

# Wpływ dodatku prekursorów cieczy jonowych z anionami wodorosiarczanowymi (VI) i siarczanowymi (VI) na potencjał wydzielania tlenu i wodoru

Kacper KOPCZYŃSKI, Marek BARANIAK, Grzegorz LOTA\* – Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, Poznań; Juliusz PERNAK, Rafał GISZTER, Marta FRYDER – Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska.

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 9, 509–514

## Wstęp

Ciecze jonowe są często wskazywane jako związki chemiczne spełniające zasady zielonej chemii. Niepodważalną zaletą tego rodzaju związków jest możliwość zmiany właściwości fizycznych oraz chemicznych poprzez modyfikację kationu lub anionu [1 ÷ 5].

Dzięki wielu unikalnym właściwościom, m.in. wysokiemu przewodnictwu, stabilności termicznej i chemicznej, brakowi lotności czy niskiej toksyczności, znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu chemicznego, w tym w szeroko rozumianej elektrochemii. Stosowane są m.in. w procesach galwanotechnicznych, elektrochemicznej syntezie polimerów przewodzących, superkondensatorach, ogniwach litowo-jonowych czy sensorach elektrochemicznych [6 ÷ 9].

Jedną z niezwykle ważnych właściwości cieczy jonowych jest ich wpływ na nadpotencjał wydzielania tlenu i wodoru podczas elektrolizy układów wodnych. Zwiększenie stabilności elektrochemicznej wody poza obszar ograniczony trwałością termodynamiczną H<sub>2</sub>O, wykazuje m.in. pozytywny wpływ na funkcjonowanie ogniw kwasowo-ołowiowych [10]; może także okazać się przydatne w procesach elektroosadzania [9]. Obniżenie potencjału wydzielania wodoru na katodach skutkuje zahamowaniem powstawania pęcherzyków gazu na powierzchni elektrody a, co za tym idzie, zapobiega powstawaniu nierówności osadzonej powłoki.

W pracy przedstawiono badania dotyczące wpływu czwartorzędowych amoniowych cieczy jonowych na potencjał wydzielania tlenu oraz wodoru na elektrodzie z węgla szklatego oraz platynie. Dokonano porównania cieczy jonowych, zbudowanych z kationu o różnej długości podstawnika alkilowego oraz anionu wodorosiarczanowego. Ponadto porównano ich właściwości z analogami zawierającymi anion siarczanowy. Wykazano różnice pomiędzy właściwościami elektrochemicznymi w zależności od stosowanego anionu i od długości podstawnika alkilowego.

## Część eksperymentalna

### Związki

Prekursory cieczy jonowych poddane badaniom zebrano w Tabelicy 1. Ich syntezę prowadzono w termostatowanym reaktorze zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne. Dodawano 0,01 mola odpowiedniej alkilotrimetyloaminy, a następnie 20 ml metanolu. Całość mieszano do całkowitego rozpuszczenia. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodawano porcjami stechiometryczną ilość stę-

żonego kwasu siarkowego (VI). Całość mieszano przez 30 minut (w przypadku cieczy siarczanowych do uzyskania pH = 7), po czym mieszaninę odparowano. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temp. 40°C przez 36 godzin.

Tabclica I

Badane prekursorzy cieczy jonowych

Wzór	Nazwa	Oznaczenie
$\text{H}_{25}\text{C}_{12}-\text{N}^+-\text{HSO}_4^-$	Wodorosiarczan (VI) dodecylotrimetyloamoniowy	C12HSO4
$\text{H}_{33}\text{C}_{16}-\text{N}^+-\text{HSO}_4^-$	Wodorosiarczan heksadecylotrimetyloamoniowy	C16HSO4
$\text{H}_{37}\text{C}_{18}-\text{N}^+-\text{HSO}_4^-$	Wodorosiarczan (VI) oktadecylotrimetyloamoniowy	C18HSO4
$\text{H}_{45}\text{C}_{22}-\text{N}^+-\text{HSO}_4^-$	Wodorosiarczan (VI) dokozylotrimetyloamoniowy	C22HSO4
$\text{H}_{25}\text{C}_{12}-\text{N}^+-\text{SO}_4^{2-}$	Siarczan (VI) di(dodecylotrimetyloamoniowy)	C12SO4
$\text{H}_{33}\text{C}_{16}-\text{N}^+-\text{SO}_4^{2-}$	Siarczan (VI) di(heksadecylotrimetyloamoniowy)	C16SO4
$\text{H}_{37}\text{C}_{18}-\text{N}^+-\text{SO}_4^{2-}$	Siarczan (VI) di(oktadecylotrimetyloamoniowy)	C18SO4
$\text{H}_{45}\text{C}_{22}-\text{N}^+-\text{SO}_4^{2-}$	Siarczan (VI) di(dokozylotrimetyloamoniowy)	C22SO4

### Badania elektrochemiczne

Analizie poddano roztwory prekursorów cieczy jonowych. W 1 cm<sup>3</sup> 37% wodnego roztworu kwasu siarkowego (VI) (Merck) zawartość IL wynosiła 5 mg. Kwas siarkowy (VI) został użyty w celu zwiększenia przewodnictwa badanych roztworów.

Elektrodą badaną była elektroda z węgla szklatego o średnicy 3 mm oraz elektroda platynowa o średnicy 1,6 mm. W celu uniknięcia błędów pomiarowych, użyto platynową elektrodę pomocniczą o ok. 10-krotnie większej powierzchni w stosunku do elektrody badanej. Elektrodą odniesienia była elektroda siarczanowo-rtęciowa, a wyniki przedstawiono w odniesieniu do normalnej elektrody wodorowej (NEW).

\*Autor do korespondencji:  
Dr hab. inż. Grzegorz LOTA, e-mail: grzegorz.lota@put.poznan.pl

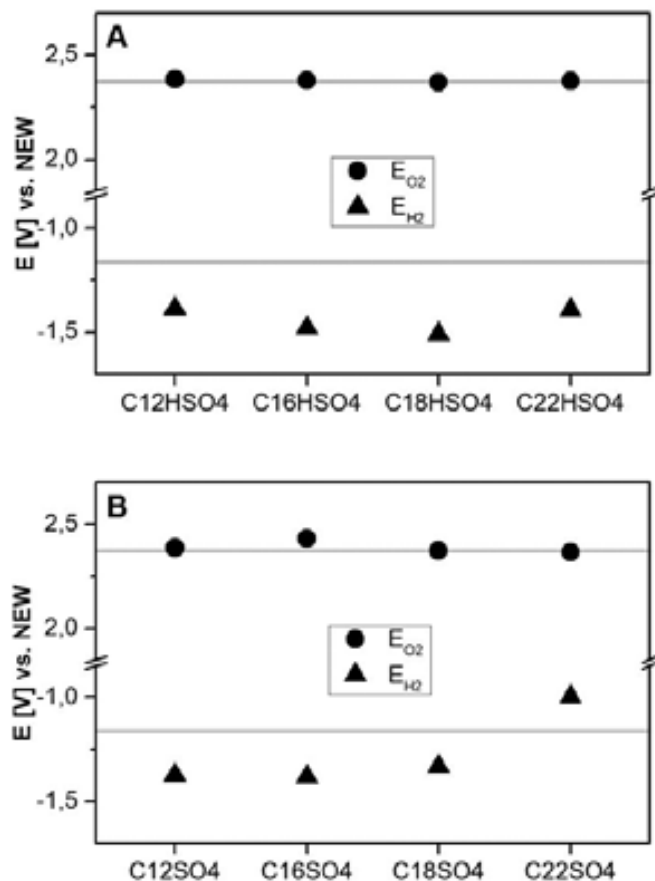
Przeprowadzono badania za pomocą voltamperometrii liniowej, z prędkością zmiany potencjału  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , początkowo w kierunku potencjałów anodowych względem potencjału spoczynkowego, a następnie w kierunku potencjałów katodowych.

### Wyniki i dyskusja

Wpływ prekursorów cieczy jonowych na potencjał wydzielania wodoru i tlenu na elektrodzie z węgla szklanego przedstawiono na Rysunku 1. Poziomymi liniami zaznaczono potencjały wydzielania wyznaczone dla czystego 37% kwasu siarkowego (VI).

W przypadku elektrody węglowej zauważono znikomy wpływ prekursorów cieczy jonowych na potencjał wydzielania tlenu; zaobserwowano natomiast istotny wpływ na potencjał wydzielania wodoru. Widoczna również jest zależność nadpotencjału wydzielania wodoru w zależności od długości łańcucha podstawnika alkilowego. Zaobserwowano spadek potencjału wydzielania wodoru dla szeregu  $\text{C}_{12}\text{HSO}_4 - \text{C}_{18}\text{HSO}_4$ . Dalsze zwiększenie długości łańcucha alkilowego podstawnika skutkowało zwiększeniem się potencjału wydzielania wodoru.

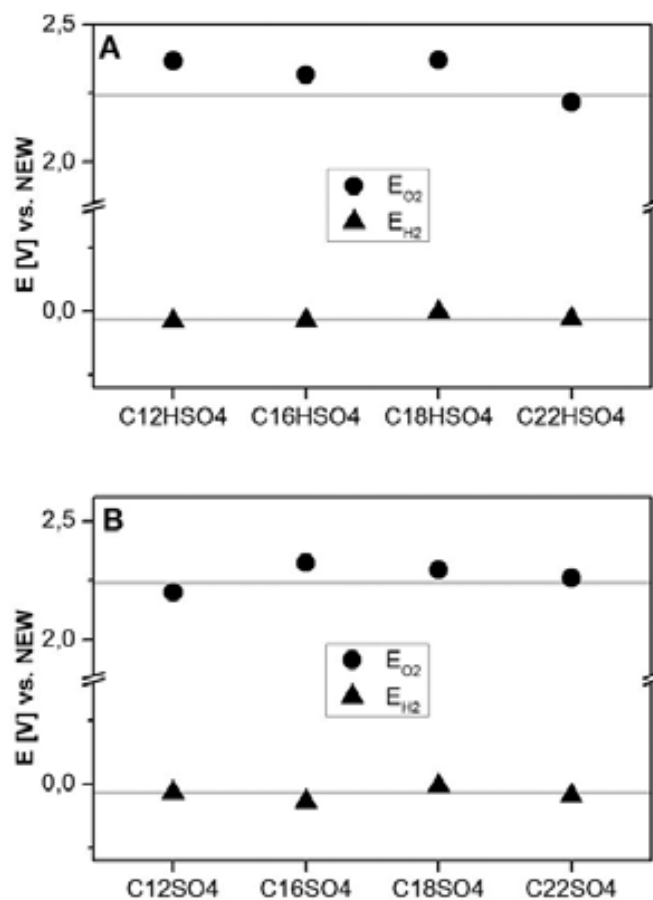
Zmiana anionu na siarczanowy, spowodowała znaczny spadek nadnadpotencjału wydzielania wodoru, co w skrajnym przypadku prekursora cieczy jonowej  $\text{C}_{22}\text{SO}_4$  spowodowało zwiększenie potencjału wydzielania wodoru ponad wartość uzyskaną dla roztworu niezawierającego prekursora cieczy jonowej.



Rys. 1. Wpływ dodatku prekursorów cieczy jonowych na potencjał wydzielania wodoru i tlenu na elektrodzie z węgla szklanego: A – wpływ cieczy o anionie wodorosiarczanowym (VI), B – wpływ cieczy o anionie siarczanowym (VI)

W przypadku zastosowania elektrody badanej, wykonanej z platyny, można zaobserwować odmienne zachowanie się roztworów (Rys. 2). Ze względu na właściwości elektrody platynowej (a szczególnie niemal zerowy nadpotencjał wydzielania wodoru) różnica w nadpotencjałach wydzielania wodoru jest niezauważalna. Uwypuklona zostaje natomiast różnica w nadpotencjałach wydzielania tlenu. Podobnie jak w przypadku elektrody z węgla szklanego, najlepszymi właściwościami

wyznacza się prekursor cieczy jonowej  $\text{C}_{18}\text{HSO}_4$ . Zaobserwowano również, podobnie jak w przypadku elektrody wykonanej z węgla szklanego, znaczne przyspieszenie wydzielania gazów po zmianie anionu z wodorosiarczanowego (VI) na siarczanowy (VI).



Rys. 2. Wpływ dodatku prekursorów cieczy jonowych na potencjał wydzielania wodoru i tlenu na elektrodzie platynowej: A – wpływ cieczy o anionie wodorosiarczanowym (VI), B – wpływ cieczy o anionie siarczanowym (VI)

### Wnioski

Przeprowadzone badania zmiany potencjałów wydzielania tlenu i wodoru poprzez dodatek prekursorów cieczy jonowych do elektrolitu wykazały znaczny wpływ rodzaju stosowanego kationu organicznego oraz anionu.

Prekursory cieczy jonowych, zawierające w swojej strukturze anion wodorosiarczanowy (VI), odznaczały się znacznie lepszymi właściwościami wpływającymi na ograniczenie wydzielania się gazów na elektrodach badanych niż ich analogi zawierające anion siarczanowy (VI).

Śród badanych prekursorów cieczy jonowych, największą zdolnością do inhibitowania wydzielania się gazów odznaczała się ciecz wodorosiarczanowa z kationem oktaedylotrimetyloamoniowym.

### Podziękowania

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

### Literatura

1. Pernak J., Feder-Kubis J., Cieniecka-Roslonkiewicz A., Fischmeister C., Griffind S.T., Rogers R.D.: *Synthesis and properties of chiral imidazolium ionic liquids with a (1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl substituent*. New Journal of Chemistry 2007, 31, 879–892.
2. 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., Czepukowicz A., Poźniak R.: *New Ionic Liquids and Their Antielectrostatic Properties*. *Industrial&Engineering Chemistry Research* 2001, 40, 2379–2383.
- Pernak J., Goc I., Mirska I.: *Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion*. *Green Chemistry* 2004, 6, 323–329.
- Pernak J., Skrzypczak A., Lota G., Frackowiak E.: *Synthesis and Properties of Trigeminal Tricationic Ionic Liquids*. *Chemistry: A European Journal* 2007, 13, 3106–3112.
- Liu H., Liu Y., Li J.: *Ionic liquids in surface electrochemistry*. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2010, 12, 1685–1697.
- Stasiewicz M., Materna K., Pęziak-Kowalska D., Lota G.: *Possibility of using 1-alkoxymethyl-4-(dimethylamino)pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides as Electrolytes for Electrochemical Capacitors*. *International Journal of Electrochemical Science* 2015, 10, 10513–10523.
- Lota G.: *The conductivity effect of ionic liquids on capacity of electrochemical capacitors*. *Przem. Chem.* 2010, 89, 1465–1468.
- Allahyarzadeh M.H., Roozbehani B., Ashrafi A., Shadizadeh S.R.: *Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni–Mo alloys using 1-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive*. *Surface and Coatings Technology* 2011, 206, 137–142.
- Lota G., Baraniak M., Wasiński K., Jankowska E.: *Use of the HS04 – groups-containing ionic liquids in lead-acid cells*. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1624–1626.

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, to chemiczne źródła prądu.  
e-mail: kacper.kopczynski@put.poznan.pl, tel.: 00 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.: 00 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](http://www.juliusz.pernak.com.pl)  
e-mail: juliusz.pernak@put.poznan.pl, tel.: 00 48 61 665 3682

Mgr inż. Rafał GISZTER – doktorant Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Od stycznia 2015 r. zatrudniony na stanowisku asystenta naukowego w ramach projektu NCBiR PBS3 „Ciecze jonowe jako dodatek poprawiający właściwości eksploatacyjne mas aktywnych rozruchowych akumulatorów kwasowo-ołowiowych”. Zainteresowania, to synteza organiczna i komercjalizacja wyników prac badawczych.  
e-mail: rafal.giszter@put.poznan.pl, tel.: 00 48 61 665 2158

Inż. Marta FRYDER – studentka specjalności Technologia Organiczna na Wydziale Technologii Chemicznej na Politechnice Poznańskiej. Specjalizuje się w syntezie związków chemicznych, szczególnie cieczy jonowych. Interesuje się wdrażaniem nowych cieczy jonowych jako związków chwastobójczych.  
e-mail: marta.fryder@student.put.poznan.pl, tel.: 00 48 61 665 2158

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.: 00 48 61 665 2158

## Aktualności z firm

### News from the Companies

Dokończenie ze strony 502

#### Poszukiwany „Popularyzator Nauki 2016” !

Dziennikarze, animatorzy, przedsiębiorstwa czy instytuty naukowe, które przybliżają nam najnowsze wyniki badań naukowych, mogą wziąć udział w 12. edycji konkursu Popularyzator Nauki. Na zwycięzców czeka tytuł Popularyzatora Nauki oraz statuetka. Zgłoszenia do XII edycji przyjmowane są przez Internet do 16 października 2016 r. Laureaci zostaną wyłonieni w pięciu kategoriach: Naukowiec, Animator, Zespół, Instytucja oraz Media. Spośród wszystkich zgłoszeń Kapituła wybierze jednego laureata Nagrody Głównej. Dodatkowo, jak co roku przy okazji konkursu, redakcja PAP – Nauka w Polsce przyzna pozaregulaminowe Wyróżnienie im. red. Tomasza Trzcińskiego za wzorcową politykę informacyjną. W tej kategorii laureata wskaże redakcja. (kk) (<http://www.nauka.gov.pl/>, 23.08.2016)

#### AKTUALNOŚCI PIPC

##### III Seminarium Bezpieczna Chemia

III Seminarium Bezpieczna Chemia odbędzie się 25 października br. w Hotelu Mercure w Warszawie. Poświęcone będzie w całości zagadnieniom związanym z bezpieczeństwem pracy i bezpieczeń-

stwem procesowym, obejmując najważniejsze i najbardziej aktualne zagadnienia. Prelegenci, to przedstawiciele PIP, CIOP oraz spółek członków PIPC: PKN Orlen SA, Grupy Azoty SA, IMB Polska, Grupy Wolff. Aktualna agenda dostępna na stronie [www.programbezpiecznachemia.pl](http://www.programbezpiecznachemia.pl) (abc)

(Newsletter PIPC, sierpień 2016)

##### XIII Forum Ekologiczne Branży Chemicznej

Polska Izba Przemysłu Chemicznego oraz Sekretariat Programu „Odpowiedzialność i Troska” serdecznie zapraszają do uczestnictwa w corocznym Forum Ekologicznym Branży Chemicznej, które odbędzie się w dniach 13–14 października 2016 roku, w Toruniu w Hotelu Bulwar. (abc)

##### Szkolenie nt. zagrożeń procesowych i wybuchowych

14 września 2016 r. w Warszawie w Hotelu MDM przy Pl. Konstytucji I w Warszawie odbędzie się szkolenie pt. „Zagrożenia procesowe i wybuchowe na instalacjach produkcyjnych wynikające z obecności palnych par i gazów”. Organizatorem szkolenia jest Polska Izba Przemysłu Chemicznego, a partnerem merytorycznym Grupa Wolff. Szkolenie odbywa się w ramach Programu „Bezpieczna Chemia”. (abc)

Dokończenie na stronie 514