

## BEITRAG ZUM MECHANISMUS DER OXYDATION VON FREIBLEI IN BLEIAKKUMULATORPASTE BEI DER REIFUNG

NGUYEN DUC HUNG, J. GARCHE und K. WIESENER

*Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Mommsenstrasse 13, 8027 Dresden (D.D.R.)*

(Eingegangen am 19. Dezember 1985)

### Zusammenfassung

Die Kinetik der Bleioxydation bei der Reifung wurde durch chemische Freibleibestimmung bzw. Gasvolumetrie des Sauerstoffverbrauchs untersucht. Die erhaltenen Resultatsunterschiede bei der Anwendung beider Bestimmungsmethoden sind auf eine Wasserstoffentwicklung als Nebenreaktion zurückzuführen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Resultaten der Pastenreifung in abgeschlossenen Ampullen sowie der Oxydation des Bleistaubs in Inertmedien hoher Atmosphärenfeuchtigkeit. Die Bleioxydation bei der Reifung steht auch in enger Beziehung zur Wasserverdunstung der Paste, die durch Luftfeuchtigkeit und Temperatur beeinflusst wird. Dadurch lässt sich eine optimale Pastenfeuchte erzielen.

Es wurde ein Modell der Elektrolytfilmänderung während der Reifung aufgestellt, das eine einheitliche Erklärung der experimentellen Befunde erlaubt.

### Summary

The kinetics of lead oxidation during curing was studied by chemical analysis of the free lead content as well as by the gas volumetry of oxygen.

The difference in the results in this research lies in the evolution of hydrogen as a curing reaction. This agrees with the results of curing the paste in ampoules without oxygen and with the oxidation of lead powder in an inert medium with high relative atmospheric humidity. The oxidation of lead during the curing is in close relationship with the drying of the paste, which is influenced by the relative atmospheric humidity and the temperature.

The optimal water content of the paste for lead oxidation was determined.

A model for the electrolyte film during curing has been developed, which allows the results to be interpreted satisfactorily.

## 1. Einleitung

Die Reifung der Bleiakкумуляtorpaste soll zum Abbau von noch etwa 30% vorhandenem freiem Blei, zur mechanischen Festigung der Paste und damit der gesamten Elektrode, sowie zur Bildung einer porösen Massenstruktur führen.

Während der Reifung vollziehen sich in der Paste hauptsächlich die folgenden Prozesse [1 - 3]:

- (1) Reaktion von freiem Blei mit Sauerstoff zu Bleioxid,
- (2) Reaktion von PbO mit Schwefelsäure zu basischen Sulfaten,
- (3) Reaktion von PbO mit Luft-CO<sub>2</sub> zu Bleicarbonat,
- (4) Trocknung der Paste.

Zum Studium der Freibleioxydation, die bis zu einem erwünschten Gehalt von weniger als 4% freiem Blei [4] normalerweise sehr langsam abläuft (industrielle Reifungszeiten 48 - 72 h [1]), sind verschiedenste Einflussfaktoren untersucht worden.

### 1.1. Pastenfeuchtigkeit

Sie wird durch Wasserzugabe und durch das bei der Neutralisation der Schwefelsäure mit Bleioxid gebildete Wasser bestimmt. Der optimale Feuchtigkeitsgehalt, hinsichtlich der Oxydationsgeschwindigkeit, wird von den verschiedenen Autoren sehr unterschiedlich im Bereich von 3% - 8,6% [1, 2, 4 - 6] angegeben.

### 1.2. Relative Luftfeuchtigkeit

Sie steht mit der Pastenfeuchtigkeit in enger Beziehung. Bei 30 °C wird mit ansteigender Luftfeuchtigkeit eine Beschleunigung der Oxydation gefunden [4]. Deshalb wird zu Beginn der Reifung eine hohe Luftfeuchtigkeit gewählt, die später reduziert wird, um einen hohen Trocknungsgrad zu erreichen [2, 5].

### 1.3. Reifungstemperatur

Sie beeinflusst die Bleioxydationsgeschwindigkeit einmal durch Abbau von Reaktionshemmungen und zum anderen über die Wasserverdunstung durch Einflussnahme auf die zeitliche Ausbildung von optimalen, reaktionsfördernden Sekundärstrukturen in der Paste [7 - 9].

### 1.4. Sauerstoffpartialdruck

Seine Erhöhung sollte ebenfalls zu einer Beschleunigung der Oxydationsgeschwindigkeit führen. Man findet jedoch keinen deutlichen Einfluss [4 - 10].

Über den Mechanismus der Bleioxydation bei der Reifung ist relativ wenig bekannt. Es wird angegeben [4, 10, 11]:

- die direkte chemische Oxydation von Blei,
- die chemische Oxydation von Blei in Gegenwart von Wasser,
- die elektrochemische Bleioxydation.

Die vorliegende Arbeit soll auf der Basis experimenteller Untersuchungen einen Beitrag zum besseren Verständnis der Oxydation des Freibleis während der Reifung liefern.

## 2. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit folgender Batteriepaste durchgeführt: 1000 g Bleistaub, 133 ml Wasser, 72 ml  $H_2SO_4$  ( $d = 1,4 \text{ g cm}^{-3}$ ). Der Bleistaub, enthält 27,1% freies Blei. Ausgehend von diesem Freibleigehalt und der genannten Mischungsrezeptur berechnete sich nach der Mischung ein Gehalt an Wasser von 15,6%, an metallischem Blei von 22%, an Bleimonoxid von 49,9% und an Bleisulfat von 12,5%. Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden die chemische Analyse an freiem Blei und die Messung der Gasvolumenänderung während der Reifung angewendet. Die Volumenänderung wurde unter der Annahme des Ablaufs nur von Reaktion (4), d.h. der Sauerstoffoxydation des Bleis nach Gl. (1) auf eine Änderung des Freibleigehalts umgerechnet

$$\Delta C_{Pb(GA)} = 2\Delta V \frac{273 \times (p^{Luft} - p^{H_2O})}{22\,394 \times 760 \times (273 + T)m} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:  $\Delta C_{Pb(GA)}$  = Änderung des Bleigehalts in mol  $g^{-1}$  (Paste),  $\Delta V$  = Änderung des Gasvolumens in ml,  $p^{Luft}$  = Luftdruck in Torr,  $p^{H_2O}$  = Wasserdampfdruck in Torr,  $T$  = Temperatur in  $^{\circ}C$ ,  $m$  = Pasteneinwaage in g, 23 394 = Gasvolumen für 1 mol Sauerstoff in ml.

Die homogene Pastenmischung wurde in einem PVC-Ring ( $\varnothing = 15 \text{ mm}$ ,  $h = 4 \text{ mm}$ ) glatt einpastiert und danach frei hängend in einem geschlossenen Kolben (500 ml) unter Luftatmosphäre bei konstanter Temperatur ( $\pm 0,5 \text{ K}$ ) und Luftfeuchte ( $\pm 2\%$ ) gereift. Die Gasbürette war mit diesem Kolben verbunden.

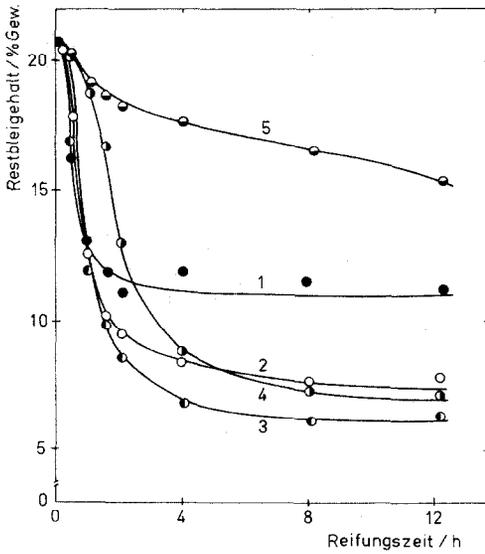
Die Restwasserbestimmung erfolgte nach der gravimetrischen Methode. Dazu wurde die gereifte Probe vor und nach dem Versuch gewogen sowie nach einer sich anschliessenden nochmaligen 30 minütigen Vakuumtrocknung bei  $120^{\circ}C$ . Durch diese letzte Trocknungsoperation wurde praktisch sämtliches Wasser aus der Probe entfernt.

Zur Aufklärung der Strukturänderung sowie der Änderung der chemischen Zusammensetzung bei der Bleioxydation wurden weiterhin die nasschemische  $PbO_n$ -Bestimmung, die Untersuchung an rotierenden Bleielektroden und die Gaschromatographie eingesetzt.

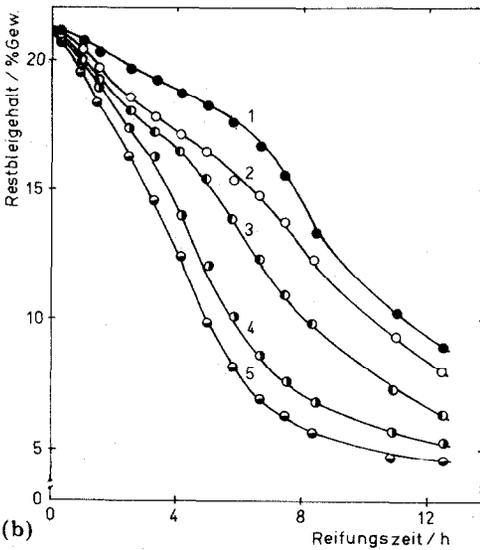
## 3. Resultate

### 3.1. Abhängigkeit der Bleioxydation von der Luftfeuchtigkeit und Reifungstemperatur

In Abb. 1 ist der Restbleigehalt, der durch chemische Analyse (Abb. 1(a)) bzw. Gasvolumetrie (Abb. 1(b)) ermittelt wurde, als Funktion der



(a)



(b)

Abb. 1(a). Chemisch bestimmter Restbleigehalt als Funktion der Reifungszeit für verschiedene Luftfeuchtigkeiten bei einer Reifungstemperatur von 25 °C, Luftfeuchtigkeit: Kurve 1, 40%; 2, 55%; 3, 75%; 4, 86%; 5, 99%.

Reifungszeit bei konstanter Reifungstemperatur (25 °C) und unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit dargestellt.

Wie Abb. 1(a) zeigt, nähert sich der Restbleigehalt nach einer bestimmten Reifungszeit einem Grenzwert ( $t_{PB}^{Gr}$ ), der von der Luftfeuchtigkeit abhängt. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit wird dieser Grenzwert später erreicht.

Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75% wurde der geringste Restbleigehalt beobachtet.

Aus Abb. 1(b), die den Freibleigehalt, berechnet aus der Gasvolumenreduktion, wiedergibt, geht hervor, dass mit steigender Luftfeuchtigkeit die Abnahme des Restbleigehalts schneller erfolgt.

Bezüglich der beiden Analysenmethoden sind folgende Unterschiede zu erkennen:

(i) Die chemische Analyse zeigt, dass der Gehalt des freien Bleis in den ersten zwei Reifungsstunden sehr schnell absinkt, und es mit steigender Luftfeuchtigkeit zu einer Verzögerung der Oxydation kommt. Der nach der gasvolumetrischen Messung berechnete freie Bleigehalt zeigt nicht diesen starken Abfall. Dieser nimmt mit ansteigender Luftfeuchtigkeit zu.

(ii) Der durch chemische Analyse ermittelte Gehalt an freiem Blei ist in den ersten Reifungsstunden geringer als der gasvolumetrisch bestimmte; besitzt jedoch bei längeren Reifungszeiten einen höheren Wert. Bei einer Reifungszeit von 1 Stunde ist die Abhängigkeit des chemisch bestimmten Restbleigehalts von der relativen Luftfeuchtigkeit bei verschiedenen Reifungstemperaturen in Abb. 2 wiedergegeben.

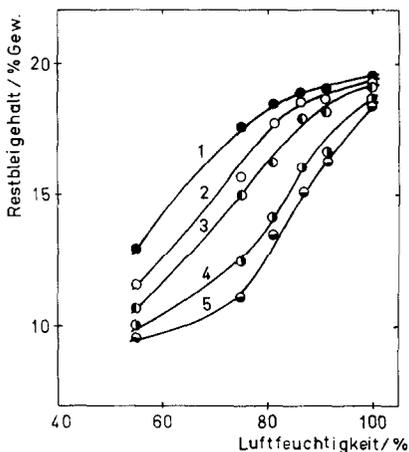


Abb. 2. Chemisch bestimmter Restbleigehalt als Funktion der Luftfeuchtigkeit für verschiedene Reifungstemperaturen bei einer Reifungszeit von 1 h, Reifungstemperatur: Kurve 1, 25 °C; 2, 30 °C; 3, 35 °C; 4, 40 °C; 5, 50 °C.

Die Unterschiede zwischen beiden Bestimmungsmethoden sind auf eine Näherung, die durch Gl. (1) eingeführt wurde und auf die in der Diskussion eingegangen wird, zurückzuführen.

Wie ersichtlich, führt die Zunahme der Luftfeuchtigkeit zu einer deutlichen Reduzierung der Bleioxydation in der Paste bei allen Reifungstemperaturen. Bei Reifungstemperaturen bis 35 °C ist die Luftfeuchteabhängigkeit der Bleioxydation in Luftfeuchtigkeitsbereichen unter 86%

grösser als in hohen, d.h. ab 86%. Bei Temperaturen ab 40 °C ist eine umgekehrte Abhängigkeit ersichtlich.

Die Erhöhung der Reifungstemperatur führt prinzipiell zu einer Beschleunigung der Bleioxydation, jedoch mit unterschiedlichem Effekt bei verschiedenen Luftfechtigkeiten. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, wurde die grösste Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nach einer Stunde Reifungszeit bei einer Luftfeuchtigkeit von 75% beobachtet.

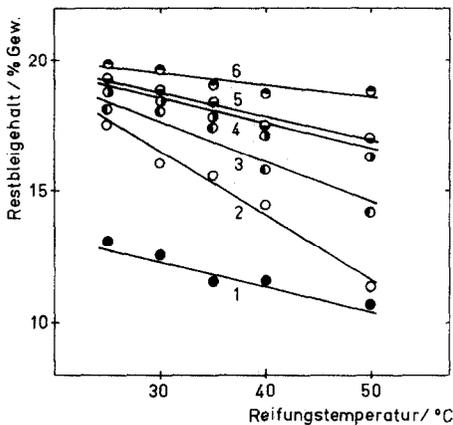


Abb. 3. Chemisch bestimmter Restbleigehalt als Funktion der Reifungstemperatur für verschiedene Luftfechtigkeiten bei einer Reifungszeit von 1 h, Luftfeuchtigkeit: Kurve 1, 55%; 2, 75%; 3, 81%; 4, 86%; 5, 91%; 6, 99%.

### 3.2. Die Abhängigkeit des Restwassergehalts der Paste von den Reifungsbedingungen

Um zu untersuchen, inwieweit der Restwassergehalt der Paste Einfluss auf die Bleioxydation nimmt (s. § 3.3.), wurde das Restwasser während der Reifung bei verschiedener Luftfeuchtigkeit (Abb. 4) als Funktion der Reifungszeit bestimmt.

Mit fallender Luftfeuchtigkeit nimmt die Restwassermenge deutlich ab. Der Verdunstungsprozess ist bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 99% wie erwartet besonders stark gehemmt (Kurve 5).

Bei niedriger Luftfeuchtigkeit erfolgt die Wasserverdunstung fast vollständig in den ersten Reifungsstunden, so dass die Paste relativ schnell trocknen wird (Restwasser  $\leq 0,5\%$ ). Der untere Grenzwert des Restwassergehalts ist von der relativen Luftfeuchtigkeit bei der Reifung abhängig und wird bei einer Feuchtigkeit von 40%, 55%, 75% bzw. 86% nach einer Zeit von 4, 5, 7 bzw. 9 h erreicht.

Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 99% gelangt man zu diesem Grenzwert selbst nach 30 Stunden noch nicht.

Die Ergebnisse der Bestimmung des Restwassergehalts sind wie erwartet analog den Resultaten der Wasserverdunstung, die durch Gewichtszunahme des Reaktionskolbens infolge Wasserkondensation bestimmt wurde. Interess-

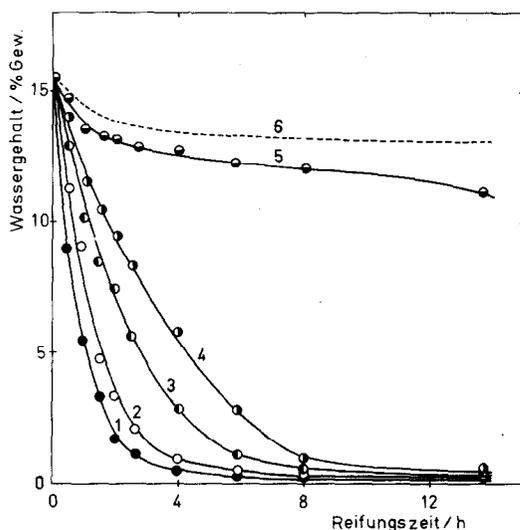


Abb. 4. Restwassergehalt (Kurve 1 bis 5) sowie die Summe aus Verdunstungs- und Restwasser (Kurve 6) als Funktion der Reifungszeit für verschiedene Luftfeuchtigkeiten bei einer Reifungstemperatur von 25 °C, Luftfeuchtigkeit: Kurve 1, 40%; 2, 55%; 3, 75%; 4, 86%; 5, 99%.

anterweise wird jedoch bei allen Luftfeuchtigkeiten eine Differenz zwischen der vorgegebenen Wassermenge und der Summe aus Verdunstungs- und Restwasser gefunden. Diese Summe kann bis etwa 3% geringer als die vorgegebene Wassermenge und, wie die Summenkurve in Abb. 4 (Kurve 6) zeigt, von der Reifungszeit abhängig sein. Die mittels DTA-Analyse bestimmbare Kristallwassermenge liegt aber nicht höher als 1,5%. Die Restwassermenge als Funktion der Reifungstemperatur für verschiedene Luftfeuchtigkeiten ist in Abb. 5 dargestellt. Ähnlich der Bleioxydation (Abb. 3) kommt es auch hier zu einer Beschleunigung der Trocknung mit ansteigender Reifungstemperatur.

Dieser Effekt nimmt jedoch mit zunehmender Luftfeuchtigkeit kontinuierlich ab. Man kann also den Restwassergehalt während der Reifung durch relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur variieren.

Es wurde eine Beziehung für die Abhängigkeit der Wasserverdunstung und des Restwassergehalts sowohl von Luftfeuchtigkeit als auch Reifungstemperatur aufgestellt.

Mittels der Regressionsanalyse lassen sich auf Basis der in Abb. 5 dargestellten Ergebnisse folgende empirische Zusammenhänge entwickeln:

$$V = -2,56 + 0,018F + 0,49T - 0,0047FT \quad (2)$$

$$W = 17,62 - 0,034F - 0,58T + 0,0057FT \quad (3)$$

Dabei bedeuten:  $F$  = die relative Luftfeuchtigkeit in %,  $T$  = die Reifungstemperatur in °C,  $V$  = die verdunstete Wassermenge in %,  $W$  = die Restwassermenge in %.

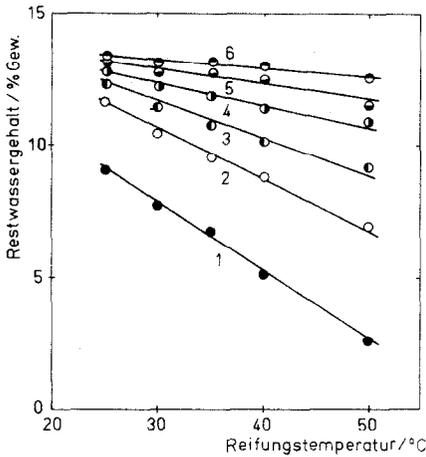


Abb. 5. Restwassergehalt als Funktion der Reifungstemperatur für verschiedene Luftfeuchtigkeiten bei einer Reifungszeit von 1 h, Luftfeuchtigkeit: Kurve 1, 55%; 2, 75%; 3, 81%; 4, 86%; 5, 91%; 6, 99%.

### 3.3. Die Abhängigkeit der Bleioxydation vom Restwassergehalt der Paste

Bereits in den §§ 3.1 und 3.2 wurde darauf hingewiesen, dass bei einer Verringerung der Wasserverdunstungsgeschwindigkeit mit einer Verzögerung der Bleioxydation zu rechnen ist, wenn man die Tendenz des Kurvenverlaufs bei Bleioxydation (Abb. 1(a)) mit der des Restwassergehalts (Abb. 4) vergleicht. So wird z.B. bei 40% Luftfeuchtigkeit (Kurve 1, Abb. 1(a)) nach 4 h kaum eine Änderung des Freibleigehalts gefunden, d.h. die Oxydationsgeschwindigkeit geht gegen Null. Diese Zeit ist aber andererseits wieder identisch mit der Zeit bis zum Erreichen des Grenzwertes des Restwassers bei gleicher Luftfeuchtigkeit (Kurve 1, Abb. 4).

TABELLE 1

Zeitintervall zum Durchlauf des Bereiches des Restwasseroptimums ( $\Delta t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Opt.}}$ ) und in dieser Zeit oxydierte Bleimenge ( $\Delta C_{\text{Pb}}^{\text{Opt.}}$ ), Restbleigrenzwert ( $C_{\text{Pb}}^{\text{Gr.}}$ ) sowie Zeit bis zum Erreichen dieses Werts ( $t_{\text{Pb}}^{\text{Gr.}}$ ) und des Restwassergrenzwerts ( $t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Gr.}}$ ) als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit

	Relative Luftfeuchtigkeit			
	40%	55%	75%	86%
$\Delta t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Opt.}}$ (h)	0,7	1	2,5	3
$\Delta C_{\text{Pb}}^{\text{Opt.}}$ (%)	4	5,5	8,5	8
$C_{\text{Pb}}^{\text{Gr.}}$ (%)	11,5	8	6	7
$t_{\text{Pb}}^{\text{Gr.}}$ (h)	4	6	7	10
$t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Gr.}}$ (h)	5	6	8	11

Die höchste Bleioxydationsgeschwindigkeit wird in einem Restwasserbereich von 5% bis 9% beobachtet. Die Zeit zum Erreichen dieses Restwasseroptimums sowie dessen Zeitintervall sind von der Wasserverdunstungsgeschwindigkeit und Luftfeuchtigkeit abhängig (Tab. 1). Wie aus Tab. 1 ersichtlich, wird der optimale Restwasserbereich um so schneller erreicht, aber auch durchlaufen, je höher die Wasserverdunstungsgeschwindigkeit ist. Ausserdem zeigt sich, dass innerhalb der Fehlergrenze die Zeit bis zum Erreichen eines konstanten Freibleigehalts ( $t_{\text{Pb}}^{\text{Gr.}}$ ) und konstanten Wassergehalts ( $t_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Gr.}}$ ) gleich ist.

#### 4. Diskussion

Während der Reifung kann es durch folgende Brutto-Reaktionen zu einer Reduzierung des Freibleigehalts kommen

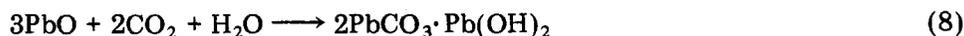
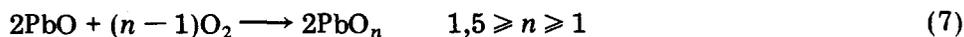


Die Wasserstoffentwicklung (Reaktion 5) wurde jedoch bisher in der Literatur nicht als Reifungsreaktion diskutiert. Gaschromatographisch konnte von uns qualitativ Wasserstoff nachgewiesen werden. Durch die chemische Bleianalyse (CA) wird die Abnahme des Freibleigehalts ( $\Delta C_{\text{Pb(CA)}}$ ) erfasst, die auf Reaktion 4 ( $\Delta C_{\text{Pb}}^{\text{(O}_2)}$ ) und Reaktion 5 ( $\Delta C_{\text{Pb}}^{\text{(H}_2)}$ ) zurückgeht.

$\Delta C_{\text{Pb(CA)}}$  stellt die Differenz zwischen dem chemisch bestimmten Ausgang-Freibleigehalt ( $C_{\text{Pb(CA)}}^0$ ) und dem zum Zeitpunkt  $\tau$  bestimmten Freibleigehalt ( $C_{\text{Pb(CA)}}^\tau$ ) dar.

$$\Delta C_{\text{Pb(CA)}} = C_{\text{Pb(CA)}}^0 - C_{\text{Pb(CA)}}^\tau = \Delta C_{\text{Pb}}^{\text{(O}_2)} + \Delta C_{\text{Pb}}^{\text{(H}_2)} \quad (6)$$

Durch die gasvolumetrische Analyse (GA) wird jedoch die Veränderung des Gasvolumens erfasst. In diese Volumenänderung gehen nicht nur die Reaktionen ein, die mit einem Freibleiumsatz verbunden sind, d.h. Reaktion 4 ( $\Delta V^{\text{(O}_2)}$ ), die zu einer Volumenreduzierung führt und Reaktion 5 ( $\Delta V^{\text{(H}_2)}$ ), die einer Volumenzunahme entspricht. Es gehen auch Reaktionen ein, die zu keiner Änderung des Freibleigehalts führen aber mit einer Volumenabnahme [1, 12] verbunden sind.



Damit setzt sich die gesamte Änderung des Gasvolumens ( $\Delta V$ ) wie folgt zusammen:

$$\Delta V = V^0 - V^\tau = \Delta V^{\text{(O}_2)} - \Delta V^{\text{(H}_2)} + \Delta V^{\text{(PbO}_n)} + \Delta V^{\text{(PbCO}_3)} \quad (9)$$

Die Grösse ( $\Delta V^{\text{(PbO}_n)}$ ) ergibt sich aus der Bestimmung des  $\text{PbO}_n$ -Gehalts. Da die Analyse  $\text{PbO}_{1,04}$  ergab, lässt sich diese vernachlässigen.  $\Delta V^{\text{(PbCO}_3)}$

ist unter unseren experimentellen Bedingungen (keine Nachdiffusion von  $\text{CO}_2$  möglich) praktisch ebenfalls gleich Null, da röntgenographisch weder Signale der 2,67 Å-Linie des  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  noch der 3,59 Å-Linie des  $\text{PbCO}_3$  gefunden wurden. Da der Anteil des Wasserstoffentwicklung ( $\Delta V^{(\text{H}_2)}$ ) nicht bekannt ist, wurde formal der experimentell erhaltene  $\Delta V$ -Wert, der stets positiv war, entsprechend Reaktion 4 über die Beziehung 1 auf ein  $C_{\text{Pb}(\text{GA})}$  umgerechnet, d.h. es wurde die Volumenänderung nur der Sauerstoffvolumenabnahme zugeschrieben. Somit erklärt sich der Unterschied zwischen beiden Analysenmethoden (s. § 3.1.) daraus, dass die Erniedrigung des Freibleigehalts (Gl. (6)) nicht nur auf einen Sauerstoffverbrauch (Reaktion 4), sondern auch auf eine Gasvolumenzunahme (Gl. (9)) durch Wasserstoffentwicklung (Reaktion 5) zurückgeht. Um den Einfluss der wasserstoffbildenden Reaktion zu studieren, wurde die Paste unter Sauerstoffausschluss in eine Glasampulle eingeschmolzen. Die in Abb. 6, Kurve 1 dargestellten Ergebnisse können also nur auf eine Bleioxydation nach Gl. (5) zurückzuführen sein. Diese Ergebnisse werden noch unterstrichen, wenn unter Argonatmosphäre zu Beginn der Messung trockner, reiner Bleistaub bei einer Atmosphären-Feuchtigkeit von 100% gelagert wird (Abb. 6, Kurve 2).

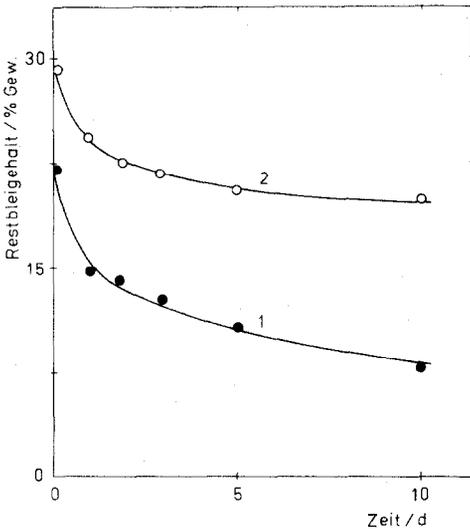


Abb. 6. Chemisch bestimmter Restbleigehalt der Paste, gereift in abgeschlossenen Ampullen (Kurve 1) und von Bleistaub, gelagert in Argonatmosphäre bei 100% Feuchtigkeit (Kurve 2) als Funktion der Zeit bei einer Temperatur von 25 °C.

In Übereinstimmung mit dieser diskutierten wasserstoffbildenden Nebenreaktion bei der Reifung ist der Unterschied zwischen der vorgegebenen Wassermenge und der Summe aus Verdunstungs- und Restwasser (s. § 3.2.) verständlich.

Zur Erklärung der experimentellen Befunde wurde von uns die folgende Modellvorstellung entwickelt.

Zu Beginn der Reifung ist ein grosser Teil des Bleikornes unoxydiert und mit Elektrolyt umgeben [1]. Der Wasseranteil beträgt etwa 15,6%. Dieses System ist thermodynamisch nicht stabil, d.h. es können Lokalelementreaktionen auftreten (Abb. 7(a)).

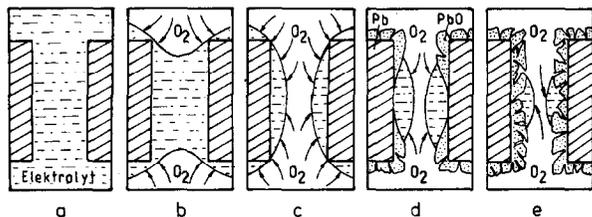
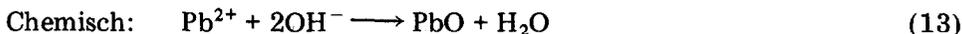


Abb. 7. Prinzipielle Modellvorstellung des Reifungsprozesses: (a) Flüssigphase zu Beginn der Reifung; (b) Wasserverdunstung zur Bildung der Dreiphasengrenze; (c) maximale Dreiphasengrenzfläche für die Reifung; (d) Reduzierung der Dreiphasengrenzfläche durch Trocknung sowie PbO-Schichtbildung; (e) trockene Festkörperphase am Ende der Reifung.

Anodisch kommt es zur Bleiauflösung (Gl. (10)) und katodisch zur Sauerstoffreduktion (Gl. (11)) sowie Wasserstoffentwicklung (Gl. (12)).



Die chemische Folgereaktion des anodischen Teilschritts kann natürlich auch entsprechend des pH-Werts und  $a_{\text{SO}_4^{2-}}$  zu basischen Sulfaten ablaufen [15].

Die Triebkraft der katodischen Sauerstoffreduktion wird thermodynamisch durch die Differenz der Potentiale der Reaktionen (10) und (11) bestimmt und ist bis in das alkalische Gebiet ausreichend hoch (z.B. bei pH = 10 und  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-4}$  beträgt  $\Delta U = 1,01$  V).

Die Triebkraft der Wasserstoffentwicklung wird durch die Reaktionen (10) und (12) bestimmt. Das Potential der Wasserstoffelektrode, das der Nernstschen Gleichung

$$U_{\text{H, eq}} = -0,059 \text{ pH} + 0,0295 \log p_{\text{H}_2} \quad (14)$$

folgt, ist jedoch so gering, dass die Wasserstoffentwicklung bereits bei einem pH-Wert von 4,03 (entsprechend einer auf die Löslichkeitskonstante des  $\text{PbSO}_4$  bezogenen Sulfationenkonzentration von  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-4}$ ) thermodynamisch zum Erliegen kommt.

Kinetisch ist die Sauerstoffreduktion, wie die Drezahlabhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes zeigt (Abb. 8, Kurve 1), diffusionsbestimmt. Die Wasserstoffentwicklung (Abb. 8, Kurve 2) ist jedoch durchtrittsbestimmt [1].

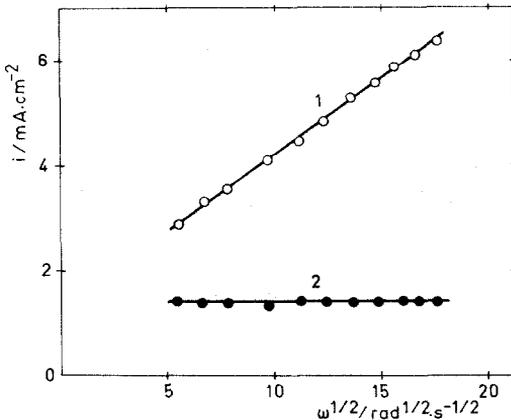


Abb. 8. Drehzahlabhängigkeit der katodischen Stromdichte an rotierenden, glatten Bleielektroden bei  $-1100$  mV unter Luftspülung (Kurve 1) bzw.  $\text{N}_2$ -Spülung (Kurve 2).

Da die Sauerstoffreaktion (11) durch Mischpotentialbildung mit der Bleielektrode zu einer Positivierung des Potentials der Elektrode führt, wird in Anwesenheit von Sauerstoff die Wasserstoffentwicklungsgeschwindigkeit weiter reduziert.

Da die exotherme Reaktionsenthalpie der Sauerstoffreaktion (Gl. (4)) mit  $\Delta_R H = -0,294 \text{ W s g}^{-1}$  [15] absolut grösser ist als die endotherme Reaktionsenthalpie der Wasserstoffentwicklung (Gl. (5)) mit  $\Delta_R H = 0,083 \text{ W s g}^{-1}$ , kommt es örtlich zu starker Wärmenentwicklung und damit wird die Wasserabgabe beschleunigt, in deren Folge sich dann teilweise ein Elektrolytfilm bilden kann, der partiell aufreißt (Abb. 7(b)). Der Wassergehalt ist auf etwa 13% bis 9% gefallen. Dadurch wird ein schnellerer Gastransport durch den Elektrolytfilm möglich und die Geschwindigkeit beider katodischer Reaktionen und damit der Gesamtreaktion nimmt zu. Gleichzeitig kann nun auch die Umsetzung von bereits vorhandenem, aber auch gebildetem  $\text{PbO}$  zu  $\text{PbO}_n$  in geringem Masse auftreten.

Diese Bereiche werden um so schneller durchlaufen, je niedriger die Luftfeuchtigkeit ist (s. Abb. 1(a) und 4). Bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit bleiben diese Bereiche aufgrund der starken Reduzierung der Wasserverdunstung (s. Abb. 4, Kurve 5) sehr lange erhalten und die Reaktionsgeschwindigkeit ist dementsprechend gering.

Mit fortlaufender Reaktion wird der Elektrolytfilm häufiger durchbrochen, in deren Folge der gebildete Elektrolytfilm für das ganze poröse System ein Maximum der kinetisch günstigsten Dreiphasengrenzfläche bei einem Wassergehalt von 9% - 5% erreicht (Abb. 7(c)). Eine entsprechende Zunahme der Wasserstoffentwicklung wird nicht beobachtet, da es infolge der katodischen Reaktionen (Gl. (11), (12)) sowie der weiteren Neutralisation mit bereits vorhandenem und gebildetem  $\text{PbO}$  zur Bildung von basischen Bleisulfaten zu einer pH-Erhöhung kommt. Das führt dazu, dass die Wasser-

stoffentwicklung thermodynamisch unmöglich wird. Nach einer bestimmten Reifungszeit wird das Blei fast vollständig mit Bleioxid ( $\text{PbO}$ ) bzw. basischem Bleisulfat ( $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) überzogen, die ein grösseres Molvolumen als Blei besitzen. Dadurch wird ein Aufplatzen der Schicht wahrscheinlich und eine Sauerstoffdiffusion wird partiell wieder möglich.

Bei weiter fortschreitender Reaktion nimmt der Wassergehalt und auch die freie Bleioberfläche stark ab. Man kommt in den Bereich einer Reduzierung der Dreiphasengrenzfläche und damit der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 7(d)), der durch einen Wassergehalt von etwa 5% - 1% gekennzeichnet ist. In diesem Bereich ist die Bleioberfläche nicht mehr genügend mit Elektrolyt benetzt und/oder fast vollständig mit Reifungsprodukten bedeckt, so dass die Reaktion nach Gl. (11) ohne Wasser nicht mehr ablaufen kann, obwohl genügend freier Sauerstoff vorhanden ist, um  $\text{PbO}$  nach Bruttoreaktion (Gl. (4)) bilden zu können.

Fällt der Wassergehalt der Paste unter 0,5%, d.h. ist die Paste praktisch ohne Elektrolytanteil (Abb. 7(e)), ist die Lokalelementreaktion nicht mehr möglich. In diesem Moment könnte die Bleioxydation nur über eine gehemmte Festkörperdiffusion von Sauerstoff durch  $\text{PbO}$  [16] ablaufen. Sie ist nahezu Null und der Freibleigehalt ändert sich fast nicht, d.h. dass der wesentlichste Umsatz, wie das auch Abb. 1 zeigt, bis zum Bereich der maximalen Dreiphasengrenzfläche (Abb. 7(c)) erfolgt. Das hat die Konsequenz, dass bei niedriger Luftfeuchtigkeit aufgrund eines schnellen Durchlaufens des optimalen Bereiches (Abb. 7(c)) noch ein relativ hoher Restbleigehalt beobachtet wird. Andererseits wird bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit der optimale Bereich (Abb. 7(c)) in einem technologisch vertretbaren Zeitraum nicht erreicht und der Freibleigehalt bleibt sehr hoch.

Natürlich nimmt auch die Temperatur Einfluss auf die Wasserverdunstung und damit auf die Länge je des einzelnen Bereiches.

Um den Reifungsprozess mit maximaler Geschwindigkeit ablaufen zu lassen, müsste die Wasserverdunstung nach Erreichen des Optimalbereiches des Restwassers (Abb. 7(c)) reduziert werden; das könnte geschehen durch eine starke Erhöhung der Luftfeuchtigkeit in diesem Bereich. So könnte der Reifungsprozess mit einer Luftfeuchtigkeit von 55% begonnen werden; nach ca. 1 h wird der optimale Restwassergehalt von ca. 5,5% erreicht und danach müsste die Luftfeuchtigkeit auf etwa 100% erhöht werden.

## Literatur

- 1 H. Bode, *Lead-Acid Batteries*, Wiley, New York, 1977.
- 2 K. Wiesener, J. Garcke und W. Schneider, *Elektrochemische Stromquellen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
- 3 J. R. Pierson, *Power Sources*, 2 (1968) 103.
- 4 M. E. D. Humphreys, P. Taylor und S. C. Barnes, *Power Sources*, 2 (1968) 57.
- 5 Autorenkollektiv, *Fertigung und Wartung von galvanischen Elementen*, VEB DVG, Leipzig, 1975.
- 6 R. H. Greenburg, F. B. Finan und B. Agruss, *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 474.

- 7 D. Pavlov und V. Iliev, *Elektrokhimiya*, 12 (1975) 1735.
- 8 C. F. Yarnell, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 246; 125 (1978) 934.
- 9 T. G. Chang und M. M. Wright, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 719.
- 10 E. J. Ritchie, *ILZRO Project LE-82-84* (Int. Lead Zinc Res. Org.), 1971.
- 11 K. V. Kordesch, *Batteries*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1977.
- 12 J. Garche, N. Anastasijevic und K. Wiesener, *Élektrochim. Acta*, 26 (1981) 1363.
- 13 P. Ruetschi, *Power Sources*, 2 (1977/78) 3.
- 14 J. Garche, *Dissertation B*, Technische Universität Dresden, 1982.