

ZUM VERLAUF DER ENTLADEREAKTION POSITIVER AKTIV- MASSEN DES BLEIAKKUMULATORS

P. REINHARDT, M. VOGT und K. WIESENER

*Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, 8027 Dresden, Mommsenstrasse 13
(DDR)*

(Eingegangen am 20. November 1975)

Summary

With the progressive discharge of porous lead dioxide electrodes the PbO_2 content decreases and that of PbSO_4 increases correspondingly. If alpha and beta PbO_2 are present side by side, then at low current densities and 45°C they share in the discharge reaction to the same extent. With increasing current density and at lower temperatures, a preferential reaction of the beta PbO_2 is observed. All pore areas of the porous electrode become gradually overgrown with lead sulphate during the discharge. If a positive active mass, rich in beta PbO_2 , has a high proportion of fine pores, these become blocked up relatively quickly with lead sulphate; whilst for an active mass with coarse pores, only a constriction of the pores occurs. There is a decrease in the specific surface of porous lead dioxide electrodes, as a result of the deposition of lead sulphate of small surface area, during the discharge reaction. Discharge temperature and current density influence the size of the lead sulphate crystals, the degree of electrode surface coverage with lead sulphate, the discharged structure, and hence also the capacity of the electrode.

Zusammenfassung

Mit fortschreitender Entladung poröser Bleidioxidelektroden nimmt der Gehalt an PbO_2 ab und der an PbSO_4 entsprechend zu. Liegen α - und β - PbO_2 nebeneinander vor, sind sie bei niedrigen Entladestromdichten und 45°C im gleichen Ausmass an der Entladereaktion beteiligt. Bei steigender Entladestromdichte und sinkender Temperatur wird eine bevorzugte Reaktion des β - PbO_2 beobachtet. Alle Porenbereiche der porösen Elektrode wachsen während der Entladung allmählich mit Bleisulfat zu. Bei β - PbO_2 -reichen Aktivmassen mit einem hohen Anteil feiner Poren verstopfen sich diese relativ schnell mit Bleisulfat, während bei grobporigen Aktivmassen nur eine Porenverengung gefunden wird. Die spezifische Oberfläche poröser Bleidioxidelektroden nimmt infolge der Abscheidung oberflächenarmen Bleisulfats bei der Entladereaktion ab. Entladetemperatur und Entladestromdichte beeinflussen

die Bleisulfatkristallgrösse, den Grad der Elektrodenoberflächenbedeckung mit Bleisulfat, die Entladestruktur und folglich auch die Kapazität der Elektroden.

1. Einleitung

In der Literatur wird hauptsächlich über die Elektrochemie der Entlade-reaktion von Bleioxidelektroden und der dabei auftretenden Stromverteilung berichtet (u.a. [1 - 3]). Über strukturehemische Untersuchungen liegen nicht allzu viele Arbeiten vor. Besondere Aufmerksamkeit gebührt dabei den Mitteilungen von Simon *et al.* [4], Dodson [5], Wiesener *et al.* [6], Voss und Freundlich [7], Bessonova *et al.* [8], Mička und Roušar [9] und Simonsson [10]. Eine gute Übersicht über den Stand der Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der positiven Elektrode des Bleiakкумуляtors gibt [11].

Bei der Entladung von Aktivmassen, die aus einer Mischung von α - und β -PbO₂ bestehen, wird bevorzugt die β -Modifikation [5] bzw. werden beide Modifikationen in gleichem Umfang in Bleisulfat überführt [6]. Die Oberfläche der Elektrode und deren Porosität nehmen auf Grund der Anhäufung des voluminösen, relativ grobkristallinen Bleisulfats ab [7 - 9]. Von grossem Einfluss auf die Bleisulfatstruktur sind die Bleidioxidmodifikation, die Entladestromdichte, die Elektrolytkonzentration und die Temperatur [7]; Niedrige Entladestromdichten, höhere Temperaturen und eine geringe Elektrolytkonzentration begünstigen die Ausbildung grösserer Kristalle. In der vorliegenden Arbeit werden α -PbO₂-reiche (im weiteren mit α bezeichnet), β -PbO₂-reiche (mit β bezeichnet) und solche Aktivmassen mit 50% α - und 50% β -PbO₂ (mit N bezeichnet) entladen sowie bei verschiedenen Entladeniveaus die

- chemische Zusammensetzung;
- die röntgenografische Phasenzusammensetzung;
- das Gesamtporenvolumen (Quecksilberhochdruckporosimetrie);
- die Porenvolumenverteilung (Quecksilberhochdruckporosimetrie);
- die spezifische Oberfläche (nach Dümbgen und Haul [12])

ermittelt und rastelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

2. Experimentelles

Die Aktivmassen wurden nach der von uns in [13, 14] beschriebenen Methode formiert, 30 min. in fliessendem Wasser gewaschen und bei 60 °C im Vakuum (15 Torr) getrocknet. Anschliessend wurden die Elektroden in Schwefelsäure der Dichte 1,28 g cm⁻³ mit zwei negativen Elektroden kombiniert und jeweils der erste Entladevorgang bei Stromstärken von $I = 0,05$, 0,4 und 3,0 K₂₀A und Temperaturen von 45, 20 und -18 °C untersucht. Verwendet wurden Gitterplattenelektroden von Starterakkumulatoren mit einer Nominal-Kapazität von 14 Ah und einer Abmessung von 120 mm × 140 mm × 2,3 mm. Für jeden Versuch kam eine neue Platte zum Einsatz.

TABELLE 1

Kapazität (K/%) verschiedener Aktivmassen als Funktion der Entladestromstärke und der Temperatur im Vergleich zur Nennkapazität

| Masse | $I = 0,05 K_{20A}$ | | | $I = 0,4 K_{20A}$ | | | $I = 3,0 K_{20A}$ | | |
|----------|--------------------|-------|--------|-------------------|--------|-------|-------------------|--------|--|
| | 45 °C | 20 °C | -18 °C | 45 °C | -18 °C | 45 °C | 20 °C | -18 °C | |
| α | 83,5 | 72,0 | 67,0 | 66,0 | 31,2 | 36,0 | 32,0 | 5,0 | |
| β | 131,0 | 127,5 | 98,5 | 90,0 | 23,4 | 46,0 | 46,0 | 14,0 | |
| N | 127,0 | 122,5 | 59,0 | 93,0 | 33,5 | 46,0 | 46,0 | 15,0 | |

Unter Zugrundelegung der 20-stündigen Kapazität ergaben sich für die einzelnen Entladeströme folgende Entladezeiten, die theoretisch einer 100%igen Kapazität entsprechen:

$$I = 0,05 K_{20A} = 0,7 \text{ A} \hat{=} 20 \text{ h (Entladeschlussspannung der Zelle 1,75 V);}$$

$$I = 0,4 K_{20A} = 5,6 \text{ A} \hat{=} 2,5 \text{ h (Entladeschlussspannung 1,75 V);}$$

$$I = 3,4 K_{20A} = 42 \text{ A} \hat{=} 20 \text{ min (Entladeschlussspannung 1,00 V).}$$

In gewissen Abständen werden Proben zur Charakterisierung entnommen [13, 14].

3. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der elektrischen Messungen an verschiedenen Aktivmassen zusammengefasst. Die grobporige Struktur der α -PbO₂-reichen Aktivmasse sollte auf die günstigen elektrischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen und geringen Entladestromdichten wesentlichen Einfluss haben.

Bei hoher Belastung ist bei allen Elektroden nur eine relativ geringe Kapazität verfügbar. Aus der Sicht der Strukturuntersuchungen liegen die Ursachen dafür bei der α -PbO₂-reichen Elektrode in der Ausbildung einer sehr feinkristallinen dichten Bleisulfatschicht auf α -PbO₂, die die weitere Entladung hemmt, und bei der β -PbO₂-reichen Elektrode in der ungünstigen Porenstruktur des β -PbO₂ mit überwiegend kleinen Poren, die sich bei dem starken Entladestrom an der Porenmündung bald mit PbSO₄ schliessen. Bei tiefen Temperaturen wirken sich die Struktureigenschaften der β -PbO₂-reichen Aktivmasse in einem noch stärkeren Kapazitätsabfall aus, da das PbSO₄ ebenfalls feinkristalliner anfällt.

In Abb. 1 ist eine gute Bestätigung der "Theorie der doppelten Sulfatation" [15] bei der Entladung mit $I = 0,05 K_{20A}$ durch die entsprechende Ab- und Zunahme des Gehalts an PbO₂ und PbSO₄ erkennbar. Der hohe Anfangsgehalt an unformierter Aktivmasse (PbSO₄ und basische Bleisulfate) und entsprechend geringe Anteil an PbO₂ bei der α -PbO₂-reichen Aktivmasse resultiert aus der Tatsache, dass ein Fortschreiten der Formation von aussen nach innen beobachtet wurde [16] und folglich im Elektrodeninneren auf Grund der Umhüllung niederwertiger Bleiverbindungen mit PbO₂ keine vollständige

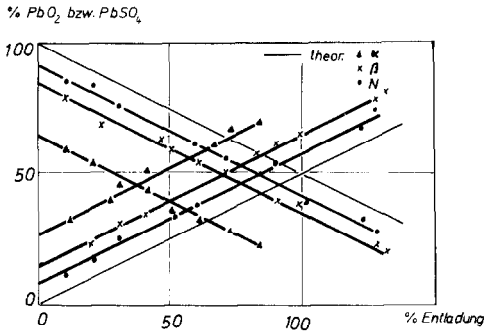


Abb. 1. Änderung des PbO_2 - und PbSO_4 -Gehalts verschiedener Aktivmassen mit fortschreitender Entladung ($I = 0,05 \text{ K}_{20}\text{A}$) bei 45°C .

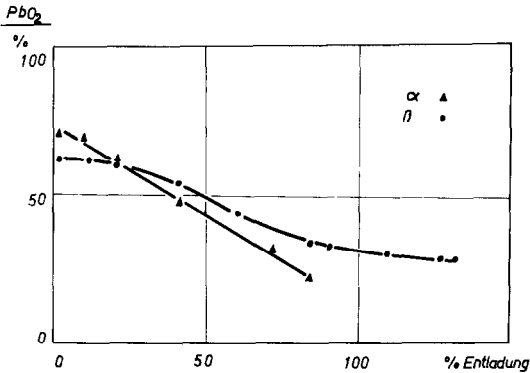


Abb. 2. Abnahme des röntgenografisch erfassbaren PbO_2 -Gehalts verschiedener Aktivmassen mit der Entladung ($I = 0,05 \text{ K}_{20}\text{A}$) bei 45°C (100% Röntgenkristallinität sind willkürlich nach einer Standardprobe festgelegt worden).

Umwandlung der basischen Bleisulfate in PbO_2 stattfindet. Dieser Sachverhalt findet auch seinen Niederschlag in relativ ungünstigen elektrischen Kennziffern dieser Elektroden (Tabelle 1). In der β - PbO_2 -reichen Aktivmasse ist der hohe PbSO_4 -Gehalt das Ergebnis der starken Sulfatierung der gereiften Masse in der Formationsschwefelsäure. Dieses chemisch gebildete PbSO_4 wird erst im Verlaufe einiger zyklischer Entlade-Lade-Prozesse in PbO_2 umgewandelt. Der hohe Gehalt an PbSO_4 ist mit einem entsprechend niedrigen Bleidioxidgehalt verbunden.

Die Veränderung der röntgenografischen Phasenzusammensetzung bei fortschreitender Entladung mit dem 20-stündigen Strom zeigt Abb. 2. Es ist erkennbar, dass bei der α - PbO_2 -reichen Masse das kristalline PbO_2 in PbSO_4 überführt wird; der Verlauf der Steigung der Entladekurve entspricht genau dem des Gesamtbleioxids der α - PbO_2 -reichen Elektrode in Abb. 1. Bei der β - PbO_2 -reichen Elektrode ergibt sich ein flacherer und nichtlinearer Kurvenverlauf des β - PbO_2 -Abbaus. Daraus ergibt sich, dass neben dem β - PbO_2 noch ein röntgenamorpher Bleidioxidanteil an der Entladereaktion beteiligt sein

muss. Die Existenz dieses röntgenamorphen PbO_2 -Anteils ergibt sich auch aus der Differenz des chemisch bestimmten PbO_2 (Abb. 1) und des röntgenografisch bestimmten $\beta\text{-PbO}_2$ (Abb. 2) jeweils zu Beginn der Entladung. Analoge Untersuchungen an N-Massen bestätigten frühere Untersuchungen [6], dass bei niedrigen Entladestromstärken α - und $\beta\text{-PbO}_2$ in gleicher Masse in PbSO_4 umgewandelt werden; erfolgt die Entladung bei höheren Stromdichten bzw. bei niedrigeren Temperaturen wird hier, wie auch von Dodson [5] berichtet, eine bevorzugte elektrochemische Reaktion des $\beta\text{-PbO}_2$ gefunden.

Unsere Porositätsmessungen zeigten (Abb. 3(a) - (c)), dass das Gesamtporenvolumen vor der Entladung bei der $\alpha\text{-PbO}_2$ -reichen Elektrode mit $0,084 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ deutlich über dem der $\beta\text{-PbO}_2$ -reichen und N-Elektrode mit $0,072 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ liegt. Das Gesamtporenvolumen nimmt mit fortschreitender Entladung durch die Bildung des im Vergleich zum PbO_2 voluminöseren PbSO_4

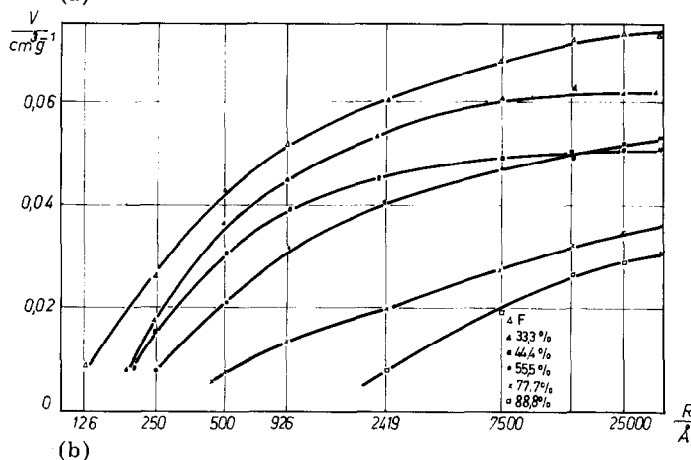
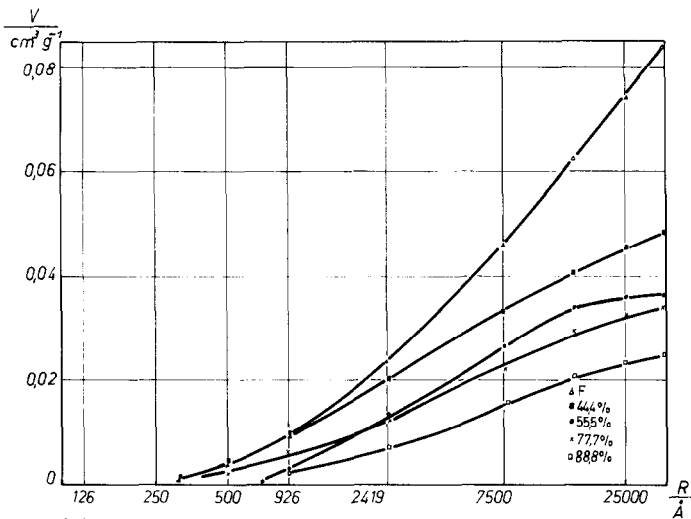


Abb. 3. (For figure legend please see overleaf)

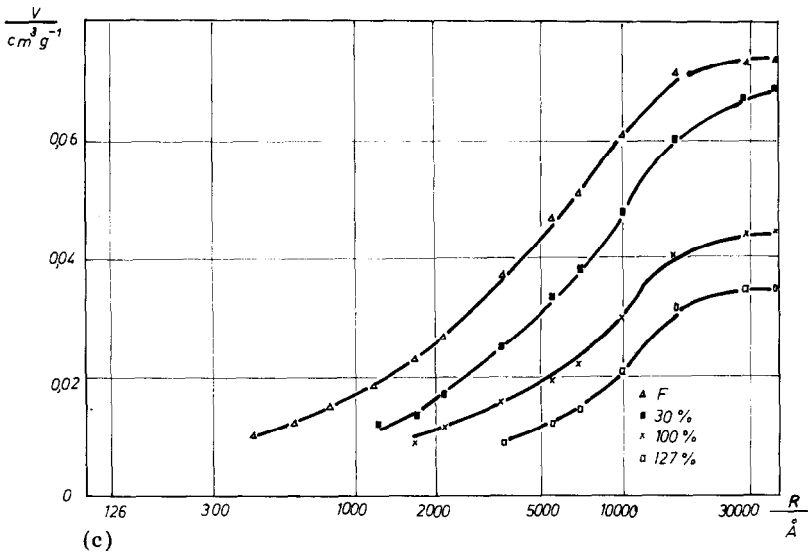


Abb. 3. Veränderung der Porenvolumenverteilung α - PbO_2 -reicher (a), β - PbO_2 -reicher (b) und N-Aktivmasse (c) bei der Entladung mit $I = 0,05 \text{ K}_{20}\text{A}$ und 45°C (F = Formation; . . . % Entladung).

in Abhängigkeit vom Entladestrom mehr oder weniger stark je nach der Beschaffenheit des PbSO_4 ab.

Die Struktur der Elektrode wird zu Beginn der Entladung wesentlich vom Bleidioxid beeinflusst, wobei sich die Porenvolumenverteilungen der α - PbO_2 -reichen und der N-Masse beträchtlich von der der β - PbO_2 -reichen Aktivmasse unterscheiden. Mit fortschreitender Entladung wird das sich bildende Bleisulfat immer mehr strukturbestimmend. Bei vollständiger Entladung mit $I = 0,05 \text{ K}_{20}\text{A}$ findet man unabhängig von der Ausgangsstruktur bei allen drei untersuchten Aktivmassen etwa das gleiche Porenvolumen ($0,03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Die sich zwischen den groben Bleisulfatkristallen auf β - PbO_2 befindlichen grossen Poren liegen ausserhalb der Erfassungsgrenze des Porosimeters.

Wie die Porenvolumenverteilung zeigt, tragen bei der β - PbO_2 -reichen Aktivmasse zu Beginn der Entladung die Poren $>7500 \text{ \AA}$ nur zu 10% zum Gesamtporenvolumen bei, während dieser Porenbereich bei den anderen Aktivmassen einen Anteil von etwa 30% (N) . . . 50% (α) aufweist. 50% des Gesamtporenvolumens der β - PbO_2 -reichen Aktivmasse resultieren aus Poren, die kleiner als 500 \AA sind.

Man kann aus der Ähnlichkeit der Kurven in den Abb. 3(a) und 3(c) schlussfolgern, dass die von der α - PbO_2 -Modifikation ausgehende gröbere Porenstruktur die Porenvolumenverteilung wesentlich bestimmt. Mit fortschreitender Entladung wachsen bei allen Aktivmassen die Poren durch das sich bildende Bleisulfat zu. Da in der β - PbO_2 -reichen Aktivmasse sehr viele feine Poren vorhanden sind, wird die Verstopfung dieser Poren früher eintreten, als bei den wesentlich grobporigen α - PbO_2 -reichen und N-Massen, bei denen es nur zu einer Verengung der Poren kommt. Unter gewissen Bedin-

gungen wäre es vorstellbar, dass die Struktur der α - PbO_2 -reichen Elektrode zumindest im teilentladenen Zustand ein Abbild der Ausgangsstruktur ist, die gleichmässig und relativ dünn mit Bleisulfat überzogen ist; in den Kurven der Porenvolumenverteilung äussert sich die Porenverengung in einem zunehmend flacheren Verlauf der Kurve (Abb. 3(a) und 3(c)). Ein etwas steilerer Kurvenverlauf der Porenvolumenverteilung im Bereich grösserer Poren kennzeichnet die Verstopfung der feinen Poren in der β - PbO_2 -reichen Aktivmasse (Abb. 3(b)). Das etwas grössere Porenvolumen der entladenen N-Masse im Vergleich zu den beiden anderen Aktivmassen sollte aus den unterschiedlichen Ausgangsstrukturen ($\alpha = N \neq \beta$) und der Verschiedenheit der sich abscheidenden Bleisulfatkristallgrösse resultieren. An α - PbO_2 -reicher und N-Aktivmasse findet man, wie andere Messungen zeigten [17], bei gleichen Entladezuständen fast unabhängig von der Entladestromstärke die gleiche Porenvolumenverteilung. Die Temperaturabhängigkeit ist relativ gering. Hingegen wird bei β - PbO_2 -reichen Elektroden eine Unabhängigkeit der Porenvolumenverteilung bei gleichem Entladezustand von der Entladestromdichte und der Temperatur festgestellt. Unabhängig vom Entladezustand und der Temperatur wird beim Zusammenbruch der Zellspannung, die bei hohen Stromdichten bekanntermassen früher erfolgt, eine annähernd gleiche Porenvolumenverteilung ermittelt. Bei hohen Stromdichten wird beim Zusammenbruch der Zellspannung keine kongruente Porenvolumenverteilung beachtet. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Verstopfung der überwiegend feinen Poren der β - PbO_2 -reichen Struktur besonders bei hohen Stromdichten sehr schnell wahrscheinlich an der Porenmündung erfolgt, während sich im Inneren der feinen Poren noch aktives PbO_2 befindet, zu dem kein Säurezutritt erfolgen kann. In dem Masse, wie eine geringere Entladestromdichte angewandt wird, werden auch die inneren Bereiche der Poren zunehmend an der Entladereaktion beteiligt und der Unterschied des Wachstums der PbSO_4 -Schicht im Inneren sowie an der Mündung der feinen Poren wird geringer. Feinheiten in der Strukturänderung sind offenbar nur bei der Entladung mit relativ niedrigen Stromdichten erkennbar, da Kristallbildung und -wachstum hierbei langsamer und regelmässiger erfolgen.

An dieser Stelle soll auch darauf hingewiesen werden, dass vor allem bei Porositäts- aber auch bei BET-Untersuchungen stets die Bleidioxid- neben der Bleisulfatstruktur erfasst wird. Besonders ungünstig auszuwerten sind die Porositätsuntersuchungen an hochstromentladenen Aktivmassen. Man beobachtet entgegen der Erwartung, dass sich der Volumenanteil der sehr feinen Poren nicht ändert. In Wirklichkeit werden natürlich die feinen Poren des Bleidioxids mit Bleisulfat verstopft. Bei hohen Stromdichten und bei sehr niedrigen Temperaturen fällt aber das Bleisulfat so feinkristallin und porös an, dass es einerseits wieder im Erfassungsbereich des Porosimeters liegt. Andererseits wäre es unter Umständen denkbar, dass die feinen Poren bei der Hochstrombelastung weniger wirksam werden, da sich ihr Elektrolytvorrat sehr schnell erschöpft, die gehemmt ablaufende Diffusion in der kurzen Entladezeit keine Säure nachliefert und die Poreneingänge nicht völlig mit Bleisulfat verstopfen können. Eine Zuordnung ist aber aus den oben genannten Gründen nicht möglich.

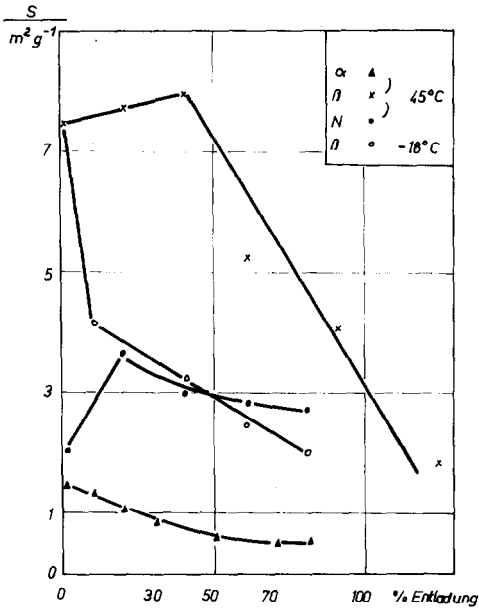
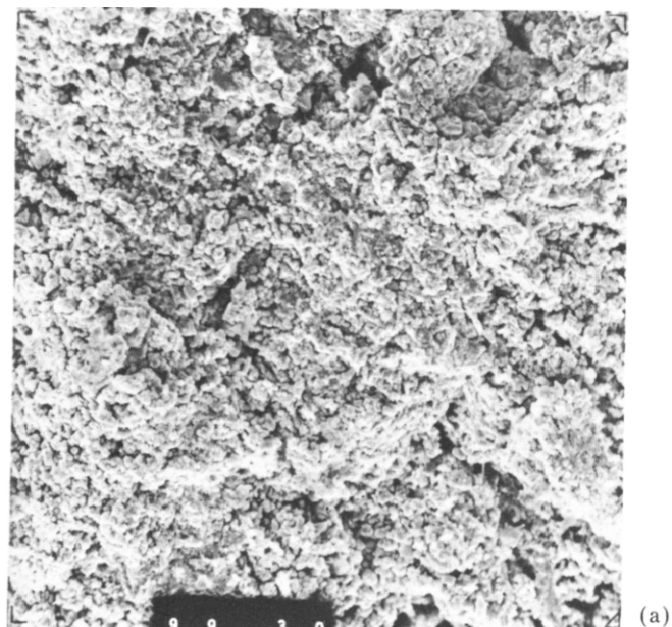


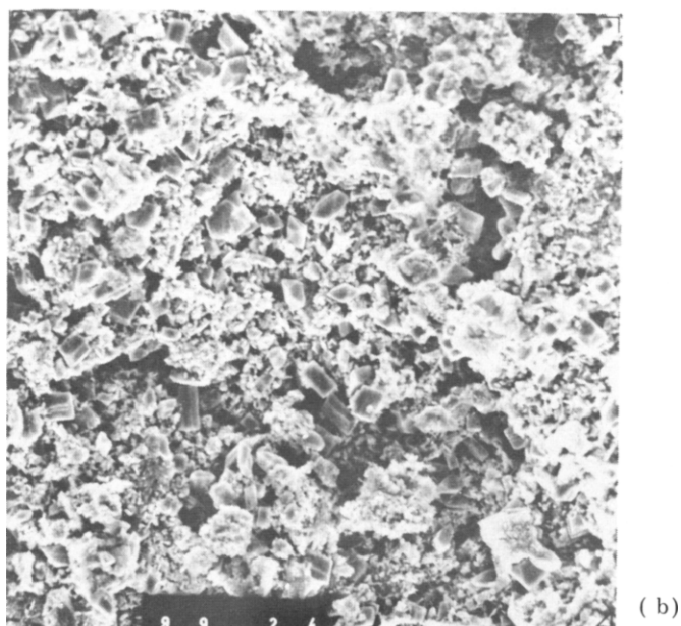
Abb. 4. Spezifische Oberfläche als Funktion des Entladezustands und der Temperatur (Entladestrom $I = 0,7$ A; 14 Ah = 100%).

Die Veränderung der spezifischen Oberfläche mit fortschreitender Entladereaktion zeigt Abb. 4. Sehr deutlich ist noch einmal der Einfluss der Bleisulfatstruktur erkennbar. Die oberflächenreiche feinkristalline β - PbO_2 -Struktur wird bei der Entladung in ein wesentlich oberflächenärmeres grobkristallines Bleisulfat überführt, was sich in einer ziemlich starken Verringerung der spezifischen Oberfläche widerspiegelt. Bei α - PbO_2 -reichen und N-Massen nimmt bis zur vollständigen Entladung die Oberfläche absolut weniger ab, da sich feinkristallineres oberflächenreiches Bleisulfat abscheidet.

In manchen Fällen wird ein Maximum der Oberfläche beobachtet. Dieser anfängliche Anstieg kann auf das Auftreten oberflächenreicher Bleisulfatkeime zurückgeführt werden. In der Anfangsphase der Entladung ist bei β - PbO_2 -reichen Aktivmassen die Bleisulfatkeimbildung gehemmt [2]. Diese Erscheinung kann in der Entladekurve als "Spannungssack" beobachtet werden. Tritt die Kristallkeimbildung auf, wird die spezifische Oberfläche wegen der oberflächenreichen PbSO_4 -Keime erst einmal vergrößert. Bei β - PbO_2 -reichen Aktivmassen wird infolge der gehemmten Bleisulfatbildung mit fortschreitender Entladung, nachdem genügend Keime vorhanden sind, nur noch Kristallwachstum vorherrschen, das sich dann in der starken Abnahme der Elektrodenoberfläche äussert. Die Bleisulfatabscheidung auf α - PbO_2 ist nicht oder nur wenig kinetisch gehemmt. Deshalb können nebeneinander Kristallkeimbildung und Kristallwachstum erfolgen, wodurch die allmähliche Abnahme der spezifischen Oberfläche erklärbar ist. Der Einfluss von Temperatur und Entladestromdichte auf das Maximum der Oberfläche im Entladeverlauf ist ähnlich dem, der beim "Spannungssack" beobachtet wird [2]. Mit sinkender Temperatur und Entladestromdichte ist der "Spannungssack" weniger ausgeprägt.



(a)

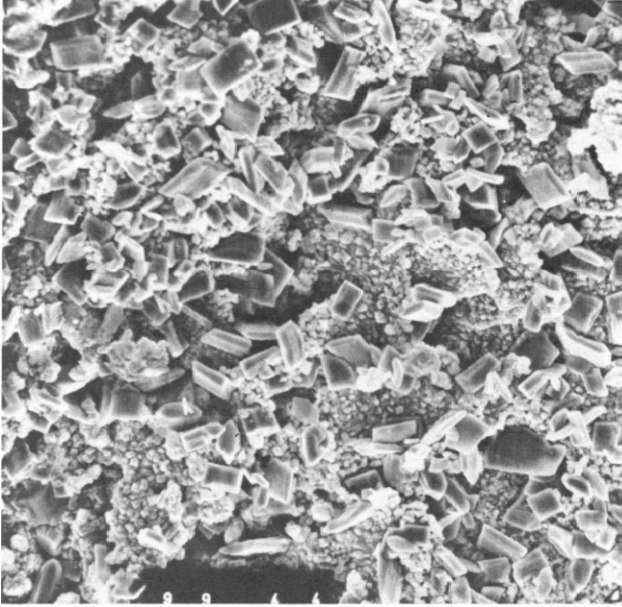


(b)

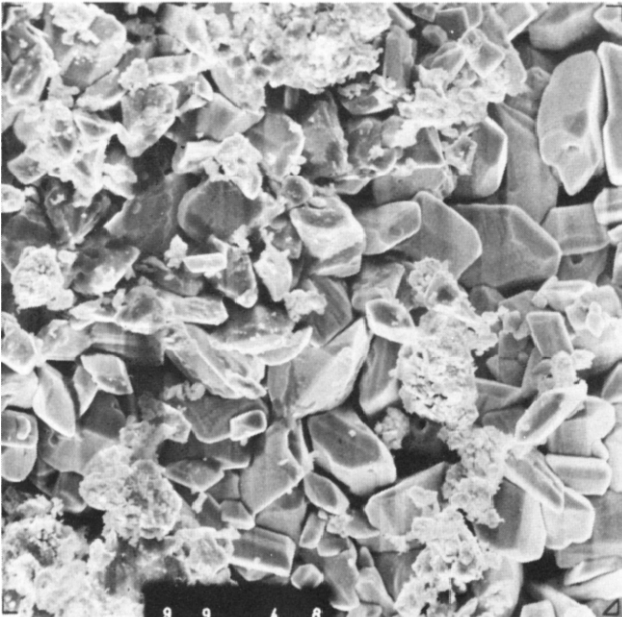
Abb. 5. Struktur α - PbO_2 -reicher Aktivmasse (1000-fach): (a) vollständig entladen mit $I = 3,0 \text{ K}_{20}\text{A}$ bei 45°C ; (b) vollständig entladen mit $I = 0,05 \text{ K}_{20}\text{A}$ bei 45°C .

Der Temperatureinfluss auf die Oberflächenänderung ist anders als erwartet (Abb. 4, Kurven der β - PbO_2 -reichen Masse). Die spezifische Elektrodenoberfläche einer teilweise entladenen Aktivmasse im vergleichbaren Zustand ist bei höheren Temperaturen grösser als bei niedrigeren. Die bei nie-

drigeren. Die bei niedrigen Temperaturen vorliegende geringe Bleisulfatkristallgrösse muss sich also stärker auf die Änderung der spezifischen Oberfläche auswirken, als die stark poröse Bleidioxidstruktur. Bei niedrigen Entladetemperaturen ist somit ein grösserer Teil der Bleidioxidporen mit oberflächenarmen Bleisulfat bedeckt als bei höheren, wo die grösseren PbSO_4 -Kristalle das PbO_2

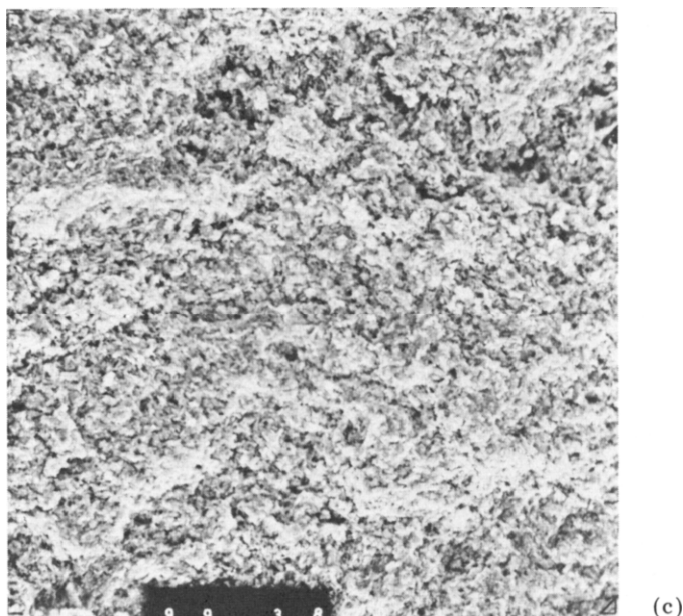


(a)



(b)

(Abb. 6. For figure legend, please see overleaf)



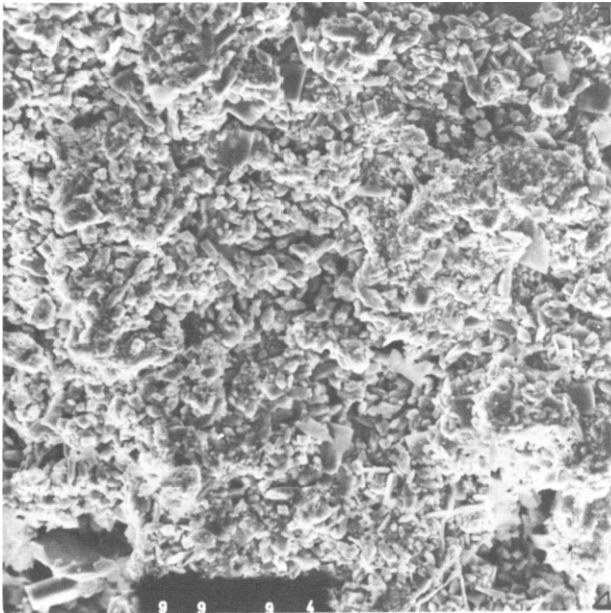
(c)

Abb. 6. Struktur β -PbO₂-reicher Aktivmasse (1000-fach): (a) vollständig entladen mit $I = 3,0 \text{ K}_{20}\text{A}$ bei 45°C ; (b) vollständig entladen mit $I = 0,05 \text{ K}_{20}\text{A}$ bei 45°C ; (c) vollständig entladen mit $I = 3,0 \text{ K}_{20}\text{A}$ bei -18°C .

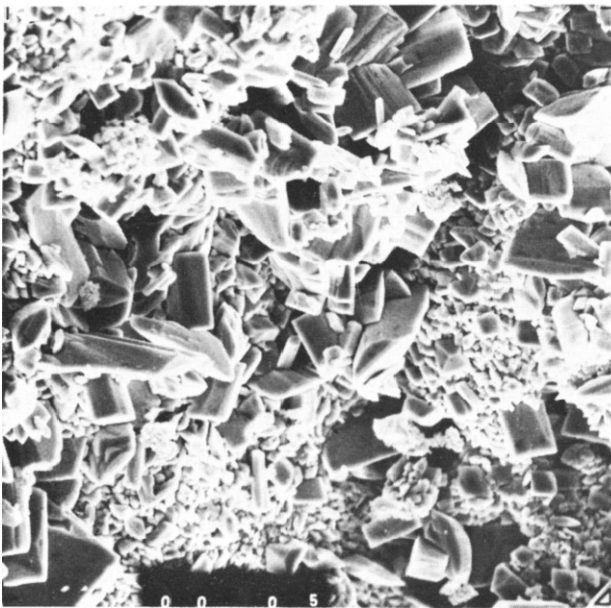
weniger vollständig abdecken. Bei niedrigen Temperaturen wird demnach eine geringere Oberfläche ermittelt.

Die in den Abb. 5 bis 7 wiedergegebenen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ergänzen die mit Hilfe anderer Methoden erhaltenen Ergebnisse. Die entladenen Aktivmassen belegen das auf Grund anderer Untersuchungen erhaltene Ergebnis: feinkristallines Bleisulfat entsteht bei der Abscheidung auf α -Bleioxid (Abb. 5(b)) und grobkristallines auf β -PbO₂ (Abb. 6(b)). Der Einfluss der Entladestromdichte wird jeweils aus den Bildern 5(a), 5(b); 6(a), 6(b) und 7(a), 7(b) deutlich. Ein hoher Entladestrom führt zur Ausbildung eines feinkristallineren Bleisulfats. Die Bilder 6(a) und 6(c) zeigen den Einfluss der Temperatur auf die Bleisulfatkristallgröße, die bei -18°C wesentlich geringer als bei 45°C ist. Ein Vergleich von 5(a) und 6(c) ergibt eine starke Ähnlichkeit der Bleisulfatmorphologie und lässt den Schluss zu, dass die ungenügende Hochstrombelastbarkeit von α -PbO₂ bei tiefen Temperaturen auf die Feinkristallinität des sich bildenden Bleisulfats zurückzuführen ist.

Auf der N-Masse erfolgt die Abscheidung des Bleisulfats sowohl auf dem α - als auch auf dem β -PbO₂. Deshalb findet man hier neben grossen auch viele kleine Bleisulfatkristalle. Diese Beobachtung stützt die von uns in [2] vertretene Auffassung über das unterschiedliche elektrochemische Verhalten von α - und β -Bleioxid auf Grund der unterschiedlichen kinetischen Hemmung der Bleisulfatabscheidung.



(a)



(b)

Abb. 7. Struktur von N-Masse (1000-fach): (a) vollständig entladen mit $I = 3,0 \text{ K}_{20}\text{A}$ bei $45 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) vollständig entladen mit $I = 0,05 \text{ K}_{20}\text{A}$ bei $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass bei der Entladung von porösem Bleidioxid bei Normaltemperatur und geringer Stromdichte in den Poren relativ gleichmässig Bleisulfat aufwächst. Beide Bleidioxidmodifikationen sind gleichartig an der Entladereaktion beteiligt. Bei feinporösen Aktivmassen

mit einem hohen Anteil an β -PbO₂ kommt es dabei zu einer vollständigen Verstopfung der Poren. α -PbO₂-reiche und N-Aktivmassen sind wegen der vorhandenen grösseren Poren hauptsächlich durch ein Verengen der Poren gekennzeichnet.

Mit fortschreitender Entladung bestimmt die Bleisulfatstruktur immer mehr die Elektrodenstruktur. Am Ende einer Entladung mit geringer Stromdichte findet man bei Aktivmassen, die im formierten Zustand eine völlig verschiedene Porenstruktur aufweisen, eine annähernd gleiche Porenvolumenverteilung.

Mit steigender Entladestromdichte und sinkender Temperatur werden die sich bildenden Bleisulfatkristalle kleiner und folglich die Oberflächenbedeckung mit Bleisulfat grösser, da eine verstärkte Kristallkeimbildung auftritt, wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sehr anschaulich zeigen. Deshalb wird vor allem bei β -PbO₂-haltigen Aktivmassen ein stärkeres Oberflächenmaximum in der Anfangsphase der Entladung beobachtet, während mit fortschreitender Entladung die Oberfläche stärker abnimmt als bei geringer Entladestromdichte und höherer Temperatur. Auf Grund der geringeren Anfangsoberfläche sowie dem gleichzeitigen Auftreten von Kristallkeimbildung und Kristallwachstum sind diese Effekte bei der Entladung α -PbO₂-reicher Aktivmassen von untergeordneter Bedeutung. Ein Zusammenhang besteht zwischen der Bleisulfatkristallgrösse, dem Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Bleisulfat und der Elektrodenkapazität.

Literatur

- 1 J. P. Carr und N. A. Hampson, Chem. Rev., 72 (1972) 679.
- 2 P. Reinhardt und K. Wiesener, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 257 (1976) 193.
- 3 D. Simonsson, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 151.
- 4 A. C. Simon, C. A. Wales und S. M. Caulder, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 987.
- 5 V. H. Dodson, J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 406.
- 6 K. Wiesener, W. Hoffmann und O. Rademacher, Electrochim. Acta, 18 (1973) 913.
- 7 E. Voss und J. Freundlich in D. H. Collins (Hrsg.), Batteries, Pergamon Press, Oxford, 1962.
- 8 T. M. Bessonova, N. V. Bolshakova, and P. V. Zivotinski, Sb. Rab. Khim. Istochnikam Toka, 6 (1971) 28.
- 9 K. Mička und I. Roušar, Electrochim. Acta, 18 (1973) 629; Collect. Czech. Chem. Commun., 40 (1975) 000.
- 10 D. Simonsson, J. Appl. Electrochem., 3 (1973) 261.
- 11 J. B. Burbank, A. C. Simon, and Z. E. Willningan in Ch. W. Tobias (ed.), Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, The Lead-Acid Cell, Wiley, New York, 1971, Vol. 8.
- 12 G. Dümbgen und R. Haul, Chem.-Ing.-Techn., 32 (1960) 349; 35 (1963) 586.
- 13 K. Wiesener und P. Reinhardt, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 256 (1975) 285.
- 14 P. Reinhardt, Dissertation, Dresden, 1975.
- 15 J. H. Gladstone und A. Tribe, Nature (London), 25 (1882) 221; 26 (1882) 251, 342, 603; 28 (1883) 583.
- 16 D. Pavlov, *et al.*, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 8.
- 17 M. Vogt, Diplomarbeit, Dresden, 1975.