

Jakub Lach

Warszawa, 04.11.2020

Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii

Wydział Chemii

Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

**„Właściwości elektrochemiczne ołowiu i jego stopów ze szczególnym uwzględnieniem „excursion peak” i wykorzystanie tego zjawiska do badań korozji kolektorów w akumulatorze kwasowo-  
ołowiowym”**

Promotor pracy: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

Badania opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej dotyczyły właściwości elektrochemicznych stopów ołowiu. Zagadnienie to jest bardzo istotne ze względu na szerokie rozpowszechnienie akumulatorów kwasowo-ołowiowych. W akumulatorach tego typu kolektory prądowe są wykonywane ze stopów ołowiu i ich korozja może prowadzić do przedwczesnej utraty pojemności ogni w trakcie pracy. Z tego względu dokładne poznanie przebiegu procesów zachodzących w trakcie korozji takich stopów może pozwolić na poprawę właściwości akumulatorów produkowanych w przyszłości. Jednym z procesów które nie posiadają obecnie dokładnego wyjaśnienia jest zjawisko tzw. „excursion peak”, które polega na pojawianiu się na woltamperogramach zarejestrowanych dla elektrody ołowianej pokrytej  $PbO_2$  anodowego piku w czasie katodowej polaryzacji w środowisku  $H_2SO_4$ .

Zarejestrowałem kształt i położenie tego piku dla elektrod wykonanych z różnych stopów ołowiu w zmiennych warunkach (stężenie kwasu, szybkość polaryzacji, temperatura, skład stopu) stosując technikę woltamperometrii liniowej. Dodatkowo zbadałem to zjawisko przy użyciu innych metod takich jak mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), spektroskopia impedancyjna (EIS). Przeprowadzone badania potwierdziły jeden z przedstawianych wcześniej w literaturze mechanizmów, zakładający pękanie warstwy korozyjnej na ołowiu i odsłanianie jej głębszych warstw, umożliwiające ich utlenianie. Zaproponowałem również, że zachodzące utlenianie metalicznej powierzchni elektrody jedynie w początkowym etapie powstawania piku skutkuje powstawaniem  $PbSO_4$ . Warstwa siarczanowa ulega szybkiemu uszczelnieniu i środowisko pod nią ulega alkalizacji i główny proces przebiegający w czasie tworzenia piku „excursion” polega na tworzeniu tlenków ołowiu (np.  $PbO$ ,  $PbO_2$ ).

Porównując pomiary natężenia prądu piku „excursion” oraz pomiary grawimetryczne ubytku masy w czasie korozji stwierdziłem, że istnieje związek pomiędzy natężeniem prądu tego piku a szybkością korozji danego stopu, co wynika ze ściślejszej zależności kształtu i natężenia prądu piku

„excursion” od struktury wytworzonej warstwy korozyjnej. Zauważyłem występowanie takiej zależności zarówno w przypadku badań z użyciem stopów dwuskładnikowych (PbSn, PbSb), jak i stopów wieloskładnikowych, komercyjnie stosowanych akumulatorach. Zależności analogiczne do zarejestrowanych dla typowych, litych elektrod występowały również w przypadku zastosowania jako elektrod usieciowanych węglowych kolektorów pokrytych warstwą ołowiu lub jego stopu, będących jednym z nowych kierunków w rozwoju akumulatorów kwasowo-ołowiowych. Dodatek cyny w powłokach pozwalał na zwiększenie odporności na korozję usieciowanych kolektorów w badanych warunkach. Dodatkowo zbadałem korozję kompozytowych kolektorów pokrytych warstwą miedzi oraz ołowiu. Wykonane badania wykazały, że dla kompozytowych kolektorów pokrytych stopami o wysokiej zawartości cyny ich oporność na korozję spada, prawdopodobnie ze względu na tworzenie się związków międzymetalicznych miedź-cyna.

Otrzymane zależności odporności na korozję stopu i natężenia prądu piku „excursion” potwierdziłem w pomiarach wykonanych na kompletnych ogniach kwasowo-ołowiowych. Wykonałem takie ogniwa stosując w płytach dodatnich kolektory odlane ze stopów o różnym składzie. Odporność na korozję takich ogniów podczas pracy cyklicznej była zgodna z przewidywaniami poczynionymi na podstawie pomiarów pików „excursion” zastosowanych stopów.

Przedstawiony sposób pomiaru korozji stopów ołowiu pozwala na szybkie i nieskomplikowane pomiary, przy zastosowaniu niewielkiej ilości badanej próbki. Pomiary takie mogą służyć do opracowywania nowych stopów ołowiu i optymalizacji ich składu. Badania te są szczególnie istotne podczas prac nad nowymi zastosowaniami i rozwiązaniami technicznymi w konstrukcji akumulatorów kwasowo-ołowiowych.

Wyniki opisanych prac były bezpośrednią podstawą m.in. dla trzech publikacji oraz zgłoszenia patentowego.