

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246829 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443898**

(22) Data zgłoszenia: **2023.02.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.09.02 BUP 36/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.17 WUP 11/2025**

(51) MKP:

H01G 9/022 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

H01M 10/056 (2010.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**PPUH AUTOPART JACEK BĄK SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Mielec, PL
POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**PAWEŁ KĘDZIOR, Mielec, PL
WALDEMAR RZESZUTEK, Mielec, PL
GRZEGORZ LOTA, Poznań, PL
JAROSŁAW WOJCIECHOWSKI, Koziegłowy, PL
ANDRZEJ SKRZYPCZAK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Gawin, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

**Elektrolit akumulatora kwasowo-ołowiowego modyfikowany cieczą jonową, jego zastosowanie
i akumulator kwasowo-ołowiowy z elektrolitem modyfikowanym cieczą jonową**

PL 246829 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest elektrolit akumulatora kwasowo-ołowiowego modyfikowany cieczą jonową, zastosowanie tego elektrolitu i akumulator kwasowo-ołowiowy zawierającym elektrolit modyfikowany cieczą jonową.

Michael A. Miller i in. w: K. Brun, T. Allison, R. Dennis (Ed.), *Therm. Mech. Hybrid Chem. Energy Storage Syst.*, Academic Press, 2021, 249–292 przeanalizowali coraz wyższe wymagania oraz postęp technologiczny w zakresie budowy ogniw, baterii oraz akumulatorów.

Eckhard Karden w: J. Garche, E. Karden, P.T. Moseley, D.A.J. Rand (Ed.), *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*, Elsevier, Amsterdam, 2017, 3–25 zaprezentował koncept, według którego jedną z głównych gałęzi przemysłu wykorzystujących akumulatory kwasowo-ołowiowe jest branża motoryzacyjna.

Yanyan Zhao i in. w *Sustain. Chem.* 2021, 2 (1), 167–205 opisali, że pomimo dynamicznego rozwoju technologii litowo-jonowych, akumulatory kwasowo-ołowiowe wciąż dominują ze względu na cenę surowców, niskie zużycie energii podczas produkcji, wysoką efektywność recyklingu oraz niezawodność działania systemu.

Yong Zhang i in. w *J. Power Sources* 2022, 520, 230800 opisali rozwiązania stosowane w branży motoryzacyjnej przekładające się na wymagania stawiane akumulatorom, które wynikają także z konieczności zmniejszenia zużycia paliwa i emisji dwutlenku węgla.

Jun Gao i in. w *Materials Reports*, 2019, 33 (20), 3347–3352 opisali, że w przypadku mas aktywnych powszechnie stosowane są dodatki do masy aktywnej elektrody ujemnej, głównie ligno-sulfoniany, siarczany baru oraz węgiel w różnych formach alotropowych. Dodatki węgla są obecnie jednymi z najintensywniej badanych. W przypadku elektrolitu często stosowany jest kwas fosforowy oraz siarczany sodu.

Hiroyuki Ohno (Ed.) w *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley&Sons Inc., New Jersey, 2011 opisał, że istnieją, także badania nad wpływem dodatków z grupy surfaktantów oraz cieczy jonowych.

Peter Wasserscheid i Thomas Welton (Ed.) w *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008 wskazali, że ciecze jonowe, definiuje się jako sole o temperaturze topnienia poniżej 373 K.

Szymon Znaniecki i in. w *ChemElectroChem*, 2021, 8 (19), 3685–3694 oraz Hiroyuki Ohno (Ed.) w *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley&Sons Inc., New Jersey, 2011 opisali, że intensywne badania prowadzone są w kierunku wykorzystania cieczy jonowych jako dodatków do roztworów elektrolitów w kondensatorach elektrochemicznych oraz ogniwach litowo-jonowych.

Kacper Kopczyński i in. w *J. Energy Storage*, 2019, 26, 100996 stwierdzili, że obecność dimetyloalkiloamoniowej cieczy jonowej w masie aktywnej elektrody dodatniej powoduje wzrost pojemności w trakcie pracy cyklicznej, obniżenie rezystancji wewnętrznej oraz przyspieszone samowyladowanie akumulatora.

Kacper Kopczyński i in. w *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018, 13, 4390–4400 wykazali zależność stabilności elektrolitu i szybkości korozji od długości łańcucha alkilowego w dimetyloalkiloamoniowych cieczach jonowych z anionem wodorosiarczanowym. Jednocześnie wskazano na brak możliwości praktycznego zastosowania badanych cieczy jonowych w stężeniach, dla których uzyskano opublikowane wyniki ze względu na intensywny efekt pienienia się elektrolitu.

Agnieszka Gabryelczyk i in. w *J. Solid State Electrochem.* 2018, 22 (3), 919–930 opisali badania nad wpływem dodatku cieczy jonowej z kationem polidiallilodimetyloamoniowym oraz anionem wodorosiarczanowym. Autorzy wykazali wzrost pojemności i obniżenie rezystancji wewnętrznej, a także znaczący spadek szybkości korozji kolektora prądowego elektrody dodatniej oraz poprawę stabilności elektrochemicznej elektrolitu.

Behzad Rezaei i in. w *J. Power Sources* 2009, 187 (2), 605–612 opisali, że dodatek cieczy jonowej do elektrolitu akumulatora kwasowo-ołowiowego z kationem imidazoliowym zwiększa nadpotencjał reakcji wydzielania wodoru i nadpotencjał reakcji wydzielania tlenu. Niestety zastosowanie tego typu cieczy jonowych powoduje powstanie większych kryształów siarczanu (VI) ołowiu (II) oraz wpływa na zwiększenie zjawiska korozji kolektora prądowego.

Behzad Rezaei i in. w *Ionics*, 2012, 18 (1–2), 109–116 opisali, że wykorzystanie dodatku wodorosiarczanu heksyloamonowego, tetraheksyloamonowego oraz cykloheksyloamonowego i bicykloheksyloamonowego również spowodowało wzrost nadpotencjałów wydzielania wodoru w zależności od liczby

łańcuchów alkilowych. Autorzy zaobserwowali zależność nadpotencjału wydzielania wodoru od stężenia dodatku.

Behzad Rezaei i in. w J. Solid State Electrochem. 2011, 15 (2), 421–430 opisali, że dodatek amoniowych cieczy jonowych o krótkich podstawnikach alkilowych również spowodował zwiększenie nadpotencjału reakcji wydzielania wodoru i tlenu. W odróżnieniu od pochodnych imidazoliowych, zastosowanie dodatku tego typu związków do elektrolitu akumulatora kwasowo-ołowiowego powoduje znaczne zmniejszenie się ilości i wielkości powstających kryształów siarczanu (VI) ołowiu (II). W znaczący sposób zahamowane zostaje również zjawisko korozji kolektora prądowego. Dodatkowo zwiększa się współczynnik konwersji siarczanu (VI) ołowiu (II) do tlenku ołowiu (IV), powodując wydłużoną żywotność elektrody dodatniej.

Behzad Rezaei i Mahmood Taki w J. Solid State Electrochem. 2008, 12 (12), 1663–1671 zaobserwowali zahamowanie zjawiska korozji również po zastosowaniu dodatku wodorosiarczanu tetrabutylamoniowego.

M.A. Deyab w J. Power Sources 2018, 390, 176–180 opisał, że połączenie kationu imidazoliowego z organicznym anionem, pochodną kwasu fosforowego (V) powoduje zmniejszenie ilości wydzielającego się wodoru, ograniczenie korozji kolektora prądowego oraz zwiększenie pojemności ogniwa kwasowo-ołowiowego niemal dwukrotnie, co odczytywane jest jako efekt synergiczny wykorzystania tych dwóch jonów jednocześnie.

Abdullah A. Moustafa i in. w J. Energy Storage 2022, 56 (A), 105932 opisali, że zastosowanie tetrafluoroboranu 1-oktylo-3-propylo-imidazoliowego jako dodatku do elektrolitu spowodowało wzrost pojemności, zdolności rozruchowej, a także trwałości cyklicznej akumulatorów kwasowo-ołowiowych.

W CN102623754A ujawniono, że dzięki dodatkowi alkiloimidazoliowej cieczy jonowej do żelowego elektrolitu akumulatora kwasowo-ołowiowego zwiększono gęstość energii, umożliwiono rozładowanie wyższymi prądami oraz poprawiono właściwości rozruchowe akumulatora.

W CN101969142A ujawniono, że dodatek cieczy jonowej z kationem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym oraz anionem siarczanowym, również w elektrolicie żelowym akumulatora kwasowo ołowiowego poprawił zdolność przyjmowania ładunku, obniżył samowyladowanie oraz zużycie wody.

Chemiczne źródła prądu odgrywają ogromną rolę w życiu codziennym oraz w wielu gałęziach przemysłu. Obecnie coraz trudniej znaleźć urządzenie, które nie wymaga zasilania lub wspomagania energią elektryczną. Samochodowe akumulatory rozruchowe muszą sprostać wciąż rosnącym wymaganiom, dlatego podlegają nieustannej ewolucji w zakresie ich konstrukcji oraz zastosowanych technologii. Wzrost wymagań wynika z potrzeb niezawodnego zasilania wspierającego rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną w nowoczesnych pojazdach.

Znaczna część obecnych badań nad akumulatorami kwasowo-ołowiowymi koncentruje się na różnego rodzaju dodatkach. Są to dodatki do mas aktywnych elektrod ujemnych oraz dodatnich, a także do elektrolitu.

Elektrolit jest jednym z materiałów aktywnych akumulatora kwasowo-ołowiowego. Ma on kontakt ze wszystkimi elementami układu. Modyfikacja jego składu może wpływać w znaczący sposób na wykorzystanie materiałów aktywnych elektrody ujemnej jak i dodatniej oraz obniżenie oporu wewnętrznego całego akumulatora kwasowo-ołowiowego. Stosowane dodatki ze względu na środowisko pracy muszą spełniać szereg wymagań. Przede wszystkim muszą być elektrochemicznie, chemicznie i termicznie stabilne w stężonym kwasie siarkowym (VI) w warunkach produkcji i eksploatacji akumulatora kwasowo-ołowiowego.

Jedną z metod modyfikacji elektrolitu jest dodatek w postaci cieczy jonowych. Związki te po przekroczeniu temperatury topnienia stanowią ciecz składającą się wyłącznie z jonów. Ze względu na niską prężność par oraz wysoką stabilność termiczną jak i chemiczną, ciecze jonowe określa się jako przyjazne środowisku. Jest to bardzo szeroka grupa związków, która znalazła zastosowanie w większości gałęzi elektrochemii, a w szczególności duży udział widoczny jest w chemicznych źródłach energii elektrycznej.

Obecnie zasób literaturowy dotyczący zastosowania cieczy jonowych w akumulatorach kwasowo-ołowiowych jest stosunkowo ubogi. Do tej pory prowadzono badania z wykorzystaniem tych związków jako dodatków zarówno do mas aktywnych, jak i roztworu elektrolitu.

Celem wynalazku jest dostarczenie elektrolitu wzbogaconego cieczą jonową, który wpływa na właściwości akumulatora kwasowo-ołowiowego.

Przedmiotem wynalazku jest elektrolit akumulatora kwasowo-ołowiowego, będący wodnym roztworem kwasu siarkowego (VI), który zawiera dodatek cieczy jonowej, przy czym anionem cieczy jonowej jest anion siarczanowy (VI), a kationem cieczy jonowej jest kation alkiloamoniowy.

Korzystnie, kation alkiloamoniowy posiada jeden podstawnik alkilowy o długości łańcucha węglowego od 12 do 20 atomów węgla.

Korzystnie, kation cieczy jonowej opisany jest wzorem ogólnym $[(CH_3)_3NR]^+$, w którym R oznacza podstawnik dodecylowy, tetradecylowy, heksadecylowy, oktadecylowy lub ikozyłowy.

Korzystnie, kation cieczy jonowej opisany jest wzorem ogólnym $[(CH_3)_2HNR']^+$, w którym R' oznacza podstawnik dodecylowy, tetradecylowy, heksadecylowy, oktadecylowy lub ikozyłowy.

Korzystnie, kation cieczy jonowej opisany jest wzorem ogólnym $[H_3NR'']^+$, w którym R'' oznacza podstawnik dodecylowy, tetradecylowy, heksadecylowy, oktadecylowy lub ikozyłowy.

Korzystnie, ciecz jonowa stosowana jest w ilości od 10 do 1000 ppm, korzystniej od 300 do 500 ppm.

Korzystnie, wodny roztwór kwasu siarkowego (VI) ma stężenie w przedziale od 25 do 50% wag.

Wynalazek dotyczy również zastosowania elektrolitu jako medium przewodzącego prąd elektryczny w akumulatorze kwasowo-ołowiowym.

W kolejnym aspekcie, przedmiotem wynalazku jest akumulator kwasowo-ołowiowy, który zawiera elektrolit z dodatkiem cieczy jonowej, przy czym anionem cieczy jonowej jest anion siarczanowy (VI), a kationem cieczy jonowej jest kation alkiloamoniowy.

Przykłady realizacji wynalazku

Przykład 1:

Przygotowano roztwór elektrolitu o stężeniu 31,5% wag. kwasu siarkowego (VI), zawierający wodę demineralizowaną oraz dodatek alkiloamoniowej cieczy jonowej o nazwie siarczan (VI) di(tetradecylo-dimetyloamoniowy) w postaci ciała stałego w ilości 400 ppm. Roztwór bez dodatku cieczy jonowej wykorzystano jako elektrolit odniesienia. Następnie, wykonano serię próbną akumulatorów kwasowo-ołowiowych o pojemności znamionowej 70 Ah, które napełniono elektrolitem z dodatkiem cieczy jonowej lub elektrolitem referencyjnym. Przeprowadzono równolegle proces formacji akumulatorów modyfikowanych oraz referencyjnych, wykorzystując metodę stałoprądową. Po formacji przeprowadzono serię badań zgodnie z normą PN-EN 50342-1. Otrzymane wyniki wykazały obniżenie zużycia wody akumulatora z elektrolitem modyfikowanym cieczą jonową o 20%.

Przykład 2:

Przygotowano roztwór elektrolitu o stężeniu 31,5% wag. kwasu siarkowego (VI), zawierający wodę demineralizowaną oraz dodatek alkiloamoniowej cieczy jonowej o nazwie siarczan (VI) di(heksadecylo-dimetyloamoniowy) w postaci ciała stałego w ilości 400 ppm. Roztwór bez dodatku cieczy jonowej wykorzystano jako elektrolit odniesienia. Następnie, wykonano serię próbną akumulatorów kwasowo-ołowiowych o pojemności znamionowej 70 Ah, które napełniono elektrolitem z dodatkiem cieczy jonowej lub elektrolitem referencyjnym. Przeprowadzono równolegle proces formacji akumulatorów modyfikowanych oraz referencyjnych, wykorzystując metodę stałoprądową. Po formacji przeprowadzono serię badań zgodnie z normą PN-EN 50342-1. Otrzymane wyniki wykazały zwiększoną odporność na korozję akumulatora z elektrolitem modyfikowanym cieczą jonową o 25%.

Przykład 3:

Przygotowano roztwór elektrolitu o stężeniu 31,5% wag. kwasu siarkowego (VI), zawierający wodę demineralizowaną oraz dodatek alkiloamoniowej cieczy jonowej o nazwie siarczan (VI) di(oktadecylo-dimetyloamoniowy) w postaci ciała stałego w ilości 400 ppm. Roztwór bez dodatku cieczy jonowej wykorzystano jako elektrolit odniesienia. Następnie, wykonano serię próbną akumulatorów kwasowo-ołowiowych o pojemności znamionowej 70 Ah, które napełniono elektrolitem z dodatkiem cieczy jonowej lub elektrolitem referencyjnym. Przeprowadzono równolegle proces formacji akumulatorów modyfikowanych oraz referencyjnych wykorzystując metodę stałoprądową. Po formacji przeprowadzono serię badań zgodnie z normą PN-EN 50342-1. Otrzymane wyniki wykazały zwiększenie trwałości cyklicznej akumulatora z elektrolitem modyfikowanym cieczą jonową o 30%.

Przykład 4:

Przygotowano roztwór elektrolitu o stężeniu 31,5% wag. kwasu siarkowego (VI), zawierający wodę demineralizowaną oraz dodatek alkiloamoniowej cieczy jonowej o nazwie siarczan (VI) di(heksadecylo-trimetyloamoniowy), w postaci ciała stałego w ilości 400 ppm. Roztwór bez dodatku cieczy jonowej wykorzystano jako elektrolit odniesienia. Następnie, wykonano serię próbną akumulatorów kwasowo-ołowiowych o pojemności znamionowej 70 Ah, które napełniono elektrolitem z dodatkiem cieczy jonowej lub elektrolitem referencyjnym. Przeprowadzono równolegle proces formacji akumulatorów modyfikowanych oraz referencyjnych, wykorzystując metodę stałoprądową. Po formacji przeprowadzono serię badań zgodnie z normą PN-EN 50342-1. Otrzymane wyniki wykazały zwiększenie zdolności przyjmowania ładunku akumulatora z elektrolitem modyfikowanym cieczą jonową o 30%.

Elektrolit według wynalazku znajduje zastosowanie w akumulatorach kwasowo-ołowiowych, pozwalając na zmniejszenie zużycia wody w akumulatorze kwasowo-ołowiowym, zwiększenie odporności korozyjnej akumulatora kwasowo-ołowiowego, zwiększenie trwałości cyklicznej akumulatora kwasowo-ołowiowego oraz zwiększenie zdolności dynamicznego przyjmowania ładunku podczas ładowania akumulatora kwasowo-ołowiowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektrolit akumulatora kwasowo-ołowiowego, będący wodnym roztworem kwasu siarkowego (VI), **znamienny tym**, że zawiera dodatek cieczy jonowej, przy czym anionem cieczy jonowej jest anion siarczanowy (VI), a kationem cieczy jonowej jest kation alkiloamoniowy.
2. Elektrolit, według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że kation alkiloamoniowy posiada jeden podstawnik alkilowy o długości łańcucha węglowego od 12 do 20 atomów węgla.
3. Elektrolit, według zastrzeżenia 1 albo 2, **znamienny tym**, że kation cieczy jonowej opisany jest wzorem ogólnym $[(CH_3)_3NR]^+$, w którym R oznacza podstawnik dodecyłowy, tetradecylowy, heksadecylowy, oktadecylowy lub ikozyłowy.
4. Elektrolit, według zastrzeżenia 1 albo 2, **znamienny tym**, że kation cieczy jonowej opisany jest wzorem ogólnym $[(CH_3)_2HNR']^+$, w którym R' oznacza podstawnik dodecyłowy, tetradecylowy, heksadecylowy, oktadecylowy lub ikozyłowy.
5. Elektrolit, według zastrzeżenia 1 albo 2, **znamienny tym**, że kation cieczy jonowej opisany jest wzorem ogólnym $[H_3NR'']^+$, w którym R'' oznacza podstawnik dodecyłowy, tetradecylowy, heksadecylowy, oktadecylowy lub ikozyłowy.
6. Elektrolit, według któregokolwiek z zastrzeżeń 1–5, **znamienny tym**, że ciecz jonowa stosowana jest w ilości od 10 do 1000 ppm, korzystnie od 300 do 500 ppm.
7. Elektrolit, według któregokolwiek z zastrzeżeń 1–6, **znamienny tym**, że wodny roztwór kwasu siarkowego (VI) ma stężenie w przedziale od 25 do 50% wag.
8. Zastosowanie elektrolitu według któregokolwiek z zastrzeżeń 1–7 jako medium przewodzącego prąd elektryczny w akumulatorze kwasowo-ołowiowym.
9. Akumulator kwasowo-ołowiowy, **znamienny tym**, że zawiera elektrolit według zastrzeżeń 1–8.