

ZUR UNTERSUCHUNG DES SAUERSTOFFKREISLAUFES IN VERSCHLOSSENEN PbO₂/Pb-ZELLEN MIT SEPARATOR ALS ELEKTROLYTTÄGER

J. MRHA*, U. VOGEL, S. KREUELS und W. VIELSTICH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, Wegelerstrasse 12, D-5300 Bonn (B.R.D.)

(Eingegangen am 14. November, 1988; durchgesehen am 12. April 1989)

Zusammenfassung

In einer verschlossenen PbO₂/Pb-Zelle, mit über den Separator festgelegten Elektrolyten, wurde das Einsetzen des O₂-Zyklus und der Wasserstoffbildung durch das Druck- und Potentialverhalten der Zelle untersucht. Die verwendeten Elektroden waren technische Gitterplatten aus Pb/Ca/Sn-Legierung.

Summary

The operation of an oxygen cycle during charge and discharge of a sealed PbO₂/Pb cell using a separator as an electrolyte carrier is studied. The evolution of hydrogen is followed as a function of electrode potential and gas pressure. Pb/Ca/Sn alloy grid plates are used as electrodes.

Einleitung

Wartungsfreie Bleiakkumulatoren, d.h. verschlossene Akkumulatoren, welche nach einem ähnlichen Prinzip wie der gasdichte Ni/Cd-Akkumulator arbeiten, werden in der Praxis immer häufiger eingesetzt. Eine wichtige Rolle spielen dabei die, im Vergleich zum Ni/Cd-System, wesentlich geringeren Herstellungskosten. Diese wiederum beruhen auf dem relativ geringen Bleipreis.

Es ist bekannt, dass der gasdichte Ni/Cd-Akkumulator unter folgenden Voraussetzungen erfolgreich arbeiten kann:

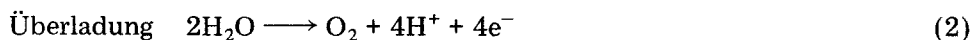
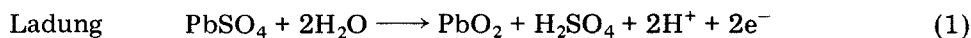
*J. Heyrovský Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag (ČSSR), z.Z. Humboldt-Stipendiat am Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn.

- Abwesenheit von freier Elektrolytlösung
- Ladereserve für die negative Cd-Elektrode gegenüber der Nickeloxidelektrode (bevorzugte O₂- statt H₂-Bildung)
- Verwendung eines Separators als Elektrolytträger, der für einen guten Sauerstofftransport von der Positiven über den Gasraum (und/oder Separator) zur Negativen sorgt. (Überladungen auch mit einem 5-stündigem Strom sind ohne H₂-Bildung möglich.)

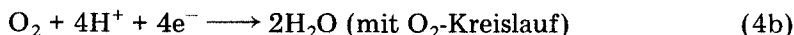
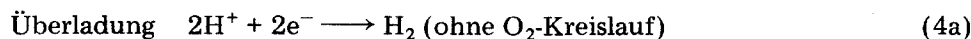
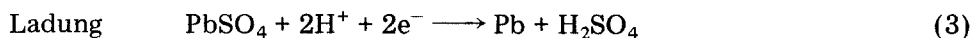
Ähnliche Voraussetzungen sind auch beim Bleiakкумуляtor erfüllbar. Günstig ist, dass die Löslichkeit des Sauerstoffs in der sauren Elektrolytlösung fünfmal höher als in alkalischer Lösung ist [1].

Jedoch muss man beim Bau eines verschlossenen Bleiakкумуляtors mit einigen zusätzlichen Problemen rechnen. Vorwiegend handelt es sich um die leicht mögliche Korrosion des Bleigitters der positiven Elektroden, die mit einer Wasserstoffbildung an den negativen Elektroden verbunden ist. Weiterhin liegt das Wasserstoffabscheidungspotential hier theoretisch über dem Ladepotential der negativen Bleielektrode, was bei der negativen Cadmiumelektrode nicht der Fall ist. Nicht zuletzt nimmt, im Gegensatz zur alkalischen Ni/Cd-Zelle, die saure Elektrolytlösung an den Lade- und Entladevorgängen beider Elektroden direkt teil, so dass beträchtliche Stofftransportprobleme in der Elektrolytlösung auftreten können. Diese Teilnahme der Elektrolytlösung an den Elektrodenvorgängen ist aus den Reaktionsgleichungen ersichtlich:

Positive Elektrode:



Negative Elektrode:



Bei der Verwendung von Antimon in den Bleigittern wird die Wasserstoffüberspannung stark erniedrigt [2, 3]. Dies erschwert die Ausbildung eines O₂-Zyklus. Durch Verwendung einer Pb/Ca/Sn-Legierung, d.h. in Abwesenheit von Sb, einer kontrollierten Ladespannung und nicht zuletzt eines geeigneten Überdruckventils ist das Problem der Wasserstoffentwicklung in der Praxis jedoch lösbar. Gleichzeitig muss aber dem erfolgreichen Ablauf des O₂-Zyklus eine hohe Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Schon in den fünfziger Jahren und vorher wusste man, dass Sauerstoff sich an der negativen Bleielektrode mit hoher Geschwindigkeit reduziert, und dass der Vorgang diffusionsbegrenzt ist [4].

Am Ende der sechziger Jahre erschienen die ersten Arbeiten, die sich mit Messungen an technischen, verschlossenen Zellen befassen. Diese Arbeiten haben bewiesen, dass der Sauerstoffzyklus an der separatorfreien Pb-Elektrodenfläche realisierbar ist [5], und dass man mit einer Sauerstoffumsatzrate

von 7 - 15 mA/cm² rechnen kann [6, 7]. Der Elektrolyt wurde hierbei entweder mit Hilfe eines Gels [3] oder über den Separator als Elektrolytträger festgelegt.

Erst in der zweiten Hälfte der siebziger Jahre erschienen die ersten Arbeiten, die auf Dreiecksspannungsmessungen an rotierenden Pb-Elektroden beruhten [1, 8 - 10]. Diese Arbeiten haben die Diffusionskontrolle [1, 8, 9] und Potentialunabhängigkeit der O₂-Reduktion an glatter Bleioberfläche im Potentialbereich der Pb²⁺-Reduktion bestätigt [9]. Dabei wurden der 4e⁻-Mechanismus der O₂-Reduktion [9] und die Ähnlichkeit zum O₂-Zyklus der Cadmiumelektrode [8] festgestellt.

In den achtziger Jahren konnte dann schon über beträchtliche technische Verbesserungen bei den praktischen Zellen berichtet werden. Es geht hauptsächlich um die Pb/Ca/Sn-Legierung als Gittermaterial [3, 11], geeignete Separatoren [12] auf der Basis von Glasfasern [11] und nicht zuletzt um gelierte Elektrolyte [3, 13].

Kürzlich hat Greife [13], anhand der bisherigen Erfahrungen, folgende Voraussetzungen für eine erfolgreiche Ausbildung des O₂-Zyklus in verschlossenen Bleiakkumulatoren mit in einem Separator festgelegten Elektrolyten zusammengestellt.

- Hohe Wasserstoffüberspannung an der negativen Pb-Elektrode (d.h. Pb/Ca/Sn-Legierung, auch keine Metallverunreinigungen in der positiven PbO₂-Elektrode)
- Günstige O₂-Transportbedingungen (Separator- und Elektrolytträger-Beschaffenheit, geeignete Elektrolytkonzentration, einfacher Zugang zu der Pb-Elektrodenoberfläche für den gebildeten Sauerstoff)
- Hohe Ladereserve der negativen Pb-Elektrode gegenüber der PbO₂-Elektrode (bevorzugte O₂-Bildung vor der Wasserstoffbildung)
- Maximale Ladespannung der Zelle 2,65 V

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es den Sauerstoff-Zyklus in einer verschlossenen PbO₂/Pb-Laborzelle mit in einem Separator festgelegten Elektrolyten durch Potential- und Druckmessungen zu untersuchen. Dabei soll vor allem der Einfluss des Elektrolytträgers und der Elektrolytkonzentration auf die Sauerstoff-Reduktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Einleitend wird gezeigt wie bei Anwendung von on-line Massenspektroskopie und Zyklischer Voltametrie die Intensität der H₂-Entwicklung an einer porösen Bleielektrode simultan mit dem kathodischen Ladestrom registriert werden kann. Der Mechanismus der O₂-Reduktion an reinem Blei und an der Pb/Ca/Sn-Legierung wird über Messungen an rotierenden Elektroden überprüft.

Experimentelles

Messungen an glatten Elektroden

Die Elektrolytlösungen wurden mit einem über Ionenaustauscher gereinigten Wasser (Milli Q, Fa. Millipore) und p.a. Chemikalien der Firmen Merck und Riedel de Haen hergestellt. Für die Grundlagenuntersuchungen an Einzelelektroden wurde die für potentiostatische Messungen übliche Zelle

(3-Elektrodenanordnung) verwendet. Als Bezugs elektrode diente eine reversible Wasserstoff-Elektrode im reinen Elektrolyten (RHE).

Als stationäre glatte Bleielektrode diente ein in Kunstharz (Araldit D, Ciba-Geigy) eingegossener Blei-Draht (99,999% Pb, $F = 0,08 \text{ cm}^2$). Diese Arbeitselektrode wurde erst mit Schleifpapier 1200 geschliffen, dann mit Al_2O_3 Korngrösse $1 \mu\text{m}$ poliert, danach 10 s mit einem Strom von 7,5 mA in einer Lösung von 200 ml Ethanol, 50 ml 70%iger HClO_4 und 5 ml Ether [14, 15] elektropoliert. Zwischen jedem Arbeitsgang wurde die Elektrode sorgfältig mit Wasser (Milli Q) gewaschen. Die so vorbehandelte Elektrode wurde für 30 min bei einem Potential von -1000 mV versus RHE unter N_2 -Bespülung gehalten; dadurch wurden alle eventuell vorhandenen PbO - bzw. PbSO_4 -Schichten entfernt. Danach wurden 20 Potentialzyklen im Potentialbereich zwischen -1000 mV und $+100 \text{ mV}$ versus RHE mit der gleichen Durchlaufgeschwindigkeit wie bei der nachfolgenden Messung verwendeten durchlaufen. Dann folgte die Aufnahme der Messkurven.

Als rotierende (glatte) Elektroden dienten in PTFE eingebettete Pb-Scheiben ($F = 0,505 \text{ cm}^2$ für reines Pb, $F = 0,567 \text{ cm}^2$ für die Pb/Ca/Sn-Legierung). Bei den Messungen mit diesen Elektroden wurde immer eine Potentialdurchlauf-Geschwindigkeit von 50 mV/s verwendet. Die Rotationsfrequenz betrug 30 - 140 Hz. Als Gegenelektrode wurde bei allen Messungen ebenfalls eine Bleielektrode verwendet. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur und in 1 N H_2SO_4 durchgeführt, nur für die Messungen zur Bestimmung des Einflusses des Separatormaterials auf die Wasserstoff-Entwicklung wurde 10 N H_2SO_4 mit einem Zusatz von 22 g/l 85%iger H_3PO_4 verwendet.

Messungen zum Sauerstoffzyklus in der verschlossenen Laborzelle

Der Sauerstoff-Zyklus, d.h. die Kinetik der Sauerstoff-Reduktion an einer negativen Pb-Elektrode, wurde durch Druck-, Kapazitäts- und Potentialverhalten einer verschlossenen PbO_2/Pb -Zelle untersucht.

Für die gasdichte Labor-Zelle wurden technische PbO_2 - und Pb-Elektroden ($46 \times 69 \text{ mm}$) mit Gittern aus Pb/Ca/Sn-Legierung (Sb-frei) verwandt. Als Elektrolyt diente eine 52%ige (7,5 M) oder eine 39%ige (5,1 M) H_2SO_4 -Lösung mit einem Zusatz von 22 g/l 85%iger H_3PO_4 .

Es wurden verschiedene Separatoren und Elektrolytträger benutzt, deren Parameter in der Tabelle 1 zusammengestellt sind. Beim PORVIC-Separator wurden entweder 3 Stück 1 mm oder 4 Stück 0,75 mm dicke Scheiben verwandt. Die Rippen wurden zuvor mechanisch entfernt. Es wurden immer eine PbO_2 -Elektrode (Kapazität formiert: 1,6 A h) und zwei parallel geschaltete negative Pb-Elektroden (Kapazität, formiert $2 \times 1,65 = 3,3 \text{ A h}$) benutzt (Abb. 1). Zwischen diesen beiden negativen Elektroden befand sich eine Separatorschicht um die beiden inneren Elektrodenflächen für den Sauerstoff möglichst unzugänglich zu machen*. Als Bezugs elektrode

*In einer technischen Batterie diffundiert der Sauerstoff auch durch den Separator an die negative Elektrode, in der Laborzelle sollte dies möglichst vermieden werden um die Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten.

TABELLE 1

Daten der verwendeten Separatoren und Elektrolytträger

	Dicke (trocken) (mm)	Flächengewicht ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Elektrolyt- gehalt ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Glaswatte	1,2	19,8	0,24
Asbest	1,0	77,5	0,14
Glasvlies BINZER	1,45	27,4	0,18
PORVIC	3,0	21,1	0,42

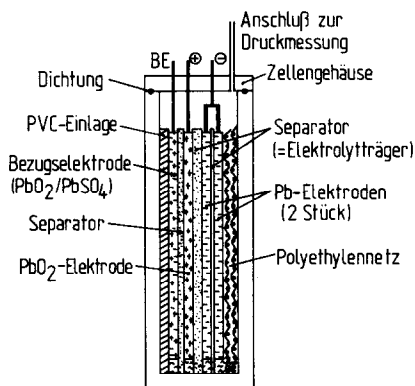


Abb. 1. Aufbau der gasdichten PbO_2/Pb -Laborzelle. Der Separator ist gleichzeitig Elektrolytträger, die PVC-Einlage dient zum Zusammenpressen der Elektrodenanordnung, das Polyethylenetz ermöglicht den O_2 -Zugang zur Elektrodenrückseite.

trode diente eine zu 50% entladene positive Elektrode. Diese Bezugs- elektrode befand sich an der Rückseite der PbO_2 -Arbeits- elektrode. Die PbO_2 -Arbeits- und die Vergleichselektrode waren ebenfalls durch einen Separator voneinander getrennt.

Die Rückseite der negativen Elektrode ($F = 27 \text{ cm}^2$) sollte als Gaselektrode wirksam und für den Sauerstoff leicht zugänglich sein, deshalb wurde sie mit einem groben Polyethylen-Netz versehen. Natürlich muss man je nach Separator auch mit einer Mitwirkung der Stirnseite der negativen Elektrode als Sauerstoffelektrode rechnen. Das Elektrodensystem wurde nach der Formierung in freier Elektrolytlösung im entladenen Zustand in die Plexiglaszelle eingebaut. Die Wandstärke der Plexiglaszelle betrug 8 mm. Der Deckel der Zelle war mit einem Anschluss für den Druckmesser (von -100 bis $+500 \text{ kPa}$) und drei Durchführungen für die Elektrodenkontakte versehen. Die Elektrodenkontakte bestanden aus Bleistreifen (reines Pb), die in Giessharz (Araldit, Ciba-Geigy) eingegossen waren und mit Gewinde und O-Dichtring versehen in den Deckel eingeschraubt wurden. Der mit einer Gummidichtung versehene Deckel wurde mit vier V2A-Bolzen auf die Zelle gepresst. Die auf diese Weise hermetisch verschlossene Laborzelle wurde in

ein Paraffinölbad eingetaucht. Dadurch wurde eine gleichmässige Temperaturverteilung erreicht, und gleichzeitig konnte die Gasdichtigkeit kontrolliert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Messungen an glatten Elektroden

Zur H₂-Entwicklung an stationären glatten Elektroden aus reinem Blei und Pb/Ca/Sn-Legierung

Die Abb. 2 zeigt typische Dreieckspannungskurven an reinem Blei und einer Pb/Ca/Sn-Legierung unter N₂-Bespülung. Für beide Elektrodenarten ist ein ähnlicher Kurvenverlauf zu erkennen, für reines Blei ist eine höhere H₂-Überspannung zu erkennen.

Der Oxidationspeak zeigt eine leicht asymmetrische Form, die durch eine wachsende Schicht von PbSO₄ erklärbar ist [15]. Die breite Form des Reduktionspeaks spiegelt einen komplexen Elektrodenprozess wider. Die Reduktion von PbSO₄ (Auflösung von PbSO₄, Diffusion und Reduktion der Pb²⁺-Ionen, Elektrokristallisation von Pb) wird schliesslich von der H₂-Entwicklung begleitet. Dies konnte zum ersten Mal durch die Anwendung einer 'on-line'-Technik (DEMS) nachgewiesen werden (Abb. 3). Bei dieser Messung wird mit einer porösen Pb-Elektrode, die auf eine PTFE-Membran aufgebracht ist, gearbeitet. Auf der Rückseite der PTFE-Membran ist 'on-line' ein Massenspektrometer angeschlossen, wo die entstehenden Gase direkt nachgewiesen werden können [16, 17]. Der Übergang von einer Reaktion zur anderen hängt u.a. noch von der Geschwindigkeit des Potentialdurchlaufs ab.

Zur O₂-Reduktion an rotierenden glatten Elektroden aus reinem Blei und Pb/Ca/Sn-Legierung

Die Abb. 4 zeigt einen Vergleich der kathodischen Grenzströme bei Gasbepülung des Elektrolyten mit verschiedener O₂-Konzentration an rotierenden glatten Elektroden aus reinem Blei und Pb/Ca/Sn-Legierung. Dieser Vergleich deutet auf einen identischen Mechanismus der O₂-Reduktion an beiden Elektrodenmaterialien hin. Die lineare Abhängigkeit der Grenzströme von der O₂-Konzentration und deren Neigung entspricht dem 4e⁻-Mechanismus der O₂-Reduktion an beiden Elektrodenmaterialien.

Messungen in verschlossenen PbO₂/Pb-Zellen

52%ige H₂SO₄, PORVIC als Separator-Elektrolytträger

Nachdem die Zelle gasdicht verschlossen war, wurde über einen Zeitraum von achtundsiebzig Stunden im stromlosen Zustand ein ständiger Druckanstieg (0,92 kPa·h⁻¹) festgestellt. Dieser Druckanstieg ist bei allen Messungen in der 52%igen Schwefelsäure zu beobachten. Man kann diesen

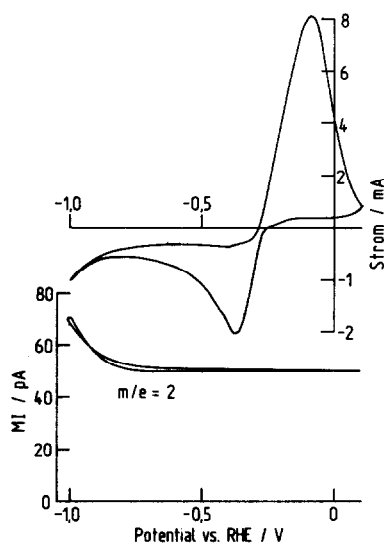
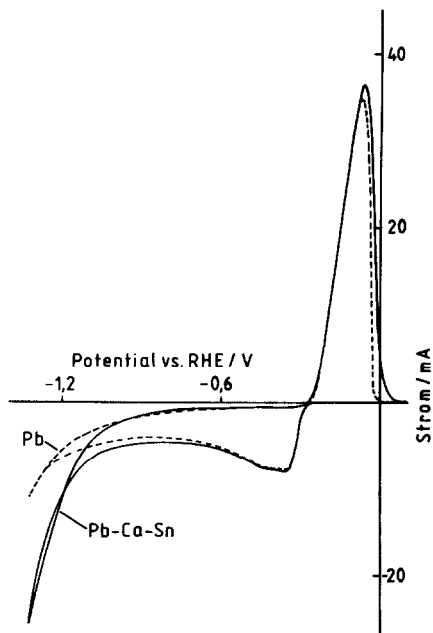


Abb. 2. Dreieckspannungsdiagramm in 1 N H₂SO₄ an reinem Blei $F = 0,505 \text{ cm}^2$ (gestrichelt) und an Pb/Ca/Sn-Legierung $F = 0,567 \text{ cm}^2$ (durchgezogen), N₂-Spülung, Raumtemperatur, 50 mV/s.

Abb. 3. Strom-Potentialkurven an einer porösen Bleielektrode, sowie das simultan aufgenommene Massensignal für H₂ ($m/e = 2$), 1 N H₂SO₄, 50 mV/s, Ar-Spülung, Raumtemperatur.

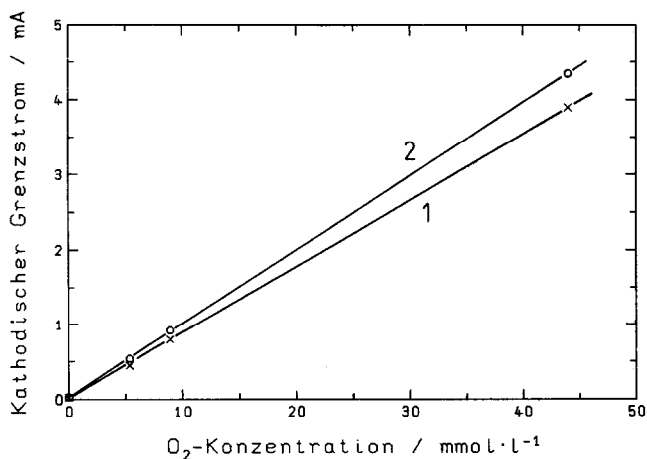


Abb. 4. Auftragung der kathodischen Grenzströme an rotierenden Elektroden bei Gasbespülung des Elektrolyten mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen für eine Pb-Elektrode (1) und eine Pb/Ca/Sn-Legierung (2) in 1 N H₂SO₄ bei 80 Hz, $\varphi = -400 \text{ mV vs. RHE}$, Raumtemperatur.

Druckanstieg auch als Korrosionsdruckanstieg bezeichnen. Dabei handelt es sich um eine Selbstentladung der negativen Pb-Elektrodenmasse und eventuell Korrosion des Elektrodengitters:



Der zeitliche Verlauf des Zelloberdruckes während der erwähnten stromlosen Periode (78 h) und anschliessend bei drei Ladungen der Zelle mit verschiedenen Ladeströmen ($i_{\text{Lad}} = 50, 100$ und 200 mA; immer konstante Ladungsmenge $Q_{\text{Lad}} = 1,9$ A h) und drei Entladungen ($i_{\text{Entl}} = 200$ mA; Entladeschlussspannung $1,7$ V) wird in der Abb. 5 dargestellt. Nach der ersten und zweiten Entladung folgte eine Ruhepause (25 bzw. 18,5 h) bevor zur nächsten Ladung übergegangen wurde.

Aus der Abb. 5 ist zu sehen, dass man bei den drei Ladungen drei deutliche Druckspitzen erhält. Während der Entladung und unmittelbar danach auch in der Ruhepause (stromloser Zustand) kann man einen Druckabfall feststellen, der durch den O_2 -Zyklus an der negativen Elektrode verursacht wird. Der Druckanstieg und nachfolgende Druckabfall, in Abhängigkeit von der Messzeit, zeigt in der Nähe der Druckspitze einen linearen Verlauf, dessen Neigung ($\Delta P/\Delta t$) zur Charakterisierung der O_2 -Reduktionsgeschwindigkeit an der separatorfreien Pb-Elektrodenoberfläche dienen kann. Der lineare Druckanstieg vor der Druckspitze ist durch drei Vorgänge bestimmt:

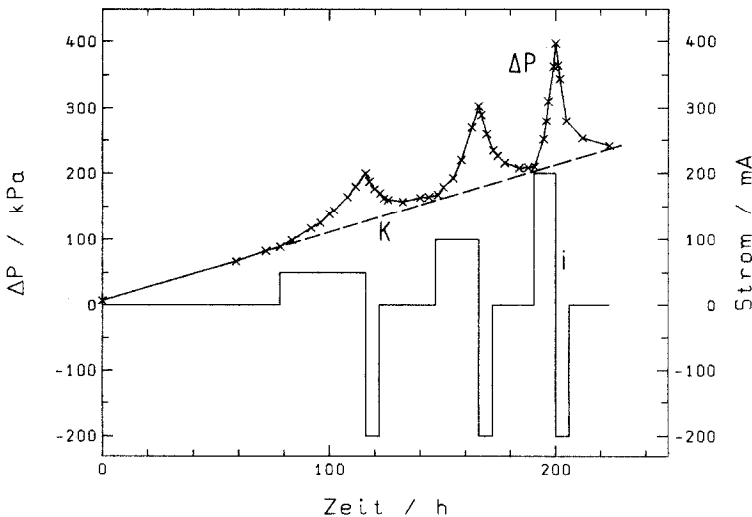


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf des Zelloberdruckes bei drei Ladungen ($i_{\text{Lad}} = 50, 100, 200$ mA) und drei Entladungen ($i_{\text{Entl}} = 200$ mA), Ladungsmenge $Q_{\text{Lad}} = 1,9$ A h, 52%ige H_2SO_4 + 22 g/l 85%ige H_3PO_4 , Raumtemperatur, PORVIC-Separator. Der gestrichelt eingezeichnete Verlauf (K) entspricht dem Druckverlauf ohne Strom (H_2 -Bildung durch Korrosion).

- Korrosionsreaktion an der Pb-Elektrode (Gl. (6)), charakterisiert durch die Korrosionsdruckanstiegsgeschwindigkeit (K)
- Sauerstoff- und eventuelle Wasserstoffbildung durch den Ladestrom, charakterisiert durch die Ladedruckanstiegsgeschwindigkeit (L)
- Sauerstoff-Reduktion an der negativen Pb-Elektrode, charakterisiert durch die O_2 -Reduktions-Druckabfallgeschwindigkeit (R)

Der lineare Druckabfall nach der Druckspitze ist natürlich nur durch K und R kontrolliert ($L = 0$). In Abb. 5 ist eine gestrichelte Gerade eingezeichnet, die eine Extrapolation des Korrosionsdruckanstieges (K) im stromlosen Zustand darstellt. Wenn die Kurven nach dem Druckabfall fast die gestrichelte Linie erreichen, ist dies ein Beweis dafür, dass es in der Zelle während des Ladevorgangs zu keiner zusätzlichen Wasserstoffbildung (verursacht durch den Ladestrom i_{Lad}) gekommen ist. Die L -Werte entsprechen also nur der Sauerstoffbildung an der positiven PbO_2 -Elektrode.

Durch Anwendung der drei Größen (K, L, R) können folgende Beziehungen aufgestellt werden:

$$\text{Gesamte Druckanstiegsgeschwindigkeit} = K + L - R$$

$$\text{Gesamte Druckabfallgeschwindigkeit} = R - K$$

Experimentell erhält man $K = 0,92 \text{ kPa h}^{-1}$ und danach gilt z.B. für die erste Druckspitze:

$$0,92 + L - R = 5,2$$

$$R - 0,92 = 6,5$$

$$R = 7,42 \text{ kPa} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$L = 11,7 \text{ kPa} \cdot \text{h}^{-1}$$

Auf diese Weise war es möglich, die O_2 -Reduktionsgeschwindigkeit (identisch mit der O_2 -Reduktions-Druckabfallgeschwindigkeit d.h. R) an der negativen Elektrode in der verwendeten Elektrodenanordnung im Ladestrombereich von 50 bis 200 mA zu berechnen. Da die R -Werte vom Ladestrom linear abhängig sind, kann man auch eine spezifische O_2 -Reduktionsrate berechnen, und es ergibt sich ein Wert von $0,182 \text{ kPa} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1}$. Dieser Wert definiert die spezifische Sauerstoff-Reduktionsrate bei nicht stationären Bedingungen für die entsprechende Pb-Elektrode unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Temperatur, Elektrolytart, Elektrodenanordnung, Ladebedingungen).

Bei längerer Ladung ($Q_{\text{Lad}} < 1,9 \text{ A h}$) beobachtet man die Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen der O_2 -Bildung (L) an der positiven Elektrode und dem O_2 -Verzehr (R) an der negativen Elektrode. Das ist in der Abb. 6 gezeigt. In dieser Abbildung ist der Druck- und Potentialverlauf beim Laden und Überladen der Zelle mit $i_{\text{Lad}} = 100 \text{ mA}$ dargestellt. Im Prinzip kann man die $\Delta P(Q_{\text{Lad}})$ -Kurve in drei Q_{Lad} -Bereiche unterteilen:

Im ersten Bereich (Q_{Lad} bis $1,0 \text{ A h}$) ist ein allmählicher Anstieg des Zellendruckes ($L + K - R$) zu beobachten; er wird durch die beginnende Sauerstoffbildung an der positiven PbO_2 -Elektrode verursacht, während sich

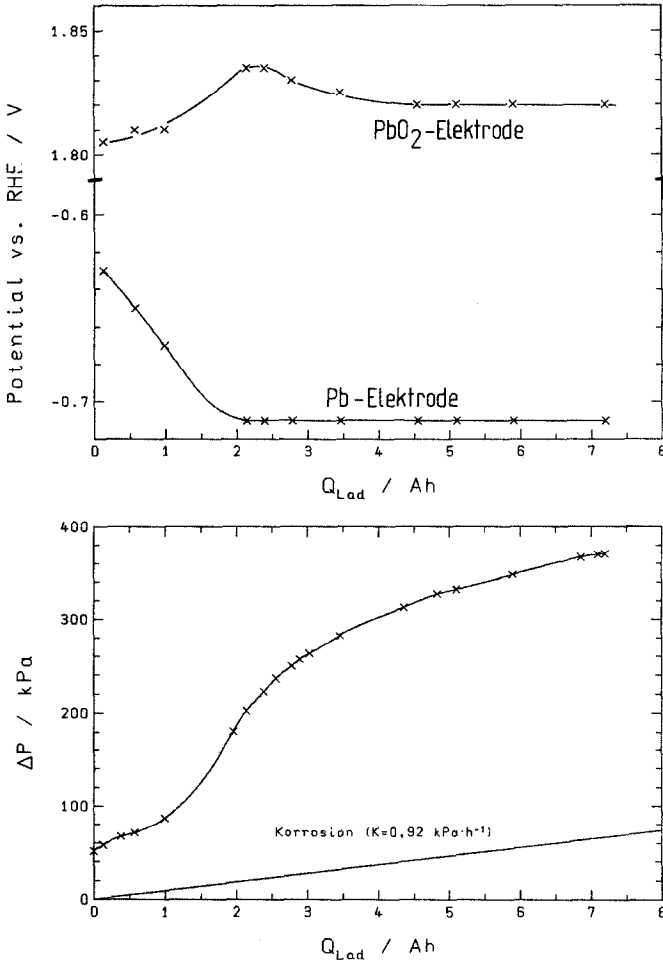


Abb. 6. Abhängigkeit der Elektrodenpotentiale (oben) und des Zellendruckes (unten) von der Ladungsmenge. Ladestrom = 100 mA, 52%ige H_2SO_4 + 22 g/l 85%ige H_3PO_4 , Raumtemperatur, PORVIC-Material als Separator. Die unten im Bild eingezeichnete Gerade zeigt den durch Korrosion verursachten Anteil des Druckanstieges (stromloser Zustand).

die negative Elektrode noch in einem Potentialbereich befindet, in welchem die Sauerstoffreduktion relativ klein ist (Sulfatschichten auf der Oberfläche). Die Ladungsmenge $Q_{Lad} = 1,0$ A h entspricht etwa 80% der Entladekapazität der Zelle, so dass man schon eine beträchtliche O_2 -Bildung erwarten kann.

Der zweite Bereich ($Q_{Lad} = 1,0$ bis 2,4 A h) ist durch einen steilen Druckanstieg ($L + K - R$) gekennzeichnet; er wird durch eine starke und schon konstante Sauerstoffbildung an der inzwischen fast voll geladenen positiven Elektrode (Anstieg des PbO_2 -Elektrodenpotentials in anodische Richtung in Abb. 6) verursacht. Gleichzeitig verschiebt sich auch das Pb-Elektrodenpotential weiter in kathodische Richtung und diese Potentialver-

schiebung könnte schon mit einer geringen Wasserstoffbildung verbunden sein. Das steigende Sauerstoffangebot führt aber gleichzeitig zur steigenden Sauerstoffreduktion (d.h. zum steigenden R -Wert) an der negativen Pb-Elektrode, so dass in der Potentialkurve der negativen Elektrode eine ausgeprägte Potentialstufe (Plateau) bemerkbar ist. Diese Potentialstufe spiegelt einen schon beträchtlichen Anteil der Sauerstoffreduktion (identisch mit dem R -Wert) an dem gesamten Elektronenverbrauch der negativen Elektrode wider, aber trotzdem wurde das Gleichgewicht ($L = R$) noch nicht erreicht.

Der dritte Bereich ($Q_{\text{Lad}} = 2,4$ bis $7,2$ A h) ist durch den Übergang in eine Grenzneigung bei der $\Delta P(Q_{\text{Lad}})$ -Kurve gekennzeichnet. Im Bereich $Q_{\text{Lad}} = 6,5$ bis $7,2$ A h entspricht die Neigung der $\Delta P(Q_{\text{Lad}})$ -Kurve ziemlich genau dem Korrosionsdruckanstieg ($K = 0,92$ kPa \cdot h $^{-1}$), der bei der Zelle vorher im stromlosen Zustand festgestellt wurde, das Bleielektrodenpotential ist in diesem Bereich schon ziemlich stabil. Bei der positiven PbO₂-Elektrode beobachtet man sogar einen Potentialrückgang in kathodische Richtung, der offensichtlich mit einer starken Sauerstoffbläschen-Bildung verbunden ist. Das führt zum Ausgleich des ursprünglich gebildeten Konzentrationsgradienten in der starken Elektrolytlösung. Der an der positiven Elektrode gebildete Sauerstoff wird an der negativen Pb-Elektrode immer schneller reduziert ($R \rightarrow L$). Das führt zu einer Verminderung des Druckanstieges, schliesslich hat sich im Bereich $Q_{\text{Lad}} = 6,5$ bis $7,2$ A h das dynamische Gleichgewicht eingestellt, und die Sauerstoffbildungsgeschwindigkeit (identisch mit dem L -Wert) ist mit dem Sauerstoffverzehr (identisch mit dem R -Wert) identisch ($L = R$). Weiterhin wird der leichte Druckanstieg nur durch die Korrosionsvorgänge in der Zelle verursacht, da die Neigung von K auf keine elektrochemische Wasserstoffbildung durch den Ladestrom schliessen lässt.

Nachdem das dynamische Gleichgewicht zwischen Sauerstoffbildung und -verzehr eingestellt war, wurde die Überladung der Zelle beendet. Es folgten Messungen im stromlosen Zustand, die zur Berechnung des R -wertes führten:

Gesamte Druckabfallgeschwindigkeit $R - K = 33,5$

$$R = 33,5 + 0,92$$

$$R = 34,4 \text{ kPa}\cdot\text{h}^{-1}$$

Dieser Wert entspricht der Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit an der verwendeten Pb-Elektrode unter quasi stationären Bedingungen bei einem Ladestrom von 100 mA. Die spezifische Sauerstoffreduktionsrate beträgt bei diesen Bedingungen $0,344$ kPa \cdot h $^{-1}\cdot$ mA $^{-1}$. Dieser Wert liegt etwa 90% höher als der für die nichtstationären Verhältnisse berechnete.

39%ige H₂SO₄, PORVIC als Separator und Elektrolytträger

Als Elektrolyt wurde 39%ige H₂SO₄ mit einem Zusatz von 22 g/l 85%-iger H₃PO₄ benutzt. Der Separator und Elektrolytträger bestand aus 4 Schichten PORVIC-Separator ($4 \times 0,75 = 3,0$ mm, Tab. 1). Die Zelle wurde zuerst galvanostatisch mit dem Ladestrom von 50 mA geladen ($Q_{\text{Lad}} = 3,3$ A h), danach folgte im stromlosen Zustand die Bestimmung des R -wertes

($R = 19 \text{ kPa} \cdot \text{h}^{-1}$). Bei der anschliessenden Entladung mit 300 mA wurde eine Entladekapazität $Q_{\text{Entl}} = 1,50 \text{ A h}$ gemessen. Die Resultate der Druck- und Potentialmessungen sind in Abb. 7 wiedergegeben. Im Gegensatz zu der 52%igen Säure wurde bei dem verdünnteren Elektrolyten kein Korrosionsdruckanstieg ($K = 0$) festgestellt. Zu Beginn der Ladeperiode konnte sogar ein leichter Unterdruck festgestellt werden, der durch eine Reduktion des, beim Verschliessen der Zelle eingeschlossenen, Luftsauerstoffs an der negativen Elektrode verursacht wird. Nach einem leichten Druckanstieg (bis $Q_{\text{Lad}} = 1,8 \text{ A h}$) kann man einen steileren Anstieg feststellen, der auf die starke Sauerstoffbildung an der positiven PbO_2 -Elektrode zurückzuführen ist. Das wurde durch die Potentialmessungen an der positiven Elektrode bestätigt (Abb. 7). Dabei konnte man, im Gegensatz zu der stärkeren Elektro-

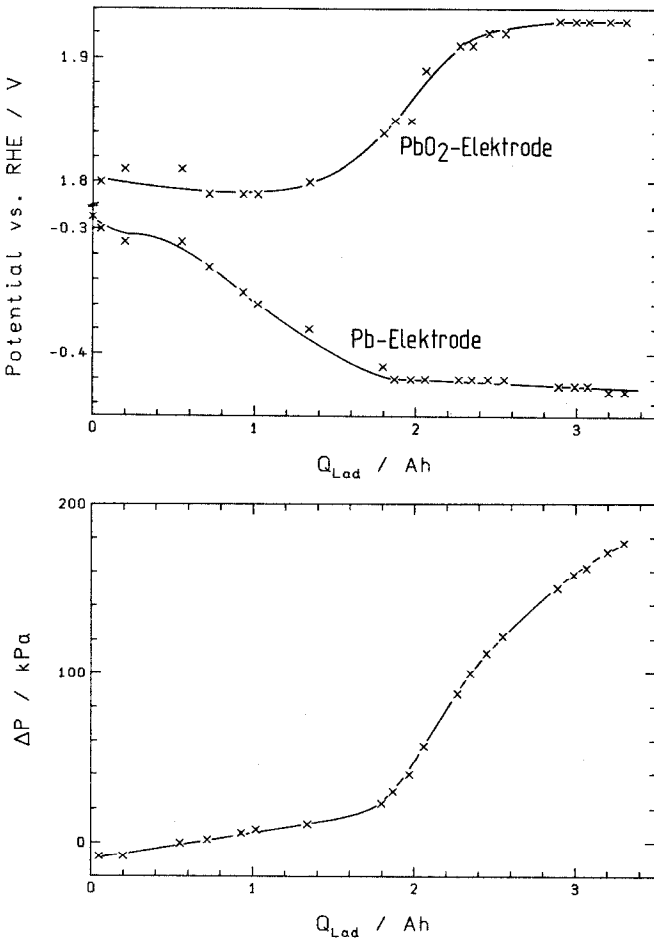


Abb. 7. Abhängigkeit der Elektrodenpotentiale (oben) und des Zellendrucks (unten) von der Ladungsmenge. Ladestrom = 50 mA, 39%ige H_2SO_4 + 22 g/l 85%ige H_3PO_4 , Raumtemperatur, PORVIC-Material als Separator.

lytlösung (Abb. 6), bei starker O_2 -Bildung kein Potentialmaximum beobachten, was den diskutierten Röhreffekt der O_2 -Bläschen (Abb. 6) bestätigt.

Bei etwa $Q_{Lad} = 2,5$ A h kann man eine deutliche Senkung der Druckanstiegsgeschwindigkeit beobachten, es erfolgt aber bis $Q_{Lad} = 3,2$ A h keine Einstellung eines Druckgleichgewichtes. In diesem Bereich ($Q_{Lad} = 2,5$ bis $3,2$ A h) kommt es offensichtlich zur Ausbildung des O_2 -Zyklus, der aber von einer Wasserstoffbildung an der negativen Pb-Elektrode begleitet wird. Ein Beweis dafür ist der restliche konstante Überdruck ($\Delta P(H_2) = 49$ kPa), der in der Zelle noch 19 h nach Ende der Ladeperiode festgestellt wurde. Im Gegensatz zur 52%igen Schwefelsäure nimmt diese Wasserstoffbildung nicht ständig zu, sondern sie wird durch das Potential der negativen Elektrode bestimmt und kontrolliert. Die Drucksenkung im stromlosen Zustand entspricht nachher der O_2 -Reduktion an der negativen Elektrode ($R = 19$ kPa·h⁻¹).

39%ige H_2SO_4 , Glasvlies 'BINZER' als Separator-Elektrolytträger

Mit diesem Material wurde, wie mit dem PORVIC-Material, eine Ladung mit $i_{Lad} = 50$ mA durchgeführt. Im Wesentlichen wurden mit PORVIC-Material vergleichbare Resultate im Verlauf der $\Delta P(Q_{Lad})$ -Kurven erhalten. Bei der Zelle mit BINZER-Material wurden jedoch geringere Überdrücke zum Ende der Ladeperiode und höhere O_2 -Reduktionsraten (R) während der stromlosen Periode gefunden (s. Abb. 8, 9). Dies ist durch eine gewisse O_2 -Durchlässigkeit des Glasvlies-Materials zu erklären, dadurch wird die Reaktionsfläche an der negativen Elektrode etwas grösser.

Die Ursache für die in der Zelle mit Glasvlies BINZER im Vergleich zu PORVIC sehr geringen restlichen H_2 -Überdrücke ($\Delta P(H_2) = 7,5$ kPa), die nach 18 h Ruhepause festgestellt wurden, kann auch als Folge der erwähnten grösseren Reaktionsfläche an der negativen Elektrode interpretiert werden. Dementsprechend wird auch die schon diskutierte Unterdrückung der Wasserstoffbildung durch Sauerstoff wirksamer.

39%ige H_2SO_4 , Glaswatte oder Asbest als Separatoren und Elektrolytträger

Es wurde zunächst Glaswatte U-90 (Tab. 1) eingesetzt und mit einer Ladeperiode ($i_{Lad} = 100$ mA) begonnen. Gleich zu Beginn der Ladeperiode wurde eine starke Gasbildung festgestellt, nach der Ladung mit $0,73$ A h wurde auch im stromlosen Zustand weiterhin ein Druckanstieg beobachtet. Deshalb wurde die Zelle demontiert, an den negativen Elektroden wurde auch danach in reiner Elektrolytlösung weiter eine starke Wasserstoffentwicklung beobachtet. Ähnlich waren die Ergebnisse mit Asbest. Die Verwendung von Glaswatte U-90 oder Asbest verursacht offensichtlich eine starke Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode. Dieser Effekt wird auf Verunreinigungen in den beiden Separatormaterialien zurückgeführt [18 - 22].

Vergleich von zwei unterschiedlichen Auswertungen der Sauerstoff-reduktionsgeschwindigkeit

In dieser Arbeit wurde als Kriterium für die O₂-Reduktionsgeschwindigkeit der Druckabfall nach der Ladung im stromlosen Zustand zugrunde gelegt. Natürlich ist es prinzipiell möglich ein weiteres Kriterium zu benutzen, das z.B. für gasdichte Ni/Cd-Zellen verwendet wurde [23]. Es handelt sich dabei um die Abhängigkeit des Zellenüberdruckes (ΔP), der sich während der Überladung der Zelle einstellt, vom Ladestrom. Je kleiner der Überdruck (ΔP) bei konstantem Ladestrom ist, desto grösser ist die O₂-Reduktionsgeschwindigkeit. Dieser Überdruck ist bei gasdichten Ni/Cd-Zellen nur durch den Sauerstoff verursacht, da die Wasserstoffbildung an der Cadmiumelektrode vermieden werden kann, so dass man ihn als stationären Sauerstoffüberdruck ($\Delta P(\text{O}_2)$) bezeichnen kann.

Für die verschlossene PbO₂/Pb-Zelle könnte man den O₂-Überdruck ($\Delta P(\text{O}_2)$) aus der Differenz zwischen dem gesamten Überdruck (ΔP) und dem restlichen H₂-Überdruck ($\Delta P(\text{H}_2)$) erhalten:

$$\Delta P(\text{O}_2) = \Delta P - \Delta P(\text{H}_2) \quad (7)$$

Die $\Delta P(\text{O}_2)$ (i_{Lad})-Abhängigkeit sollte für die diffusionsbestimmte O₂-Reduktion an der Oberfläche der negativen Bleielektrode linear sein, was durch folgende Überlegungen begründet ist:

Unter stationären O₂-Druckverhältnissen in der verschlossenen Zelle muss die Sauerstoffmenge (m), die sich an der positiven PbO₂-Elektrode in einer Zeiteinheit (t) bei konstantem Ladestrom (i_{Lad}) gebildet hat, der an der Oberfläche der negativen Pb-Elektrode reduzierten Sauerstoffmenge gleich sein. Für diese O₂-Menge gilt nach dem Faraday'schen Gesetz:

$$\frac{m}{t} = i_{\text{Lad}} \frac{M}{n \cdot F} \quad (8)$$

($M = \text{O}_2$ -Molekulargewicht, $n = \text{Elektronenzahl}$, $F = \text{Faradaykonstante}$). Diese Sauerstoffmenge muss sich zuerst in dem an der negativen Elektrode befindlichen Elektrolytfilm lösen (Henry'sches Gesetz). Danach diffundiert diese O₂-Menge durch den Elektrolytfilm (Dicke δ) zur Oberfläche der Elektrode (Fick'sches Gesetz) und wird dort reduziert. Für diese O₂-Menge gilt:

$$\frac{m}{t} = \frac{S}{\delta} D(\text{O}_2) \cdot k \cdot \Delta P(\text{O}_2) \quad (9)$$

($S = \text{effektive Reaktionsfläche an der Pb-Elektrode}$, $D(\text{O}_2) = \text{O}_2$ -Diffusionskoeffizient, $k = \text{Löslichkeitskoeffizient im Henry'schen Gesetz}$, $\delta = \text{Länge des Diffusionsweges d.h. Dicke des Elektrolytfilmes}$)

Durch Kombination der Gleichungen (8) und (9) gilt für die erwähnte $\Delta P(\text{O}_2)$ (i_{Lad})-Abhängigkeit:

$$\Delta P(\text{O}_2) = \frac{M}{nFD(\text{O}_2)k} \frac{\delta}{S} i_{\text{Lad}} \quad (10)$$

Durch Verwendung von Konstanten gilt:

$$M \cdot (nFD(O_2)k)^{-1} = K_1 \text{ (Phys.-chem. Konstante)} \quad (11)$$

$$\frac{\delta}{S} = K_2 \text{ (Zellen- und Elektrodenkonstante)} \quad (12)$$

und schliesslich gilt:

$$\Delta P(O_2) = K_1 \cdot K_2 \cdot i_{\text{Lad}} \quad (13)$$

Je kleiner nun bei konstantem Ladestrom ($i_{\text{Lad}} = \text{konst}$) der O_2 -Überdruck in der Zelle ist, desto höher ist die O_2 -Reduktionsgeschwindigkeit. Es müssen zudem bei konstantem Ladestrom die K_1 - und K_2 -Konstanten möglichst klein gehalten werden. Durch eine bestimmte Elektrolytkonzentration ($D(O_2)$ - und k -Werte werden beeinflusst) und Struktur der negativen Pb-Elektrode (Einfluss auf den O_2 -Reduktionsmechanismus d.h. den n -Wert) wird also die K_1 -Konstante beeinflusst. Durch die Zellenkonstruktion (Separator, Elektrodenanordnung, Elektrolytmenge usw.) werden die δ - und S -Werte und dadurch die K_2 -Konstante kontrolliert.

Eine Auftragung der $\Delta P(O_2)$ (i_{Lad})-Abhängigkeit, die experimentell nach konstanter Ladungsmenge ($Q_{\text{Lad}} = 3,0 \text{ A h}$) bei der PbO_2/Pb -Zelle erhalten wurde, ist in der Abb. 8 dargestellt. Die $\Delta P(O_2)$ -Werte in 52%iger Schwefelsäure (Kurve 1) wurden dabei durch K -Werte korrigiert. Wie schon erwähnt, wurden auch die $\Delta P(O_2)$ -Werte für 39%ige (Kurven 2 und 3) Säure durch $\Delta P(H_2)$ -Werte korrigiert. Die erhaltenen linearen Abhängigkeiten sind ein Beweis für diffusionsbestimmte O_2 -Reduktion an der Oberfläche der negativen Elektrode. Weiterhin wird deutlich, dass der Einfluss der beiden

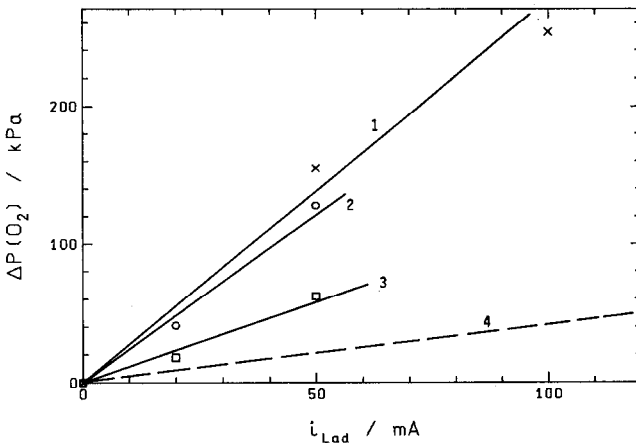


Abb. 8. Abhängigkeit des stationären O_2 -Überdruckes vom Ladestrom bei Raumtemperatur, $Q_{\text{Lad}} = 3 \text{ A h}$, Kurve (1) 52%ige H_2SO_4 PORVIC; Kurve (2) 39%ige H_2SO_4 PORVIC; Kurve (3) 39%ige H_2SO_4 Glasvlies BINZER; Kurve (4) zum Vergleich Ni/Cd-Zelle (gasdicht).

H_2SO_4 -Konzentrationen auf die O_2 -Reduktion bei den Messungen mit PORVIC-Separator nicht gross ist. Die weniger konzentrierte Elektrolytlösung bringt für die O_2 -Reduktion gewisse Vorteile, wie günstigere Transportmöglichkeiten für den Sauerstoff im Elektrolytfilm [1] und höhere O_2 -Löslichkeit [24]. Der deutliche Unterschied zwischen den Kurven 2 (PORVIC-Material) und 3 (BINZER-Material), verursacht durch die unterschiedliche O_2 -Durchlässigkeit der beiden Separator-Elektrolytträger-Materialien, wurde schon diskutiert.

Wenn wir die O_2 -Reduktionsgeschwindigkeit (R -Werte, über die Druckabnahme im stromlosen Zustand berechnet) in Abhängigkeit vom Ladestrom darstellen (siehe Abb. 9), erhalten wir ein mit der Abb. 8 qualitativ vergleichbares Bild. Dies deutet auf Vergleichbarkeit beider Arten der Auswertung der O_2 -Reduktionsgeschwindigkeit hin.

In Abb. 8 wurde versucht, die O_2 -Reduktionsgeschwindigkeit in H_2SO_4 , mit Werten, die für das Ni/Cd-System bestimmt wurden, zu vergleichen. Ein direkter Vergleich ist allerdings nicht möglich, da bei der Ni/Cd-Zelle eine andere Elektrodenanordnung und andere Separatoren verwendet werden. Falls man versucht, die für Ni/Cd-Zellen veröffentlichten Resultate [23] auf die experimentellen Verhältnisse bei der PbO_2/Pb -Zelle zu übertragen, ergibt sich die gestrichelte Linie (Kurve 4) in Abb. 8. Wenn man z.B. die Ladeströme, die einem konstanten stationären Überdruck $\Delta P(\text{O}_2) = 50 \text{ kPa}$ entsprechen, vergleicht, stellt man fest, dass die O_2 -Reduktionsgeschwindigkeit bei der Verwendung von BINZER-Material doppelt so hoch ist als bei PORVIC, aber immer noch dreimal kleiner als beim Ni/Cd-System.

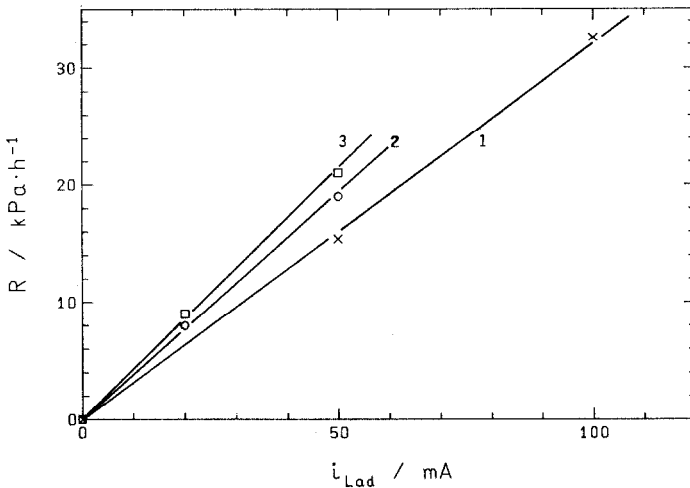


Abb. 9. Abhängigkeit der O_2 -Reduktionsgeschwindigkeit (R) vom Ladestrom (i_{Lad}) für die gasdichte Zelle bei Raumtemperatur, Kurve (1) 52%ige H_2SO_4 PORVIC; Kurve (2) 39%ige H_2SO_4 PORVIC; Kurve (3) 39%ige H_2SO_4 Glasvlies BINZER.

Schlussfolgerungen

— Mit Hilfe eines angekoppelten Massenspektrometers ('on-line'-Technik) lässt sich die Wasserstoffbildung an porösen Bleielektroden während der Aufnahme eines zyklischen Voltamogramms verfolgen.

— Bei glatten rotierenden Elektroden läuft die O_2 -Reduktion sowohl an reinem Blei wie auch an der Pb/Ca/Sn-Legierung über den $4e^-$ -Mechanismus, und die O_2 -Reduktionsgeschwindigkeit ist durch die Sauerstoffdiffusion begrenzt.

— Während bei 39%iger Säure unter unseren Versuchsbedingungen Korrosionsreaktionen noch zu vernachlässigen sind, wird bei 52%iger Säure der Gasüberdruck in der verschlossenen Zelle auch durch den Wasserstoffpartialdruck (infolge Korrosion) verursacht.

— Der O_2 -Zyklus in der verschlossenen Zelle wird durch die unterschiedliche O_2 -Durchlässigkeit des Separators wesentlich beeinflusst und durch die höheren O_2 -Reduktionsraten wird die H_2 -Bildung an der Pb-Elektrode unterdrückt.

Danksagung

Einer der Autoren (J. Mrha) wurde von der Alexander von Humboldt-Stiftung gefördert und möchte sich bei dieser Stiftung für die grosszügige Unterstützung bedanken.

Der Accumulatorenfabrik Sonnenschein GmbH, Büdingen möchten wir für die freundliche Überlassung von Gitterplatten und Pb/Ca/Sn-Legierungsmaterial zur Herstellung der rotierenden Elektrode danken.

Der Fa. Ciba-Geigy, Wehr (Baden) danken wir für die freundliche Überlassung von Araldit-Proben zum Eingiessen der Elektroden.

Den Kollegen Dr Lungu, Dr Tuphorn (Sonnenschein) und Dr Voss (VARTA) danken wir für kritische Durchsicht des Manuskripts.

Literatur

- 1 R. D. Armstrong and K. L. Bladen, *J. Appl. Electrochem.*, 7 (1977) 345.
- 2 C. S. C. Bose and N. A. Hampson, *J. Power Sources*, 19 (1987) 261.
- 3 H. Tuphorn, in *Elektrochemische Energietechnik*, B. Min. für Forschung und Technologie, Minzel-Druck, Hof, 1981, S. 144 - 156.
- 4 P. Rüetschi and R. T. Angstadt, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 555.
- 5 S. Hills and D. L. K. Chu, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 1155.
- 6 B. K. Mahato, E. Y. Weissmann and E. C. Laird, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 13.
- 7 B. K. Mahato and E. C. Laird, in D. H. Collins (ed.), *Power Sources 5*, Academic Press, London, 1975, p. 23.
- 8 J. Atkin, R. Bonnaterre and J. F. Laurent, in D. H. Collins (ed.), *Power Sources 6*, Academic Press, London, 1977, p. 91.
- 9 A. N. Flemming and J. A. Harrison, in D. H. Collins (ed.), *Power Sources 5*, Academic Press, London, 1975, p. 1.
- 10 E. A. Chomskaja, N. F. Gorbatscheva und N. B. Toloskov, *Elektrochimija*, 16 (1980) 56.

- 11 D. H. Mc Clelland and J. Devitt, *U.S. Patent 3 862 861* (1975).
- 12 E. A. Chomskaja, N. F. Gorbatscheva, T. V. Archipova and N. F. Burbanova, *Elektrochimija*, 21 (1985) 363.
- 13 W. Greife, *J. Power Sources*, 19 (1987) 201.
- 14 G. Hoffmann und W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.*, 180 (1984) 565.
- 15 G. Hoffmann, *Inauguraldissertation*, Bonn, 1983.
- 16 L. Grambow, *Inauguraldissertation*, Bonn, 1978.
- 17 O. Wolter, M. C. Giordano, J. Heitbaum and W. Vielstich, in W. E. O'Grady, P. N. Ross and F. G. Will (eds.), *Proc. Symp. Electroanalysis*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981, pp. 235 - 253.
- 18 M. Maja and N. Penazzi, *J. Power Sources*, 22 (1988) 1.
- 19 J. R. Pierson, C. E. Weinlein and C. E. Wright, in D. H. Collins (ed.), *Power Sources 5*, Academic Press, London, 1975, p. 97.
- 20 B. K. Mahato and W. H. Tiedemann, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2139.
- 21 P. Cartier, A. Sehili and H. Nguyen, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 835.
- 22 A. Arlach, G. Clerici, M. Maja and N. Penazzi, in L. J. Pearce (ed.), *Power Sources 10*, Paul Press Ltd., London, 1985, p. 295.
- 23 J. Mrha, J. Jindra, M. Musilova, J. Peizker, M. Polydorova, J. Garche and M. Hauptmann, *J. Power Sources*, 7 (1981/82) 65.
- 24 K. E. Gubbins and R. D. Walter, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 469.