

Die Rolle von Redoxmediatoren bei der Korrosion des Bleidioxids in HBF_4

Fritz Beck *

Hauptlaboratorium der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

(Z. Naturforsch. 32 a, 1042 – 1048 [1977]; eingegangen am 8. Juni 1977)

The Role of Redox Mediators in the Corrosion of Lead Dioxide in HBF_4

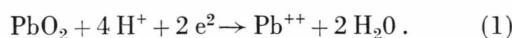
Layers of lead dioxide, electrochemically deposited on graphite filled polypropylene, corrode rather slowly in 1 m HBF_4 /1 m $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ under oxygen evolution with an equivalent current density of $1-4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The rate of corrosion may be accelerated by a factor of 100 by localized cell action with graphite. In the presence of reducing agents like Fe^{++} or V^{++} , a significant acceleration occurs as well, which is limited by transport to the surface of the oxide. The oxidized component may be regenerated continuously at a lead counterelectrode. However, hydroquinone is partially oxidized irreversibly beyond the quinone stage, and Ti^+ is partially incorporated as Ti_2O_3 .

Chemically prepared lead dioxide powders corrode slowly in 1 m HBF_4 as well and tend to passivate. The passivation is only partially avoided by collision with a lead surface. However, rapid dissolution occurs in the presence of reducing agents like Fe^{++} . The acceleration is shown to exceed the stoichiometric conversion of the redox mediator. Additional measurements with Pb_3O_4 powders have been performed. Consequences in regard to the lead tetra-fluoborate accumulator are discussed.

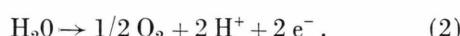
1. Einleitung

Seit den grundlegenden Untersuchungen von Wagner und Traud¹ ist bekannt, daß sich bei der Säurekorrosion unedler Metalle zwei elektrochemische Prozesse an der Metalloberfläche überlagern, nämlich die anodische Metallauflösung und die kathodische Wasserstoffentwicklung. Bei Metallen mit hoher Wasserstoffüberspannung ist der kathodische Teilprozeß so gehemmt, daß sie entgegen der thermodynamischen Erwartung säurestabil sind.

Völlig analoge Verhältnisse gelten auch für eine Reihe von Metalloxiden, deren Normalpotential positiver liegt als das Sauerstoffpotential. Thermodynamisch ist eine Korrosion dieser Oxide unter Wasserstoffentwicklung möglich. Das bekannteste Beispiel ist das Bleidioxid. Als kathodischer Teilprozeß ist in diesem Fall die Reduktion zu Bleiionen zu formulieren:



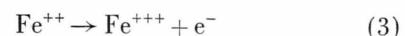
Der anodische Teilprozeß ist die Wasserstoffentwicklung auf dem Oxid:



Wenn die anodische Teilreaktion nur mit hoher Wasserstoffüberspannung abläuft, ergibt sich insgesamt ein äußerst langsamer Korrosionsprozeß, wie aus Untersuchungen am Bleiakkumulator gut bekannt ist.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Fritz Beck, Hauptlaboratorium WHE/B9, BASF Aktiengesellschaft, D-6700 Ludwigshafen.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung eines Blei-Lösungsakkumulators^{2, 3} interessierte uns die Korrosionsbeständigkeit von PbO_2 -Schichten in einem tetrafluoborsauren Elektrolyten. HBF_4 bildet ein sehr gut wasserlösliches Bleisalz³. Da eine Schutzwirkung durch schwerlösliche Salzschichten nicht möglich ist, sind die Verhältnisse übersichtlicher als beim H_2SO_4 -System. Einerseits war auch in dieser Sekundärbatterie eine möglichst niedrige Korrosionsrate des Bleidioxids anzustreben, um die Selbstentladung der Batterie in Grenzen zu halten. Als neue Problemstellung kam aber auf der anderen Seite hinzu, die Korrosionsgeschwindigkeit des PbO_2 zumindest periodisch zu erhöhen, z. B. im Zusammenhang mit der Auflösung von Restbelägen oder von Abschlammungen in der Batterie. Hierfür standen grundsätzlich zwei Wege offen. Einmal konnte man Reaktion (2) durch Lokalelementbildung beschleunigen. Zum anderen konnte man diese Teilreaktion durch eine reversible anodische Reaktion, z. B. der Oxidation



ersetzen. Über die Ergebnisse solcher Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

2. Experimentelles

Als Korrosionsmedium wurde einheitlich eine Lösung von 1 Mol/l HBF_4 /1 Mol/l $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ verwendet, die aus den jeweils 50%igen Lösungen der Firma Riedel de Haen mit destilliertem Wasser ange-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

setzt wurden. Alle Untersuchungen erfolgten bei 25 °C in Gefäßen aus Plexiglas oder Polyethylen im gerührten, luftgesättigten Elektrolyten.

Schichtkorrosion

Für die Korrosionsmessungen an abgeschiedenen PbO_2 -Schichten wurden 20 mm breite und 3 mm dicke Streifen aus graphitgefülltem Polypropylen (80% Naturgraphit, Normalflocke von Kropfmühl, und 20% Polypropylen) als Basiselektroden verwendet, die in einem großen Überschuß des oben erwähnten Elektrolyten bei 25 °C und einer Stromdichte von 40 mA/cm² unter Rühren beidseitig anodisch beschichtet wurden. Die Elektrolysedauer betrug 3 Stunden, so daß eine Schichtdicke von 0,57 mm resultierte. Die Schichten waren schwarzglänzend und glatt. Einige PbO_2 -Schichten wurden auch aus einem Nitratbad (200 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 20 ml HNO_3 p.a. pro l) bei 50 °C unter sonst analogen Bedingungen abgeschieden. Dieses PbO_2 zeigte ein kristallines, mausgraues Aussehen.

Für die Korrosionsmessung selbst wurden die Proben am Boden eines mit 500 ml des Korrosionsmediums gefüllten Polyäthylengefäßes mit einer Polypropylenhalterung senkrecht aufgestellt. Die nicht mit dem Oxid bedeckten Stellen der Graphitelektrode waren sorgfältig mit Teflonband abgewickelt, das jedoch vor den periodischen Gewichtsbestimmungen jeweils entfernt wurde. Epoxidharz war wegen einer leichten Quellung ungeeignet. Die freie Fläche des korrodierenden PbO_2 betrug 20 cm². Der Elektrolyt wurde durch Magnetrührung schwach bewegt.

Pulverkorrosion

Das PbO_2 -Pulver der Firma Merck hatte die Qualität chemisch rein und war chemisch hergestellt durch Eintragung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in alkalische Hypochloritlösung. In diesem Fall wurde der Verlauf der Korrosion über die Leitfähigkeit der Lösung verfolgt. In dem in Abb. 1 dargestellten Gefäß G aus Plexiglas wurden 500 ml 1 m HBF_4 vorgelegt. Am Boden des Gefäßes lag bei einigen Versuchen ein 3 mm-Bleiblech B von 1 dm² Fläche, das gegebenenfalls durch ein Diaphragma D (Filterpapier) abgedeckt war. Zu Beginn der Messung wurden 29,8 g PbO_2 ≡ 0,125 Mol zugegeben und durch einen langsam rotierenden großen Plexiglasrührer R in Suspension gehalten. Auf diese Weise wurde das HBF_4 bei vollständigem Umsatz des PbO_2 nach der Bruttogleichung



zu 50% umgesetzt. Der spezifische Widerstand der Lösung, gemessen mit der Eintauchzelle LZ erhöhte

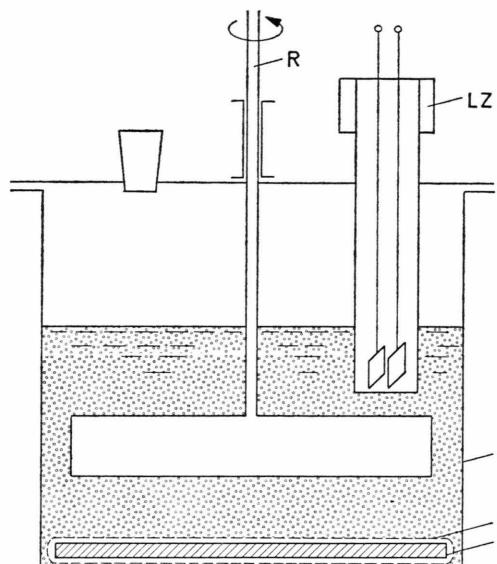


Abb. 1. Anordnung zur Messung der Korrosion von PbO_2 -Pulvern. Erklärung siehe Text.

sich hierbei um mehr als 50%. Eine Eichkurve wurde erstellt durch portionsweises Auflösen von 0,125 Mol gelbem PbO in derselben Menge HBF_4 .

Das für ergänzende Messungen verwendete Blei II/IV-Oxid hatte die Qualität DAB 6 (Firma Merck).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Korrosion von elektrochemisch abgeschiedenen PbO_2 -Schichten

3.1.1. Grundwert

In Tab. 1, Zeile 1 und 2, sind die Korrosionsraten von PbO_2 -Schichten auf graphitgefülltem Polypropylen, die aus dem Bleitetrafluoroboratbad (Nr. 1) bzw. Bleinitratbad (Nr. 2) abgeschieden worden waren, als Mittelwerte aus 8 bzw. 4 Messungen eingetragen, und zwar sowohl als flächenspezifische Abtragsgeschwindigkeit v_K als auch als Korrosionsäquivalentstromdichte j_K . Die Korrosionsraten erweisen sich als sehr klein; 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ entspricht einem Abtrag von 0,04 mm pro Jahr. Wie schon einleitend erwähnt worden ist, hängt diese geringe Korrosionsgeschwindigkeit direkt mit der hohen O_2 -Überspannung des PbO_2 zusammen. In schwefelsaurer Lösung beträgt sie für $\beta\text{-PbO}_2$ bei 1 mA/cm² $\eta_{\text{O}_2} = 0,9 \text{ V}$ ^{4,5}. Beim Ruhepotential der PbO_2 -Elektrode ($U_H = 1,46 \text{ V}$) würde sich, bei einem Anstieg der Tafelgerade von 120 mV pro Stromdekade, eine j_K

Nr.	Reduktionsmittel	Korrosionsrate, Anfangswert		Korrosionsrate, stat. Wert (200–400 h)	
		$v_K \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}}$	$j_K \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$v_K \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}}$	$j_K \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$
1	—	0,017	4,0 *	0,017	4,0
2 **	—	0,0045	1,1 ***	0,0045	1,1
3	Fe^{++}	1,85	450	0,035	8,3
4	V^{+++}	1,45	350	0,019	4,5
5	Ti^+	≈ 2,0	≈ 500	0,23	55
6	Hydrochinon	≈ 19	≈ 4500	— ****	— ****
7	$\text{Fe}^{++}/\text{NO}_3^-$	2,3	550	0,059	14

Tab. 1. Korrosion von PbO_2 (0,57 mm-Schichten auf graphitgefülltem Polypropylen) in gerührten, luftgesättigten Lösungen von 1 Mol/l HBF_4 + 1 Mol/l $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$. Anfangskonzentration der Reduktionsmittel: 10 mM/l (1 Mol %). Temperatur 25 °C.

* Mittelwert aus 8 Messungen.
** Beschichtung aus dem HNO_3 -Bad.
*** Mittelwert aus 4 Messungen.
**** Nicht meßbar wegen zu schneller Auflösung.

von $3 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ errechnen, die niedriger liegt als die gemessenen Werte. Im Perchloratsystem wurde $j_K = 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ⁶ bzw. $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ⁷ angegeben. In 2,3 m H_2SO_4 wurde an PbO_2 -Pulvern nach einer mikrovolumetrischen Methode eine extrem niedrige Korrosionsrate von ca. $10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gefunden⁸. Im Gegensatz dazu findet man bei Pb/PbO_2 -Elektroden in H_2SO_4 hohe Werte von etwa 1 mA/cm²⁹, die wahrscheinlich auf eine Lokalelementbildung mit dem Blei zurückzuführen sind, vgl. Abschnitt 3.1.3.

3.1.2. Einfluß von Reduktionsmitteln

Im unteren Teil von Tab. 1 sind die Ergebnisse von Korrosionsversuchen zusammengestellt, bei denen dem Elektrolyten 1 Mol-% eines Reduktionsmittels zugesetzt worden war. Der Anfangswert der Korrosionsrate erhöht sich auf diese Weise um einen Faktor ≈ 100. Nach Abb. 2 wird aber die Korrosionskurve nach etwa 100 h wieder so flach wie die Grundkurve, da sich das Reduktionsmittel verbraucht hat. Der Abstand der Kurven entspricht genau der vorgelegten Menge (n_0 Mol) an Reduktionsmittel. Bei diffusionsbegrenztem Umsatz am PbO_2 der Fläche A (= 20 cm²) im Korrosionsmedium vom Volumen V (= 500 ml) findet man nach der Zeit t noch folgende Molmenge n an Reduktionsmittel:

$$n = n_0 \cdot \exp \left(- \frac{AD}{\delta V} t \right). \quad (5)$$

Setzt man $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $\delta = 0,01 \text{ cm}$, so erhält man $t \approx 300 \text{ h}$ für einen Abfall auf 1% der Anfangskonzentration, in Übereinstimmung mit dem Verlauf in Abb. 1. Für den zeitlichen Verlauf der Korrosionsäquivalentstromdichte j_K (Grundwert ${}^0 j_K$)

ergibt sich

$$j_K = {}^0 j_K + \frac{zFD}{V\delta} n_0 \exp \left\{ - \frac{AD}{\delta V} t \right\}; \quad (6)$$

F = Faraday'sche Konstante.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß V^{+++} und insbesondere Ti^+ ($z = 2$!) im Vergleich zum Fe^{++} etwas zu niedrige Anfangswerte liefern. Bei Hydrochinon liegt dagegen der Anfangswert signifikant höher, da parallel zur reversiblen Zweielektronenoxidation zum Chinon eine irreversible Vielektronenoxidation abläuft. Dementsprechend verschwindet die anfänglich deutlich wahrnehmbare gelbe Chinonfärbung nach einiger Zeit wieder. Bei Ti^+ fällt auf, daß der stationäre Wert nach 300 h noch deutlich über dem Grundwert liegt. Vermutlich hängt dies mit einer teilweisen Zementierung des Ti^+ zusammen nach der Bruttoreaktion:



Es ist anzunehmen, daß das zementierte Ti_2O_3 die Sauerstoffüberspannung erniedrigt³. Ähnliche Effekte sind auch mit Co^{++} -Ionen beobachtet worden, die als Co_2O_3 eingebaut werden³. Die stabilisierende Wirkung des Co^{++} beim Bleiakkumulator beruht auf einem zusätzlichen, gegenläufigen Effekt, nämlich der Erniedrigung der Permeabilität des PbO_2 für atomaren Sauerstoff^{10, 11}. Vielleicht hängt auch die leicht erhöhte stationäre Korrosion in Gegenwart von Fe^{++} , insbesondere mit Nitrationen, mit einem minimalen Einbau von Eisenoxid zusammen.

Führt man den Korrosionsversuch in Gegenwart einer im Abstand von 1 cm vom PbO_2 isoliert angeordneten Pb-Elektrode durch, so sinkt die anfängliche Korrosionsrate nur auf etwa die Hälfte ab, da

das oxidierte System leicht am Blei wieder reduziert werden kann. Im stationären Zustand sind beide Ströme gleich und diffusionskontrolliert (Index O: PbO_2 , Index M: Blei)

$$A_0 z F D_{\text{red}}(c_{\text{red}}/\delta_0) = A_M z F D_{\text{ox}}(c_{\text{ox}}/\delta_M) . \quad (8)$$

Wenn $\delta_0 = \delta_M$ und $D_{\text{ox}} = D_{\text{red}}$, erhält man für die stationäre Konzentration an Reduktionsmittel

$$c_{\text{red}} = c_{\text{ox}} (A_M/A_0) . \quad (9)$$

In unserem Spezialfall sind die Flächen gleich, und c_{red} wird etwa $1/2 c_{\text{red}}$ [vorgegebene Konzentration].

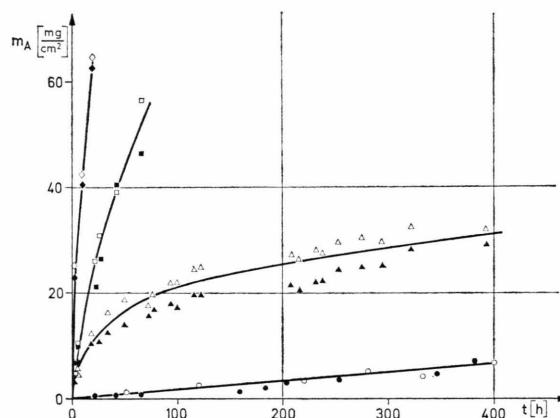


Abb. 2. Korrosion von PbO_2 -Schichten auf graphitgefülltem Polypropylen bei 25°C in $1 \text{ m HBF}_4/1 \text{ m Pb}(\text{BF}_4)_2$. Auftragung des flächenspezifischen Abtrags gegen die Zeit. ○ ● Grundkurve; △ ▲ 10 mM/l Fe^{++} , ohne Pb-Gegenelektrode; □ ■ 10 mM/l Fe^{++} , mit Pb-Gegenelektrode; ◇ ♦ $10 \text{ mM/l Hydrochinon}$, ohne Pb-Gegenelektrode.

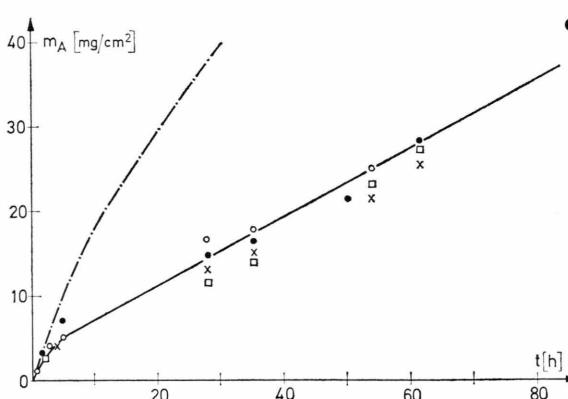


Abb. 3. Korrosionskurven von PbO_2 -Schichten wie Abbildung 2. — 10 mM/l Tl^+ , mit Pb-Gegenelektrode; - - - 10 mM/l Fe^{++} , mit Pb-Gegenelektrode.

In Abb. 2 ist die Kurve für Eisenionen mit eingezeichnet. Die Kurve für Hydrochinon verläuft wieder steiler wegen der erwähnten Überlagerung einer Vielelektronenoxidation. Mit Tl^+ erhält man nach Abb. 3 hingegen eine flachere Kurve, da der durch Zementation [Gl. (7)] festgelegte Teil für das Redoxspiel ausfällt.

3.1.3. Lokalelementwirkung

Zur Prüfung der Lokalelementwirkung wurde eine graphitgefüllte Polypropylenelektrode nur einseitig aus dem Bleitetrafluoroboratbad mit $0,5 \text{ mm}$ Bleidioxid beschichtet. In Tab. 2 sind die Korrosionsraten des PbO_2 bei dieser Elektrodenanordnung wiedergegeben. Das Korrosionsmedium war in diesem Fall 1 m HBF_4 .

Tab. 2. Korrosionsraten von $0,5 \text{ mm}$ -Schichten von PbO_2 , in Kontakt mit einer gleichgroßen Fläche aus graphitgefülltem Polypropylen, in 1 m HBF_4 (Anfangswerte).

Reduktionsmittel	v_K [$\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$]	j_K [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
—	2,3	550
10 mM/l Fe^{++}	3,6	860
$10 \text{ mM/l Hydrochinon}$	8,7	2100

Man erkennt, daß der Grundwert durch Lokalelementwirkung des Graphits um zwei Zehnerpotenzen angestiegen ist. Auch in Gegenwart von Reduktionsmitteln ist der Wert erhöht durch die parallel ablaufenden Oxidationsprozesse, jedoch nur wenig im Vergleich zu Tab. 1, da die Konvektion hier nicht so gut war.

Bei PbO_2 -Schichten, die auf platinaktiviertem Titan abgeschieden worden waren, haben wir ebenfalls erhöhte Grundwerte ($20 - 90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) festgestellt. Vermutlich wird dieser Effekt durch die Lokalelementwirkung des Titans verursacht.

3.2. Korrosion von PbO_2 -Pulvern

3.2.1. Grundwerte

Die Korrosion von chemisch hergestelltem PbO_2 -Pulver in 1 m HBF_4 wurde nach der in Abschnitt 2 beschriebenen Leitfähigkeitsmethode untersucht. In Abb. 4 – 6 sind die erhaltenen Meßwerte in Umsatz-Zeit-Kurven gemäß Reaktion (4) umgerechnet.

Beim Grundversuch (Abb. 4, Kurve a) bleibt die Korrosion nach einem Umsatz von etwa 5% praktisch stehen. Die Teilchengröße des PbO_2 -Pulvers betrug im Mittel $1,5 \mu$. Hieraus errechnet sich mit

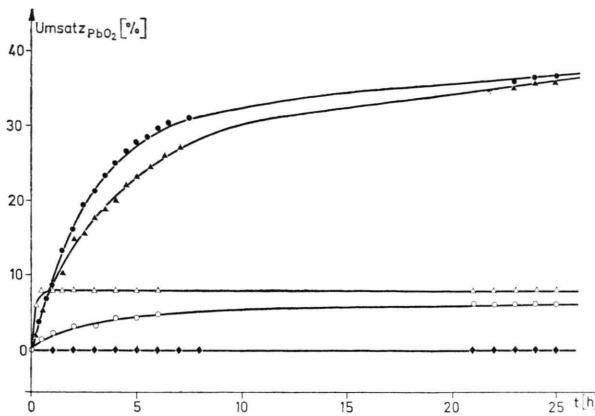


Abb. 4. Umsatz-Zeit-Kurven bei der Korrosion von PbO_2 -Pulver, suspendiert in 1 m HBF_4 , 25 °C, gerührter Elektrolyt.
 a) ○—○ Grundkurve, ohne Pb-Gegenelektrode; b) ●—● Grundkurve, mit Pb-Gegenelektrode; c) △—△ 10 ml/l Fe^{2+} , ohne Pb-Gegenelektrode; d) ▲—▲ 10 mM/l Fe^{2+} , mit Pb-Gegenelektrode und Diaphragma; e) ◆—◆ Pb-Gegenelektrode ohne PbO_2 -Pulver.

der Korrosionsrate der elektrolytisch abgeschiedenen PbO_2 -Schichten (Tab. 1) eine Anfangsgeschwindigkeit von 7,5% Umsatz/h. Offenbar korrodiert das chemisch hergestellte PbO_2 -Pulver langsamer und passiviert sich nach einiger Zeit.

In Gegenwart einer Blei-Gegenelektrode wird die Passivierung vermieden. Die PbO_2 -Teilchen prallen periodisch auf das Blei auf. Hierbei könnte prinzipiell das PbO_2 auch nach einem anderen Redoxmechanismus, nämlich



in Lösung gehen. Dies würde aber bedeuten, daß von der vorgelegten HBF_4 doppelt so viel umgesetzt

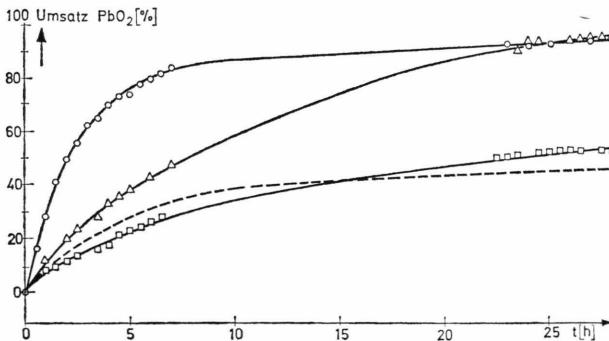


Abb. 5. Umsatz-Zeit-Kurven bei der Korrosion von PbO_2 -Pulver, suspendiert in 1 m HBF_4 , 25 °C, gerührter Elektrolyt, mit Pb-Gegenelektrode. a) --- Grundkurve; b) ○—○ 10 mM/l Fe^{2+} ; c) △—△ 10 mM/l V^{3+} ; d) □—□ 10 mM/l HNO_3 .

wäre als nach Gleichung (4). Die gemessenen Endwerte des spezifischen Widerstands waren aber nie größer, als einem vollständigen Umsatz nach Gl. (4) entsprach. Die Umsatz-Zeitkurven wurden daher unter Zugrundelegung von Gl. (4) berechnet. Aus Kurve b in Abb. 4 geht hervor, daß die Blei-Gegenelektrode vor allem den Anfangswert der PbO_2 -Korrosion beschleunigt. Blei selbst geht nur mit sehr geringer Geschwindigkeit in Lösung¹². Der Umsatz der HBF_4 entspricht etwa 1%/24 h und ist im Rahmen der Versuchsgenauigkeit vernachlässigbar (Kurve 4 e).

Die beobachtete Passivierung der PbO_2 -Korrosion hängt mit der Ausbildung von unterstöchiometrischen PbO_x -Schichten an der Oberfläche der PbO_2 -Teilchen zusammen. Sie machen sich auch bei der schlechten Leitfähigkeit von gepreßten PbO_2 -Pulvern¹³ bzw. von PbO_2 -gefülltem Kunststoff¹⁴, in Anomalitäten des Röntgendiagramms¹⁵ und in Störungen der Potentialübertragung bei der Dispersionselektrode¹⁶ bemerkbar. Sie sind auch dafür verantwortlich, daß beim Aufprallen der Teilchen auf Pb die Auflösung nach Gl. (10) nur sehr gehemmt ablaufen kann.

3.2.2. Einfluß von Reduktionsmitteln

Nach Abb. 4 c wird die Korrosion des PbO_2 in Gegenwart von Fe^{2+} am Anfang stark beschleunigt, wobei die anodische Teilreaktion nach Gl. (3) abläuft. Nach Verbrauch des Reduktionsmittels stellt sich ein gegenüber dem Grundversuch (Kurve 4 a) nur wenig erhöhter Umsatz ein, entsprechend der geringen Menge an vorgelegtem Fe^{2+} .

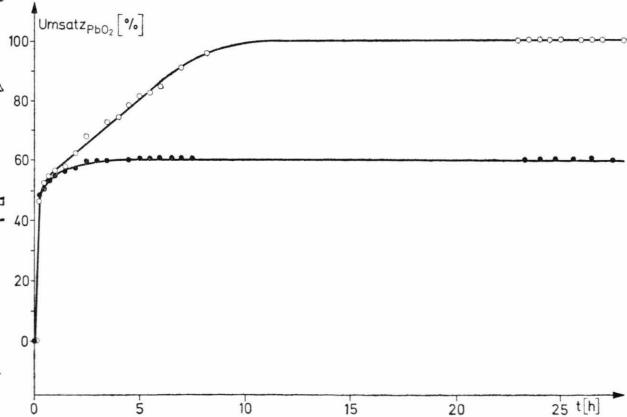


Abb. 6. Umsatz-Zeit-Kurven bei der Korrosion von Pb_3O_4 -Pulver, suspendiert in 1 m HBF_4 , 25 °C, gerührter Elektrolyt, Blei-Gegenelektrode ohne Diaphragma. a) ●—● Grundkurve; b) ○—○ 10 mM/l Fe^{2+} .

In Gegenwart einer Bleiplatte, die in ein poröses Diaphragma eingehüllt ist, kann sich das Fe^{++} am Blei regenerieren, und man erhält eine Beschleunigung gemäß Kurve 4 d, die etwa dem Versuch mit Blei, aber ohne Fe^{++} und Diaphragma entspricht.

Eine noch stärkere Beschleunigung der PbO_2 -Korrosion wird beobachtet, wenn mit Fe^{++} in Gegenwart von Blei ohne Diaphragma gearbeitet wird. Nach Kurve b, Abb. 5, werden innerhalb 24 h fast quantitative Umsätze erreicht. Mit V^{+++} wird eine flachere Umsatz-Zeit-Kurve (c) gemessen. HNO_3 als Additiv ist praktisch unwirksam (Kurve d), da es am Pb nur sehr langsam zu HNO_2 reduziert werden kann.

Die Geschwindigkeit der Regenerierung von Fe^{++} oder V^{+++} ist durch die Zudiffusion zur Bleielektrode limitiert. Da $A_0 \gg A_M$, ist nach Gl. (9) $c_{\text{ox}} \approx {}^0c$, und mit $\delta_M \approx 0,1 \div 0,01 \text{ cm}$ würde man eine Gesamtzeit von 700 bis 70 h berechnen. Da die Korrosion offensichtlich in viel stärkerem Maß beschleunigt wird, wirkt der an der PbO_2 -Oberfläche ablaufende Redoxprozeß stimulierend auf die Korrosionsvorgänge (4) und evtl. auch (10).

3.2.3. Blei II/IV-Oxid (Mennige)

In Abb. 6 sind Umsatz-Zeit-Kurven für die Säurekorrosion von Mennige wiedergegeben. Der rasche Umsatz bis ca. 2/3 des theoretischen Wertes zeigt an, daß sich der PbO -Anteil schnell chemisch auflöst. Das zurückbleibende PbO_2 geht nur in Gegenwart von Pb und Fe^{++} beschleunigt in Lösung nach dem bereits besprochenen elektrochemischen Korrosionsmechanismus.

4. Schlußfolgerungen zum Bleitetrafluoroboratakkumulator

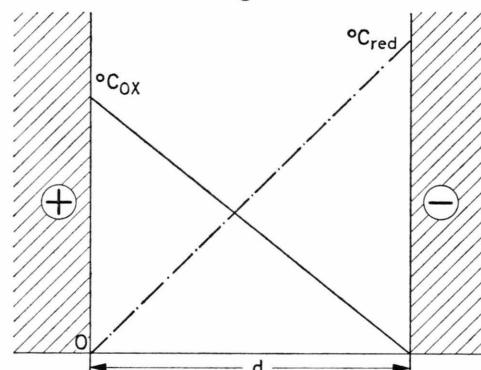
Nach unseren Ergebnissen ist der Grundwert der Säurekorrosion von PbO_2 -Schichten in HBF_4 so gering, daß die Selbstentladungszeit um einen Faktor 10^3 länger ist als die Zyklenzeit. Dies gilt allerdings nur für geschlossene PbO_2 -Schichten (vollgeladene Sekundärbatterie), da andernfalls Lokalelementwirkung mit dem Material der Basiselektrode eintritt.

Nach einer Tiefentladung der Batterie befinden sich noch Restbeläge auf den Elektroden^{3, 17, 18}. Durch Passivierung des PbO_2 löst sich nicht die gesamte abgeschiedene PbO_2 -Schicht wieder auf, eine hierzu äquivalente Pb-Schicht bleibt dann auf der Negativen zurück. Ein Teil des PbO_2 kann auch

während der Entladung abschlammen und steht auf diese Weise für den weiteren elektrochemischen Umsatz nicht mehr zur Verfügung. Auch zu diesem Anteil findet sich das Äquivalent als Restblei auf der Negativen. Um die Batterie störungsfrei zyklisieren zu können, müssen diese Restmassen wieder in Lösung gebracht werden.

In Gegenwart eines Redoxmediators, z. B. $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$, wird die Auflösung der Restmassen stark beschleunigt. Betrachtet man zunächst die Elektrodenbeläge, so wird die Korrosion jetzt offenbar durch den Zutransport von Fe^{++} zur Positiven bzw. von Fe^{+++} zur Negativen limitiert. Durch Intensivierung der Konvektion ist eine Beschleunigung möglich, die Diffusionsschichtdicken δ werden entsprechend klein. Andererseits kann die Selbstentladung durch Abstellen der Konvektion fast ganz unterdrückt werden, da der ganze Elektrodenabstand d durch Diffusion zu überwinden ist, vgl. Abbildung 7.

a.) Ruhende Lösung



b.) Mit Konvektion

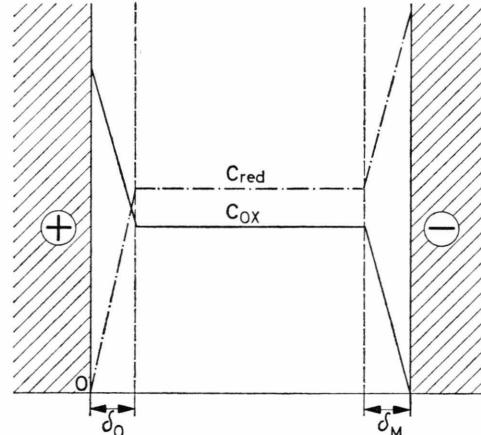


Abb. 7. Konzentrationsprofile für die Komponenten eines reversiblen Redoxsystems in einem Pb/PbO_2 -Lösungsakkumulator (schematisch). a) ruhende Lösung; b) mit Konvektion.

Bei $d = 5 \text{ mm}$ und $\delta = 0,05 \text{ mm}$ verhalten sich die beiden Transportgeschwindigkeiten wie 1 : 100.

Auch beim Zyklisieren der Batterie selbst wird der Ah-Wirkungsgrad α in Anwesenheit des Redoxmediators etwas verschlechtert. Wenn j_L , j_E und j_{lim} die Stromdichten beim Laden, Entladen und für den Redoxprozeß bedeuten, ergibt eine einfache Rechnung³:

$$\alpha = (1 - j_{\text{lim}}/j_L) / (1 + j_{\text{lim}}/j_E). \quad (11)$$

Nur wenn $j_{\text{lim}} \rightarrow 0$, wird $\alpha \rightarrow 1$. Deshalb sind zu hohe Mediatorkonzentrationen zu vermeiden.

Auch bei der Wiederauflösung des abgeschlammten PbO_2 spielt der Redoxmediator eine wichtige

Rolle. Im Prinzip können die PbO_2 -Teilchen beim Aufprallen auf die bleibedeckte Negative nach Art einer Dispersionselektrode in Lösung gehen. Zumindest beim chemisch hergestellten PbO_2 -Pulver tritt hierbei aber eine frühzeitige Passivierung ein, die durch einen Redoxmediator aufzuheben ist. Bei unseren Zyklisierversuchen wurde allerdings beobachtet, daß hierfür schon sehr kleine Konzentrationen des Mediators ($< 1 \text{ mM/l}$) ausreichend sind.

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt vom BMFT, Projekt Nr. NT 4450 A. Für die sorgfältige Durchführung experimenteller Arbeiten danke ich Frl. Vogel und Herrn Kern.

- ¹ C. Wagner u. W. Traud, Z. Elektrochem. **44**, 391 [1938].
- ² F. Beck, Chem.-Ing.-Techn. **46**, 679 [1974].
- ³ F. Beck, Elektrochemistry of Lead, Ed. A. T. Kuhn, Academic Press, London 1977.
- ⁴ P. Rüetschi, R. T. Angstadt u. B. D. Cahan, J. Electrochem. Soc. **106**, 547 [1959].
- ⁵ N. F. Razina u. G. F. Kiryakow, Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim. **1959**, 26.
- ⁶ H. B. Mark jr. u. W. C. Vosburgh, J. Electrochem. Soc. **108**, 615 [1961].
- ⁷ D. Spahr bier, Dissertation T.H. Stuttgart 1960.
- ⁸ P. Rüetschi, J. Sklarchuk u. R. T. Angstadt, Electrochim. Acta **8**, 333 [1963].
- ⁹ W. H. Beck, R. Jones u. W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. **50**, 1249 [1954].
- ¹⁰ J. V. Krivolapowa u. B. N. Kabanow, Zhur. Fiz. Khim. **14**, 279 [1940], vgl. Chem. Zbt. **1941**, I 276.
- ¹¹ J. J. Lander, J. Electrochem. Soc. **105**, 289 [1958].
- ¹² F. Beck, Werkstoffe und Korrosion 1977.
- ¹³ U. B. Thomas, J. Electrochem. Soc. **94**, 42 [1948].
- ¹⁴ F. Beck u. J. Haufe, unveröffentlichte Untersuchungen 1969.
- ¹⁵ J. P. Carr u. N. A. Hampson, Chem. Rev. **72**, 679 [1972].
- ¹⁶ K. Wiesener, Extended Abstracts 27th I.S.E.-Meeting, Zürich 9/1976, Paper Nr. 266.
- ¹⁷ F. Beck, J. Electroanal. Chem. **65**, 231 [1975].
- ¹⁸ F. Beck, Chem.-Ing.-Techn. **49**, 324 [1977].