

## HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN BESCHICHTETER WIEDERAUFLADBARER ZINKELEKTRODEN

H. FORST, J. HEITBAUM und W. VIELSTICH

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn (B.R.D.)*

(Eingegangen am 8. April 1977)

### Zusammenfassung

Die Dendritenbildung bei Zinkelektroden kann durch eine, auf die aktive Masse direkt aufgebrachte, semipermeable, mikroporöse Membran verhindert werden. Die Herstellung der Oberflächenbeschichtung ist sehr einfach, sie ist mechanisch stabil und chemisch resistent gegenüber 6N KOH. Die Belastbarkeit der beschichteten Zinkelektrode ist nicht schlechter als die einer unbeschichteten. Bei Vollentladungen können mehrere hundert Lade-Entladezyklen erreicht werden, wobei die Lebensdauer nur durch den Kapazitätsverlust infolge einer Formveränderung der Elektrode begrenzt ist.

### Summary

Dendrite formation on zinc electrodes can be prevented by the direct application of a semi-permeable, microporous, membrane to the active material. The application of the surface coating is very easy and it is mechanically stable as well as chemically resistant to 6N KOH. The load bearing capability of the coated zinc electrode does not differ from that of an uncoated one. More than one hundred deep discharge-charge cycles can be obtained, and life is limited only by the loss of capacity resulting from the shape change of the electrode.

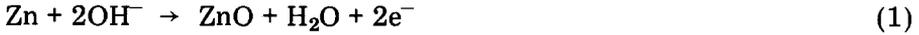
---

### 1. Einleitung

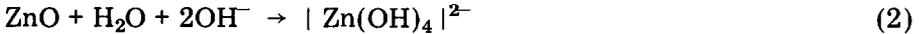
Zink besitzt mit  $0,82 \text{ Ah g}^{-1}$  eine grosse spezifische Kapazität, seine Belastbarkeit ist sehr gross, und die theoretische Energiedichte von Zn/O<sub>2</sub>-Elementen liegt mit  $1080 \text{ Wh kg}^{-1}$  bei sehr hohen Werten. Auch die Materialkosten des Zinks sind mit etwa  $12 \text{ DM kg}^{-1}$  vergleichsweise niedrig, so dass seine Verwendung als Anode in elektrochemischen Stromquellen vorteilhaft erscheint.

Technische Bedeutung haben bisher jedoch nur Primärzellen erlangt, da die beim Wiederaufladen einer Zinkelektrode einsetzende Dendritenbildung

zu Kurzschlüssen führen kann. In alkalischer Lösung verläuft die Oxidation des Zinks zunächst unter Bildung von Zinkoxid gemäss Gl. (1)



Das schwerlösliche Zinkoxid kann in einer nachgelagerten Reaktion unter Bildung von Zinkat teilweise in Lösung gehen



Beim Ladevorgang findet somit neben der Reduktion des festen ZnO auch eine Abscheidung des gelösten Zinkats statt. Dieser letztgenannte Prozess ist vermutlich als Hauptursache für die Dendritenbildung anzusehen [1].

Will man die Dendritenbildung verhindern, so muss entweder die Auflösung des Zinkoxids in Form von Zinkat unterdrückt oder dessen Wiederabscheidung vermieden werden. Das kann z.B. dadurch geschehen, dass man die Löslichkeit des Zinkats durch Zusätze zum Elektrolyten herabsetzt (Carbonat, Borsäure) [2], oder durch Komplexbildner das Zinkat in der Lösung zu einem unlöslichen Zinkatkomplex bindet. Andererseits erscheint es auch möglich, das Eindringen der Zinkationen in den Elektrolyten durch Verwendung einer semipermeablen Membran zu verhindern.

Die letztgenannte Methode wird in der vorliegenden Arbeit untersucht [3]. Dabei wurde durch direktes Aufbringen einer Membran auf die Zinkelektrode ein Verfahren entwickelt, das vor allem aus herstellungstechnischen Gesichtspunkten vorteilhaft erscheint. Die Herstellung der Oberflächenbeschichtung kann in Tauch- oder Sprühverfahren erfolgen und ist somit sehr einfach. Die Schicht ist nahezu unempfindlich gegen mechanische Beschädigungen. Ein Einkleben von Separatormembranen in die Zelle entfällt.

## 2. Herstellung und Eigenschaften der Oberflächenbeschichtung

Entsprechend den oben formulierten Forderungen muss eine Beschichtung der Zinkelektrode folgende Eigenschaften erfüllen:

a) Zinkationen sollen durch die Membran an ihrer Wanderung in den Elektrolyten bzw. aus dem Elektrolyten an mögliche Abscheidungsplätze gehindert werden;

b) OH<sup>-</sup>-Ionen müssen die Schicht zur Aufrechterhaltung des Stromflusses möglichst ungehindert durchdringen können;

c) der beim Überladen der Elektrode kathodisch entwickelte Wasserstoff muss durch die Schicht entweichen können, ohne sie dabei zu zerstören;

d) die Beschichtung soll gegen alkalische Lösung resistent sein. Sie muss in einem möglichst einfachen Verfahren auf die Elektrode aufgebracht werden können, und das Material soll die Herstellungskosten nicht wesentlich erhöhen.

Die genannten Forderungen werden von Latex oder latexähnlichen Kunststoffen erfüllt [4], wie z.B. wässrige aushärtbare Emulsionen von Butadien, Styrol, Acrylaten oder Acrylsäureestern, bzw. von geeigneten Mischungen der genannten Stoffe. Die Eigenschaften lassen sich durch den Zusatz von

Porenbildnern, Weichmachern und Alterungsschutzmitteln variieren. So wird zum Beispiel die Beschichtung durch die Zugabe von 0,3% Leichtbenzin elastisch, was für die Gasdurchlässigkeit von Bedeutung ist. Feingepulvertes  $\text{SiO}_2$ , als Füllstoff zugesetzt, ergibt Poren, wenn es durch den alkalischen Elektrolyten herausgelöst wird [5].

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass zahlreiche Beschichtungsmaterialien geeignet sind, die sich hinsichtlich ihrer Elastizität, Porenstruktur und chemischen Eigenschaften unterscheiden. Im folgenden soll jedoch nur die prinzipielle Wirkungsweise der aufgetragenen Separatorschichten an einigen Beispielen diskutiert werden.

Zur Herstellung der Elektroden wurde in allen Versuchen eine Mischung des Elektrodenmaterials von 73,4%  $\text{ZnO}$ , 18,05% Elektrolytkupfer, 3,67%  $\text{HgO}$  und 4,88% PTFE homogenisiert und in einer Pressform auf ein mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  angeätztes Kupfernetz beidseitig aufgepresst. Anschliessend wurde diese Rohelektrode mit einer der oben genannten Kunstharzbeschichtungen versehen, und nach dem Aushärten der Membran wurde das  $\text{ZnO}$  galvanostatisch formiert.

Es hat sich erwiesen, dass verschiedene Herstellungsverfahren für die Oberflächenbeschichtung (z.B. Tauchen, Aufsprühen oder elektrophoretische Abscheidung) gleich gute Überzüge liefern, sofern auf eine gleichmässige Auftragung geachtet wird. Insbesondere verursachen Luftblaseneinschlüsse in der Schicht nach dem Aushärten dieser Stellen, die relativ leicht von Dendriten durchbrochen werden können. Besonders homogene Schichten wurden durch Eintauchen der vorher erwärmten Elektroden in wärmesensibilisiertes Latex (z.B. Acralen A 8113<sup>®</sup> der Fa. Bayer, Leverkusen) erzielt. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass je nach vorgewählter Temperatur des Elektrodenkörpers definierte Schichtdicken erzeugt werden können, da das Latex so lange aus der Emulsion auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden wird, als die Temperatur über dem eingestellten Koagulationspunkt liegt. Die Schichtdicke wird also von der Wärmekapazität der Elektrode gesteuert.

Abbildung 1 zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme einer beschichteten Elektrode in 5000-facher Vergrösserung. Die Oberfläche ist im wesentlichen glatt aber mikroporös. Der Porendurchmesser beträgt etwa 2 - 5  $\mu\text{m}$ . Typisch sind Schichtdicken von 20  $\mu\text{m}$ .

### 3. Eigenschaften der beschichteten Elektroden

Die ausgehärtete Elektrodenbeschichtung ist mechanisch sehr stabil und verhindert das Dendritenwachstum auch noch nach mehreren hundert Lade-Entladezyklen.

Um die Wirkungsweise der Beschichtung zu untersuchen, wurde während des Aufladens der Zinkgehalt des Elektrolyten komplexometrisch bestimmt. Abbildung 2 zeigt zum Vergleich den Zinkgehalt des Elektrolyten für eine beschichtete und eine unbeschichtete Elektrode. Im letzteren Fall steigt der

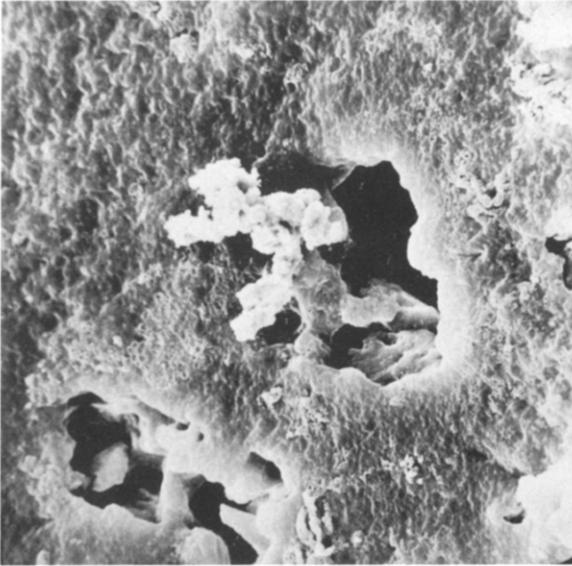


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Oberfläche einer beschichteten Zn-Elektrode in 5000-facher Vergrößerung.

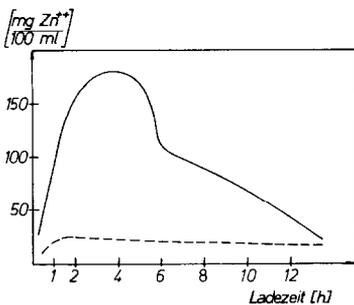


Abb. 2.  $Zn^{++}$  Gehalt im Elektrolyten während des Ladens, (beschichtete Elektrode gestrichelt).

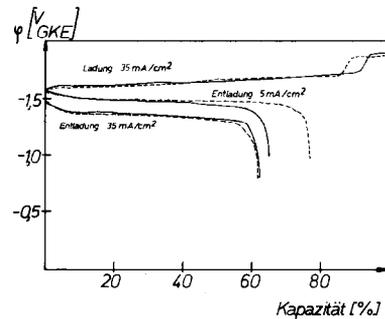


Abb. 3. Lade- und Entladekurven von beschichteten (gestrichelt) und unbeschichteten Zn-Elektroden bei verschiedenen Stromdichten.

Zinkgehalt im Elektrolyten aufgrund von Reaktion (2) zunächst an. Gleichzeitig wird jedoch das  $ZnO$  kathodisch zu Zink reduziert, so dass die Geschwindigkeit der Zinkatbildung mit der Ladezeit abnimmt. Mit wachsender Zinkatkonzentration im Elektrolyten überwiegt schliesslich die Wiederabscheidung des Zinkats auf der Elektrode, so dass die Kurve in Abb. 2 ein Maximum durchläuft. Im Falle der beschichteten Elektrode ist der Zinkgehalt des Elektrolyten wesentlich geringer und bleibt während des Ladevorganges konstant. Die Oberflächenmembran verringert somit sowohl den Zinkgehalt in der Lösung als auch die Wiederabscheidung des Zinkats.

Die elektrischen Eigenschaften der Zinkelektrode werden durch die Beschichtung kaum verschlechtert, wie die Abb. 3 und 4 zeigen. Hier wurden in Halbzellenversuchen in 6N KOH jeweils eine beschichtete und eine unbeschichtete Elektrode den gleichen Versuchsbedingungen unterworfen

Um die Wiederaufladbarkeit der beschichteten Elektroden zu untersuchen, wurden die Elektroden mit Hilfe einer automatischen Apparatur in Halbzellenanordnung mit konstanter Stromdichte abwechselnd geladen und entladen, wobei das Elektrodenpotential bezogen auf die GKE gleichzeitig auf einem  $x-t$ -Schreiber registriert wurde. Die automatische Stromumkehr erfolgte durch eine Spannungsvergleichsschaltung bei  $-1100$  mV GKE als anodischem und bei  $-1550$  mV GKE als kathodischem Umschaltunkt. Die Wahl der Umkehrpotentiale war dadurch festgelegt, dass ein sauberes Arbeiten des Spannungskomparators im Bereich grösserer Potentialänderungen (vgl. Abb. 3) eher gegeben war. Die Verwendung dieser potentialabhängigen Umschaltvorrichtung erschien aufgrund des weiter unten diskutierten Kapazitätsverlustes der Elektrode und der damit verbundenen Änderung der Lade- und Entladezeiten notwendig.

Aufgrund der verwendeten Apparatur wurde die Elektrode in jedem Zyklus vollständig entladen. Bei einer Stromdichte von  $35 \text{ mA cm}^{-2}$  für Ladung und Entladung konnten dabei über 500 Zyklen erreicht werden. Bei nur 50%iger Entladung war die Zahl der erreichten Zyklen wesentlich grösser.

Während des Ladevorganges war die kathodische Wasserstoffentwicklung weitgehend unterdrückt, sie wurde jedoch beim Überladen der Elektrode beobachtet. Dabei zeigte sich, dass bei 15 - 30 Minuten Überladen die Oberflächenbeschichtung porös genug war, um die Gasblasen ungehindert hindurchtreten zu lassen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass bei längeren Überladezeiten die Oberflächenschicht durch die Gasentwicklung mechanisch zerstört wird.

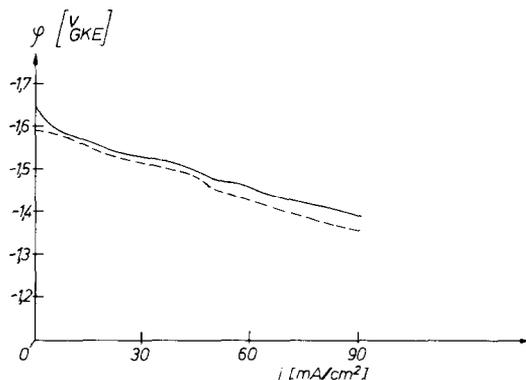


Abb. 4. Stromdichte-Potentialkurven einer beschichteten (gestrichelt) und einer unbeschichteten Elektrode.

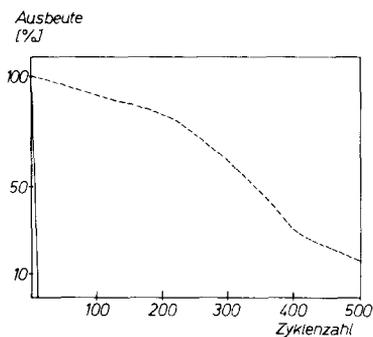


Abb. 5. Kapazität der beschichteten (gestrichelt) Zinkelektrode als Funktion der Zyklenzahl bei Vollentladungen.

Bei regelmässiger Vollentladung der Elektrode nimmt jedoch ihre Kapazität mit der Zyklenzahl ab, wie Abb. 5 zeigt. Dies ist auf eine Umlagerung der aktiven Masse im Innern der Elektrode (shape change) zurückzuführen. Tatsächlich war die Elektrode nach einigen 100 Zyklen stark deformiert. Die Lebensdauer der Elektroden ist somit zur Zeit noch durch diesen Kapazitätsverlust begrenzt. Weiterführende Versuche haben jedoch gezeigt, dass durch eine Fixierung der Zink-Partikel im Innern der Elektrode durch Kunststoffbeimengungen diese Umlagerung und der damit verbundene Kapazitätsverlust weitgehend verhindert werden können. Hierüber wird in einer weiteren Arbeit berichtet.

### Literatur

- 1 King Wai Choi, Douglas N. Bennoin und J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1616.
- 2 F. A. Schneider und Z. Diminiczak, in D. H. Collins (Hrsg.), *Power Sources* 4, 1972, Oriol Press, Newcastle upon Tyne, 1973, pp. 115 - 140.
- 3 H. Forst und W. Vielstich, *Offenlegungsschrift* 23 60 026, Deutsches Patentamt, 1973.
- 4 *Handbuch der Gummi-Industrie*, Werksveröffentlichung Bayer, 1971.
- 5 H. Bender, Didier-Werke, Bonn-Oberkassel, priv. Mitteilung.