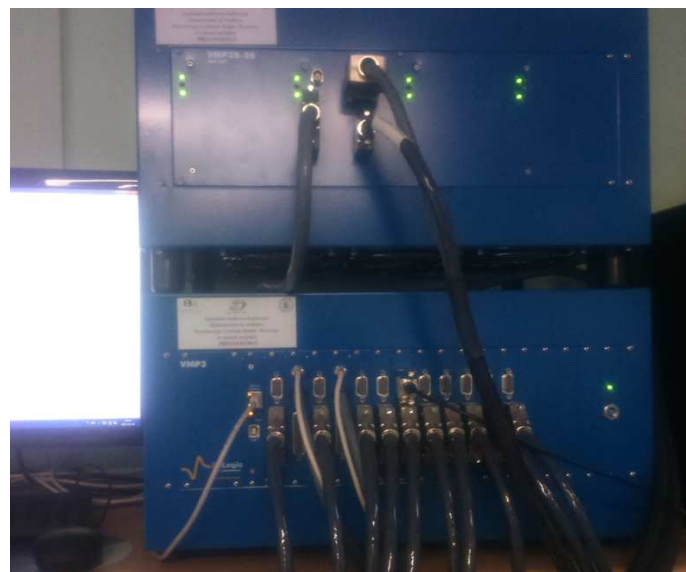
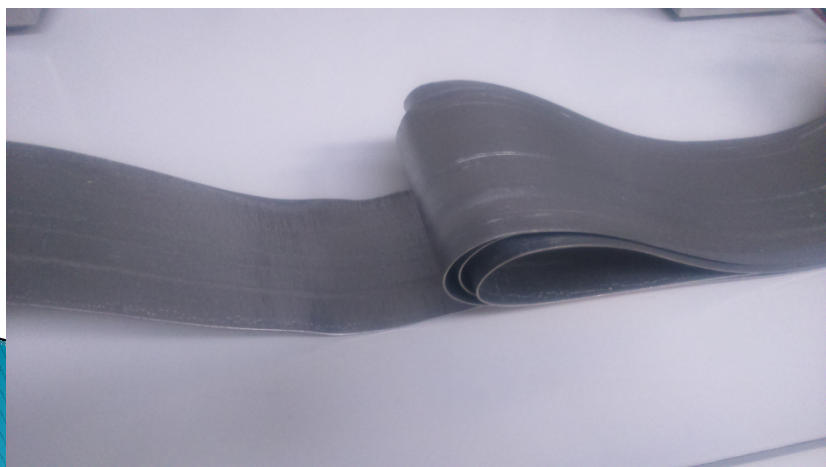
5 mg/cm³ IL w 37% H₂SO₄ aq lub
0 mg/cm³ IL w 37% H₂SO₄ aq (próbka referencyjna)

Układ trójelektrodowy

Elektroda badana: PbCaSn

Elektroda odniesienia: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄

Elektroda pomocnicza: Pb (>99,9%)



Metoda badawcza

Kolejność badań:

1. Potencjostatyczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
2. Korozymetria
3. Woltamperometria liniowa (krzywe Tafela)

*PEIS zakres
częstotliwości:
10 kHz - 50 mHz,
amplituda 10 mV*

*CM ± 25 mV wzg. E_{ocv}
 $v = 0,167$ mV s⁻¹*

*LSV ± 180 mV wzg. E_{ocv}
 $v = 0,200$ mV s⁻¹*

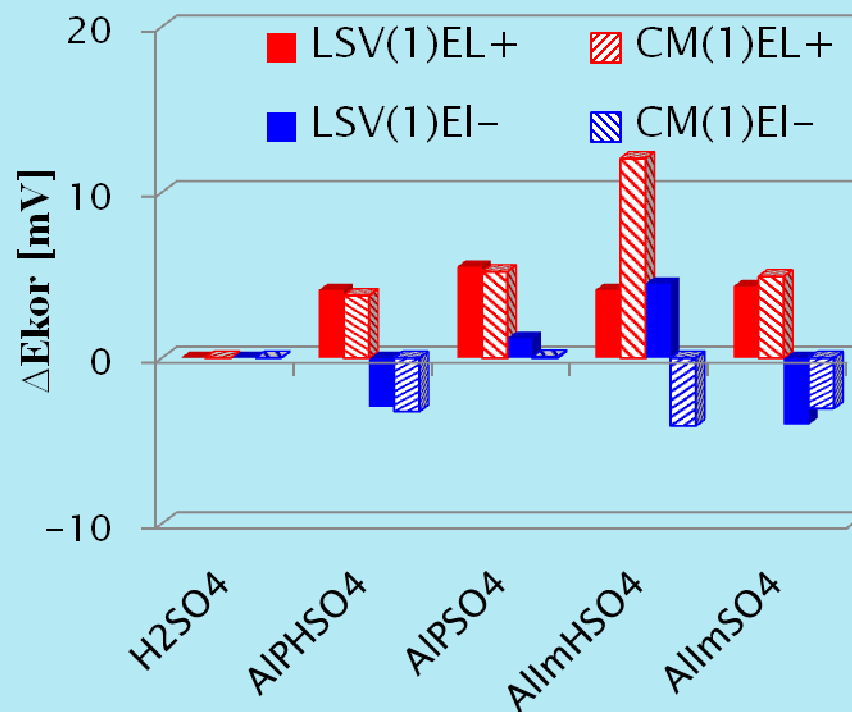
Pomiary:

- (1) bezpośrednio po zanurzeniu elektrod w elektrolicie
- (2) po ok. 20h zanurzenia w elektrolicie

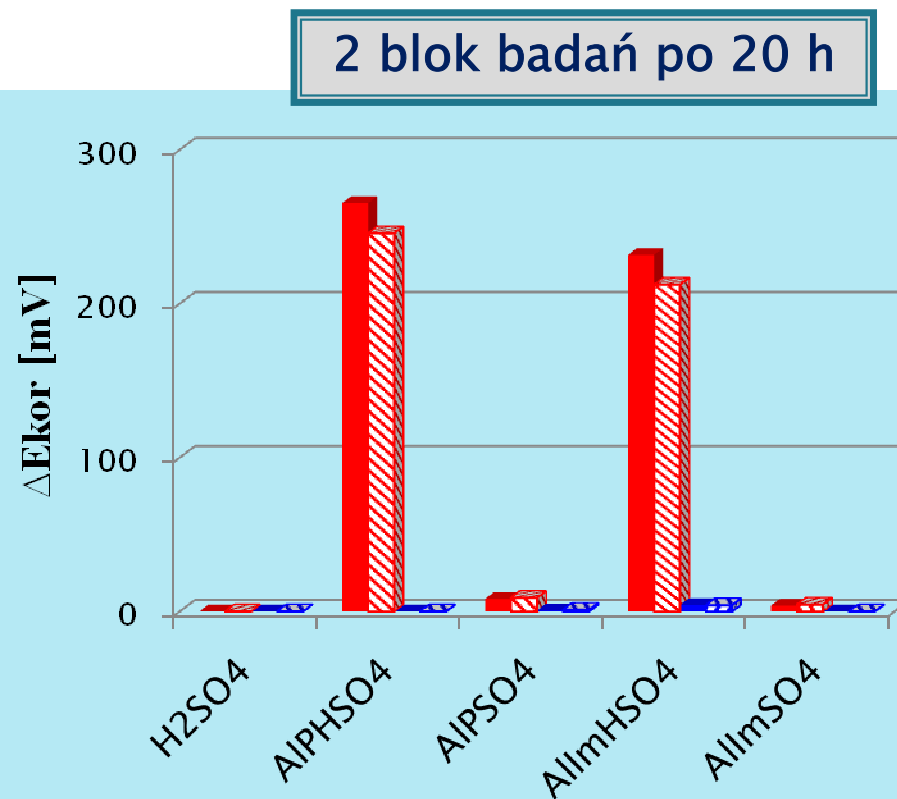
Zmiany potencjału korozji E_{I+} i E_{I-} wzgl. elektrolitu bez dodatku IL

$\Delta E_{kor}=0$ -dla 37% roztworu H_2SO_4

ok. -1037 mV (E_{I+}) oraz ok. -1023 mV (E_{I-})

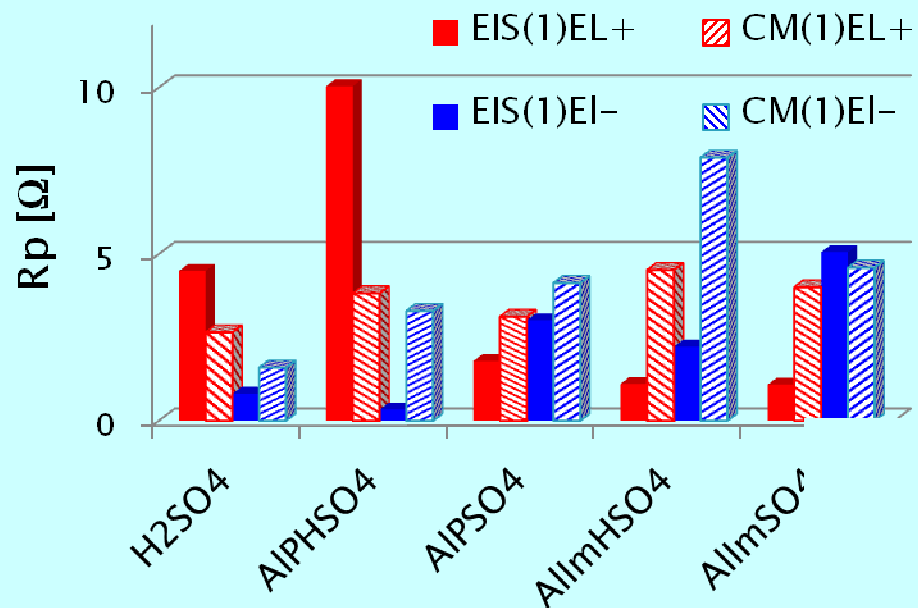


1 blok badań



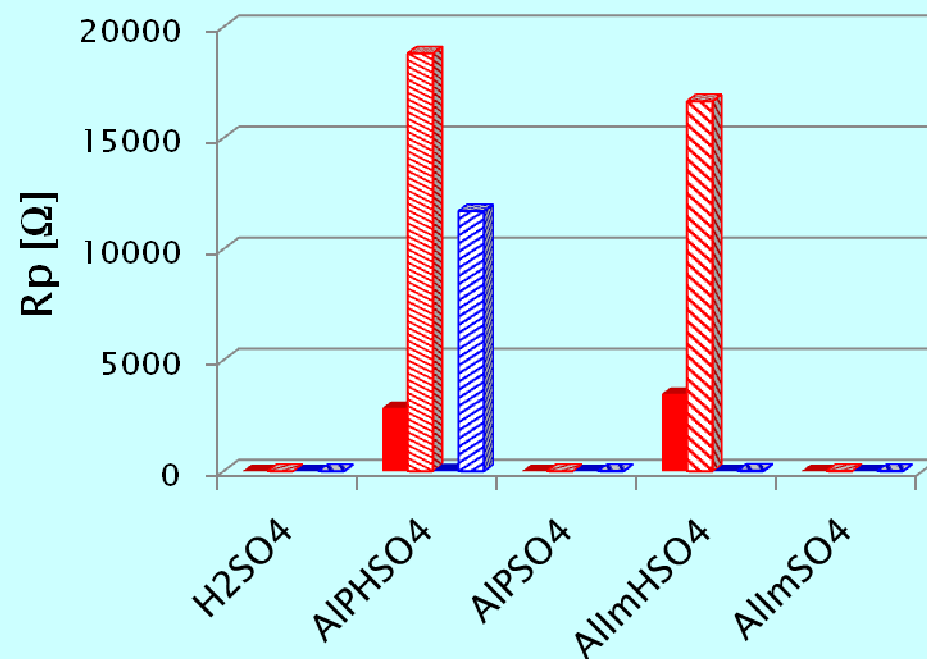
2 blok badań po 20 h

Zmiany oporu polaryzacji



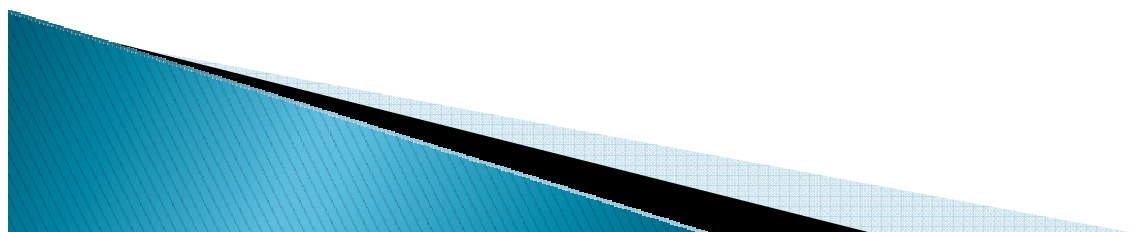
1 blok badań

2 blok badań po 20 h



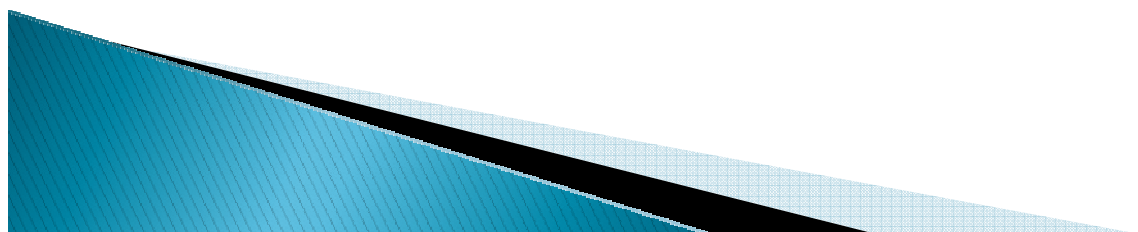
Zmiany prądu korozji względem elektrolitu bez dodatku CJ EI+

	I blok badań		II blok badań	
	Technika CM	Technika LSV	Technika CM	Technika LSV
	$I_{\text{cor rel.}} [\%]$	$I_{\text{cor rel.}} [\%]$	$I_{\text{cor rel.}} [\%]$	$I_{\text{cor rel.}} [\%]$
H2SO4	100,0	100,0	100,0	100,0
AlPHSO4	69,2	230,0	0,0	0,1
AlPSO4	85,1	116,4	52,4	118,2
AlImHSO4	32,4	39,5	0,0	0,1
AlImSO4	66,1	168,5	11,5	136,7



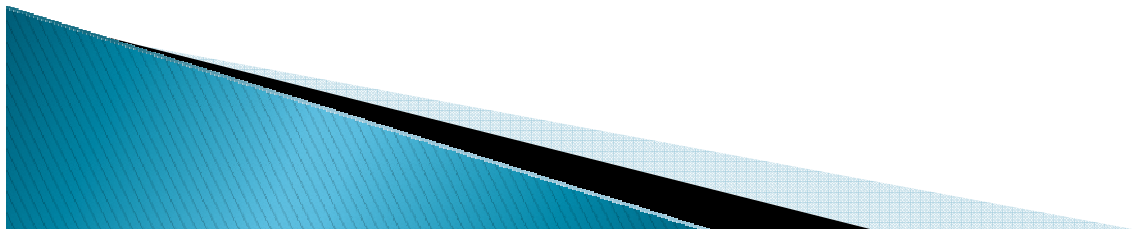
Zmiany prądu korozji względem elektrolitu bez dodatku CJ EI-

	I blok badań		II blok badań	
	Technika CM	Technika LSV	Technika CM	Technika LSV
	$I_{\text{cor rel.}} [\%]$	$I_{\text{cor rel.}} [\%]$	$I_{\text{cor rel.}} [\%]$	$I_{\text{cor rel.}} [\%]$
H ₂ SO ₄	100,0	100,0	100,0	100,0
AlPHSO ₄	60,3	72,4	0,0	77,8
AlPSO ₄	49,5	63,2	42,6	51,7
AlImHSO ₄	25,9	32,5	11,2	111,8
AlImSO ₄	43,3	130,0	10,2	99,8



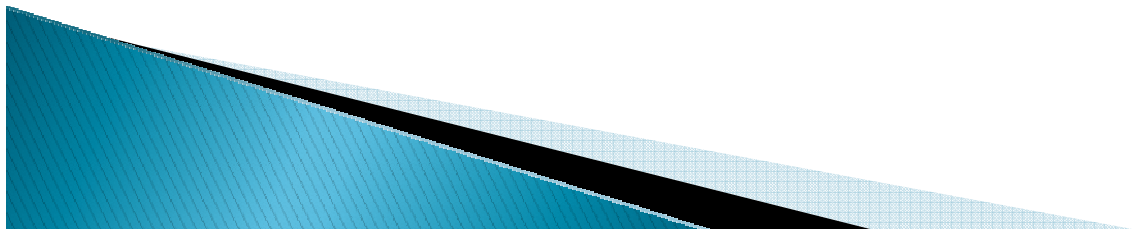
Wnioski:

- ▶ Dodatek cieczy jonowych może istotnie wpływać na intensywność procesu korozji stopów ołowiu.
- ▶ Jednak jest to również związane ze składem stopu, a nawet niewielkie zmiany stosunku poszczególnych składników mogą istotnie wpływać na ten proces (np. Sn w EI+ 0,976%, w EI- 0,172%)



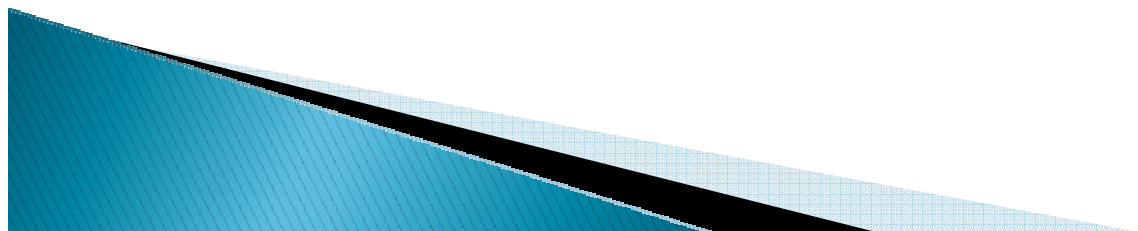
Wnioski:

- ▶ Dla stopów El^+ oraz wodorosiarczanowych (VI) cieczy jonowych zaobserwowano silne ograniczenie (nawet zahamowanie) procesu korozji. Gwałtownie rośnie opór polaryzacji, a spada prąd korozji. Ponadto występuje wzrost E_{cor} o ok. 200 mV
- ▶ Zastanawiający jest brak podobnego efektu dla siarczanowych (VI) cieczy jonowych



Wnioski:

- ▶ W kilku przypadkach występuje znaczący spadek prądu korozji w metodzie CM, ale spadek ten nie jest obserwowany na podstawie krzywych uzyskanych z techniki woltamperometrii liniowej.
- ▶ Prawdopodobnie w tym przypadku wytwarzana warstewka powierzchniowa ulega rozpadowi w warunkach odchylenia układu od stanu równowagi elektrochemicznej



Finansowanie



Praca wykonana w ramach projektu
NCBR

PBS3/A5/43/2015



POLITECHNIKA POZNAŃSKA



Instytut
Metali Nieżelaznych
Oddział w Poznaniu



Konsorcjum powołane w ramach projektu



POLITECHNIKA POZNAŃSKA



**Instytut
Metali Nieżelaznych
Oddział w Poznaniu**



CENTRALNE LABORATORIUM AKUMULATORÓW I OGNIWO





DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ