

## UNTERSUCHUNGEN ZUR INHIBIERUNG DER H<sub>2</sub>-ENTWICKLUNG AN ANTIMONKONTAMINIERTEN BLEIELEKTRODEN IM SCHWEFELSAUREN ELEKTROLYTEN

H. DÖRING, M. RADWAN, H. DIETZ, J. GARCHE und K. WIESENER

*TU Dresden, Sektion Chemie, Mommsenstrasse 13, DDR 8027 Dresden (D.D.R.)*

(Eingegangen am 4. März 1989; durchgesehen am 25. August 1989)

### Zusammenfassung

Mittels zykl voltammetrischer Untersuchungen wurde die inhibierende Wirkung von Zusätzen zum Schwefelsäureelektrolyten auf die Wasserstoffentwicklung an der Bleielektrode insbesondere in Gegenwart von Antimon untersucht. Es wurde gefunden, dass eine Reihe insbesondere organische Zusätze an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden und dadurch die Wasserstoffüberspannung auch an der antimonkontaminierten Bleielektrode erhöht werden kann. Andererseits wird durch sie z.T. die Kinetik der Pb/PbO<sub>4</sub>-Reaktion beeinflusst, als auch die Antimonabscheidung in einer die Wasserstoffüberspannung weniger senkenden Modifikation hervorgerufen. Derartige Zusätze wurden in gasdichten Bleiakкумуляtorzellen zur Verringerung des Wasserstoffzellinnendruckes untersucht.

### Summary

The inhibition effect of inorganic and organic electrolyte additives on the H<sub>2</sub> evolution at smooth lead electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing antimony species was investigated by cyclovoltammetry. Organic additives are preferentially adsorbed on the antimony sites of the electrode surface, leading to a re-increase of the H<sub>2</sub> overvoltage of PbSO<sub>4</sub>/Pb electrodes after having been lowered by antimony poisoning. Some of the organic additives may influence the mechanism of the Pb/PbSO<sub>4</sub> conversion or modify the antimony deposition and consequently lower the H<sub>2</sub> evolution. Promising additives were chosen and utilized to decrease the cell pressure in sealed lead-acid batteries.

---

### Einleitung

Antimon ist das traditionell bedeutendste Legierungselement für Bleigitter des Bleiakкумуляtors. Es führt bekanntlich zur Erhöhung der Gies-

fähigkeit und Härte der Bleigitter und verbessert die Tiefentladebeständigkeit und Zyklenlebensdauer der positiven Bleiakkulatorelektrode [1 - 3].

Der prinzipielle Nachteil von Antimon besteht jedoch in der Absenkung der  $H_2$ -Überspannung an der negativen Elektrode. Antimon wird sowohl während der anodischen Polarisation als auch in der Ruhephase aus dem Gitter der positiven Elektrode in Form von Sb-(V)-Spezies gelöst [4, 5].

Die Sb-Spezies werden zu. ca. 90 - 95% am  $PbO_2$  adsorbiert, jedoch nur schwach am  $PbSO_4$  [6], wodurch im Entladeprozess die Antimonkonzentration im Elektrolyten ansteigt und im Ladeprozess entsprechend verringert wird.

Die gelösten Antimonspezies werden an der Aktivmasse der negativen Elektrode über die Stufe Sb(III)- [5, 7] als metallisches Antimon abgeschieden [4]. Diese Abscheidung erfolgt sowohl bei katodischer Polarisation der negativen Elektrode, als auch in der Phase der aussenstromlosen Standzeit. Da an Antimon die Wasserstoffüberspannung geringer als an Blei ist, tritt an diesen Zentren eine verstärkte Wasserstoffentwicklung in der Lade-, Überlade- und Standzeitphase auf [8]. Dieser unerwünschte Effekt wird in der Literatur als 'Antimonvergiftung' der negativen Elektrode bezeichnet.

Neben der Reduzierung des Antimongehaltes der Gitter ist gelegentlich beobachtet worden, dass auch Expander dem Effekt der Antimonvergiftung entgegenwirken können. Die Expander in der Aktivmasse der negativen Bleielektrode haben zwar vor allem das Ziel, die Rekristallisation des Bleisulfats zu verringern und damit ein Anwachsen der Partikelgrösse zu vermeiden [9, 10] sowie die Ausbildung einer günstigen Bleischwammstruktur bei der Formation und Ladung der negativen Elektrode zu unterstützen [11 - 14]. Zum Teil wird aber auch eine Erhöhung der Wasserstoffüberspannung an der Bleielektrode [14 - 16] beobachtet, wobei nach [15] dieser Effekt auch auf Verunreinigungen zurückgeführt wird.

Die Möglichkeit der Inhibierung der Wasserstoffentwicklung durch Zusätze erscheint besonders bedeutungsvoll für die Realisierung geschlossener (gasdichter) Bleiakkulatoren, da der an der negativen Elektrode gebildete Wasserstoff durch die spezifische Sulfationenadsorption beim Arbeitspotential der positiven Elektrode kaum oxidiert wird und sich somit der gebildete Wasserstoff in der Zelle akkumuliert.

Maja *et al.* [16] fanden, dass durch einige organische Additive neben der Inhibierung der Wasserstoffentwicklung auch die Sauerstoffreduktion an der Bleielektrode beschleunigt wird. Ein ähnliches Resultat fanden Chartier *et al.* [17] in Gegenwart von  $CdSO_4$  im Elektrolyten.

## Experimentelles

In Teflon eingebettete Reinblei-Scheibenelektroden mit einem Durchmesser von 3,1 mm wurden mit Korundpapier abnehmender Korngrösse (max. 600) unter fliessendem Wasser geschliffen, mit destilliertem Wasser

gespült und in senkrechter Lage in eine Plexiglaszelle eingebaut. Als Gegenelektrode diente eine Reinbleielektrode. Alle Potentiale wurden gegen die  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (4,93 M)-Bezugselektrode gemessen. Als Elektrolyt wurde bleisulfatgesättigte 4,93 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,28 \text{ g/cm}^3$ ) verwendet. Der antimonhaltige Elektrolyt enthielt zusätzlich 15 mg/l Sb (zugegeben als  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Nach jeweils einminütiger stromloser Standzeit im Elektrolyten wurde die Elektrode im Potentialbereich beginnend bei  $-850$  bis  $-1150$  mV bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s unter  $\text{N}_2$ -Spülung zyklisiert und das Zyklovoltammogramm in Gegenwart verschiedener organischer und anorganischer Elektrolytzusätze aufgezeichnet. Nach dem 5. Zyklus wurde bis zu einem Potential von  $-250$  mV gefahren und der Antimonoxidationspeak registriert. Es wurde der Potentiostat PS 4 (FI Meinsberg) sowie der xy-Recorder endim 20.02 (Messgerätekwerk Schlotheim) verwendet. Die Impedanzmessungen erfolgten unter Verwendung des Gerätesystems Solartron 1250/1286 bei einem Potential von  $-1100$  mV. Die Wirksamkeit verschiedener Zusätze wurde in geschlossenen 2,7 A h Modellzellen (eine positive Elektrode zwischen zwei negativen Elektroden; 4,93 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 6%  $\text{SiO}_2$  immobilisiert) untersucht und der Druckverlauf während der Zyklisierung registriert.

Die Modellzellen wurden je Zyklus 3 h mit  $I \hat{=} 0,17 K_{20}$  entladen (50%ige Entladetiefe) und 9 h mit  $I \hat{=} 0,065 K_{20}$  geladen.

## Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt das Zyklovoltammogramm der Reinbleielektrode im 1. und 5. Zyklus im antimon- und zusatzfreien Elektrolyten. Der katodische Peak entspricht der Reduktion des  $\text{PbSO}_4$  zum Pb und der anodische Peak der Oxidation des Pb zum  $\text{PbSO}_4$ . Der im katodischen Bereich sich nach dem Reduktionspeak anschliessende Stromverlauf ist auf folgende, sich überlagernde Reaktionen zurückzuführen:

1. weitere Reduktion noch vorhandenen Bleisulfats
2. Wasserstoffentwicklung
3. Reduktion des noch im Elektrolyten in geringen Mengen vorhandenen Sauerstoffs.

Da die Messungen unter  $\text{N}_2$ -Spülung durchgeführt wurden, ist der Sauerstoffreduktionsstrom vernachlässigbar klein. Unter der Annahme, dass die weitere Reduktion des Bleisulfats nach dem Reduktionspeak in allen Untersuchungsteilen annähernd gleich abläuft, werden die Veränderungen der gemessenen Reduktionsströme vor allem auf die unterschiedliche Wasserstoffentwicklung zurückgeführt.

Sowohl die Vergrößerung der Pb/PbSO<sub>4</sub>-Peaks, als auch die Erhöhung des Reduktionsstromes mit steigender Zyklenzahl werden vor allem durch die wachsende aktive Oberfläche der Elektrode verursacht.

Das Zyklovoltammogramm in Anwesenheit von 15 mg/l Sb zeigt Abb. 2. Während der PbSO<sub>4</sub>-Reduktionspeak bzw. der Pb-Oxydationspeak keine

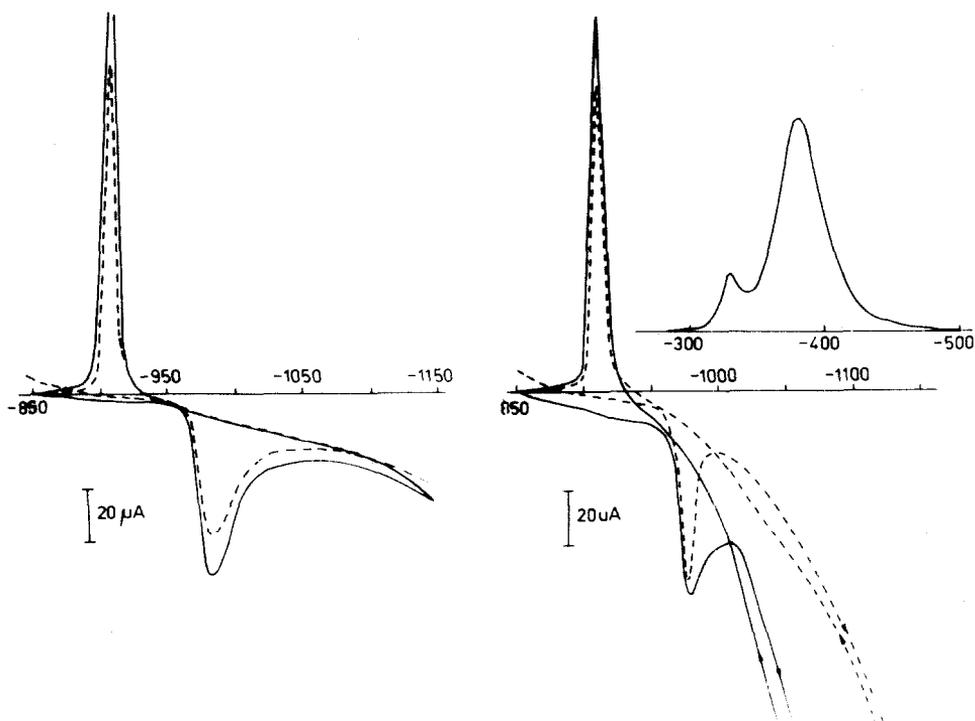


Abb. 1. Zyklovoltammogramm der Reinbleielektrode im Potentialbereich von  $-850$  bis  $-1150$  mV, Elektrolyt:  $4,93$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . - - - 1. Zyklus, —, 5. Zyklus.

Abb. 2. Zyklovoltammogramm der Reinbleielektrode im Potentialbereich von  $-850$  bis  $-1150$  mV (1. und 5. Zyklus) und  $-300$  bis  $-500$  mV (nach dem 5. Zyklus bis zur Antimonoxydation). Elektrolyt:  $4,93$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $15$  mg/l Sb. - - - 1. Zyklus, —, 5. Zyklus.

nennenswerte Veränderungen zeigen, ist ein überaus starker Anstieg des Reduktionsstromes zu beobachten. In Folge der Senkung der Wasserstoffüberspannung durch das abgeschiedene Antimon [18] ist dieser Anstieg vor allem auf die verstärkte Wasserstoffentwicklung an den 'Antimonzentren' zurückzuführen. In der gleichen Abbildung ist im Potentialbereich von  $-450$  bis  $-250$  mV der Stromverlauf nach dem 5. Zyklus bei der Oxydation des an der Bleioberfläche abgeschiedenen Antimons dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die Oxydation des Antimons in zwei separaten Peaks erfolgt, obwohl in diesem Potentialbereich Antimon nur bis  $\text{Sb}^{3+}$  oxydiert wird. Diese Aufspaltung wurde auch von Böhnstedt [19] und Pavlov und Monakhov [20] gefunden.

Die analogen Ergebnisse für eine Elektrode der Legierung PbSb 11 im antimonfreien Elektrolyten zeigt Abb. 3. Hier wird für die Antimonoxydation allerdings nur der positiver gelegene Oxydationspeak beobachtet.

Um die Antimonvergiftung der negativen Elektrode und ihre Auswirkungen bei gegebenen Sb-Gehalt des Gitters zu reduzieren, sind 3 Wege gangbar:

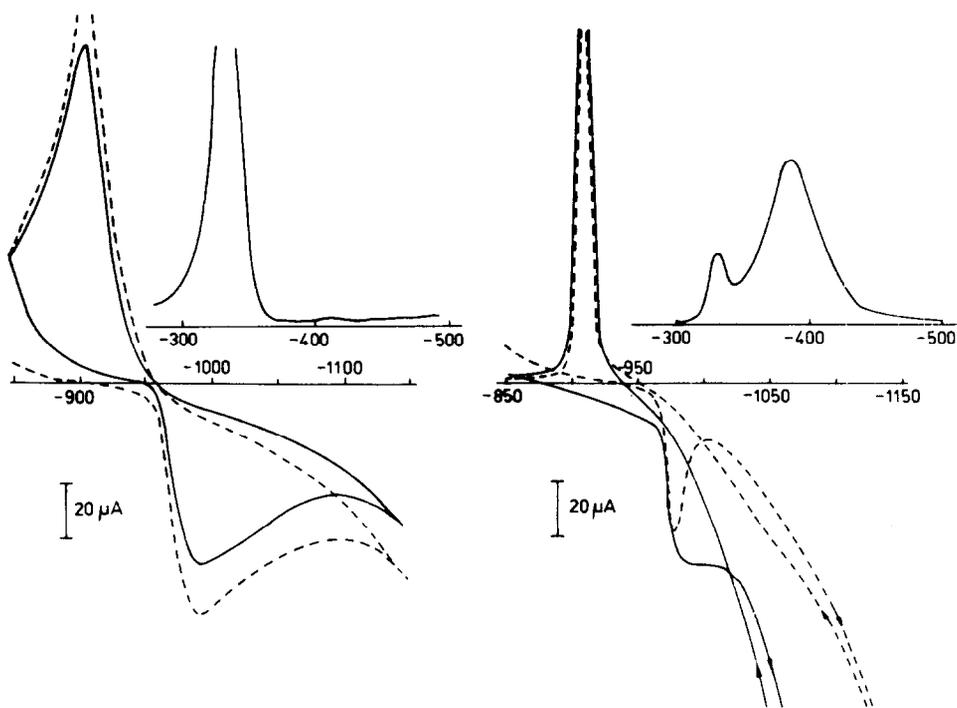


Abb. 3. Zyklovoltammogramm der PbSb11-Elektrode im Potentialbereich von  $-850$  bis  $-1150$  mV (1. und 5. Zyklus) und  $-300$  bis  $-500$  mV (nach dem 5. Zyklus bis zur Antimonoxydation). Elektrolyt:  $4,93$  M  $H_2SO_4$ . - - - 1. Zyklus, — 5. Zyklus.

Abb. 4. Zyklovoltammogramm der Reinbleielektrode im Potentialbereich von  $-850$  bis  $-1150$  mV (1. und 5. Zyklus) und  $-300$  bis  $-500$  mV (nach dem 5. Zyklus bis zur Antimonoxydation). Elektrolyt:  $4,93$  M  $H_2SO_4$ ,  $15$  mg/l Sb,  $5 \times 10^{-4}$  mol/l Pyrogallol. - - - 1. Zyklus, — 5. Zyklus.

1. Ausfällung des Antimons im Elektrolyten
2. Adsorption des Antimons an zusätzlich in den Elektrolyten eingebrachten Substanzen
3. Adsorption von organischen Substanzen an der Bleioberfläche bzw. spezifisch an den antimonkontaminierten Stellen zur Inhibierung der Wasserstoffentwicklung.

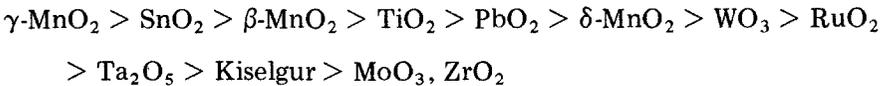
zu 1.

Nach [21] lässt sich Antimon mit Pyrogallol als Antimonpyrogallat fällen. In Abb. 4 ist das Zyklovoltammogramm der Bleielektrode im antimonhaltigen Schwefelsäureelektrolyten dargestellt, dem  $5 \times 10^{-4}$  mol/l Pyrogallol zugesetzt wurde. Im Vergleich mit Abb. 2 lässt sich feststellen, dass zwar die abgeschiedene Antimonmenge etwas geringer ist (siehe Antimonoxydationspeaks), es aber kaum zu einer signifikanten Verminderung der Wasserstoffentwicklung kommt. Offensichtlich ist unter den gegebenen

Bedingungen die Fällung nicht vollständig, so dass Antimon doch auf der Bleielektrode abgeschieden wird.

zu 2.

Neben der starken Adsorption von Antimon(V) am  $\text{PbO}_2$  ist ebenfalls die Adsorption an anderen Oxiden bekannt. Jenkins und Maskell [5] stellten für die  $\text{Sb(V)}$  Spezies folgende Adsorptionsreihe auf



Auch die Verwendung von  $\text{SiO}_2$  in Separatoren zur Adsorption von Sb-Spezies und damit der Verringerung der Antimonvergiftung ist bekannt [22].

Auf Grund der geringen Löslichkeit in Schwefelsäure und der hohen Adsorptionsfähigkeit für Antimon wurde für die Untersuchungen  $\text{SnO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  ausgewählt.

Jeweils 2,22 g/l der Oxide wurden im antimonhaltigen Elektrolyt suspendiert. Zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes ging der eigentlichen Messung eine 3tägige Standzeit im Elektrolyten voraus. Die erhaltenen Resultate sind in Abb. 5 bzw. 6 wiedergegeben.

Durch beide Oxide ist eine signifikante Verringerung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung festzustellen. Das für  $\text{TiO}_2$  in Abhängigkeit von der Zyklenzahl beobachtete stärkere Anwachsen der  $\text{H}_2$ -Entwicklung ist bei  $\text{SnO}_2$  weniger ausgeprägt. Für  $\text{SnO}_2$  als Elektrolytzusatz erscheint ein stark ausgeprägter Oxydationspeak bei  $-400$  mV. Offensichtlich ist hierbei der Antimonoxydation noch die Oxydation von  $\text{Sn}^{2+}$  überlagert [23]. Der Gedanke, Sb-Spezies selektiv an Kationenaustauscherharzen zu binden, konnte unter den Untersuchungsbedingungen (die weitestgehend den Arbeitsbedingungen des Bleiakкумуляtors entsprechen) nicht realisiert werden, da der Kationenaustauscher fast vollständig in der H-Form vorliegt.

zu 3.

Wie schon oben erwähnt, wurde durch organische Elektrolytzusätze eine Inhibierung der Wasserstoffentwicklung festgestellt [15 - 17]. Böhnstedt *et al.* haben vor allem verschiedene Benzaldehyde intensiv untersucht. Von uns wurden neben Benzaldehyden eine Reihe weiterer organischer Verbindungen auf ihre Wirksamkeit als Wasserstoffinhibitoren getestet. Dabei zeigte sich, dass auch die Gruppe der substituierten Acetophenone als  $\text{H}_2$ -Entwicklungsinhibitoren gut geeignet sind.

In den Abb. 7(a) - (e) sind die Zyklovoltammogramme und die Antimonoxydation für substituierte Benzaldehyde und in den Abb. 8(a) - (e) für substituierte Acetophenone wiedergegeben. Die Konzentration der organische Zusätze betrug jeweils  $1,34 \times 10^{-4}$  mol/l.

Die von uns untersuchten organischen Substanzen zeigen verschiedene Wirkungen:

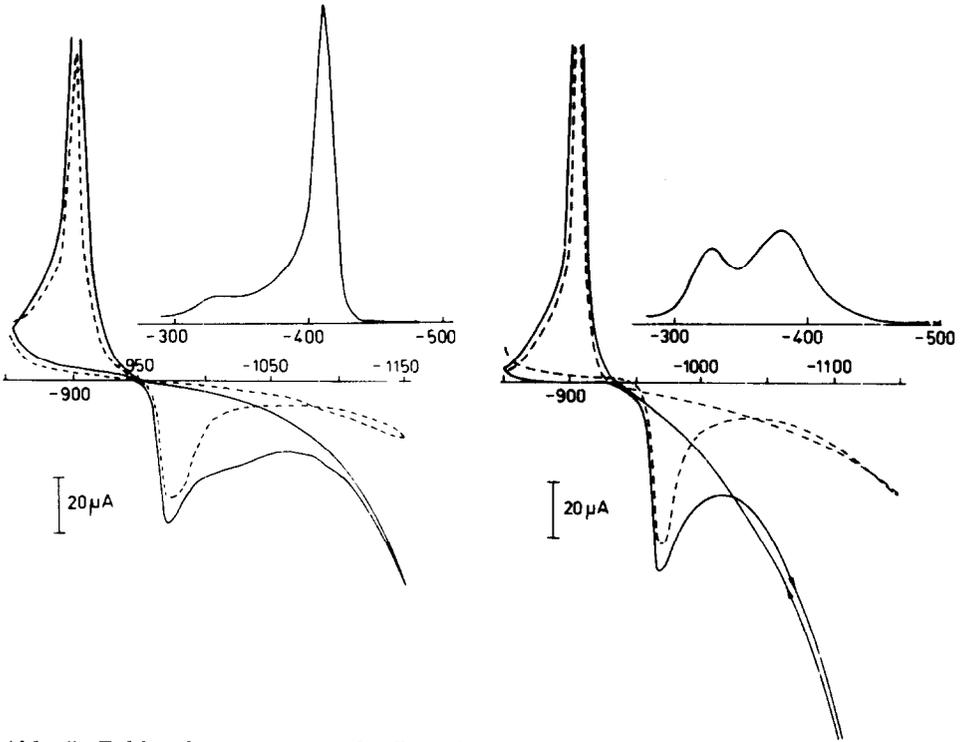


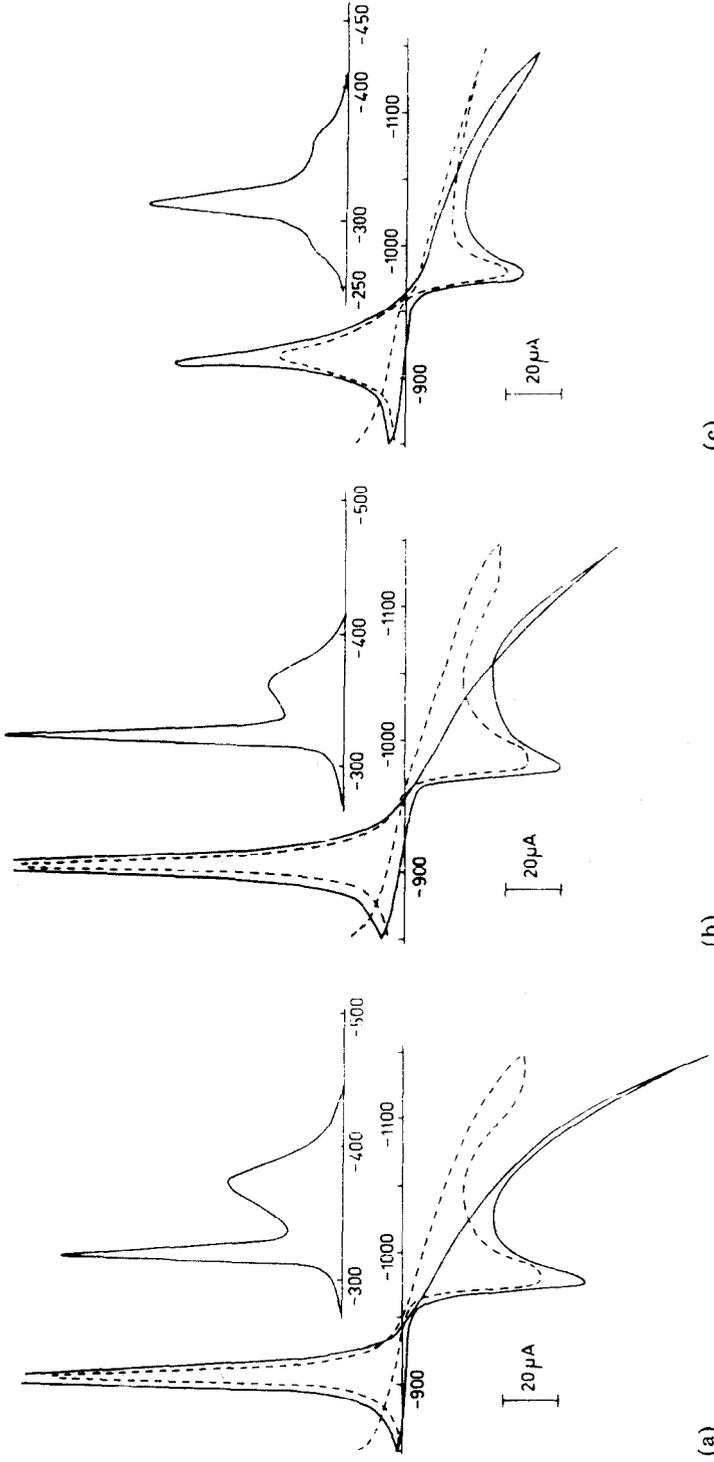
Abb. 5. Zyklovoltammogramm der Reinbleielektrode im Potentialbereich von  $-850$  bis  $-1150$  mV (1. und 5. Zyklus) und  $-300$  bis  $-500$  mV (nach dem 5. Zyklus bis zur Antimonoxydation). Elektrolyt:  $4,93$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $15$  mg/l Sb;  $2,22$  g/l  $\text{SnO}_2$  suspendiert. - - - - 1. Zyklus, — 5. Zyklus.

Abb. 6. Zyklovoltammogramm der Reinbleielektrode im Potentialbereich von  $-850$  bis  $-1150$  mV (1. und 5. Zyklus) und  $-300$  bis  $-500$  mV (nach dem 5. Zyklus bis zur Antimonoxydation). Elektrolyt:  $4,93$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $15$  mg/l Sb;  $2,22$  g/l  $\text{TiO}_2$  suspendiert. - - - - 1. Zyklus, — 5. Zyklus.

1. Sie reduzieren die Wasserstoffentwicklung, wobei die Zyklusabhängigkeit einen Hinweis auf die Dauerwirksamkeit der Substanzen gibt (Abb. 7(a), 7(d))
2. Sie beeinflussen die Kinetik der  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$ -Reaktion (Abb. 7(d), 8(e))
3. Sie beeinflussen die Abscheidung des Antimons auf der Bleielektrode (Abb. 7(d), 8(e)).

Für die Reduzierung der Wasserstoffentwicklung gibt es verschiedene mögliche Wirkmechanismen:

(a) Partielle Blockierung des abgeschiedenen Antimons nach einem von Böhnstedt *et al.* [15, 19] vorgeschlagenen Modell, das davon ausgeht, dass die Oberflächenladung des Bleis im Arbeitsbereich der negativen Elektrode positiv ist, während sie an Antimon eine negative Ladung aufweist (Nullladungspotential: Pb  $-1250$  mV, Sb  $-750$  mV). Auf Grund der positiven Oberflächenladung des Bleis sind an ihm Sulfationen adsorbiert, während am Antimon Protonen adsorbiert sind. An diesen Protonen können wiederum

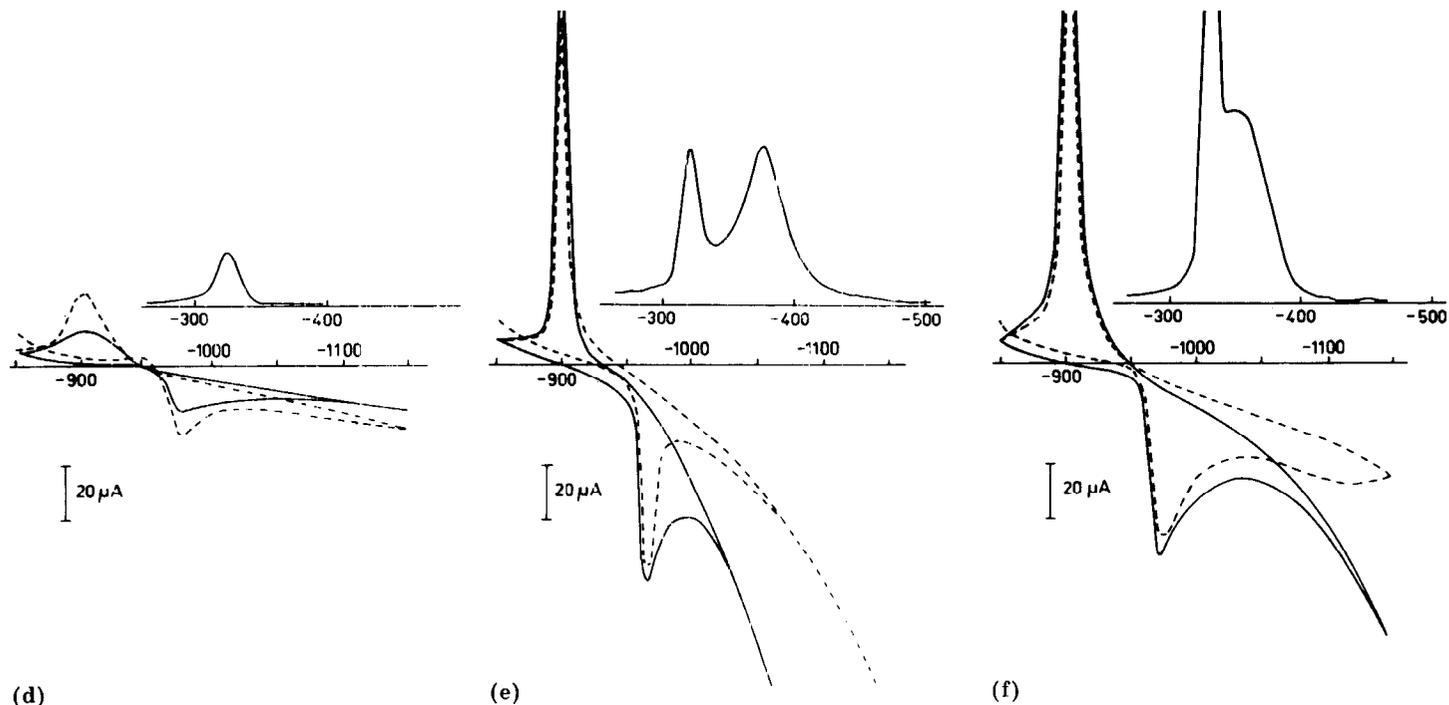


(a)

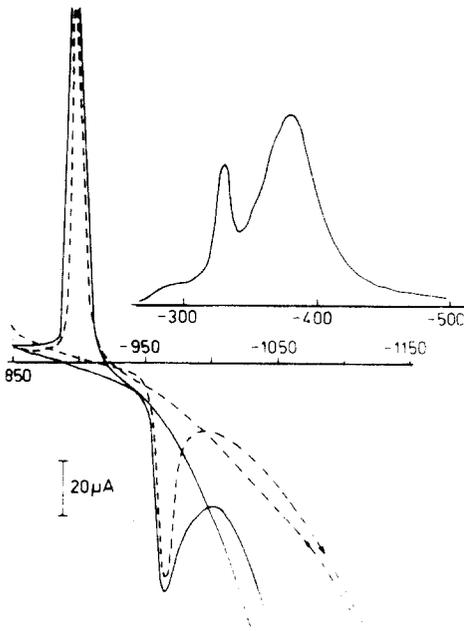
(b)

(c)

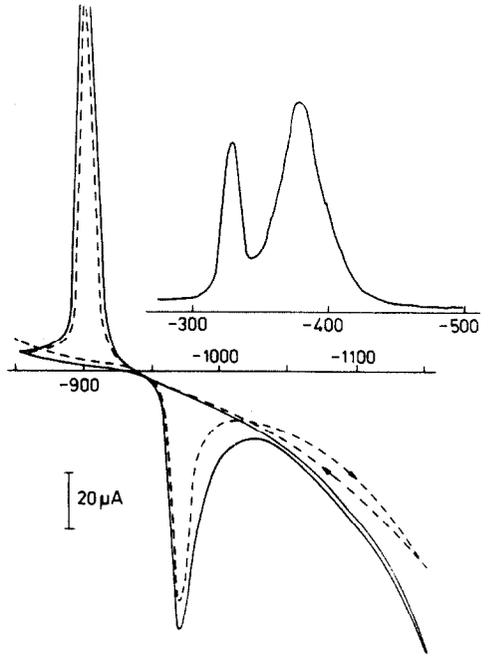
Abb. 7. (fortgesetzt)



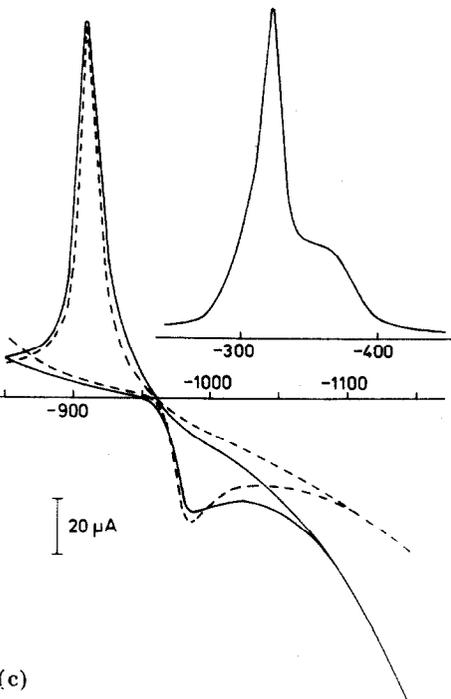
(d) (e) (f)  
 Abb. 7. Zyklovoltammogramme der Reinbleielektrode im Potentialbereich von  $-850$  bis  $-1150$  mV (1. und 5. Zyklus) und  $-300$  bis  $-500$  mV (nach dem 5. Zyklus bis zur Antimonoxydation). Elektrolyt:  $4,93$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $15$  mg/l Sb. Elektrolytzusatz  $1,34 \times 10^{-4}$  mol/l. (a) 2-Hydroxybenzaldehyd, (b) 4-Hydroxybenzaldehyd, (c) 2-Methoxybenzaldehyd, (d) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, (e) 4-Dimethylaminobenzaldehyd, (f) 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd. - - - 1. Zyklus, — 5. Zyklus.



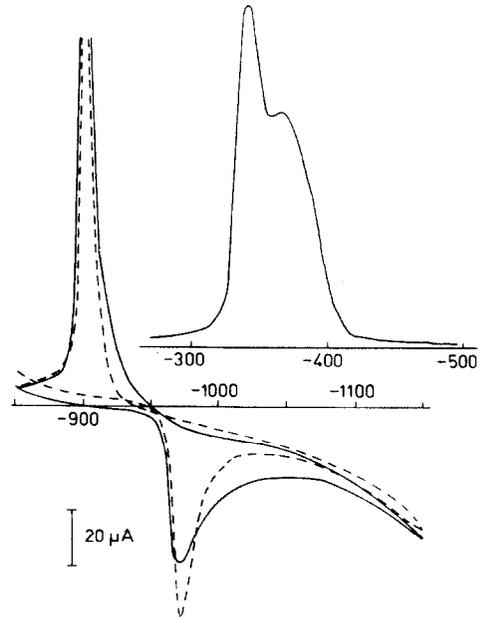
(a)



(b)

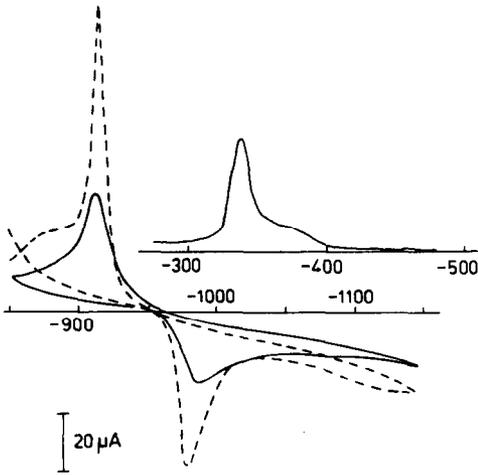


(c)



(d)

Abb. 8. (fortgesetzt)



(e)

Abb. 8. Zyklovoltammogramme der Reinbleielektrode im Potentialbereich von  $-850$  bis  $-1150$  mV (1. und 5. Zyklus) und  $-300$  bis  $-500$  mV (nach dem 5. Zyklus bis zur Antimonoxydation). Elektrolyt:  $4,93$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $15$  mg/l Sb. Elektrolytzusätze  $1,34 \times 10^{-4}$  mol/l. (a) Acetophenon, (b) 2-Hydroxyacetophenon, (c) 2.6-Dihydroxyacetophenon, (d) 4-Methoxyacetophenon, (e) 4-Propoxyacetophenon. - - - 1. Zyklus, — 5. Zyklus.

die aromatischen Aldehyde (negative Partiaalladung der Aldehydgruppe) adsorbiert werden, wodurch die Wasserstoffentwicklung an diesen Stellen behindert wird.

(b) Reduzierung der Antimonabscheidung. Einige Zusätze bewirken offensichtlich eine Inhibierung bzw. eine Modifizierung der Antimonabscheidung, so dass neben der verringerten Wasserstoffentwicklung auch eine deutliche Reduzierung des Antimonoxydationspeaks zu beobachten ist. Das ist durch eine geringere, zur Abscheidung gelangte Antimonmenge auf der Bleielektrode zu begründen bzw. durch eine inaktivere Modifikation des Antimons, die sich nur im positiver gelegenen Antimonpeak zeigt (z.B. für 2.4-Dimethoxybenzaldehyd, Abb. 7(d) oder 4; Propoxyacetophenon, Abb. 8(e)).

(c) Partielle Blockierung der Bleioberfläche. Für einige Zusätze (z.B. 2.4-Dimethoxybenzaldehyd, 4-Propoxyacetophenon) wird in Gegenwart von Antimon eine Wasserstoffentwicklung gefunden, die noch geringer als die an der Reinbleielektrode in Abwesenheit von Antimon ist. Offensichtlich findet neben der Adsorption an den 'Antimonzentren' auch eine Adsorption an der Bleioberfläche statt, wodurch auch die Wasserstoffentwicklung an Blei inhibiert wird, was aber auch zu einer verringerten anodischen Bleiauflösung bzw. katodischen Bleisulfatreduktion führt.

Folgende Schlussfolgerungen für die Wirksamkeit der organischen Substanzen können gezogen werden.

Die Aldehydgruppe und die Acetogruppe im Zusammenwirken mit dem aromatischen Ring erweisen sich für die Inhibierung der Wasserstoffent-

wicklung als besonders geeignet, während andere von uns untersuchte Substanzen (Nitrobenzol, Hydrochinon, Ascorbinsäure, Sulfitablauge, Buchenholzmehl, Opionsäure, Nitransäure) diesbezüglich weniger aktiv sind.

Von massgeblicher Bedeutung für die Wirksamkeit dieser Substanzen ist die Art, Anzahl und Stellung weiterer Substituenten am Grundkörper. All diejenigen Substituenten erweisen sich vorteilhaft, die eine elektronenschiebende Wirkung über das Ring- $\pi$ -Elektronensystem auf die Aldehyd- bzw. Acetogruppe ausüben. Wie die Ergebnisse zeigen, übt die Methoxygruppe einen stärkeren Elektronenschub als die Hydroxygruppe aus (vergleiche Abb. 7(a) und (c)) bzw. analog der Vergleich zwischen der Methoxy- und Propoxygruppe (Abb. 8(d) und (e)).

Dabei ist die Parastellung der Substituenten günstiger als die Orthostellung (Abb. 7(a) und (b)). Wird jedoch die Stabilitätsgrenze des elektronenschiebenden Substituenten überschritten, kann sich der Substituenteneinfluss verändern und die inhibierende Wirkung verloren gehen. So wird z.B. durch Protonierung der Dimethylaminogruppe im stark sauren Medium die entsprechende Ammoniumgruppe gebildet, wobei sich der Substituenteneinfluss umkehrt (vergleiche Abb. 7(e)).

In Abb. 9 sind die aus der Impedanzmessung ermittelten Parallelkapazitätswerte in Abhängigkeit von der Frequenz für die Reinbleielektrode im antimonhaltigen Schwefelsäureelektrolyt am Beispiel des Zusatzes 4-Propoxyacetophenon dargestellt. Die Verkleinerung der Kapazitätswerte mit zunehmender Zusatzkonzentration bestätigt die Adsorption des Zusatzes an der Elektrodenoberfläche.

Eine Korrelation zwischen der Grösse des Wasserstoffstromes und der Höhe des Antimonpeak findet man vor allem für den negativer gelegenen Antimonpeak. Dagegen findet man bei einer Vergrößerung des positiveren

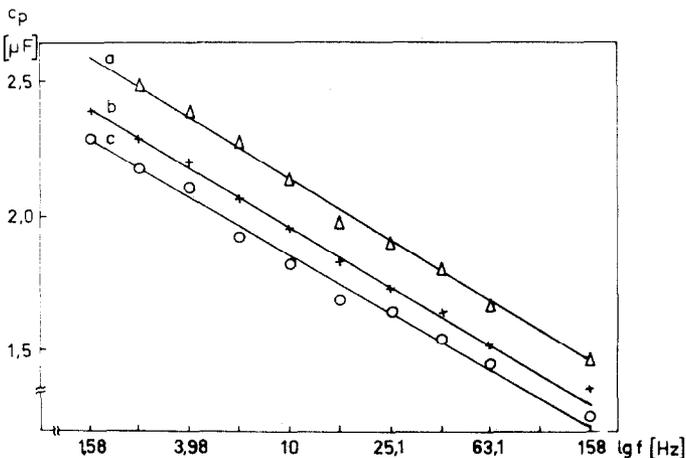


Abb. 9. Parallelkapazität der Bleielektrode in Abhängigkeit von der Frequenz im antimonhaltigen Elektrolyt bei einem Potential von  $-1100$  mV für verschiedene Konzentrationen von 4-Propoxyacetophenon. a: 0 mol/l. b:  $3,4 \times 10^{-4}$  mol/l. c:  $6,8 \times 10^{-4}$  mol/l.

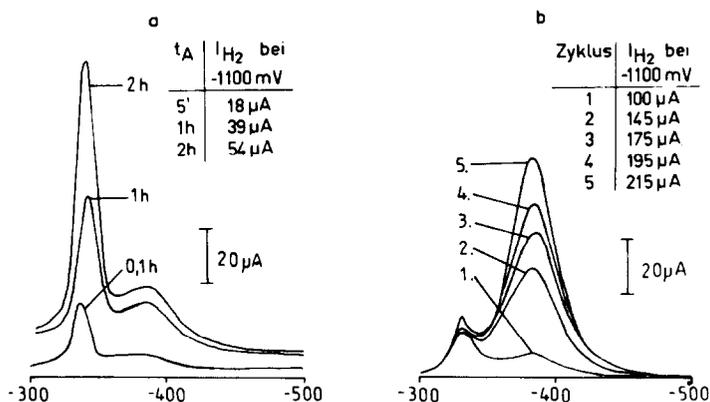


Abb. 10. Antimonoxydation nach unterschiedlich langer potentiostatischer Abscheidung des Sb bei  $-1150$  mV (a) und nach zyklischer Abscheidung im Potentialbereich  $-850$  V bis  $-1150$  mV (b). Elektrolyt:  $4,93$  M  $H_2SO_4$ ;  $15$  mg/l Sb.  $V = 1$  mV/s.

Antimonoxydationspeak nur einen geringen starken Anstieg des Wasserstoffstromes. Dies wurde von Böhnstedt [24] bestätigt.

Zur weiteren Klärung wurde dieses Phänomen bei potentiostatischer und zyklischer Sb-Abscheidung untersucht. In Abb. 10(a) ist die Antimonoxydation nach unterschiedlich langer potentiostatischer Abscheidungszeit des Antimons bei  $-1150$  mV auf der Bleielektrode und der entsprechend registrierte Wasserstoffstrom dargestellt. Man findet mit zunehmender Abscheidungszeit vor allem eine Vergrößerung des positiven Antimonpeaks aber nur einen relativ geringen Anstieg der Wasserstoffentwicklung.

Für die in Abb. 10(b) dargestellte Antimonoxydation wurde das Antimon bei der Zyklisierung der Bleielektrode ( $-800$  bis  $-1150$  mV) abgeschieden. Mit zunehmender Zyklenzahl wächst vor allem der negativer gelegene Antimonoxydationspeak und dementsprechend ist ein stärkeres Anwachsen der Wasserstoffstromes zu beobachten. Es wird ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Peakstrommaximum der Antimonoxydation für den negativeren Peak und der Stromstärke der Wasserstoffentwicklung gefunden (Abb. 11). Der Schnittpunkt der Geraden mit der  $y$ -Achse lässt sich als Summe des Stromes der an der antimonfreien Elektrode stattfindenden Wasserstoffentwicklung und des Reduktionsstromes noch vorhandenen Bleisulfats interpretieren.

Die Aufspaltung des Antimonoxydationspeaks wurde auch von Böhnstedt [19] und Pavlov und Monakhov [20] gefunden.

Ursache für diese Peakauftspaltung können zwei unterschiedliche Morphologien des abgeschiedenen Antimons sein (kristallin und amorph), jedoch konnten durch REM-Untersuchungen keine derart unterschiedlichen Morphologien des abgeschiedenen Antimons auf der Bleioberfläche nach potentiostatischer bzw. zyklischer Abscheidung festgestellt werden. Allerdings findet man bei der Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung für zyklisch abgeschiedenes Sb das stärkere Signal gegenüber dem potentiostatisch abgeschiedenen Sb.

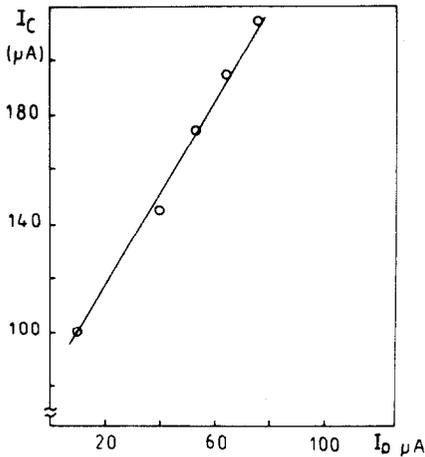


Abb. 11. Korrelation zwischen dem Peakstrommaximum der Antimonoxydation (negativer gelegener Peak) nach zyklischer Abscheidung und dem katodischen Strom an der Bleielektrode bei  $-1100$  mV. Elektrolyt:  $4,93$  M  $H_2SO_4$ ;  $15$  mg/l Sb.

statisch abgeschiedenen. Es ist auch die partielle Bildung einer Oberflächenlegierung zwischen Blei und Antimon denkbar.

Die Antimonmodifikation, die den positiveren Oxydationspeak verursacht, stellt offensichtlich eine inaktivere Form dar, wie es beispielsweise für die Blei-Antimonlegierung (Abb. 3) gefunden wird.

Pavlov und Monakhov [20] vermuten für diese beiden Peaks die unterschiedliche Behinderung der Antimonauflösung durch die abdeckende  $PbSO_4$ -Membran. Den Einfluss der Zusätze auf das Druckverhalten von kompletten gasdichten Bleiakкумуляtorzellen zeigt Abb. 12. In dieser Abbildung ist als Funktion der Zyklenzahl der Zellenüberdruck  $\Delta p$  am Ende der Ent-

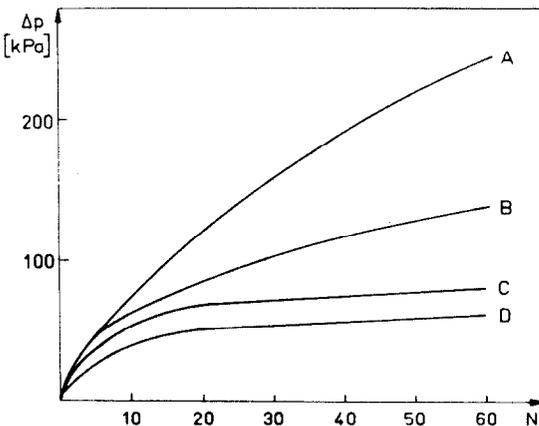


Abb. 12. Abhängigkeit des Zellinnendruckes (Wasserstoffdruck) zu Ende der Entladung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl  $N$ . (A) Ausgangselektrolyt antimonfrei, Gitterlegierung  $PbSb$  2,5. (B) Reinbleigitter, Elektrolyt mit  $66$  mg/l Sb. (C) Wie (B), Elektrolytzusatz 4-Propoxyacetophenon. (D) Wie (B), Elektrolytzusatz 4-Methoxyacetophenon.

ladung der Modellzelle dargestellt. Zu diesem Zeitpunkt kann man davon ausgehen, dass der in der Zelle vorhandene Sauerstoff nahezu vollständig an der negativen Elektrode reduziert wurde und der gemessene Druck demzufolge dem Wasserstoffdruck entspricht. Es zeigt sich, dass durch die Zusätze ein erheblich verminderter Wasserstoffdruck in der Zelle aufgebaut wird und dass nach 40 - 50 Zyklen annähernd ein Grenzwert auftritt.

Bemerkenswert ist, dass für die Blei-Antimon-Gitterlegierung der Wasserstoffdruck wesentlich stärker ansteigt als bei der Antimonzugabe zum Elektrolyten. Offensichtlich wird das aus dem Gitter freigesetzte Antimon ständig frisch auf der negativen Elektrode abgeschieden und bildet damit die aktiven Wasserstoffentwicklungszentren. Das dem Elektrolyten zugesetzte Antimon wird praktisch einmalig auf der Elektrode abgeschieden und wird im Verlaufe der Zyklisierung in eine inaktivere Form überführt. Hinzu kommt, dass ein grosser Teil des zugegebenen Antimons an der positiven Aktivmasse adsorbiert wird.

### Schlussfolgerung

Im antimonhaltigen Schwefelsäureelektrolyten konnte durch Verwendung verschieden organischer Zusätze zum Elektrolyten bzw. durch  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  die Wasserstoffentwicklung an der Bleielektrode verringert werden. Dies konnte auch an gasdichten Modellzellen mit immobilisiertem Elektrolyt gezeigt werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, auch für gasdichte Bleiakkumulatoren Blei-Antimon-Gitterlegierungen zu verwenden, um nicht auf die positiven Eigenschaften des Antimons für die  $\text{PbO}_2$ -Elektrode zu verzichten.

Die organischen Substanzen werden insbesondere an den antimonkontaminierten Zentren, an denen die Wasserstoffentwicklung stattfindet, adsorbiert und inhibieren diese. Darüber hinaus beeinflussen sie aber auch die Kinetik der zyklischen  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  Umwandlung und behindern z.T. die Antimonabscheidung an der Bleielektrode.

### Danksagung

Wir danken Herrn Dr W. Böhnstedt (GRACE GmbH) für seine aufgeschlossene Diskussion zu dieser Thematik.

### Literaturverzeichnis

- 1 E. J. Ritchie und J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 299.
- 2 B. K. Mahato, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 365.
- 3 F. Caladra, A. Delmastro, G. Fracchia und M. Maja, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1869.
- 4 J. L. Dawson, M. I. Gillibrand und J. Wilkinson, in D. H. Collins (ed.), *Power Sources*, 3, Oriel Press, Newcastle upon Tyne, 1970, p. 1.

- 5 A. A. Jenkins und W. C. Maskell, *J. Power Sources*, 16 (1985) 171.
- 6 W. Herrmann und G. Pröbstl, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 1154.
- 7 A. A. Jenkins, W. C. Maskell und F. L. Tye, *J. Power Sources*, 19 (1987) 75.
- 8 P. Ruetschi und R. T. Angstadt, *J. Elektrochem. Soc.*, 105 (1958) 555.
- 9 T. F. Sharpe, *Electrochim. Acta*, 1 (1969) 635.
- 10 E. G. Yampolskaya, M. I. Erschova, V. V. Surikov, I. I. Astkov und B. N. Kabanov, *Electrochimica*, 8 (1972) 1209.
- 11 J. R. Pierson, P. Gurlusky, A. C. Simon und S. M. Caulder, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 1463; 121 (1974) 463.
- 12 B. K. Mahato, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1663.
- 13 B. K. Mahato, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1416.
- 14 A. Azim und A. Ismail, *J. Appl. Electrochem.*, 4 (1974) 351.
- 15 W. Böhnstedt, C. Radel und F. Scholten, *J. Power Sources*, 19 (1987) 301.
- 16 M. Maja, N. Penazzi und R. Spinelli, *Proc. 6th European Symp. Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, N. S. Sez V. Suppl. N. S., 1985.
- 17 P. Chartier, A. Sehili und H. Ngugen Cong, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 853.
- 18 J. Garche, G. Ludwig und K. Wiesener, *WTZ TU Dresden*, 32 (1983) 85.
- 19 W. Böhnstedt, Vortrag an der TU Dresden, Zum Einfluss des Separators auf die Antimonvergiftung in zyklisch belasteten Bleiakkulatoren, Dresden, 1986.
- 20 D. Pavlov und B. Monakhov, *J. Electroanal. Chem.*, 218 (1987) 135.
- 21 G. O. Müller, *Lehrbuch der angewandten Chemie*, Bd. III, S. Hirzel, Leipzig, 1978.
- 22 W. Böhnstedt und H. J. Krey, *Patentschrift DE 3222361 C2* (28.3.1985).
- 23 H. Döring, J. Garche, W. Fischer und K. Wiesener, *J. Power Sources*, 28 (1989) 367.
- 24 W. Böhnstedt, private Mitteilung.