

NEGATIVE HOCHPORÖSE KOBALT-SINTERELEKTRODEN FÜR ALKALISCHE AKKUMULATOREN

PETER BRENNECKE*, HENNING EWE**, EDUARD W JUSTI und WOLFGANG ROSENBERGER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität, Mendelssohnstrasse 2, 3300 Braunschweig (B R D)

(Eingegangen am 28. März 1985, durchgesehen am 4. November 1985)

Zusammenfassung

Alkalische Akkumulatoren gewinnen aufgrund ihrer hohen Energiespeicherdichte, Lebensdauer und einfachen Handhabung eine immer grössere Bedeutung. Als eine Ergänzung zu den bestehenden Elektrodenkombinationen wurde als Negative eine hochaktive Sinterelektrode aus Kobalt entwickelt.

Bei der Optimierung des Herstellungsprozesses zeigt sich, dass für die hohe spezifische Kapazität bei gleichzeitig guter Langzeitstabilität die Gesamtporosität sowie Porenradienverteilung der Elektrode von entscheidender Bedeutung sind. In Gegensatz zu anderen Akkumulatorelektroden spielt die innere Oberfläche offenbar keine so wesentliche Rolle. Für die Strukturuntersuchungen an Kobalt-Sinterelektroden werden die Quecksilber-Hochdruckporosimetrie und die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Zu den elektrochemischen Untersuchungen zählen Messungen der spezifischen Kapazität und des Langzeit-Zyklusverhaltens. Der Einfluss von Elektrolytzusätzen ist ergänzend ermittelt worden.

Summary

Because they have a high power density, a good cycle lifetime and are simple to handle alkaline accumulators are of growing importance. A new sintered cobalt negative electrode has been developed which can be used in the present alkaline batteries.

Optimization of the sintering process showed that the total porosity and pore radius distribution of the porous electrodes had a significant effect on their electrochemical behaviour. In contrast to other electrodes, the

*Jetzige Adresse Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 3300 Braunschweig, B R D

**Jetzige Adresse FH Hamburg, Lohbrügger Kirchstrasse 65, 2050 Hamburg 80, B R D

value of the inner surface is not a dominating factor. The structure of the sintered cobalt electrodes was investigated by high pressure mercury porosity measurements and by SEM. The specific capacities and the long-term performance of the electrodes were investigated in relation to the structural parameters, the cycle lifetime and the electrolyte composition

1. Einleitung

Als zukünftige Energiespeicher für die Elektrotraktion werden Weiterentwicklungen konventioneller Akkumulatoren oder Batterien auf der Basis von Na/S- und Li-Al/FeS_x-Zellen diskutiert. Dabei befinden sich sowohl die Na/S- als auch Li-Al/FeS_x-Zellen noch in ihrer Entwicklungsphase, die aufgrund vielfältiger Probleme einen baldigen Masseneinsatz, z.B. in Fahrzeugen, noch nicht erwarten lässt. Für Elektrotraktionszwecke können aber auch die bisher erprobten Akkumulatorsysteme durch technologische und konstruktive Änderungen, durch Elektrolytzusätze oder durch die Einführung neuer leistungsfähiger Elektrodenmaterialien verbessert werden.

Verglichen mit den heute insbesondere als Starterbatterien üblichen, relativ preiswerten Blei/Schwefelsäure-Akkumulatoren werden die grosseren Steigerungen der Energie- und Leistungsdichten bei den alkalischen Batteriesystemen erwartet. Von den eingeführten alkalischen Systemen ist die Ni-Cd-Batterie u.U. mit der Toxizität des Cadmiums belastet. Als neue Systeme werden der Ni-Zn- und der Ni-Fe-Akkumulator mit Energiedichten von derzeit bis zu 65 W h kg⁻¹ bzw. bis zu 55 W h kg⁻¹ genannt. Doch sind auch diese Systeme mit Problemen (Zinkabfällung, H₂-Abscheidung u.a.) behaftet.

Als Alternative zu den negativen Cd-, Zn- oder Fe-Elektroden der o.g. Akkumulatoren wurde eine hochporöse Kobalt-Sinterelektrode entwickelt, die bei einer Ausnutzung des aktiven Materials von z.T. über 50 Gew.-% sehr hohe spezifische Kapazitäten von bis zu 0,5 A h g⁻¹ ermöglicht [1, 2].

2. Herstellung der Elektroden

Das Verfahren zur Herstellung hochporöser Kobalt-Sinterelektroden ist vergleichsweise einfach [3, 4]. Als Ausgangsmaterial wird ein reines, sehr feinkörniges Kobaltmetallpulver (HCST II, Fa. Starck, Goslar) mit einem mittleren Korndurchmesser von 1 - 1,5 µm (Fisher Sub Sieve Sizer, 94% kleiner als 1,5 µm) und einer spezifischen BET-Oberfläche von ca. 2,5 m² g⁻¹ verwendet. Eine abgewogene Pulvermenge (z.B. 20 g) wird in eine rechteckige Stahlmatrize (hier 63 mm × 40 mm) gefüllt, gleichmässig verteilt und durch Pressen bei Raumtemperatur zu einem Grünling geformt. Dieser Grünling wird unter Schutzgasatmosphäre 15 min lang gesintert [4, 5]. Als optimale Herstellungsbedingungen wurden ein Pressdruck von 1 kN cm⁻² und eine Sintertemperatur von ca. 600 °C ermittelt. Nach dem Abkühlen

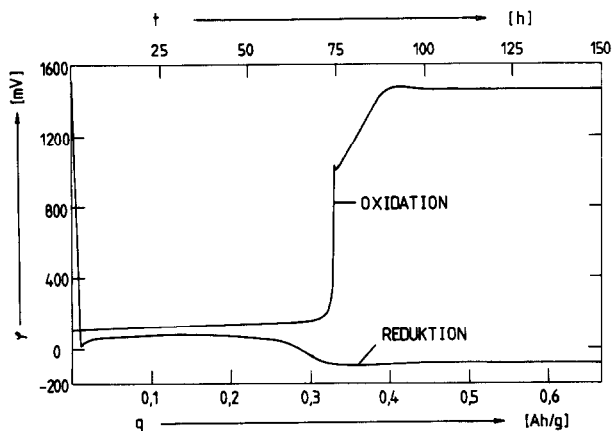


Abb 1 Potentialverlauf einer in 4 M KOH bei 22 °C mit $i = 4,4 \text{ mA g}^{-1}$ galvanostatisch belasteten Co-Sinterelektrode bei der 1 Oxidation und 1 Reduktion Die Potentiale beziehen sich auf die reversible H_2 -Elektrode in demselben Elektrolyten

besitzen diese Elektroden eine gute mechanische Stabilität (Biegefestigkeit $\sigma_B = 25 \text{ N mm}^{-2}$) und sind nach Einbringen in den Elektrolyten (4 M KOH) sofort aktiv. Das Einbringen von zusätzlichen chemischen Agentien wie bei den üblichen chemischen Imprägnierverfahren entfällt, da der poröse Körper sowohl das Stützgerüst als auch die aktive Masse darstellt Die Lade- und Entladecharakteristik einer derartigen Elektrode in 4 M KOH zeigt Abb. 1 Die Potentiale beziehen sich auf das reversible H_2 -Potential in demselben Elektrolyten

3. Struktur der Sinterelektroden

Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften sowie der optimalen Herstellungsparameter brachte die wichtige Erkenntnis, dass die Porenradialverteilung und insbesondere die Gesamtporosität P der Elektroden von entscheidender Bedeutung für die erzielbare spezifische Kapazität und die Elektrodenlebensdauer sind [5]

Zur Bestimmung der strukturellen Verhältnisse wurde ein Quecksilber-Hochdruckporosimeter verwendet Abbildung 2 zeigt die hiermit bestimmten Gesamtporositäten P von Co-Elektroden, die bei verschiedenen Temperaturen gesintert wurden. Man erkennt, dass durch den annähernd linearen Zusammenhang das Herstellen einer Elektrode mit einer bestimmten Porosität durch Vorgabe der Sintertemperatur sehr einfach möglich ist

Weitaus weniger als das Gesamtvolumen wird die Größenordnung des häufigsten Porenradius von der Sintertemperatur beeinflusst. Abbildung 3 zeigt die Porenradialverteilungen der Kobalt-Sinterringe. Man sieht, dass die frisch hergestellten Elektroden kaum Mikroporen unter $0,3 \mu\text{m}$ Radius aufweisen. Der häufigste Porenradius liegt bei allen Proben zwischen $0,7$ und $0,8 \mu\text{m}$. Ein Vergleich mit REM-Aufnahmen bestätigt diesen Sachverhalt. Abbildung 4 zeigt z. B. die Struktur einer bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterten Elektrode,

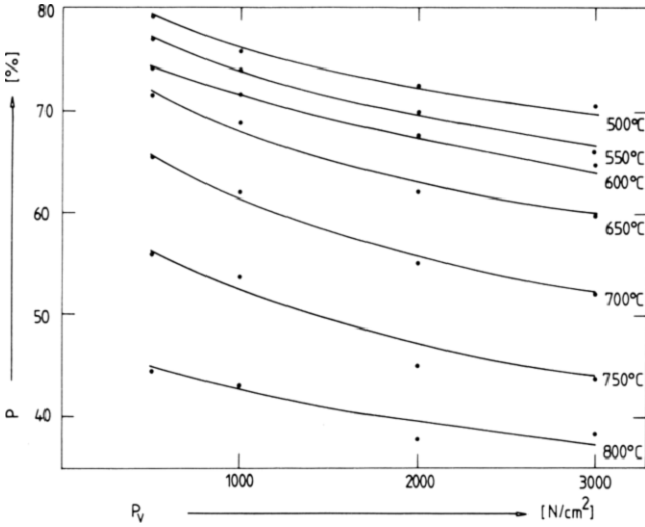


Abb 2 Die Volumenporosität P ($P = \text{Porenvolumen/Gesamtvolumen} \times 100\%$) gesinterter Kobalt-Elektroden als Funktion des Vorpressdruckes P_V . Die Sintertemperatur ist Parameter

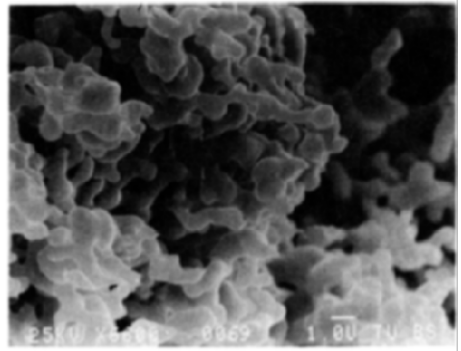
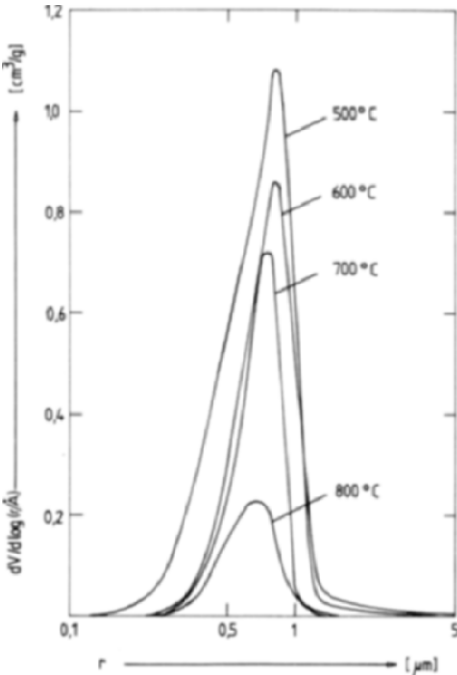


Abb 3 Differentielle Porenvolumenverteilungen von Kobalt-Elektroden, die bei verschiedenen Temperaturen gesintert worden sind ($V = \text{Porenvolumen}$, $R = \text{Porenradius}$)

Abb 4 REM-Aufnahme einer bei 600 °C gesinterten Co-Elektrode mit der Gesamtporosität 73% Vergrößerung 6600X

die eine Gesamtporosität von ca 73% hat. Die mit dem Zylinderporenmodell aus der Porenradienverteilung ermittelten spezifischen Oberflächen liegen zwischen 1,8 und 2,9 m² g⁻¹ und damit noch in der Größenordnung der Oberfläche des Ausgangspulvers.

4. Einfluss von Porosität und Porenstruktur auf die spezifische Kapazität

Die Beobachtung, dass die spezifische Anfangskapazität der Kobalt-Sinterelektroden weitaus stärker von den Herstellungsbedingungen abhängt als die spezifische Oberfläche der frischen Sinterlinge, liess vermuten, dass diese insbesondere von der Porosität der Elektroden bestimmt wird. Folgende Betrachtung wurde deshalb angestellt.

Es wird angenommen, dass Oberflächeneinflüsse vernachlässigbar seien. Ferner wird angenommen, dass das bei der Entladung der Kobalt-Elektroden entstehende, wesentlich voluminösere Kobalhydroxid das vorhandene Porenvolumen sowie das erst durch die Oxidation von metallischem Kobalt freiwerdende Porenvolumen vollständig ausfüllt. Unter diesen Annahmen kann die maximal erreichbare Kapazität $q_{\max}(P)$ in Abhängigkeit von der Porosität angesetzt werden zu

$$q_{\max}(P) = q_{\max}^{\text{th}} \left(\frac{M_{\text{Co(OH)}_2}}{M_{\text{Co}}} \frac{\rho_{\text{Co}}}{\rho_{\text{Co(OH)}_2}} - 1 \right)^{-1} \frac{P}{100 - P} \quad (1)$$

mit $q_{\max}^{\text{th}} = 0,91 \text{ A h g}^{-1}$ (theoretische spezifische Kapazität für die Reaktion $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2e^-$), $M_{\text{Co}} = 59 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho_{\text{Co}} = 8,80 \text{ g cm}^{-3}$ (α -Co, kubisch-flächenzentriert), $M_{\text{Co(OH)}_2} = 93 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho_{\text{Co(OH)}_2} = 2,57 \text{ g cm}^{-3}$ (α -Co(OH)₂, instabil, blau) und $3,79 \text{ g cm}^{-3}$ (β -Co(OH)₂, stabil, rot) [6].

Während die Dichte des kubisch-flächenzentrierten α -Kobalts mit $\rho_{\text{Co}} = 8,80 \text{ g cm}^{-3}$ hinreichend genau nachgewiesen wurde, ist bislang noch nicht eindeutig bekannt, welche der beiden Hydroxidmodifikationen in den Elektroden gebildet wird. In Abb. 5 sind zusammen mit den experimentell bestimmten Kapazitäten die für beide Hydroxidmodifikationen theoretisch bestimmten Kapazitäten als Funktion der Porosität aufgetragen. Als Hinweis sei hier vermerkt, dass die Kapazitätsangaben aus bei 60 °C Elektrolyttemperatur durchgeführten Entladungen ermittelt wurden. Diese Messungen wurden in Zusammenhang mit Zyklenversuchen unter extremen Bedingungen durchgeführt. Bei Raumtemperatur würden die Kapazitätswerte im Mittel um 20% niedriger liegen.

Kurve 1 von Abb. 5 kennzeichnet den theoretischen Verlauf für das β -Hydroxid, Kurve 2 den für die voluminösere α -Modifikation. Die Grenzlinie 3 ergibt sich aus der theoretischen Maximalkapazität bei vollständiger Oxidation des Kobaltmetalls, und Linie 4 gibt die Porosität einer nicht gepressten Pulverschüttung des verwendeten Ausgangsmaterials an. Abbildung

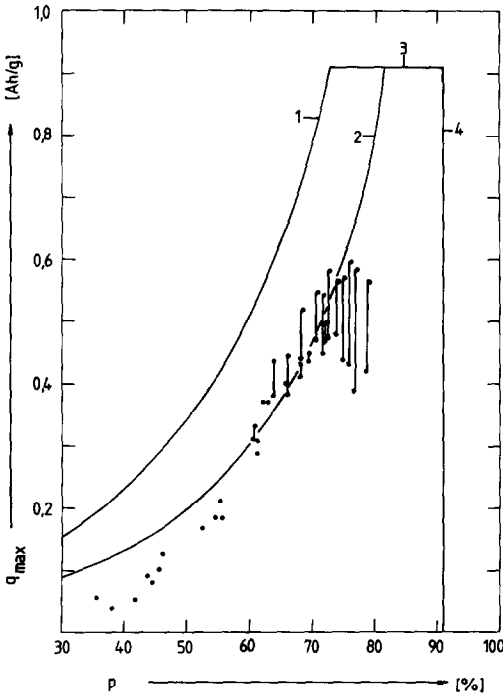


Abb 5 Abhängigkeit der berechneten maximal erreichbaren spezifischen Kapazität q_{\max} sowie der gemessenen Werte von der Volumenporosität P der Co-Sinterelektroden (6 M KOH, 60 °C, $i = 100 \text{ mA g}^{-1}$)

5 zeigt, dass die gemessenen Maximalkapazitäten mit einer weitgehenden Ausnutzung des vorhandenen Porenvolumens verknüpft sind. Durch die Verwendung von günstigeren Korngrößenverteilungen und Sinterbedingungen könnte es möglich sein, die Co-Elektroden noch weiter zu optimieren.

Da die gemessenen Maximalkapazitäten z.T. die Werte der Kurve 2 übersteigen, wurde vermutet, dass neben dem $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ zumindest z.T. auch das rosafarbene $\beta\text{-Co(OH)}_2$ gebildet wurde. Zur Klärung dieser Frage wurde eine Reihe von gleichartigen Elektroden mit einer Ausgangsporosität von 73% hergestellt und elektrochemisch definiert oxidiert. Anschliessend wurden diese Elektroden mittels der Quecksilber-Hochdruckporosimetrie untersucht und die Porenvolumina in Abhängigkeit von der Oxidationsladung bestimmt. Abbildung 6 zeigt, dass die gemessenen Gesamtporenvolumina linear als Funktion der Oxidationsladung abnehmen. Aus der Steigung der Regressionsgeraden lässt sich die Dichte des entstandenen Hydroxids näherungsweise berechnen; für den Zusammenhang zwischen Oxidationsladung und Porenvolumen gilt

$$\frac{\Delta V}{\Delta q} = - \frac{1}{2F} \left(\frac{M_{\text{Co(OH)}_2}}{\rho_{\text{Co(OH)}_2}} - \frac{M_{\text{Co}}}{\rho_{\text{Co}}} \right) \quad (2)$$

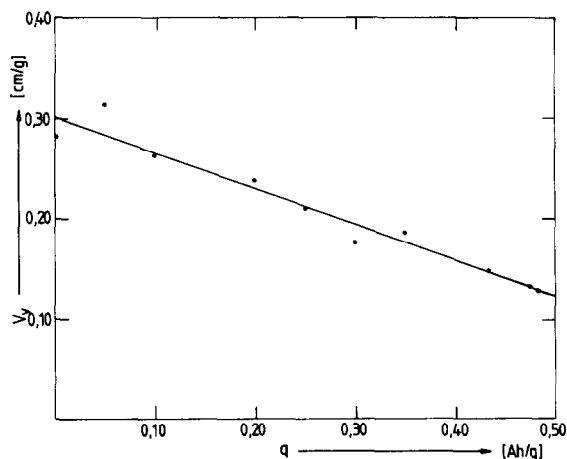


Abb 6 Das verbliebene Porenvolumen V_v (bezogen auf die Masse der frischen, noch nicht oxidierten Co-Elektrode) als Funktion der anodisch aufgetragenen Ladungsmenge q

wobei ΔV die Abnahme des Porenvolumens durch das Zuwachsen der Poren, Δq die zugehörige aufgetragene Oxidationsladung, F die Faraday-Konstante bezeichnet. Für die zu bestimmende Dichte des Kobalhydroxids ergibt sich aus (2) die allgemeine Beziehung

$$\rho_{\text{Co(OH)}_2} = M_{\text{Co(OH)}_2} \left(- \frac{\Delta V}{\Delta q} 2F + \frac{M_{\text{Co}}}{\rho_{\text{Co}}} \right)^{-1} \quad (3)$$

Nach Einsetzen der Werte sowie der Geradensteigung entsprechend Abb. 6 ergibt sich

$$\rho_{\text{Co(OH)}_2} = 3,53 \text{ g cm}^{-3}$$

Dieser Wert ist um etwa 7% kleiner als die von Bode, Dehmelt und Witte [6] röntgenographisch bestimmte Dichte des β -Kobalhydroxids von $\rho = 3,79 \text{ g cm}^{-3}$. Dieser Unterschied kann mit der Fehlordnung des entstandenen Hydroxids erklärt werden, so dass geschlossen werden kann, dass bei der Oxidation von Kobalt im verwendeten Kaliumhydroxid-Elektrolyten ganz überwiegend oder ausschliesslich die stabile, rosafarbene β -Modifikation gebildet wird.

Von weiterem Interesse war die Frage, inwieweit durch das Hydroxid die ursprüngliche Porenstruktur beeinflusst bzw. verengt wird, d.h. wie sich die Porenradienverteilung in Abhängigkeit vom Entladungsgrad verändert. Abbildung 7 zeigt das differentielle Porenvolumen als Funktion des Porenradius. Als Parameter ist die jeweilige Oxidationsladung gewählt. Aus Abb. 7 geht hervor, dass neben der bereits diskutierten Abnahme des Gesamtvolumens eine Verkleinerung des häufigsten Porenradius von ursprünglich $0,8 \mu\text{m}$ auf $0,45 \mu\text{m}$ erfolgt. Im Porenbereich $< 0,3 \mu\text{m}$ ist dagegen neues Porenvolumen entstanden.

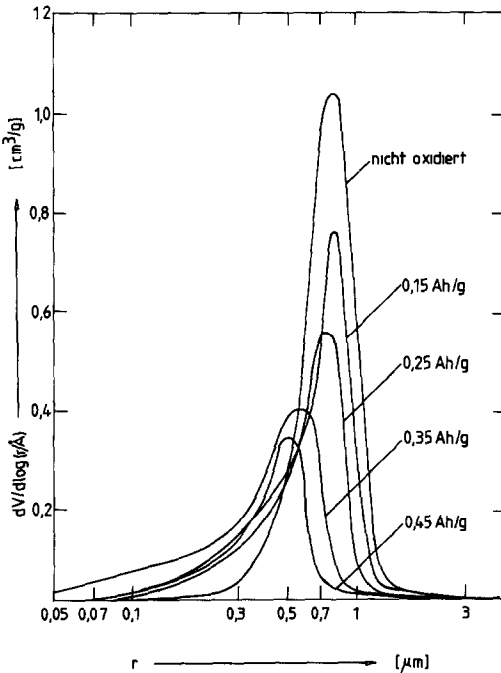


Abb 7. Die differentielle Porenvolumenverteilung einer Co-Sinterelektrode als Funktion des Porenradius r und deren Änderung durch die anodische Oxidation der Elektrode. Parameter ist die aufgebrauchte anodische Oxidationsladung.

Im Porenbereich um $0,3 \mu\text{m}$ sind bereits bei 10%iger Entladung ($0,05 \text{ A h g}^{-1}$) neue Poren entstanden, deren Volumen mit fortgesetzter Entladung weiter zunimmt. Dieses neue Porenvolumen weist auf eine mikrokristalline Struktur des Kobalhydroxids hin, die offensichtlich durch ihre Porosität den für die Oxidation notwendigen Masse- und Ladungstransport zur Elektrodenoberfläche ermöglicht. Abbildungen 8(a) und 8(b) zeigen im Vergleich hierzu die REM-Aufnahmen einer frisch hergestellten und einer oxidierten Kobalt-Elektrode. Diese Aufnahmen machen diese Strukturänderungen, insbesondere die feinkristalline Struktur des entstandenen Kobalhydroxids, für die Anschauung deutlich.

Die aus den Abbildungen deutlich gewordenen Veränderungen der inneren Elektrodenstruktur und die erheblichen Verschiebungen des häufigsten Porenradius lassen folgende Überlegung zu: Die oxidierte Elektrode enthält zwei Porenstrukturen, die ineinander verschachtelt sind. Die feinere Struktur ist dem porösen Hydroxid zuzuordnen. Das gröbere System hat offenbar die entscheidende Funktion, den Ionenstrom in der gesamten Elektrode gleichmässig mit möglichst geringem Spannungsabfall zu ermöglichen. Nimmt man mit den Vorstellungen eines Zylinderporenmodells vereinfachend an, dass die Länge der Poren beim Zuwachsen mit Hydroxid konstant bleibt, so führt die Reduzierung des Porenquerschnitts zu einem Ansteigen der Stromdichte in der Pore, was schliesslich eine Zunahme der

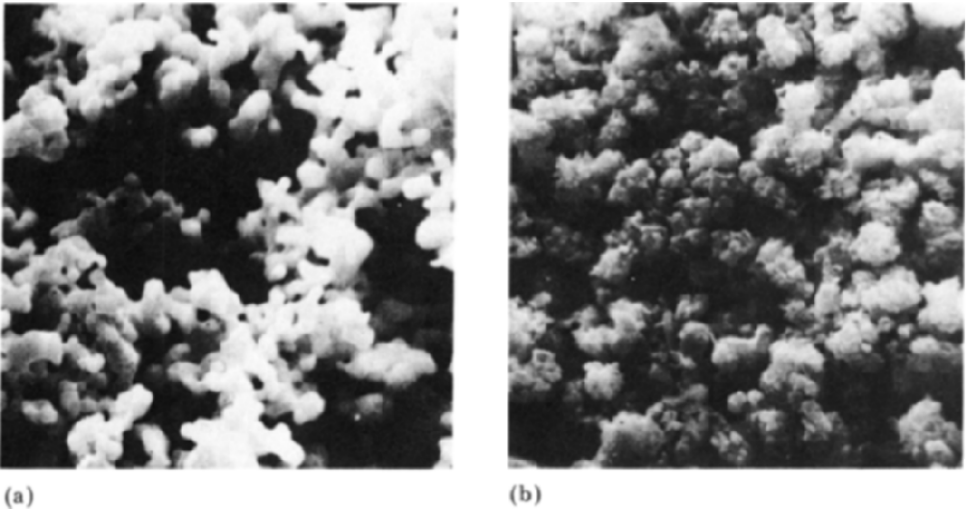


Abb 8 (a) REM-Aufnahme einer frischen, reduzierten und noch nicht anodisch oxidierten Co-Sinterelektrode Vergrößerung 4600× (b) REM-Aufnahme einer mit 0,3 A h g⁻¹ anodisch oxidierten Co-Sinterelektrode Vergrößerung 4600×

I-R-Polarisation in der porösen Elektrode zur Folge hat. Wenn das Porenvolumen durch das voluminöse Hydroxid weitgehend zugewachsen ist, wird dieser Annahme gemäss die I-R-Polarisation stark ansteigen müssen, das gemessene Elektrodenpotential steigt rasch an, und die Elektrode scheint voll entladen zu sein.

Die folgende Überlegung soll diese Annahme unterstützen und wird zur Vereinfachung auf den häufigsten Porenradius der Elektroden r_H bzw dessen Änderung beschränkt. Abbildungen 9(a) und (b) zeigen die Abnahme des häufigsten Porenradius bzw. die entsprechende Abnahme der Porenquerschnittsfläche als Funktion der Oxidationsladung.

Bei galvanostatischer Entladung und konstanter Porenanzahl bleibt die Stromstärke pro Pore i_H konstant. Der I-R-Spannungsabfall U_H in einer der häufigsten Poren ergibt sich aus dem Produkt dieser porenbezogenen Stromstärke und dem Elektrolytwiderstand einer Pore R_H . Dieser Elektrolytwiderstand einer Pore setzt sich aus der Porenlänge l , dem Porenquerschnitt A und dem spezifischen Widerstand ρ_e zusammen

$$R_H = \rho_e \frac{l}{A_H} = \rho \frac{l}{\pi r_H^2}$$

Entsprechend gilt für U_H

$$U_H = \rho_e \frac{l}{\pi r_H^2} i_H \sim \frac{1}{r_H^2}$$

Die relative Zunahme von U_H ist das Verhältnis u_H des Spannungsabfalls in einer — je nach Oxidationszustand — teilweise mit Hydroxid gefüllten Pore $U_{H(Ox)}$ zu dem anfänglichen Spannungsabfall in derselben,

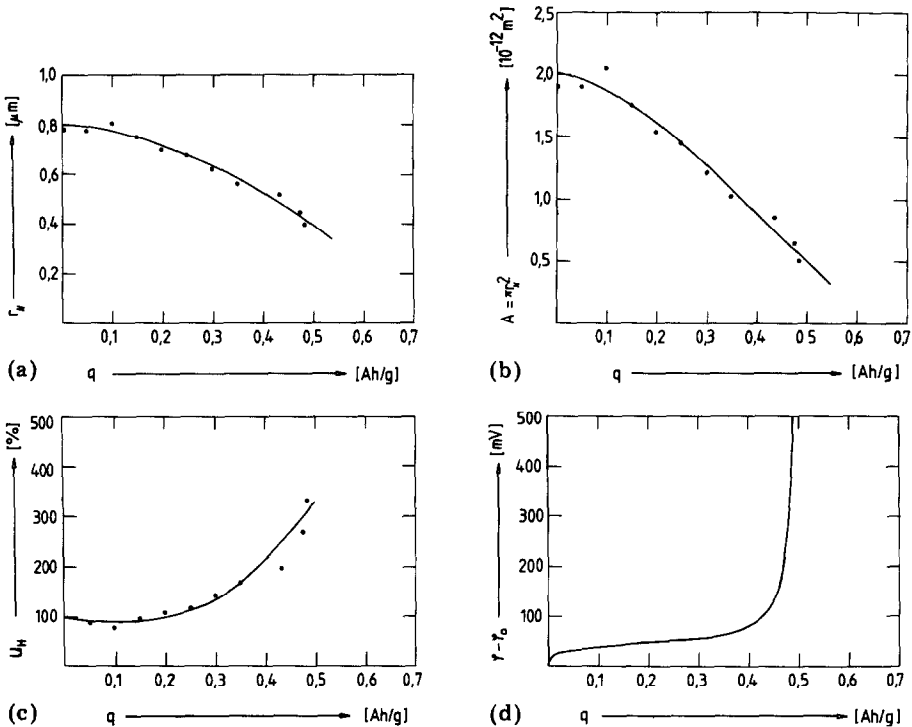


Abb 9 (a) Häufigster Porenradius r_H von Co-Sinterelektroden als Funktion der Oxidationsladung q (b) Querschnittsfläche A der häufigsten Poren als Funktion der Oxidationsladung q (c) Zunahme des relativen I-R-Spannungsabfalls einer Pore u_H in Abhängigkeit von der Oxidationsladung q (d) Anhangigkeit der Potentialzunahme ($\varphi - \varphi_0$) einer Co-Sinterelektrode von der aufgetragenen Oxidationsladung q ($i = 100 \text{ mA g}^{-1}$, erste anodische Oxidation)

noch hydroxidfreien Pore $U_{H(\text{Red})}$. Da diese beiden Spannungsabfälle umgekehrt proportional zum Porenradius r_H sind, gilt für das Verhältnis u_H

$$u_H = \frac{U_{H(\text{Ox})}}{U_{H(\text{Red})}} = \frac{r_{H(\text{Red})}^2}{r_{H(\text{Ox})}^2}$$

Mit den Werten von Abb. 9(a) bzw. (b) lässt sich der Ausdruck $r_{H(\text{Red})}^2 / r_{H(\text{Ox})}^2$ in die entsprechende Oxidationsladung q umrechnen, so dass u_H über q aufgetragen werden kann

Der in Abb. 9(c) aufgetragene Verlauf von u_H kennzeichnet qualitativ die relative Zunahme der I-R-Polarisation der Kobalt-Sinterelektrode während ihrer Oxidation. Ein Vergleich mit der gemessenen Potentialzunahme in Abb. 9(d) zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung. Diese qualitative Übereinstimmung stützt die Annahme, dass der Potentialverlauf bei der Oxidation zum grossen Teil durch die Zunahme der I-R-Polarisation in der Elektrode infolge des Zuwachsens der Poren bestimmt wird, die Abweichungen deuten aber auch auf andere Polarisationsanteile hin.

5. Elektrochemische Eigenschaften der Kobalt-Sinterelektrode als Akku-Negative

Wiederaufladbare Batterien werden heute für die verschiedensten Zwecke benötigt. Die Anforderungen an für die Elektrotraktion geeignete Akkumulatoren sind insbesondere hohe Energiedichte, geringes Gewicht, Belastbarkeit auch mit hohen Entladeströmen (z. B. bei der Fahrzeugbeschleunigung), schnelle Wiederaufladbarkeit sowie eine hohe Zyklenlebensdauer. Abbildung 10 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von Kobalt-Sinterelektroden als Funktion des Entladungsstromes. Die Nennstromstärke I_5 entspricht der Stromstärke bei 5-stündiger Entladung bis 500 mV bezogen auf das reversible H_2 -Potential. Selbst bei 7-facher Nennstromstärke betrug die spezifische Kapazität der Elektrode mit 67% Porosität noch den vergleichsweise hohen Wert von $0,2 \text{ A h g}^{-1}$.

Abbildung 11 zeigt das Zyklenverhalten von Kobalt-Sinterelektroden bei 23 und 40°C . Die anfänglichen raschen Änderungen der Kapazität sind vermutlich auf Volumenprozesse mit einer Veränderung der Porenstruktur zurückzuführen. Bei Raumtemperatur zeichnen sich die hochporösen Sinterelektroden durch eine gute Zyklenstabilität aus.

In starker konzentrierten KOH-Elektroden und noch mehr bei erhöhten Temperaturen ($>50^\circ\text{C}$) steigt die Löslichkeit des Kobalhydroxids stark an. Da die Kobalt-Ionen jedoch zur Reaktion mit gelöstem Sauerstoff neigen und als dreiwertiges Kobaltoxyhydroxid (CoOOH) ausfallen, steigt der dadurch bedingte Massenverlust an. Dies hat natürlich einen entsprechenden Kapazitätsverlust und eine verkürzte Zyklenlebensdauer zur Folge. Es wurden daher Versuche mit Elektrolyten geringerer Konzentration und mit verschiedenen Elektrolytzusätzen durchgeführt.

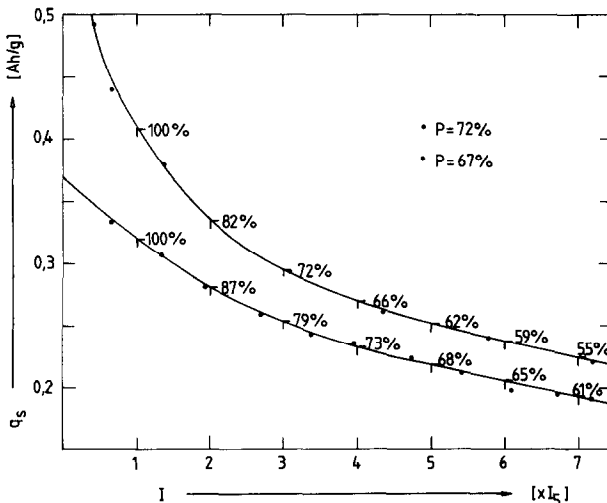


Abb. 10 Die spezifische Kapazität q_s von zwei Co-Sinterelektroden unterschiedlicher Porosität als Funktion des Vielfachen der Nennstromstärke I_5 (6 M KOH, 22°C)

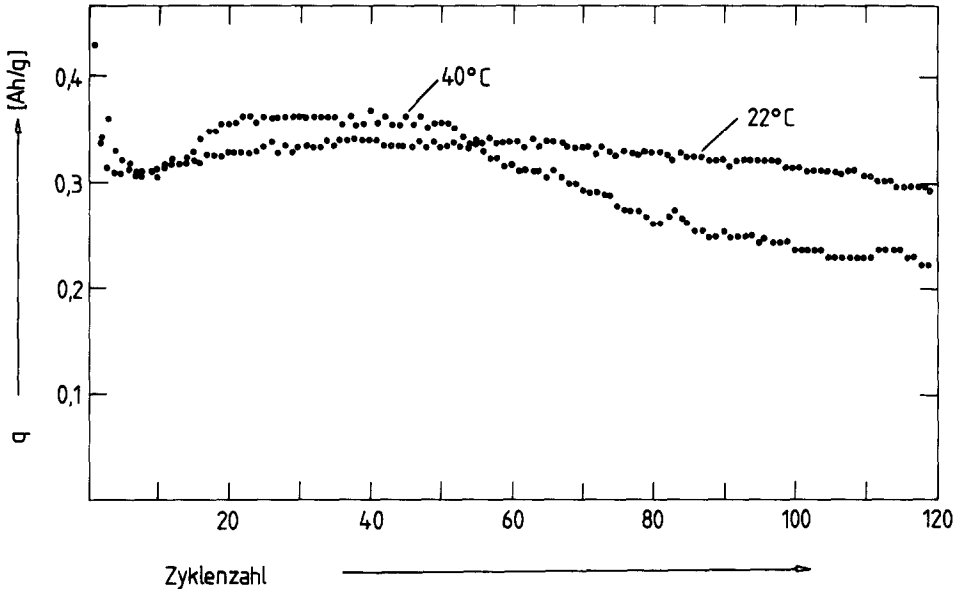


Abb 11 Spezifische Kapazitäten q_s von zwei Co-Sinterelektroden ($P = 71\%$) über der Zykluszahl Die Elektrolyttemperaturen betragen 22°C bzw 40°C (6 M KOH , $i = 99,3\text{ mA g}^{-1}$)

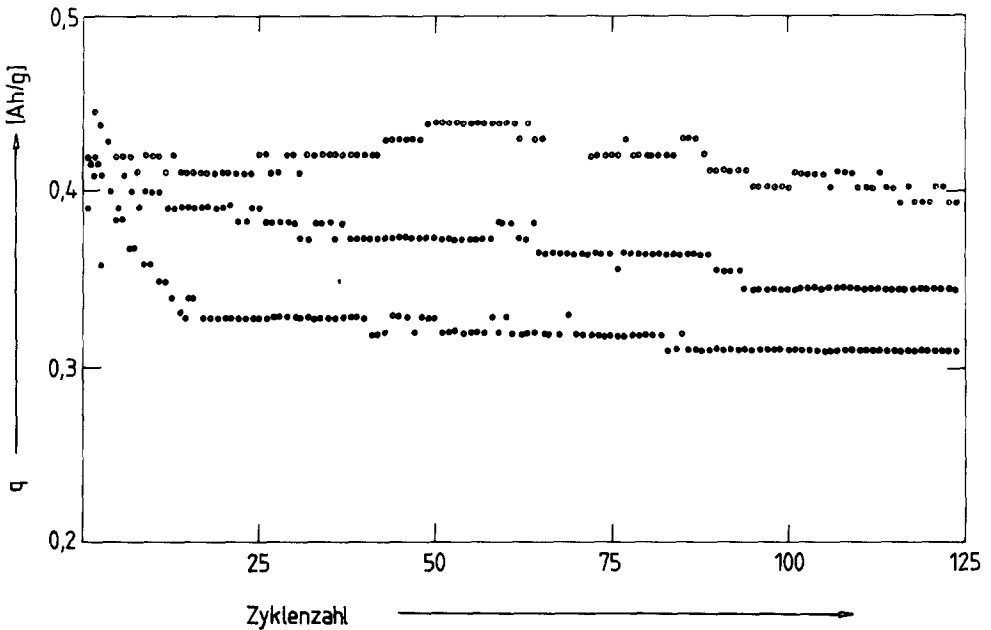


Abb 12 Spezifische Kapazitäten q_s von Co-Sinterelektroden in verschiedenen Elektrolyten ($P = 74\%$, $i = 177\text{ mA g}^{-1}$, $T = 22^\circ\text{C}$) \circ , $2\text{ M KOH} + 2\text{ M LiOH}$, \bullet , $3\text{ M KOH} + 1\text{ M LiOH}$, \square , 4 M KOH

Ein besonders günstiges Zyklenverhalten bei gleichzeitig hoher spezifischer Kapazität wurde in 4-normalen Elektrolyten mit teilweisen Austausch von KOH durch LiOH gefunden. Abbildung 12 zeigt den Verlauf der Kapazität über der Zyklenzahl für drei Elektrolytmischungsverhältnisse

6. Schlussfolgerungen

Insgesamt lässt sich aus den bislang durchgeführten Untersuchungen schliessen, dass eine hochporöse Kobalt-Sinterelektrode im Hinblick auf ihre Speichereigenschaften sowie ihre Zyklenlebensdauer durchaus konkurrenzfähig zu den derzeit auf dem Markt befindlichen herkömmlichen Akkumulatorelektroden ist. In Kombination mit leistungsfähigen porösen Nickel-Elektroden sollte es möglich sein, Ni/Co-Akkumulatoren mit deutlich mehr als 50 W h kg^{-1} zu entwickeln.

Symbolverzeichnis

A	Querschnittsfläche einer häufigsten Pore
F	Faraday-Konstante
I_5	Nennstromstärke für 5-stündige Entladung
i_H	Stromstärke im Elektrolyten einer Pore
l	Länge einer Pore
M_{Co}	Molgewicht von Kobalt (59 g mol^{-1})
$M_{\text{Co(OH)}_2}$	Molgewicht von Kobalhydroxid (93 g mol^{-1})
P	Porosität der Co-Elektroden (Porenvolumenanteil am Gesamtvolumen der Elektrode)
P_V	Vorpressdruck der Co-Grünlinge
q	Oxidationsladung
q_s	auf die Masse der neuen Co-Elektrode bezogene spezifische Kapazität
$q_{\text{max}}^{\text{th}}$	maximale theoretische Ladung für die vollständige Oxidation des Co zu Co(OH)_2 ($0,91 \text{ A h g}^{-1}$)
$q_{\text{max}}(P)$	durch das Zuwachsen der Poren mit Hydroxid begrenzte maximale Oxidationsladung
R_H	Elektrolytwiderstand einer häufigsten Pore
r	Porenradius
r_H	häufigster Porenradius
U_H	I-R-Spannungsabfall in einer der häufigsten Poren
u_H	Verhältnis des Spannungsabfalles $U_{\text{H(Ox)}}$ in einer teilweise oxidierten Pore zum Spannungsabfall $U_{\text{H(Red)}}$ in derselben, noch hydroxidfreien Pore
V	Porenvolumen der neuen Co-Elektroden
V_V	verbliebenes Porenvolumen der teilweise oxidierten Elektroden

ρ	spezifisches Gewicht
ρ_e	spezifischer Elektrolytwiderstand
φ	Elektrodenpotential gegenüber der reversiblen H_2 -Elektrode in demselben Elektrolyten
φ_0	Co/Co(OH) ₂ -Potential der Co-Elektroden zu Beginn der Oxidation

Literatur

- 1 E Justi, A Kalberlah und H Schilling, *Dtsch Offen*, 1,803,121, 1968
- 2 H Ewe und E Justi, *US Patent*, 3,986,892, 1976
- 3 H Ewe, E Justi und W Rosenberger, *World Electrotechnical Congr, Moskau*, 21 - 25 Juni 1977, Section 5B, Paper No 18
- 4 A Winsel, *Planseeber Pulvermetall*, 27 (1979) 85
- 5 W Rosenberger, *Diplomarbeit*, Technische Universität, Braunschweig, 1977
- 6 H Bode, K. Dehmelt und J Witte, *Electrochim Acta*, 11 (1966) 1079