

DIE LÖSLICHE ZINKELEKTRODE ALS ANODE ALKALISCHER AKKUMULATOREN*

K. APPELT** und K. JUREWICZ

Akademie für Bergbau und Hüttenwesen Kraków, Institut für neue Energieumwandlungen, Aussenstelle Poznań, Poznań, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2 (Polen)

(Eingegangen am 29. Dezember 1977; durchgesehen am 20. Dezember 1979)

Zusammenfassung

Es wird die neue Konstruktion einer Zinkelektrode, die fast eine unbegrenzte Zyklenzahl zeigt, beschrieben. Die entsprechende Kombination von Ladebedingungen bei Anwendung des Dreikomponentenimpulsstromes (DKI-Stromes) und Elektrolytzusammensetzung ermöglicht es, diese fast unbegrenzte Lebensdauer der löslichen Zinkelektrode zu erreichen.

Beschrieben werden die elektrischen Parametern sowie die Ergebnisse der Lebensdaueruntersuchungen.

Ausserdem wird der Einfluss der neuen Zinkelektrode auf die Konstruktionsentwicklung der alkalischen Akkumulatoren diskutiert.

Summary

A new type of zinc electrode which shows almost unlimited cycle life is described. The combination of suitable charging conditions, by the use of a three-component pulsed current (DKI-current), and electrolyte composition enables the almost unlimited life of the soluble zinc electrode to be attained.

The electrical parameters and the results of the life tests are described.

In addition, the influence of the new zinc electrode on the development and construction of alkaline accumulators is discussed.

1. Einleitung

Die Anwendung der Zinkelektrode in ihrer klassischen, d.h. aus ZnO — oder Zn — Pulver hergestellten Form in Akkumulatoren trifft auf grosse

*Vortrag — 28. ISE-Treffen in Varna, Bulgarien, September 1977.

**Jetzige Adresse: Technische Hochschule, Elektrochemisches Laboratorium, 65-246 Zielona Góra, Podgórna 50, Polen.

Schwierigkeiten, weil die Elektroden nur eine begrenzte Zyklenbeständigkeit haben.

Die Ursachen der kurzen Lebensdauer der Zinkelektrode sind: nicht adhärenz, dendritische Zinkabscheidungen, die innere Kurzschlüsse verursachen, während des Ladungsprozesses; mit der Anzahl der Zyklen grösser werdende Formveränderung der Zinkelektrode; unvollständige Reduktion der Zinkoxyde während des Ladens und die bei grossem Entladestrom auftretende Passivierung, die zum Verlust an Kapazität führt.

Diese Nachteile der klassischen Zinkelektrode zu beseitigen, wird intensiv angestrebt. Dazu schlagen einige Autoren verschiedene Konstruktionsveränderungen der Zinkelektrode, die zur Verbesserung der zyklischen Lebensdauer führen sollten, vor.

Petrocelli [1] und Clarke [2] haben zur Verlängerung der Lebensdauer der Zinkelektrode deren Porosität und Form geändert und dabei gleichzeitig einen anorganischen Separator verwendet.

Benczur-Ürmösy [3] hat eine dritte Elektrode mit kleiner Wasserstoffüberspannung als Hilfselektrode, die als galvanische Sperre gegen das Dendritenwachstum diene, verwendet.

Tajima, Nakamura und Mitarb [4] haben einen schwammigen Separator benutzt. Ein solcher Separator hat zwei Funktionen: den Elektrolyt zu immobilisieren und eine galvanische Barriere gegen Dendriten zu sein.

Nach dem Vorschlag von Krusenstierna [5] wird die Zinkelektrode während des Ladens mechanischen Schwingungen von 20 Hz unterworfen.

Marshall [6] hat eine Suspensionszinkelektrode mit Boratelektrolyt entwickelt.

Die vorgeschlagenen Verbesserungen der Konstruktion der Zinkelektrode garantieren keine ausreichend grosse Lebensdauer dieser Elektrode, weil sie "stationäre oder quasistationäre Ladebedingungen" nicht gewährleisten.

Eine solche Möglichkeit bietet aber die lösliche Zinkelektrode. Diese Zinkelektrode [7] besteht aus metallischem Zink entsprechender Porosität und Adhärenz, das während des Entladens vollständig im Elektrolyt aufgelöst und beim nächsten Laden wieder elektrolytisch abgeschieden wird. Diese Zinkelektrode sollte eine unbegrenzte Zyklenzahl erreichen, wenn jeder Zyklus eine Wiederholung des vorherigen darstellt.

Die Hauptaufgabe bei der Verwendung der löslichen Zinkelektrode ist eine entsprechende Lademethode zu finden [8] die eine vollständige Adhärenz und gleichzeitig eine gute Porosität dieser Elektrode gewährleistet. Eine übliche Lademethode mit Anwendung von Gleichstrom ist erfolglos.

2. Lademethode

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über das elektrolytische Zinkabscheiden [9] haben gezeigt, dass die Ladeanwendung des von uns ent-

wickelten Dreikomponentenimpulsstromes (DKI-Stromes) die gewünschte, poröse und adhärente Abscheidung der Zinkelektrode ergibt.

Die Verlaufzeit und andere Parameter des DKI-Stromes sind in Abb. 1 dargestellt. Die aktive mittlere DKI-Stromdichte, die die Menge des abgeschiedenen Zinks auf der Elektrode bestimmt, ist

$$i = i_k - i_a.$$

Beim Laden mit dem DKI-Strom müssen noch zwei Bedingungen erfüllt werden und zwar: Auswählen einer bestimmten mittleren und konstanten DKI-Stromdichte und die Aufrechterhaltung der Zinkationenkonzentration im Elektrolyt, die für diese ausgewählte Stromdichte immer grösser, als eine bestimmte Grenzkonzentration sein muss. Damit entstehen die "quasistationären Ladebedingungen". Es gibt eine Abhängigkeit zwischen der Ladestromdichte und der Grenzkonzentration der Zinkationen im Elektrolyten. Beispielsweise: für eine Ladestromdichte 10 mA/cm^2 soll die Zinkationenkonzentration am Ende des Ladens im 35% KOH-Elektrolyt nicht unter $0,27 \text{ mol/l}$ abfallen. Für die Ladestromdichte 25 mA/cm^2 beträgt diese Zinkationenkonzentration $0,49 \text{ mol/l}$. Nach Erfüllung der zwei Bedingungen kann man eine dicke Zinkelektrode aufladen, die eine elektrische Kapazität von 1 Ah/cm^2 der einseitigen Elektrodenoberfläche gibt. Eine übliche klassische Zinkelektrode erreicht nur $0,10 \text{ Ah/cm}^2$. So eine dicke, lösliche Zinkelektrode besitzt eine homogene Porosität von ca. 50% und keine Dendriten, was aus Abb. 2 zu ersehen ist.

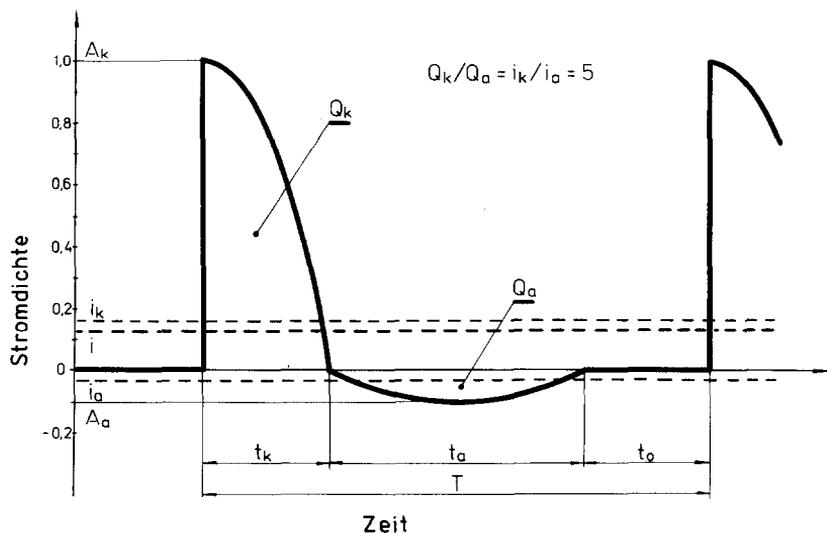


Abb. 1. Verlauf des DKI-Stromes. A_k , A_a : maximale kathodische bzw. anodische Stromdichte; Q_k , Q_a : Ladung des kathodischen bzw. anodischen Impulses; $t_o + t_k = 10 \text{ ms}$; $t_a = 10 \text{ ms}$; Frequenz = 50 Hz.

3. Herstellungsbedingungen der löslichen Zinkelektrode

Es wird hier die folgende grundsätzliche Arbeitsweise der Zinkelektrode erörtert: Ladestromdichte, Elektrolytzusammensetzung, Stromkollektor, und Beseitigungsmethode des Restzinks.

3.1. Ladestromdichte

Es wurde experimentell festgestellt, dass die beste Zink-Morphologie bei der Abscheidung mit einer Ladestromdichte im Bereich von 10 bis 26 mA/cm² entsteht. Diese Werte sind auf die einseitige, geometrische Elektrodenoberfläche bezogen. Bei Anwendung von hohen Ladestromdichten war es möglich, die Ladezeit zu verkürzen. Dann aber musste man die Konzentration der Zinkationen im Elektrolyten erhöhen. Ausserdem wurde bei der Auswahl der Ladestromdichte für die Zinkelektrode auch die erforderliche Ladestromdichte für die Gegenelektrode berücksichtigt. Aus diesen Gründen wurden hier 18 mA/cm² als Ladestromdichte für die Untersuchung der löslichen Zinkelektrode gewählt.

Der DKI-Ladestrom wird durch eine einfache und billige Anordnung mit einem Thyristor erhalten [9].

3.2. Elektrolytzusammensetzung

Der Elektrolyt spielt nicht nur die Rolle eines Ionenleiters sondern ist zugleich der Speicher der Zinkationen der gelösten Elektrode. Die Zinkationenkonzentration hängt vor allem von der Zinklöslichkeit in der KOH-Lösung ab. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von 35% KOH mit 0,8 mol ZnO/l benutzt. Bei Berücksichtigung der geforderten unteren Grenze der Zinkationenkonzentration, die bei dieser Stromdichte ca. 0,4 mol ZnO/l ist,

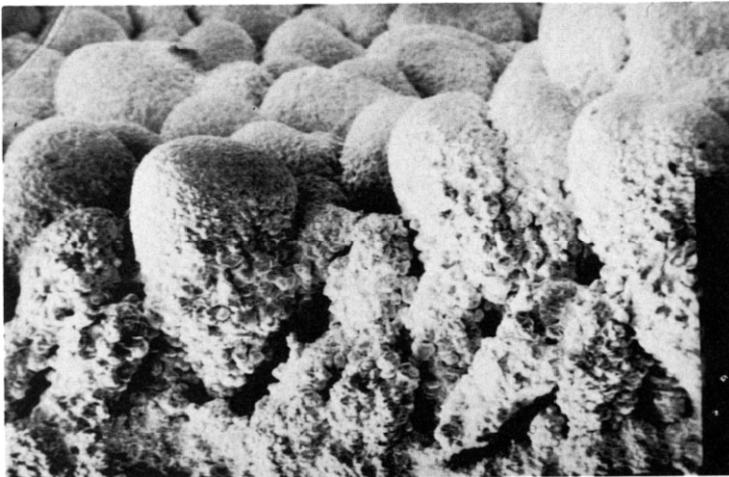


Abb. 2. Zinkniederschlag nach 72 h dauernder Elektrolyse (14 mA/cm²) bei Elektrolytdurchfluss (etwa 0,6 ml/min); Vergr. 35 fach.

musste man 62 ml Elektrolyt pro Ah anwenden. Während des elektrochemischen Lösens des Zinks in diesem Elektrolyt, d.h. während der Entladung der Zinkelektrode, erreicht man eine übersättigte Zinkationenkonzentration ca. 2 mol ZnO/l. Deshalb kann man seine Menge in der Zelle bis 14 ml/Ah vermindern. Nur diese Elektrolytmenge beeinflusst die Gewichts- und Volumenparameter des Akkumulators.

Die hohe Übersättigung der Kalilauge mit Zinkoxyd ist instabil und kann zur Abscheidung von Zinkoxyd führen. Um dem vorzubeugen wurde beim Laden auch der restliche Teil des Elektrolyts ausgenutzt, indem er mit kleiner Geschwindigkeit (0,2 ml/min) mit Benutzung eines zusätzlichen Behälters in Umlauf gebraucht wurde.

Ein weiterer Vorteil ist die Verminderung des Unterschiedes zwischen der Zinkationenkonzentration am Anfang und am Ende des Ladens. So erhält man mehr strukturell homogene Zinkabscheidung.

3.3. Stromkollektor

Bei der Auswahl des als Stromkollektor und als Unterlage geeigneten Materials wurden folgende Eigenschaften beachtet: Widerstandsfähigkeit gegen elektrochemische Korrosion im alkalischen Medium, Adhäsion der abgeschiedenen Zinkschicht, und leichtes Ablösen des Restzinks und des Oxidfilms von der Oberfläche des Kollektors.

Die Experimente mit vielen Materialien ergaben, dass sich als Kollektor am besten hochreines Kupfer oder kadmierte Metalle eignen, wobei die Kadmiumschicht glatt sein muss.

3.4. Beseitigung des Restzinks

Es ist notwendig, Zinkreste von der Oberfläche der Zinkelektrode vor jedem nächsten Laden abzulösen. Das ist die Bedingung, um eine unbegrenzte Zyklenlebensdauer der löslichen Zinkelektrode zu erreichen. Nach Benczur-Ürmössy [3] werden die Zinkreste durch elektrolytisches Auflösen vom Stromkollektor entfernt. Dazu wird eine Hilfselektrode mit niedriger Wasserstoffüberspannung verwendet. Durch Kurzschliessen dieser Hilfselektrode mit der Zinkelektrode wird Wasserstoff abgeschieden und gleichzeitig das Restzink im Elektrolyt aufgelöst. Nach vollständigem Auflösen des Restzinks auf dem Kollektor endet dieser Vorgang von selbst. Beim Elektrolytumlauf wird der Auflösungsprozess verkürzt.

4. Elektrische Eigenschaften

Die Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften wurden in einer Zink-Luft-Zelle durchgeführt, da die Luft-Elektrode die Kapazität der Zelle nicht begrenzt. Jede Elektrode hatte eine Oberfläche von 2,83 cm² und die Zelle enthielt 16 ml Elektrolyt. Das Entladen wurde galvanostatisch über einen Regelwiderstand durchgeführt. Die Entladestufe und die Kapazität

wurden durch Messung des Potentials gegen eine Hg/HgO-Bezugselektrode bestimmt.

Danach wurden diese Eigenschaften noch bei einem Nickel-Zink-Akkumulator von 3,5 Ah untersucht, in dem die Zinkelektrode eine einseitige Oberfläche von 70 cm^2 besass.

4.1. Kapazität

Die Entladekurven der Zinkelektrode bei verschiedenen Strombelastungen werden in Abb. 3 dargestellt. Aus den Kurven kann man folgern, dass unsere Zinkelektrode mit einem Dauerstrom von 70 mA/cm^2 , d.h. mit 1 stündiger Entladung, bei hoher Zinkausnutzung, belastet werden kann. Möglich ist auch eine Belastung der Elektrode mit Stromimpulsen bis 250 mA/cm^2 .

4.2. Selbstentladung

Die Untersuchung der Aufrechterhaltung des Ladezustandes wurde mit Stromkollektoren aus Kupfer und kadmiertem Nickel durchgeführt, wobei zwischen Laden und Entladen Pausen von 15 Minuten, 16 Stunden und 40 Stunden eingeschaltet wurden. Die Untersuchungsergebnisse zeigt Abb. 4. Man sieht, dass sich nach einer Ruhepause der geladenen Elektrode von einigen zehn Stunden kein Verlust an Ladung feststellen lässt. Die Form des Kollektors hat bei guter Plattierung keine Bedeutung.

4.3. Zyklenlebensdauer

Ein Zyklus der Lebensdaueruntersuchung besteht aus drei einzelnen Vorgängen:

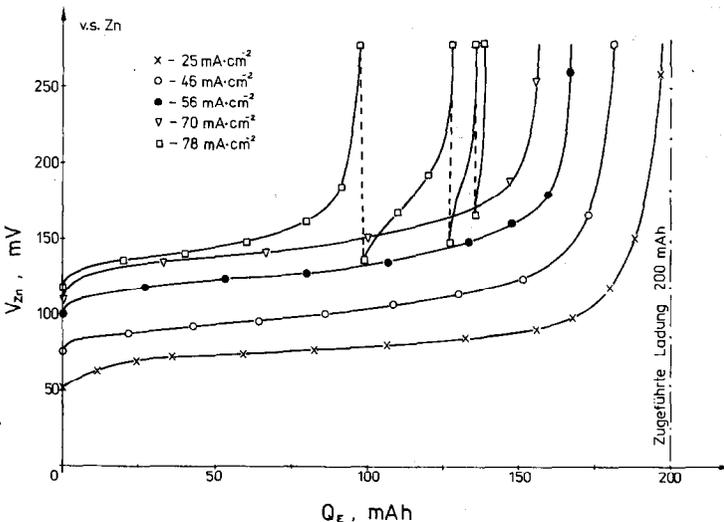


Abb. 3. Überspannung beim Entladen einer Zinkelektrode mit unterschiedlicher Stromdichte.

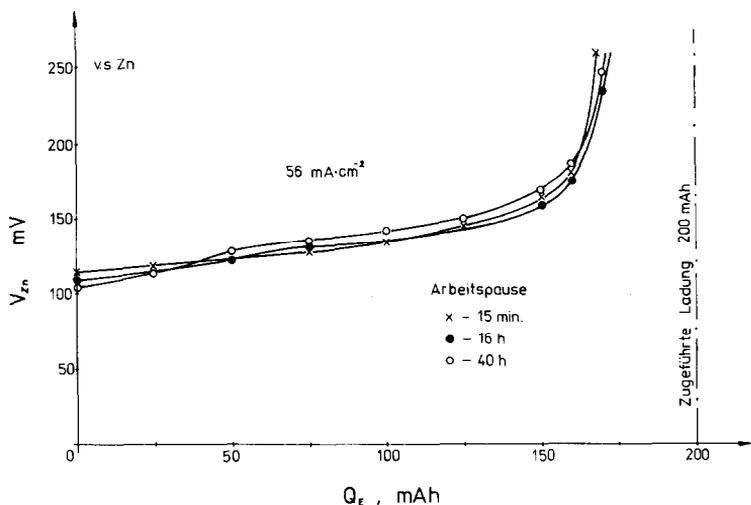


Abb. 4. Veränderung der Kapazität der Zinkelektrode und des Verlaufes der Überspannung nach einer Arbeitspause von 15 min, 16 h, 40 h.

(1) Laden — mittels konstanter DKI-Stromdichte von 18 mA/cm^2 in einer Zeit, die durch die elektrische Ladung mit 113% der entnommenen Kapazität bestimmt ist.

(2) Entladen — mittels einer Stromdichte, die von der Belastung des Akkumulators abhängig ist.

(3) Endauflösen — erfolgt durch einen Kurzschluss der Zinkelektrode mit der Hilfelektrode und macht die Kollektoroberfläche sauber. Die Zeit dieses Vorganges (von ca. 2 Stunden) ist von der Menge des nach der Entladung verbliebenen Restzinks, d.h. von der Entladungsstromdichte abhängig.

Das Auflösen des Restzinks ist eine Vorbereitung für das nächste Laden. Dieses Endauflösen bildet gemeinsam mit dem Laden den Erneuerungsprozess, der im ganzen nicht mehr als 6 Stunden dauerte. Er wurde unter Elektrolytdurchfluss durchgeführt.

Der faradaysche Wirkungsgrad des Ladens beträgt ca. 100% und der elektrische (in Wh) ca. 67%. Der Ausnutzungsgrad des Zinks beim Entladen ist durch die Belastungsstromdichte bestimmt (laut Tabelle 1) für einen Akkumulator mit unbewegtem Elektrolyten. Abb. 5 zeigt die Überspannungskurven der löslichen Zinkelektrode während des Arbeitszyklusses eines 3,5 Ah Nickel/Zink-Akkumulators.

Die Untersuchung der Zyklenlebensdauer der löslichen Zinkelektrode wurde mit einem 3,5 Ah Nickel/Zink-Akkumulator durchgeführt, wobei in jedem Zyklus ein tiefes, zweistufiges Entladen mit 1- und 5-stündigem Strom bis 90% der Nennkapazität stattgefunden hat. Die untersuchte Zinkelektrode hat bis jetzt über 1400 Zyklen ohne feststellbare Veränderungen ihrer Parameter gearbeitet (Abb. 6). Diese Versuche werden fortgesetzt.

Bei den Zyklenuntersuchungen wurde festgestellt, dass das unvollständige Auflösen des Restzinks während des Endauflösendes die Arbeit der

TABELLE 1

Elektrische und technische Daten der löslichen 3,5 Ah-Zinkelektrode

Ladestrom dichte (A/dm ²)	Elektrischer Wirkungsgrad (Wh) des Ladens (%)	Entladestrom- dichte (A/dm ²)	Mittlere Überspannung beim Entladen (mV)	Ausnutzungs- grad der aktiven Masse (%)	Spezifische		Menge des Elektrolyten	
					Volumen- Kapazität (Ah/dm ³)	Gewichts- Kapazität (Ah/kg)	Zelle (ml/Ah)	Insgesamt (ml/Ah)
1,8	67	0,7 1,4* 7,0**	35 50 120	95 93† 72††	64	48	14	63

*5 stündige Entladung.

**1 stündige Entladung.

† Nennkapazität 3,5 Ah.

†† Kapazität 2,7 Ah.

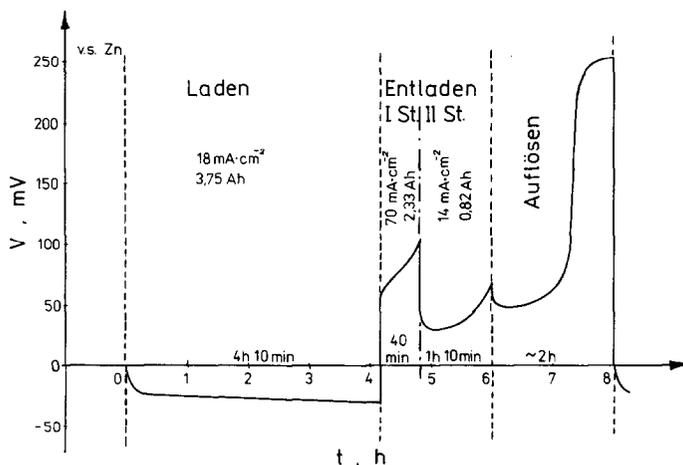


Abb. 5. Arbeitszyklus der löslichen Zinkelektrode während eines zweistufigen Entladens.

Elektrode nachteilig beeinflusst. Das äussert sich in der verminderten Kapazität, bewirkt aber keine Vernichtung der Elektrode, denn die regelrechte Endauflösung vor dem nächsten Laden stellt ihre volle Leistungsfähigkeit zu weiterer Arbeit wieder her. Die Beschaffenheit des Stromkollektors ist der einzige Faktor, der die Lebensdauer der löslichen Zinkelektrode beschränkt.

Diskussion

Zum ersten Mal in der Entwicklung der Zinkelektrode in alkalischem Elektrolyt ist es gelungen, ihre zyklische Lebensdauer unbegrenzt aufrecht zu erhalten. Die Lebensdauer dieser Elektrode ist nicht von ihrer aktiven Masse abhängig, weil diese Masse nur in der Zeitspanne einer Entladung besteht. Während des nachfolgenden Ladens entsteht eine neue aktive Zinkmasse.

Es gelang auch zum ersten Mal, eine aktive Masse der Zinkelektrode in der Form einer porösen und völlig adhärenen Zinkabscheidung zu erhalten, die praktisch für die Konstruktion eines Silber-Zink- oder Nickel-Zink-Akkumulators verwendbar ist.

Diese Ergebnisse sind natürlich das Resultat der Sicherstellung von reproduzierbaren Bedingungen der Zinkabscheidung, die durch die Anwendung eines DKI-Stromes erreicht wurde. Sie sind aber mit der Notwendigkeit erkauft, dass während des Ladens eine grössere Menge von Elektrolyt gebraucht wird, der im Kreislauf die Elektrode bespült. Dieser Nachteil ist aber nicht eine wesentliche Voraussetzung für die Funktion dieser Elektrode, wie unsere neuesten Untersuchungen erwiesen. Man kann nämlich unsere Zinkelektrode aufladen, wenn ein Elektrolyt das Zinkoxyd als Suspensionskolloid enthält. Wahrscheinlich wird es möglich sein, die Elektrolytmenge von 62 ml/Ah auf 7 - 9 ml/Ah zu vermindern und auf den Elektrolytkreislauf zu verzichten. Die Verminderung der Elektrolytmenge auf 7 ml/Ah stellt die Gewichtsparameter der löslichen und der klassischen Elektrode gleich.

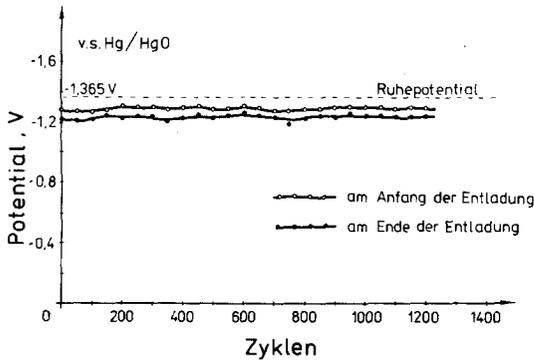


Abb. 6. Potentialverlauf der löslichen Zinkelektrode während der Untersuchung ihrer Lebensdauer bei einständigem Entladestrom.

Die lösliche Zinkelektrode unterscheidet sich von der klassischen noch durch eine günstige Eigenschaft, und zwar durch die Möglichkeit einer Vergrößerung ihrer Kapazität durch Oberflächenvergrößerung, bei Beibehalten des Ausnutzungsgrades der aktiven Masse. Man kann auch ohne Verschlechterung der Parameter, Elektroden mit grösserer Kapazität konstruieren, indem man die Dicke der aktiven Masse vergrössert. Diese Eigenschaften werden die Entwicklung von alkalischen Zink-Akkumulatoren, bei denen eine Verminderung der Anzahl der Platten erstrebt werden wird, fördern. Die Vorzüge der löslichen Zinkelektrode prädestiniert ihre Anwendung vor allem in Akkumulatoren von grosser Kapazität.

Die hier vorgestellten Eigenschaften der löslichen Zinkelektrode haben grosse praktische Bedeutung und berechtigen uns, wie es scheint, diese Elektrode als, die Zinkelektrode der dritten Generation zu bezeichnen. Der Zinkbecher im Leclanché-Element ist die erste, und die klassische Zinkelektrode aus Zinkpulver oder Zinkoxyd gepresst, ist die zweite Generation.

Literatur

- 1 A. W. Petrocelli and J. H. Kennedy, *Proc. 4th International Electric Vehicle Symposium*, Düsseldorf, 1976, 32.1(E).
- 2 A. Clarke, *Proc. 4th International Electric Vehicle Symposium*, Düsseldorf, 1976, 32.3.(E).
- 3 G. Benzur-Ürmössy, K. von Benda and F. Haschka, in D. H. Collins (ed.), *Power Sources 5*, Academic Press, London, New York, 1975, p. 303.
- 4 S. Tajima, N. Nakamura and T. Mori, in D. H. Collins (ed.), *Power Sources 6*, Academic Press, London, New York, 1977, p. 321.
- 5 O. von Krusenstierna, in D. H. Collins (ed.), *Power Sources 6*, Academic Press, London, New York, 1977, p. 303.
- 6 A. Marshall, N. H. Hampson and J. S. Drury, *J. Electroanal. Chem.*, 59 (1975) 19.
- 7 K. Appelt and K. Jurewicz, *Poln. Patent*, 98450, 1976.
- 8 K. Appelt and K. Jurewicz, *Poln. Patent*, 98326, 1975.
- 9 K. Appelt and K. Jurewicz, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 253.