

ZUM EINFLUSS VON ZINN AUF DAS PASSIVATIONSVERHALTEN DER BLEIDIOXIDELEKTRODE

H. DÖRING^a, J. GARCHE^b, W. FISCHER^b und K. WIESENER^a

^aTU Dresden, Sektion Chemie, Mommsenstrasse 13, DDR 8027 Dresden (D.D.R.)

^bZentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der AdW der DDR, DDR 8027 Dresden (D.D.R.)

(Eingegangen am 24. Oktober 1988; durchgesehen am 25. August 1989)

Zusammenfassung

Während der stromlosen Standzeit (Hochtemperaturtrocknung, Batterielagerung) verändert sich die Korrosionsschicht der PbO₂-Elektrode. Das führt zu einem beträchtlichen Spannungsabfall (Passivation) bei der Entladung der Elektrode über die Korrosionsschicht.

Nichtohmsche Eigenschaften sowie eine Potential- und Polaritätsabhängigkeit des Elektrodenwiderstandes werden durch potentiodynamisch erhaltene *U-I*-Kurven von passivierten und trocken-vorgeladenen PbO₂-Elektroden nachgewiesen. Durch Impedanzmessungen an diesen Elektroden konnte gezeigt werden, dass die Passivschicht zusätzlich zu einem nicht-linearen Widerstandsanteil durch eine kapazitive Komponente beschrieben werden kann.

Eine Passivation der PbO₂-Elektrode während der Trocknung und Lagerung kann durch Auftragen einer Sn-Schicht auf das Elektrodengitter vermieden werden.

Die Ursachen für die Nichtpassivierung der Elektrode in Gegenwart von Sn ist nicht klar. Verschiedene Möglichkeiten werden jedoch diskutiert, z.B. eine starke Dotierung des PbO_n, die zu einem beträchtlichen Leitfähigkeitsanstieg des PbO_n und möglicherweise zu einer Änderung des Halbleitertyps führt.

Summary

During the open circuit period (high temperature drying, battery storage) the corrosion layer of the PbO₂ electrode undergoes changes which lead to a considerable potential drop (passivation) at its discharge across the corrosion layer.

The non-ohmic properties and the potential and polarity dependence of the electrode resistance was shown by potentiodynamically generated *U-I* curves at passivated dry-charged PbO₂ electrodes. By impedance measurements at these electrodes it was shown that the passive layer is

characterized by a capacity component, in addition to the non-linear resistance.

The passivation of the PbO_2 electrode during drying and storage is avoided by plating the grid of the electrode with a tin layer. The reason for the non-passivation of the electrode in the presence of tin is not clear. Different possibilities are discussed, e.g. a high doping of PbO_n , so that this PbO_n has a considerably higher conductivity and possibly also changes its kind of conductivity into an n-semiconductor.

Die Korrosionsschicht des Pb-Gitters hat entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der positiven Bleiakkulatorelektrode. Sie trennt einerseits die beiden Komponenten Gitterblei und Aktivmassen- PbO_2 , die an sich bereits ein in der positiven Elektrode vorhandenes Bleiakkulatorsystem darstellt. Andererseits muss die Korrosionsschicht auch beide Komponenten miteinander elektrisch verbinden.

Während der Standzeit bei offenem Stromkreis unterliegt die Korrosionsschicht Veränderungen, die dazu führen können, dass bei der anschliessenden Entladung der PbO_2 -Elektrode ein beträchtlicher zusätzlicher Spannungsabfall verzeichnet werden kann. Dies wird insbesondere nach der Hochtemperaturtrocknung ($T > 100^\circ\text{C}$) und nach langer Lagerung mit und ohne Elektrolyt beobachtet [1 - 11].

Während der Ruhephase bei offenem Stromkreis wird der in der Korrosionsschicht zwischen Gitterblei und Aktivmassen- PbO_2 bestehende Sauerstoffgradient abgebaut [6, 7].

Der Abbau des Sauerstoffgradienten erfolgt einerseits durch die stets stattfindende Festkörperreaktion, indem Sauerstoffionen in Richtung Gitter diffundieren und Elektronen entsprechend antipolar in Richtung Aktivmasse. Die Möglichkeit der Sauerstoffionenwanderung in der Korrosionsschicht wird von Kabanov *et al.* [12] als auch von Pavlov [13, 14] bei der anodischen Oxydation des Bleis beschrieben. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird bei erhöhten Temperaturen durch die Verbesserung der Sauerstoffdiffusion stark beschleunigt, findet aber prinzipiell auch bei Raumtemperatur statt [7]. Schendler bestimmte den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten in PbO_2 mit $D_0 \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ für $T = 22^\circ\text{C}$ [15]. Diese Ausgleichsvorgänge, an denen das Gitterblei, PbO , PbO_n und PbO_2 der Korrosionsschicht und unter Umständen Aktivmassen- PbO_2 beteiligt sind, führen zu einer Verbreiterung der PbO_n -Zone ($1 \leq n \leq 1,5$), die bei der Elektrode einen hohen elektrischen Widerstand und Halbleitereigenschaften hervorruft [6, 7].

In Gegenwart von Elektrolyt kann es andererseits in der Korrosionsschicht zusätzlich zu Flüssigphasenlokalelementreaktionen zwischen dem Gitterblei und dem PbO_2 bzw. zwischen dem PbO und PbO_2 kommen, die ebenfalls eine Verbreiterung der Zone des PbO_n hervorrufen [2, 7, 11].

Der Einsatz von Zinn wird insbesondere als Gitterlegierungsbestandteil schon seit längerem praktiziert. Aus metallurgischer Sicht besteht der Vorteil vor allem in einer Verbesserung der Giessbarkeit insbesondere für PbCa-Gitter. Es verringert den 'Ca-Abbrand' und erhöht die Gitterfestigkeit durch die Ausscheidung von Sn_3Ca [16, 17]. Für zinnhaltige positive Gitter wurde nach zyklischer anodischer Belastung ein gleichmässiger Korrosionsangriff und eine dünnere Korrosionsschicht beobachtet [17, 18].

Untersuchungen zum Verhalten der Wasserstoffentwicklung an Blei-Zinn-Elektroden zeigten, dass durch Zinn die Wasserstoffüberspannung erhöht und der Tafel-Faktor verringert wird [19]. Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist, den Einfluss von Zinn auf die Passivierung des PbO_2 -Elektrode zu studieren und Möglichkeiten zu finden, auch bei ungünstigen Trocknungs- bzw. Lagerungsbedingungen die Passivierung zu vermeiden.

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden an runden Gittermodellelektroden (Durchmesser = 29 mm, Aktivmassengewicht = 4,8 g + 0,1 g, Dicke = 2,2 mm) mit einer nominalen Kapazität von 0,5 A h durchgeführt.

Elektrodenherstellung

Untersucht wurden Gitter der Legierung $\text{PbSb}_{2,5}$; $\text{PbSb}_{2,5}\text{Sn}_{0.1}$; $\text{PbSb}_{2,5}\text{Sn}_1$ und $\text{PbSb}_{2,5}$ -Gitter, deren Oberfläche galvanisch mit $3 \mu\text{m}$ Zinn (Sn-Bad auf der Basis SnSO_4) bzw. stromlos mit $1,5 \mu\text{m}$ Zinn (Sn-Bad auf der Basis Thioharnstoff) beschichtet wurden bzw. $\text{PbSb}_{2,5}$ -Gitter, auf deren Oberfläche SnCl_2 adsorptiv durch Tauchen der Gitter in eine SnCl_2 -Lösung (salzsauer) gebunden wurde.

Nach dem Pastieren der Gitter wurden die Elektroden bei Raumtemperatur und 90 - 95% Luftfeuchtigkeit gereift. Die Formation der Elektroden erfolgte in H_2SO_4 ($d = 1,05 \text{ g/cm}^3$) bei einem Strom von 80 mA über 24 h bzw. für Elektroden die feucht gelagert wurden in H_2SO_4 ($d = 1,28 \text{ g/cm}^3$) bei gleichem Strom über 30 h.

Elektroden, bei denen der Trocknungseinfluss untersucht wurde, wurden nach einstündiger Spülung unter fließendem Wasser bei 175°C im Trockenschrank 2 h unter Luftumwälzung getrocknet.

Die Lagerung der Elektroden erfolgte in verdünnter Schwefelsäure (Dichte $d = 1,01 \text{ g/cm}^3$, 20 ml je Elektrode) bei 40°C . Für die feuchte Lagerung wurden die Elektroden dem Formationselektrolyten entnommen, abgetropft, mit feuchten Scheidern umgeben und in verschlossenen Gefässen bei 40°C gelagert.

Die getrockneten und gelagerten Elektroden wurden in Schwefelsäure ($d = 1,28 \text{ g/cm}^3$) eingetaucht und wenn nicht anders vermerkt, nach 20 minütiger Aktivierungszeit gegen zwei Reinbleiche galvanostatisch mit einem Strom von $I = 1,5 \text{ A}$ bei Raumtemperatur entladen. Das Anfangspotential wird 10 s nach Entladebeginn bestimmt. Alle Potentiale wurden

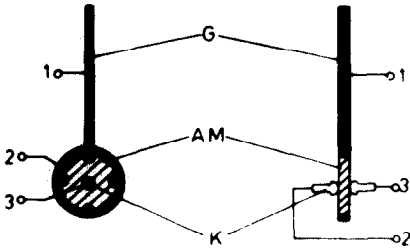


Abb. 1. Messanordnung zur potentiodynamischen Aufnahme der U - I -Kurven trockener PbO_2 -Elektroden: G, Elektrodengitter (Kontakt 1); AM, Aktivmasse der PbO_2 -Elektrode; K, Kontaktierung der AM durch vergoldete Kupferstifte (Kontakt 2,3).

gegen die $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ ($d = 1,28 \text{ g/cm}^3$)-Bezugselektrode gemessen. Die Aufnahme der U - I -Kurven an trockenen PbO_2 -Elektroden erfolgte potentiodynamisch mit der in Abb. 1 dargestellten Messanordnung und dem Potentiostaten PS 4 (FIS Meinsberg). Die Impedanzspektren wurden mittels des Gerätesystems Solartron 1250/1286 aufgenommen und die Elektronenstrahl-Mikroanalyse erfolgte mit dem energiedispersiven Röntgenspektrometer KEVEX 5100.

Ergebnisse

Galvanostatische Entladung von thermisch und lagerpassivierten PbO_2 -Elektroden unter dem Einfluss von Zinn

Der zusätzliche Spannungsabfall, der bei der galvanostatischen Entladung einer getrockneten bzw. gelagerten gegenüber der ungetrockneten bzw. ungelagerten Elektrode auftritt, wird als Thermopassivierung (η_T) bzw. Lagerpassivierung (η_L) bezeichnet. Da die getrocknete bzw. gelagerte PbO_2 -Elektrode im Betriebselektrolyten (H_2SO_4 , $d = 1,28 \text{ g/cm}^3$) einer

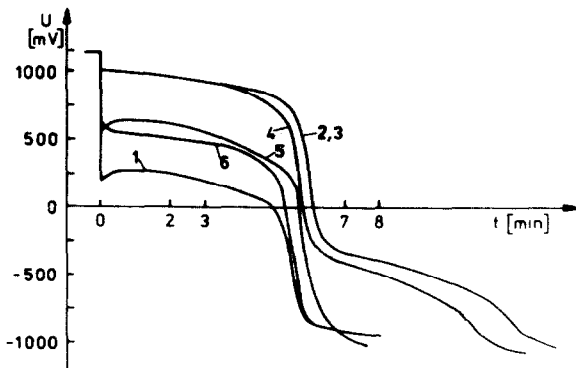


Abb. 2. Galvanostatische Entladekurven von getrockneten PbO_2 -Elektroden ($t_T = 2 \text{ h}$, $T = 175^\circ \text{C}$, $I = 3 \text{ C}_{20}$). (1) Gitter $PbSb_2,5$; (2) Gitter $PbS_2,5$, $3 \mu\text{m}$ galvan. Sn; (3) Gitter $PbSb_2,5$, $1,5 \mu\text{m}$ stromlos Sn; (4) Gitter $PbSb_2,5Sn_1$; (5) Gitter $PbSb_2,5Sn_{0,1}$; (6) Gitter $PbSb_2,5$ adsorptiv Sn.

Depassivierung unterliegt, sind die Passivierungswerte von der Standzeit in diesem Elektrolyten abhängig [20]. In Anwesenheit von Zinn, vor allem in der Nähe der Korrosionsschicht zeigt sich, dass eine deutliche Verbesserung der Entladespannung (Verringerung der Thermopassivation) von getrockneten PbO_2 -Elektroden erzielt werden kann. Abbildung 2 zeigt die galvanostatische Entladekurve (in H_2SO_4 , $d = 1,28 \text{ g/cm}^3$) von vorgetrockneten PbO_2 -Elektroden mit verschiedenen Gitterlegierungen bzw. Zinnbeschichtungen auf dem Gitter.

Es zeigt sich, dass durch die Verwendung von zinnlegierten Bleigittern (mit Sn 0.1%, Kurve 5) bzw. durch adsorptiv gebundene Sn-Verbindungen (Kurve 6) die Thermopassivation gegenüber dem zinnfreien Gitter (Kurve 1) vermindert wird. Beträgt der Zinnanteil des Gitters etwa 1% (Kurve 4) bzw. ist das Gitter mit Zinn beschichtet (Kurve 2, 3) wird die Thermopassivation vollkommen aufgehoben, so dass die Entladekurven annähernd denen frisch formierter Elektroden entsprechen. Dabei erweist sich die Zinnbeschichtung der Gitter aus materialökonomischer Sicht auf Grund der Minimierung des Zinneinsatzes als vorteilhaft.

Abbildung 3 zeigt das Anfangspotential verschiedener Elektroden in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit. Daraus geht hervor, dass die Wirkung des Zinns auf die Nichtausbildung einer Passivschicht und nicht auf die Beschleunigung der Aktivierung zurückzuführen ist, da das Anfangspotential auch nach sehr kurzen Aktivierungszeiten annähernd das Potential frisch formierter Elektroden erreicht.

Neben der positiven Wirkung von Zinn auf die Thermopassivation der PbO_2 -Elektrode, konnten ähnlich gute Resultate auch für die Lagerpassivierung erzielt werden.

In Abb. 4(a) - (d) sind die galvanostatischen Entladekurven der PbO_2 -Elektroden nach unterschiedlich langer Lagerzeit in stark verdünnter

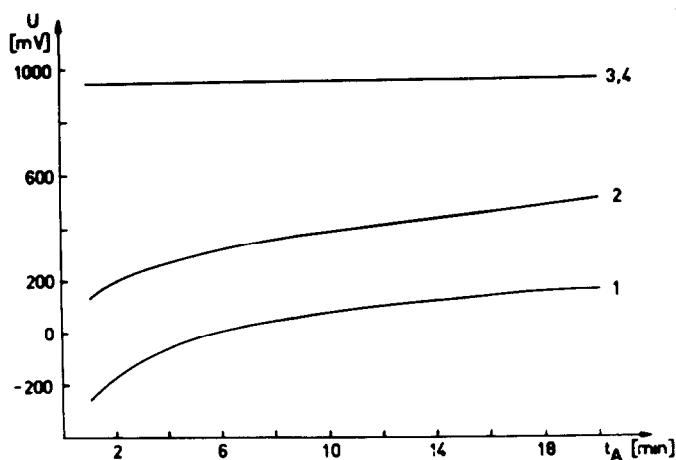


Abb. 3. Anfangspotential (U) von thermopassivierten PbO_2 -Elektroden in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit (t_A). (1) Gitter $\text{PbSb}_{2,5}$; (2) Gitter $\text{PbSb}_{2,5}$ adsorptiv Sn; (3) Gitter $\text{PbSb}_{2,5}\text{Sn}_1$; (4) Gitter $\text{PbSb}_{2,5}$, $3 \mu\text{m}$ galvan. Sn.

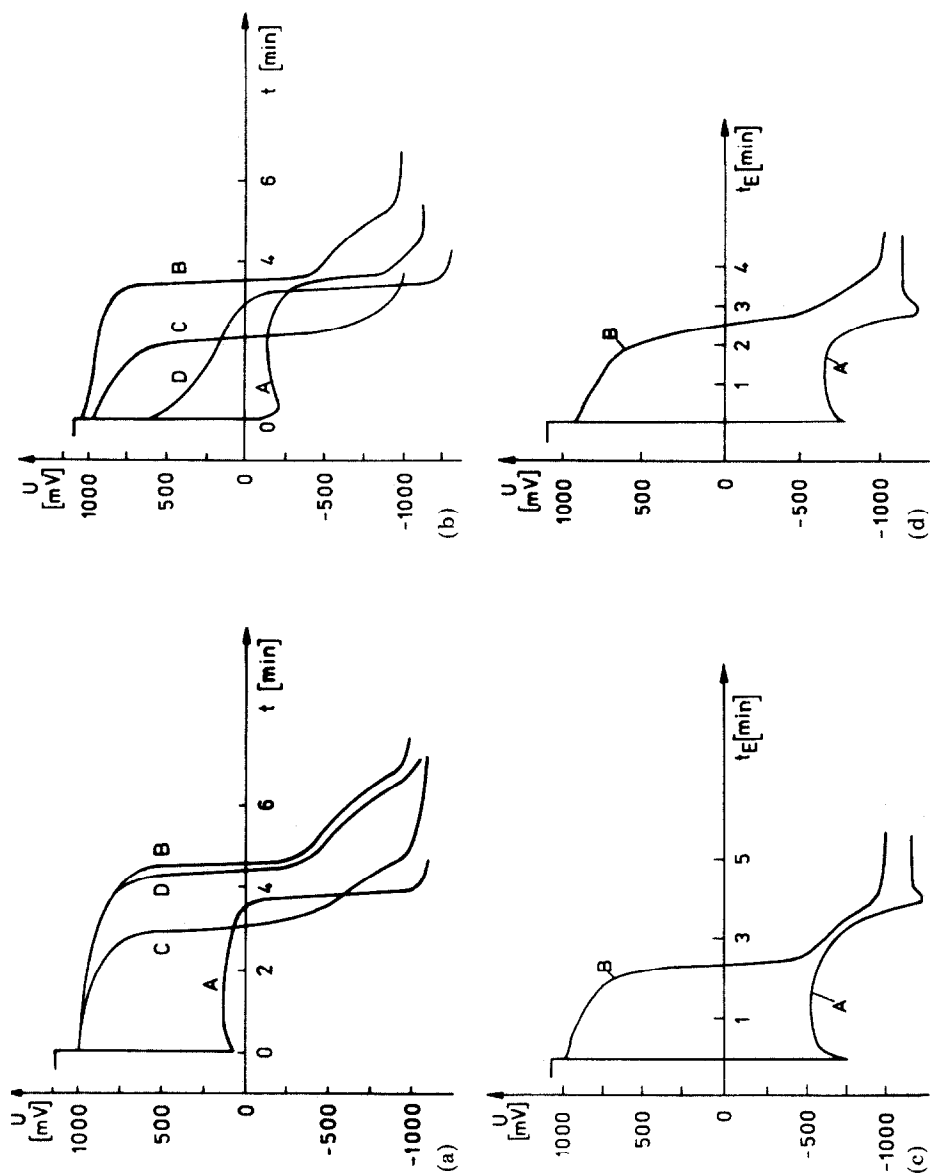


Abb. 4. Galvanostatische Entladekurven von gelagerten PbO_2 -Elektroden in Abhängigkeit von der Lagerzeit in H_2SO_4 $d = 1,01 \text{ g/cm}^3$ bei 40°C und der Gittermodifizierung. (a) Lagerzeit 2 Wochen, (b) Lagerzeit 4 Wochen, (c) Lagerzeit 12 Wochen, (d) Lagerzeit 18 Wochen, (A) $\text{PbSb}_{2,5}$; (B) $\text{PbSb}_{2,5}$ galvan. Sn; (C) $\text{PbSb}_{2,5}$ stromlos Sn; (D) $\text{PbSb}_{2,5}\text{SnI}$.

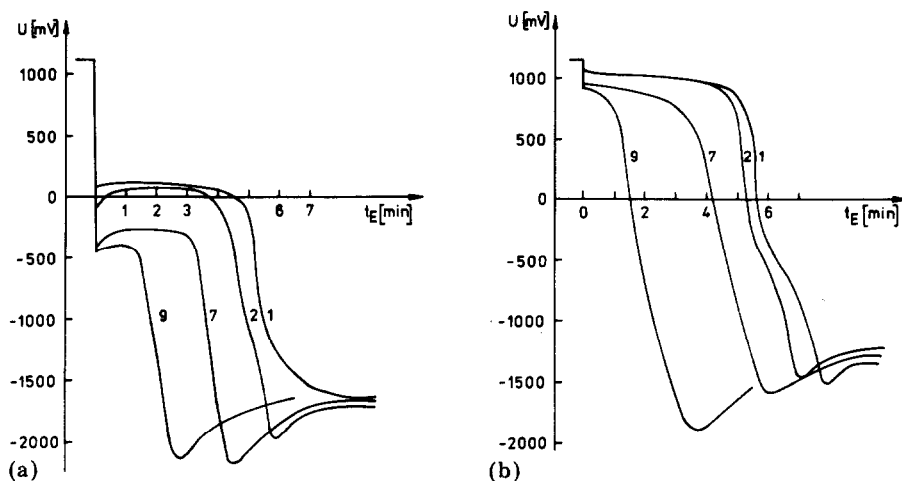


Abb. 5. Galvanostatische Entladekurven von PbO_2 -Elektroden nach feuchter Lagerung bei 40°C Zahl an der Kurve \approx Lagerzeit in Monaten. (a) Gitter $\text{PbSb}_{2,5}$; (b) Gitter $\text{PbSb}_{2,5}$, $3\ \mu\text{m}$ galvan. Sn.

Schwefelsäure ($d = 1,01\ \text{g/cm}^3$) dargestellt. Findet man für zinnfreie PbO_2 -Elektroden schon nach 2-wöchiger Lagerung eine starke Passivierung (Abb. 4(a), Kurve A) die mit Verlängerung der Lagerzeit weiter zunimmt, so zeigen sich insbesondere für zinnbeschichtete Gitter erst nach 18-wöchiger Lagerung in diesem Elektrolyten (Abb. 4(d), Kurve B) geringfügige Passivierungserscheinungen.

Es ist jedoch festzustellen, dass in Folge der Selbstentladung für beide Elektrodentypen die annähernd gleiche Verkürzung des Entladeplateaus auftritt, d.h. die Pb -Gitter- PbO_2 -Aktivmassen-Reaktion, die die Selbstentladung in verdünnter Schwefelsäure im wesentlichen bestimmt [2], wird durch Zinn nicht beeinflusst. Um praktische Bedingungen zu realisieren (Lagerung von Akkumulatoren nach Ausgießen des Elektrolyten) wurden die PbO_2 -Elektroden nach ihrer Formation im feuchten Zustand (tropfnass) gelagert. In Abb. 5(a) und (b) sind jeweils die galvanostatischen Entladekurven der PbO_2 -Elektroden für verschiedene Lagerzeiten dargestellt. Auch unter diesen Bedingungen ist für zinnbeschichtete Gitter kein Passivierung festzustellen.

Untersuchungen zur Verteilung des Zinns in der Korrosionsschicht

Wie die potentiodynamisch aufgenommenen Strom-Spannungskurven an Zinn-Elektroden zeigen (Abb. 6(a)), erscheint in Bezug auf die Bleielektrode ein relativ hoher anodischer Strom. Der relativ starke Zinnabtrag an der Scheibenelektrode nach einigen anodischen Durchläufen zeigt, dass sich Zinn im Schwefelsäureelektrolyten bei anodischer Polarisation löst. Offensichtlich ist, wie die gefundenen Strom-Spannungskurven zeigen, die Auflösung nicht ungehemmt. Die Bildung einer porösen SnO_2 -haltigen Deckschicht erscheint wahrscheinlich. Die Auflösungshemmung ist in

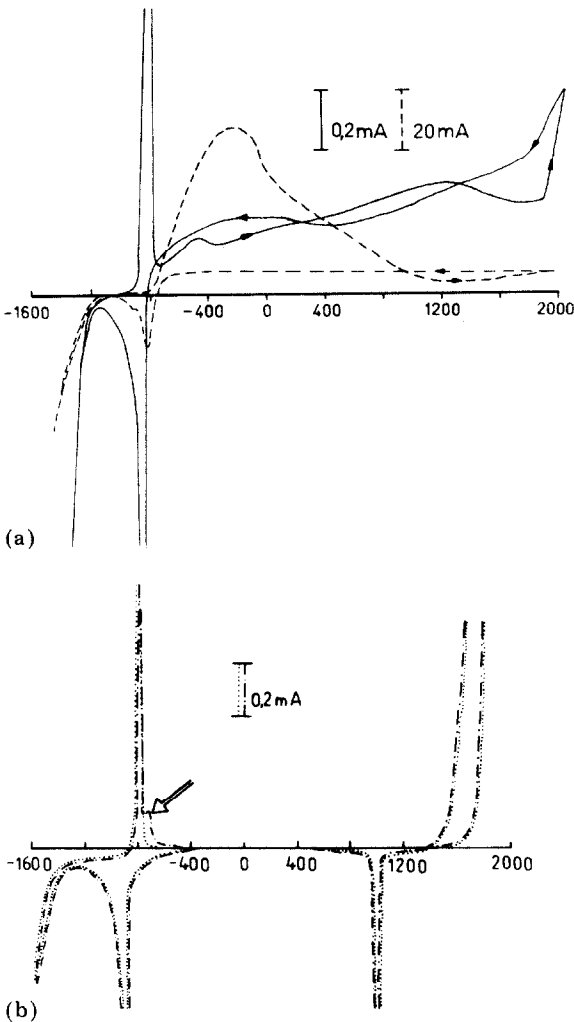


Abb. 6. Zyklovoltammogramm der Zinn-, Blei- und einer Zinn-Blei-Legierungs Scheibenelektrode im Schwefelsäureelektrolyten ($A = 7,5 \text{ mm}^2$; $v = 10 \text{ mV/s}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). (a) —, Sn in H_2SO_4 , $d = 1,28 \text{ g/cm}^3$; ---, Sn in H_2SO_4 , $d = 1,05 \text{ g/cm}^3$. (b) - · - ·, $\text{PbSn}_{3,9}$ in H_2SO_4 , $d = 1,05 \text{ g/cm}^3$, (Pfeil: Sn-Oxydationspeak); ·····, Pb in H_2SO_4 , $d = 1,05 \text{ g/cm}^3$.

Schwefelsäure niedriger Konzentration geringer. Auch an Zinn-Blei-Legierungen findet man den separaten Zinnoxidationspeak (Abb. 6(b)). Wie Ijomah [21] zeigt, erfolgt eine selektive, wenn auch unvollständige Lösung der Zinnkomponente, so dass Korrosionsschichten mit einer erhöhten Porosität entstehen.

Sowohl das Röntgenspektrum der zinnbeschichteten Gitteroberfläche im Vergleich zum unbeschichteten Gitter (Abb. 7), als auch die Atomadsorptionsmessungen (Abb. 8) am Gitterquerschliff (hierfür wurde modellmässig

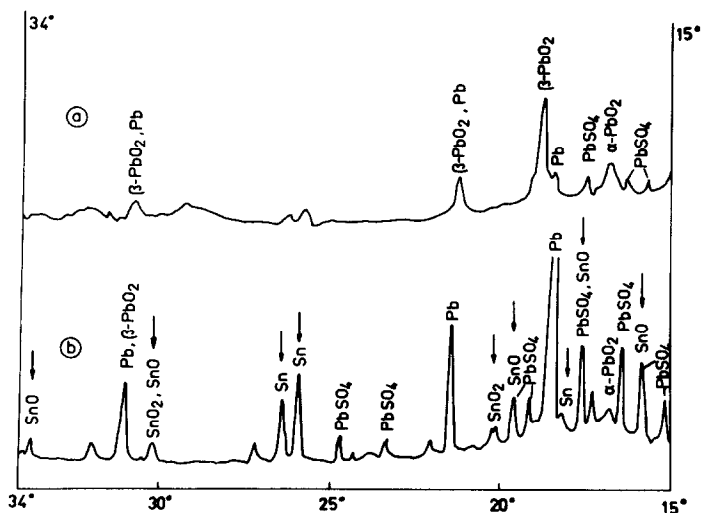


Abb. 7. Röntgenspektrum der Gitteroberfläche nach Formation und Ablösung der Aktivmasse. (a) Gitter PbSb_{2,5}; (b) Gitter PbSb_{2,5} galvan. Sn.

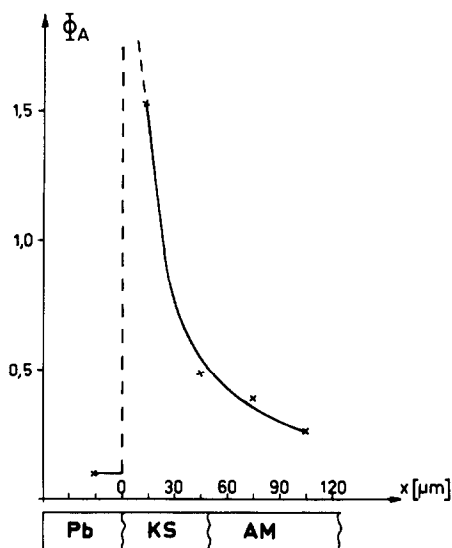


Abb. 8. Sn-Verteilung an der Phasengrenze Gitter-Aktivmasse nach der Formation; Gitter PbSb_{2,5} galvan. Sn (Atomadsorptionsmessung).

eine etwa 30 μm starke Zinnschicht aufgebracht) nach der Formation der PbO_2 -Elektrode zeigen jedoch, dass Zinn und seine Oxide vorzugsweise in der Korrosionsschicht nachweisbar sind. Dies konnte ebenfalls mit Elektronenstrahl-Mikroanalyse durch Aufnahme der Sn-L α -Linie am Gitterquerschliff bestätigt werden [22] (Abb. 9). Offensichtlich übt die Aktivmasse der Elektrode während der Formation eine Schutzfunktion aus, so

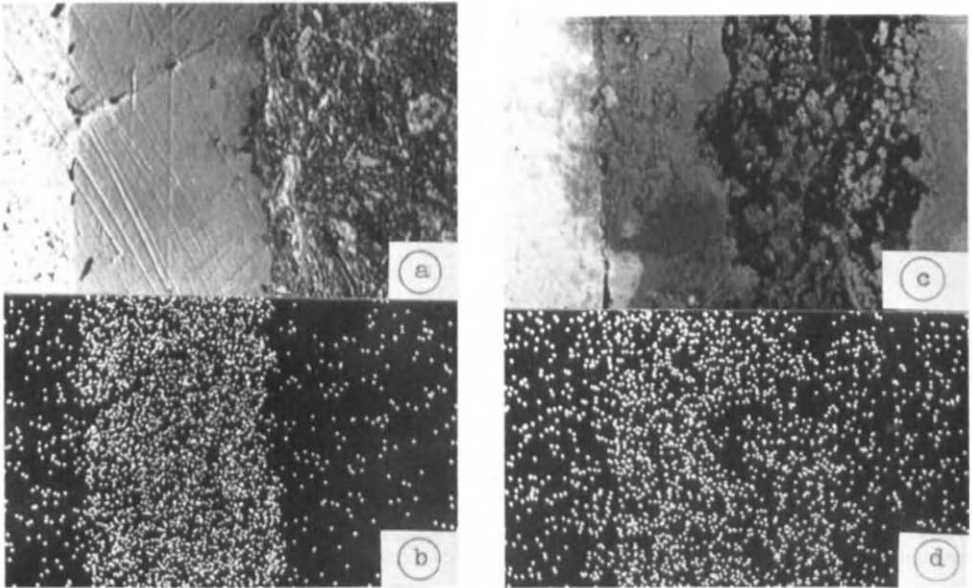


Abb. 9. Rasterelektronenmikroskopisches Bild der Phasengrenze Gitter-Aktivmasse mit Zinnzwischen-schicht (a) vor der Formation; (c) nach der Formation und die entsprechende Mikrosondenanalyse der Zinnverteilung (b) vor der Formation; (d) nach der Formation.

dass die anodische Löslichkeit von Zinn reduziert wird und es sich in der Korrosionsschicht nach der Formation anreichert, d.h. unmittelbar deren elektrischen Eigenschaften mitbestimmt. Infolge dessen wird die Passivierung während der Trocknung und Lagerung verhindert.

Gleich- und Wechselfspannungsverhalten der trockenen passivierten PbO_2 -Elektrode

Mit trockenen PbO_2 -Elektroden und der in Abb. 1 dargestellten Versuchsanordnung wurden die in Abb. 10 gezeigten potentiodynamischen $U-I$ -Kurven erhalten.

Diese Messungen zeigen, dass:

- sich der Ort der Passivierung zwischen Aktivmasse und Gitter befindet, da die Aktivmasse selbst keiner Passivierung unterliegt (Kurven 1 - 4)
- Elektroden mit zinnbeschichtetem Gitter keine Passivierungser-scheinungen aufweisen (Kurve 5, 6)
- trockene Elektroden ohne Zinn $U-I$ -Kurven mit nichtohmschen Charakter aufweisen. Ihr Widerstand ist potential- und polaritätsabhängig (Kurve 7, 8), d.h. sie besitzen Halbleitereigenschaften. Diese sind um so stärker ausgeprägt, je intensiver die Trocknungsbedingungen sind. Selbst durch Vakuumtrocknung [23] gelingt es nicht, Elektroden mit einem ohmschen Verhalten (unpassiviert) herzustellen.

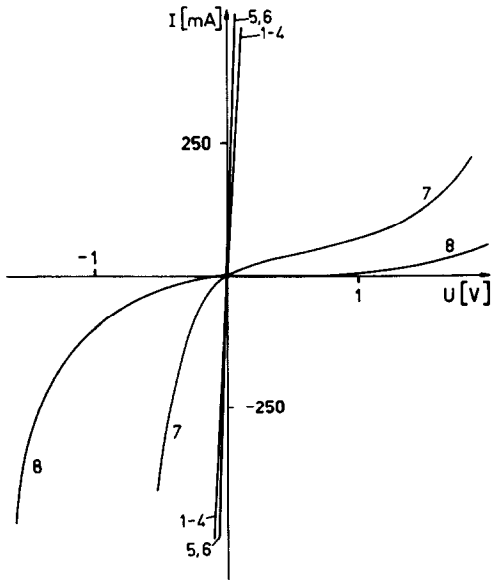


Abb. 10. U - I -Kurven an PbO_2 -Elektroden für unterschiedliche Trocknungstemperaturen und Gittermodifizierung. (1) AM-AM $PbSb_{2,5}$; $T = 80^\circ C$ $t_T = 8$ h (2) AM-AM $PbSb_{2,5}$; $T = 175^\circ C$ $t_T = 2$ h (3) AM-AM $PbSb_{2,5}$; galv. Sn; $T = 80^\circ C$ $t_T = 8$ h (4) AM-AM $PbSb_{2,5}$; galv. Sn; $T = 175^\circ C$ $t_T = 2$ h (5) AM-Gitter $PbSb_{2,5}$; galv. Sn; $T = 80^\circ C$ $t_T = 8$ h (6) AM-Gitter $PbSb_{2,5}$; galv. Sn; $T = 175^\circ C$ $t_T = 2$ h (7) AM-Gitter $PbSb_{2,5}$; $T = 80^\circ C$ $t_T = 8$ h (8) AM-Gitter $PbSb_{2,5}$; $T = 175^\circ C$ $t_T = 2$ h.

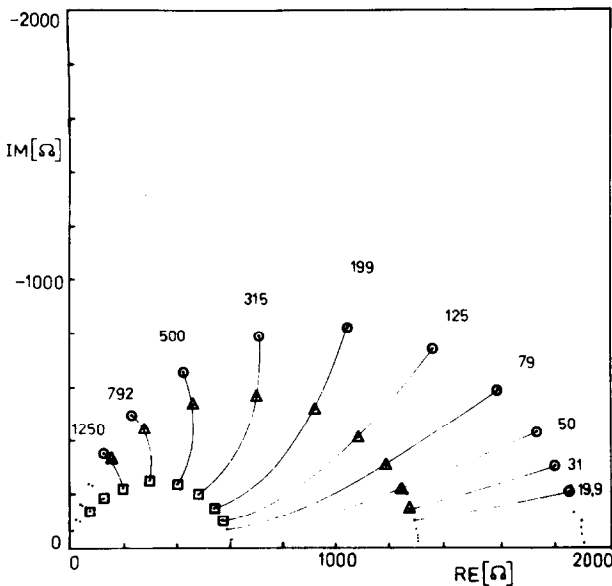


Abb. 11. Impedanzspektrum einer trockenen thermopassivierten PbO_2 -Elektrode. Messwechselfspannungsamplitude: \circ 3 mV, Δ 300 mV, \square 1 V.

TABELLE 1

Ermittelter Real- und Imaginärteil der Impedanz trockener zinnbeschichteter PbO₂-Elektroden für verschiedene Frequenzen und Messwechselspannungsamplituden

$f(\text{Hz})$ $\times 10^3$	Re (Ω)	Im (Ω) $\times 10^{-2}$	Amplitude (mV)
50	1,72	-2,5	3
31	1,72	-1,6	3
0,00005	1,73	-1,4	3
50	1,75	-2,1	300
31	1,72	-4,2	300
0,00005	1,65	-0,031	300

Das mit der gleichen Messanordnung aufgenommene Impedanzspektrum der passivierten PbO₂-Elektrode (Messpunkt zwischen Gitter und Aktivmasse) zeigt Abb. 11 für verschiedene Messwechselspannungsamplituden.

Es zeigt sich, dass die Passivschicht neben dem nichtlinearen Widerstandsanteil zusätzlich durch eine kapazitive Komponente charakterisiert ist. Dagegen findet man für die Impedanz der getrockneten PbO₂-Elektroden mit zinnbeschichtetem Gitter weder eine Abhängigkeit von der Messwechselspannungsamplitude, noch von der Frequenz (Tab. 1). Diese Impedanz stellt also einen reinen ohmschen Widerstand dar, der in der komplexen Zahlenebene einen Punkt auf der Realachse bildet.

Diskussion

Das Problem der Passivierung der PbO₂-Elektrode bei der Hochtemperaturtrocknung (Herstellung trocken vorgeladener Akkumulatoren) als auch bei der Lagerung (Herstellung feucht lagerfähiger Akkumulatoren) kann durch den Einsatz von Zinn als Gitterlegierungskomponente bzw. als Zinnschicht auf dem Gitter gelöst werden.

Befindet sich eine ausreichende Menge an Zinnspezies in der Korrosionsschicht, so findet weder bei der Trocknung noch bei der Lagerung der PbO₂-Elektrode eine Passivierung statt, der Phasenübergang zwischen Gitter und Aktivmasse behält seinen niederohmigen Charakter und gewährleistet somit die Sicherstellung der geforderten Betriebsgrößen des Akkumulators.

Eine eindeutige Klärung des Wirkmechanismus des Zinns zur Verhinderung der Passivierung konnte bisher noch nicht erfolgen. Dennoch sollen folgende mögliche Modellvorstellungen, die einzeln oder in Kombination wirksam sind, vorgeschlagen werden:

1. Zinn als Gitterlegierungspartner oder als Beschichtung verringert die Dicke der Korrosionsschicht [17, 18], wodurch der Stromweg bei der Entladung über diese verkürzt wird und damit der zusätzliche Spannungsabfall

verringert werden kann. Allerdings ist die Abnahme der Korrosionsschichtdicke um ein Vielfaches geringer als die Reduzierung des Passivschichtwiderstandes.

2. Zinn beeinflusst die Bleidioxidbildung. Zum einen kann durch Bildung von gut leitfähigen Zinn-Bleioxid-Mischkristallen der Form $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_n$ in der Korrosionsschicht eine Matrix geschaffen werden, über die die elektrische Verbindung zwischen Gitter und Aktivmasse aufrecht erhalten wird. Zum anderen kann die Phasenbreite des PbO_2 vergrößert werden [24], so dass auch bei niedrigeren Sauerstoffgehalten ein n-Halbleiter hoher Leitfähigkeit erhalten bleibt.

3. Zinn übt im PbO_n eine Donatorfunktion aus, wodurch eine wesentlich höhere Leitfähigkeit hervorgerufen werden kann. Dadurch könnte auch der Leitfähigkeitstyp des p-leitenden PbO_n in einen n-Halbleiter verändert werden, so dass die sich sonst ausbildenden pn-Phasenübergänge zwischen Pb-Metall/ PbO_n und $\text{PbO}_n/\text{PbO}_2$ ohmschen Charakter annehmen.

Die letztgenannte These erscheint uns am wahrscheinlichsten, da wie gezeigt wurde auch Zinn in sehr kleinen Konzentrationen ($\text{PbSb}_2,5\text{SnO},1$; absorptiv gebundene Zinnspezies) insbesondere die Ausbildung der Thermo-passivierung verhindert bzw. reduziert.

Literaturverzeichnis

- 1 D. Pavlov und S. Ruevski, *Ext. Abstr.*, 28. ISE Meeting, Varna, 1977, p. 97.
- 2 K. H. Christian und G. Schädlich, *Dissertation*, TU Dresden, 1986.
- 3 J. P. Badger, *SAE Meeting, Detroit, MI, U.S.A.*, 1966.
- 4 E. G. Tiegel, *LEAD 68, Proc. 3rd Int. Conf. Lead, Venice, Italy, 1968*, Pergamon Press, Oxford, 1969, p. 191.
- 5 G. I. Manoim, V. V. Novoderezhkin, M. A. Dasojan und I. I. Kruglova, *Sb. rabot po chim. istochn. toka*, 7 (1972) 22.
- 6 N. Anastasijevc, *Dissertation*, TU Dresden, 1982.
- 7 J. Garche, *Dissertation B*, TU Dresden, 1982.
- 8 J. Garche, O. Rademacher, K. Wiesener, D. Pavlov und S. Ruevski, *3. Int. Symp. Elektrochem. Stromquellen, Dresden, 1978*, Referate S. 120.
- 9 N. Anastasijevic, J. Garche, K. Wiesener, I. Doroslovacki und P. Rakin, *Ext. Abstr.*, 32. ISE Meeting, Cavtat, 1981, Vol. I.
- 10 J. Garche, N. Anastasijevic und K. Wiesener, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1363.
- 11 S. Varnicic, *Dissertation*, TU Dresden, 1982.
- 12 I. I. Astachov, E. S. Weisberg und B. N. Kabanov, *Dokl. Acad. Nauk USSR*, 154 (1964) 1414.
- 13 D. Pavlov, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 845.
- 14 D. Pavlov, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1237.
- 15 W. Schendler, *Dissertation*, Uni Dortmund, 1977.
- 16 H. Borchers und H. Assmann, *Z. Metallkunde*, 69 (1978) 43.
- 17 U. Heubner, *Forschungsbericht T 79-21 des Bund*, Ministeriums für Forsch. u. Tech., Frankfurt a.M., 1978.
- 18 H. K. Giess, in K. R. Bullock and D. Pavlov (eds.), *Advances in Lead-Acid Batteries, Proc. Vol. 84-14*, Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1984, p. 241.
- 19 A. Bickersstaffe, S. Ellis, P. J. Mitchell, M. Johnson und N. A. Hampson, *J. Power Sources*, 17 (1986) 361.

- 20 N. Anastasijevic, J. Garche und K. Wiesener, *J. Power Sources*, 10 (1983) 43.
- 21 M. N. C. Ijomah, *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 142.
- 22 J. Garche, H. Döring, W. Fischer und K. Wiesener, *Ext. Abstr.*, 38. ISE Meeting, Maastricht, 1987, Vol. II, p. 700.
- 23 K. Wiesener, J. Garche und N. Anastasijevic, in J. Thompson (ed.), *Power Sources* 9, Academic Press, London, 1983, p. 17.
- 24 A. Delmastro und M. Maja, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2756.