

Technical Note

KAPAZITÄTSBESTIMMUNG BEI QUECKSILBEROXID-ZINK-ELEMENTEN

HERMANN MATSCHINER, KURT-BERND OTTE, SUSANNE RUDOLF und KLAUS WIESENER

Wissenschaftsbereich Analytische Chemie der Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg, dem VEB Ultraschalltechnik Halle und dem Wissenschaftsbereich Elektrochemie der Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden (D.D.R.)

(Eingegangen am 29. Mai 1978; durchgesehen am 28. August 1978)

Zusammenfassung

Die Problematik der Kapazitätsbestimmung bei Quecksilberoxid-Zink-Elementen wird am Beispiel des Elementetyps RMCC-1 — der hauptsächlich als Energiequelle in implantierbaren Herzschrittmachern eingesetzt wird — dargestellt.

Die Entladung der Elemente über konstante Widerstände führt bei 310 K (37 °C) und 20 - 30% relativer Luftfeuchtigkeit zu einer maximalen Nutzkapazität von 1.15 Ah (Fehler: ±5%) bei einer Entladedauer um 5700 h (Entladewiderstand: 6,8 kohm). Schnellere und langsamere Entladungen führen — infolge der höheren Stromdichte bzw. der ladungsmindernden Selbstentladung — zu niedrigeren Werten.

Die interessierende Anfangskapazität der Elemente wird — mit einer speziellen Messanordnung zur Konstantspannungsentladung — bei einer Entladedauer um 450 h mit 1.165 Ah (Fehler: ± 1%) bestimmt.

Summary

The problem of the determination of the capacity of zinc-mercuric oxide cells is described using the type RMCC-1 cell as an example. This cell is mainly used as the source of energy for implantable heart pacemakers.

Discharge of this cell through a constant resistance of 6.8 kohm at 310 K (37 °C) and 20 to 30% relative humidity gave a maximum useful capacity of 1.15 Ah (error ±5%) for a discharge time of 5700 hours. Lower values were obtained on more rapid or slower discharges as a result of the higher current or the reduction of capacity by self discharge respectively.

The important initial capacity of the cell was determined by discharge at constant voltage, using a special test assembly, to be 1.165 Ah (error ±1%) for a discharge time of 450 hours.

Die durch das Elektrodenmaterial vorgegebene theoretische Anfangskapazität eines Quecksilberoxid-Zink-Elementes ist ein Maximalwert, der im praktischen Einsatz nicht erreicht werden kann. Folgende Erscheinungen sind dafür verantwortlich: Ablauf von Selbstentladungsreaktionen im Inneren des Elementes [1]; Auftreten von Leckströmen an der äusseren Isolation der Elektroden [2, 3]; Beeinflussung des Reaktionsablaufes im Innern des Elementes durch äussere Faktoren, wie Wasserdampfpermeation, Fremdionenpermeation, Druckerhöhung, Temperaturerhöhung, zeitlicher Ablauf des Stromflusses [4 - 6].

Da diese kapazitätsmindernden Erscheinungen teilweise durch die Einsatzbedingungen der Elemente beeinflusst werden, garantieren die Elementehersteller eine Nennladung, die unter bestimmten, vorgegebenen Entladebedingungen den Elementen entnommen werden kann.

Im vorliegenden Fall, wo Quecksilberoxid-Zink-Elemente des Typs: RMCC-1 (Hersteller: Mallory, U.S.A.) als Energiequelle in implantierbaren Herzschrittmachern eingesetzt werden sollen, garantiert der Elementehersteller eine Nennkapazität von 1 Ah, bei einer Entladung über einen Widerstand von 1.33 kohm (was einem Strom von durchschnittlich 1 mA entspricht) bis zu einer Zellspannung von 0.9 V bei einer Temperatur von 310 K (37 °C). Da diese Entladebedingungen, bis auf die Temperatur, nicht den Bedingungen im Schrittmacher entsprechen, ist die Nennkapazitätsangabe nur bedingt übertragbar. Der Schrittmacher stellt über eine Stimulationsperiode gemittelt, einschliesslich der Herzimpedanz, für die Energiequelle einen Belastungswiderstand dar, der zwischen 200 und 300 kohm liegt.

Für die Vorhersage der durchschnittlich klinischen Funktionsdauer eines Schrittmachers ist es jedoch eine notwendige Voraussetzung, neben dem Gesamtstromverbrauch, die verfügbare Anfangskapazität der Energiequelle zu kennen. Ihre experimentelle Bestimmung bringt zwei Probleme mit sich.

Wird die Kapazität in einer Kurzzeitmessung ermittelt, ist auf Grund der hohen Stromdichte mit einer reduzierten, verfügbaren Nutzkapazität zu rechnen. Erfolgt die Bestimmung über eine Langzeitentladung, wird die Kapazität wegen der Selbstentladung zu niedrig bestimmt. Es ist naheliegend, dass zwischen diesen Werten ein Maximum der Nutzkapazität liegt. Dieser Maximalwert müsste annähernd der Kapazität entsprechen, die zur Verfügung stände, wenn keine Selbstentladung stattfinden und der Ablauf der Zellreaktion nicht durch zu grosse Stromdichten beeinflusst werden würde. Auf der Grundlage dieser Überlegungen wurden experimentelle Nutzkapazitäts-Messungen durchgeführt. Sie erfolgten an Elementen, welche nicht in Kunstharz eingebettet waren, bei 310 K (37 °C) und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 20 - 30%. Vor Beginn der Messungen wurde, wie bei der Schrittmacherherstellung üblich, die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom der Elemente bestimmt. Entsprechend den Lieferbedingungen des Herstellers erfolgte die Messung der Leerlaufspannung mit einem Voltmeter, dessen Innenwiderstand 20 kohm/V beträgt. Der Kurzschlussstrom wurde innerhalb von 2 s über einen Gesamtmesswiderstand von 0.1 ohm ge-

messen. Die Kapazitätsmessungen wurden jeweils beendet, wenn die Zellspannung auf 0.9 V abgefallen war.

Zur Bestimmung der Nutzkapazität in Abhängigkeit von der Entladedauer wurden je 6 Elemente über folgende Widerstände entladen:

Entladewiderstand	mittlerer Entladestrom
63 ohm	20 mA
86 ohm	15 mA
132 ohm	10 mA
320 ohm	5 mA
1.33 kohm	1 mA
6.80 kohm	0.2 mA
12 kohm	0.1 mA

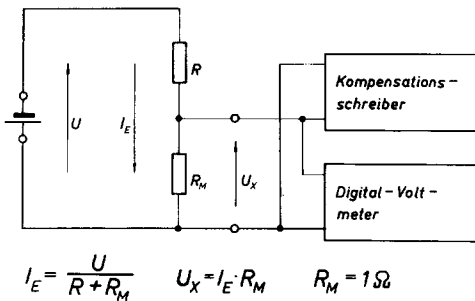


Abb. 1. Messschaltung zur Kapazitätsbestimmung bei Konstantwiderstandsentladung.

Wie die Messschaltung Abb. 1 zeigt, erfolgte die Kapazitätsbestimmung indirekt über eine Zeit- und Strommessung. Bei den Entladestromstärken von 5 - 20 mA wurde der Stromverlauf mit Hilfe eines Motorkompensators Typ: MKT (Hersteller: VEB Messgerätewerk Magdeburg, D.D.R.) registriert. Bei den niedrigeren Belastungen erfolgte eine diskontinuierliche Strommessung unter Verwendung eines Digitalvoltmeters Typ: V 533 (Hersteller: Meratronik, VRP).

Parallel zu diesen Messungen wurde je 1 Batterie (Serienschaltung von 4 Elementen) untersucht. Die Belastungswiderstände waren dabei um den Faktor 4 grösser. Die Kapazitätsbestimmung erfolgte bis zu einem Batteriespannungsabfall auf 3.6 V (4×0.9 V).

Wie eine Gegenüberstellung der Messergebnisse in Tabelle 1 und Abb. 2 zeigt, liegt der Maximalwert der Nutzkapazität bei 1.15 Ah und wurde nach einer durchschnittlichen Entladedauer von 5724 h erreicht. Das relative Minimum, bei einer Entladedauer zwischen 2400 und 4800 h, wurde anfangs auf einen Messfehler zurückgeführt. Die Wiederholung der Messreihen führte jedoch zu seiner Bestätigung. Die Ursachen konnten nicht ermittelt werden. Da dieser Bereich der Entladedauer für den Schrittmachereinsatz uninteressant ist, wurde auf weitergehende Untersuchungen verzichtet.

TABELLE 1

Nutzkapazität der Elemente in Abhängigkeit vom Entladewiderstand bei Konstantwiderstandsentladung

Elemente-Nr.	Entladewiderstand $R(\text{kohm})$	Entladedauer $\bar{t}_E \text{ (h)}$	Nutzkapazität $\bar{Q}_t \pm s \text{ (Ah)}$
B 7 - 12	0.063	36	0.669 ± 0.017
B 1 - 6	0.086	57	0.774 ± 0.018
A 7 - 12	0.132	85	0.778 ± 0.025
B 38 - 43	0.320	181	0.717 ± 0.028
B 21 - 26	1.330	1053	1.031 ± 0.028
B 53 - 58	6.800	5724	1.150 ± 0.041
B111 -116	12.000	9956	1.121 ± 0.040

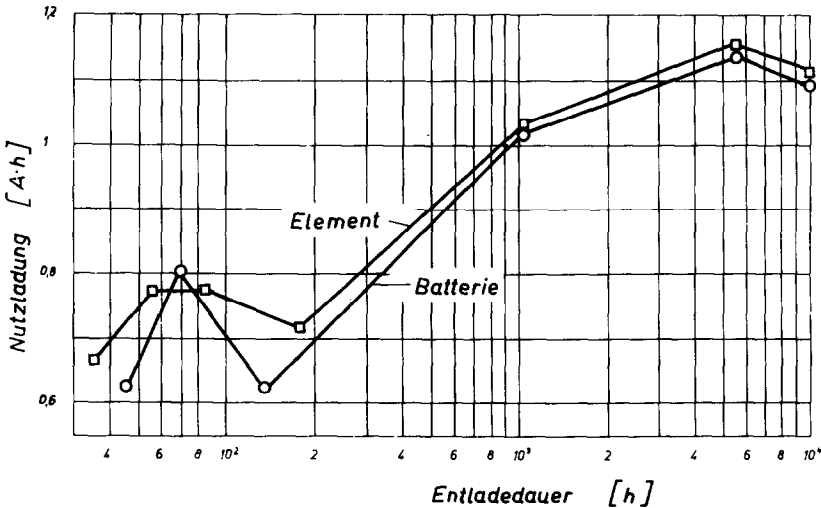


Abb. 2. Abhängigkeit der Nutzkapazität von der Entladedauer für Elemente und Batterien (4 Elemente in Serie).

Wie Tabelle 2 und Abb. 2 zeigen, lieferten die Messungen an den Batterien analoge Ergebnisse. Der gemessene Maximalwert der Nutzkapazität ist jedoch mit 1.136 Ah niedriger als der Wert, der für die Einzelelemente bestimmt wurde. Die Ursachen bestehen darin, dass bei einer Reihenschaltung von Elementen der niedrigste Kapazitätswert aller Einzelzellen die Kapazität der Batterie bestimmt.

Die so ermittelten Nutzkapazitäten sind mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet. Der gemessene Maximalwert der Nutzkapazität ist zudem niedriger als die gesuchte Anfangskapazität der Elemente bzw. Batterien, da die Selbstentladung während einer Entladedauer von über 5000 h bereits zu einem nicht vernachlässigbaren Kapazitätsverlust führt.

TABELLE 2

Nutzkapazität der Batterien (4 Elemente in Serie) in Abhängigkeit vom Entladewiderstand bei Konstantwiderstandsentsladung

Elemente-Nr.	Entladewiderstand $R(\text{kohm})$	Entladedauer $t_E (\text{h})$	Nutzkapazität $Q_t (\text{Ah})$
A 26 - 29	0.34	46	0.652
A 17 - 20	0.53	70	0.806
B 27 - 30	1.28	136	0.626
B 45 - 48	5.30	1027	1.022
B 65 - 68	27.20	5664	1.136
B123 -126	48.00	9984	1.123

Zur Herabsetzung der relativ langen Messdauer und der dadurch hervorgerufenen Messungenauigkeit infolge der Selbstentladung wurde eine Messanordnung eingesetzt (Abb. 3), die in Abhängigkeit vom Innenwiderstand den Entladestrom kontinuierlich so verändert, dass eine eingestellte Entladespannung konstant bleibt [7]. Diese Spannung, die kleiner als die

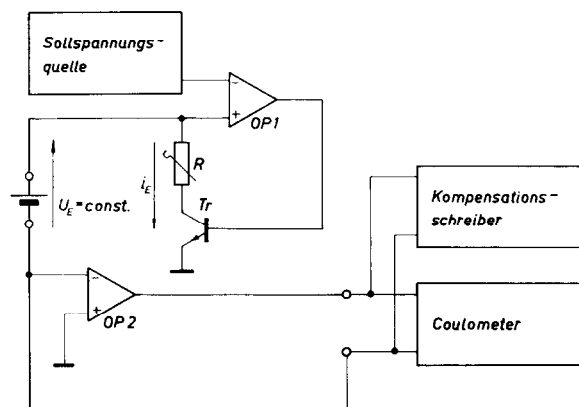


Abb. 3. Blockschaltbild der Messanordnung zur Konstantspannungsentsladung.

Leerlaufspannung der Energiequelle sein muss, kann lediglich zu Beginn der Entladung durch das Wirken einer einstellbaren Strombegrenzung überschritten werden. Die Begrenzung des Entladestromes ist zum Schutz der Energiequelle vor Überlastung und zur Sicherung reproduzierbarer Messergebnisse notwendig. Diese Konstantspannungsentsladung ist zur Bestimmung der Anfangs- oder Nutzkapazität der Quecksilberoxid-Zink-Elemente sehr gut anwendbar, da auf Grund der hohen Aktivität der Komponenten in den Elektroden und der hohen Leitfähigkeit des Elektrolyten kaum Durchtrittsüberspannung auftritt und zu Beginn der Entladung der Elemente Transporthemmungen nicht vorhanden sind. Erst mit zunehmender Entladung

treten Diffusions- und Transporthemmungen in den Vordergrund und bestimmen den Entladestrom der Elemente. Diesem Verhalten wird die beschriebene Entladecharakteristik (zurückgehende Stromstärke mit zunehmender Entladezeit) gerecht. Wie die Strom-Entladedauerkurve (Abb. 4) am Beispiel von 2 Elementen zeigt, werden diese Erscheinungen auch vom maximalen Entladestrom beeinflusst. In Vorversuchen konnte nachgewiesen werden, dass die Begrenzung des maximalen Entladestromes auf 10 mA einen günstigen Kompromiss darstellt.

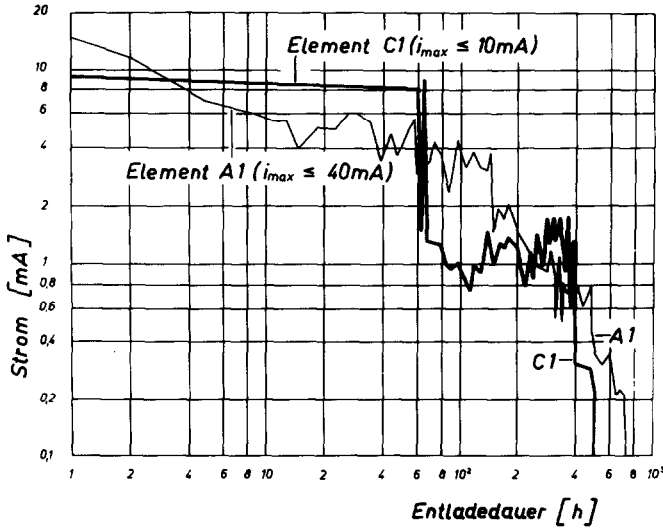


Abb. 4. Entladecharakteristik von Elementen bei Konstanzspannungsentladung in Abhängigkeit vom eingestellten maximalen Entladestrom.

Auf Grund des relativ stark variierenden Entladestromes muss die Kapazitätsmessung direkt erfolgen, wenn eine hohe Messgenauigkeit erreicht werden soll. Zu diesem Zweck wurde ein elektronisches Coulometer eingesetzt, das eine kontinuierliche Messung und digitale Anzeige der geflossenen Ladung und der Messzeit ermöglichte [8].

Zur direkten Bestimmung der maximalen Nutzkapazität wurden 8 Elemente und 6 Batterien (Serienschaltung von je 4 Elementen) in der Messschaltung nach Abb. 3 durch einen variablen Strom entladen. Nach anfänglichem Wirken der 10 mA-Strombegrenzung wurde die Entladespannung bei den Elementen auf 0.9 V und bei den Batterien auf 3.6 V (4×0.9 V) konstant gehalten. Die messungen wurden abgebrochen, wenn der Entladestrom auf $50 \mu A$ abgesunken war.

Wie die in Tabelle 3 zusammengestellten Messergebnisse zeigen, betragen die bei der Konstanzspannungsentladung gemessenen Nutzkapazitäten:

- 1.165 \pm 0.013 Ah für Elemente
- 1.154 \pm 0.024 Ah für Batterien

TABELLE 3

Maximale Nutzkapazität bei Konstantspannungsentladung

Elemente-Nr.	Entladedauer t_E (h)	Nutzkapazität Q_t (Ah)
Elemente		
A1	722	1.172
C1	500	1.154
C2	500	1.163
C3	460	1.178
C4	440	1.156
C5	410	1.159
C6	520	1.187
C7	360	1.149
\bar{x}	489	1.165
s	± 108	± 0.013
Batterien (4 Elemente in Reihe)		
D 1 - 4	330	1.111
D 5 - 8	430	1.145
D 9 - 12	440	1.162
D13 - 16	500	1.168
D17 - 20	370	1.158
D21 - 24	360	1.178
\bar{x}	405	1.154
s	± 63	± 0.024

Diese direkt gemessenen Maximalwerte der Nutzkapazität entsprechen auf Grund der kurzen Entladedauer von durchschnittlich 453 h den Werten der verfügbaren Anfangskapazität. Ihre gute Übereinstimmung mit den im vorhergehenden Versuch indirekt bestimmten Werten beweist die Tragfähigkeit der vorgeschlagenen Methode. Sie ermöglicht eine kurzfristige Bestimmung der verfügbaren Anfangskapazität und besitzt damit eine grosse Bedeutung für die Qualitätsbeurteilung von Elementechargen im Rahmen der Schrittmacherproduktion. Durch die direkte Messung der Kapazität, unter Verwendung eines digitalen Messgerätes, zeigen die Kapazitätswerte die dafür notwendige Genauigkeit von $\pm 1\%$. Zudem arbeitet die Messanordnung mit dem Coulometer weitgehend automatisch und überwachungsfrei, so dass der personelle Aufwand für diese Routineuntersuchungen gering ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für die Quecksilberoxid-Zink-Elemente Typ: RMCC-1 beim Einsatz in Schrittmachern mit einer verfügbaren Anfangskapazität von 1.16 - 1.17 Ah gerechnet werden kann, einem Wert, der deutlich oberhalb der vom Hersteller garantierten Nennkapazität von 1 Ah liegt und der genauere Untersuchungen über die möglichen Ursachen der Differenz zwischen der theoretisch vorhersagbaren

und der klinischen erreichten Funktionsdauer implantierter Herzschritt-
macher ermöglicht [9].

Literatur

- 1 S. J. Angelovich und T. C. O'Nan, Past experience and future possibilities of Zn/HgO cells for pacemaker, in J. Normann, und A. Rickards (eds.), Proc. Pacemaker Colloq. Tamminga bv, Arnhem, 1975, p. 91.
- 2 G. Wickham und T. B. Cartmill, The water vapour permeability of the plastic encapsulation of implantable cardiac pacemaker and its effects, Med. J. Aust., 2 (1971) 138.
- 3 K.-B. Otte, R. Richwien und H. Matschiner, Betrachtungen zur Erhöhung der Funktionsdauer implantierbarer Herzschritt-
macher, Wiss. Z. Univ. Halle, XXV (1976) 5.
- 4 J. Mulch, E. Vossköhler und F. W. Hehrlein, Neue Möglichkeiten der Verlängerung der Lebensdauer implantierbarer Herzschritt-
macher, Chirurg, 44 (1973) 448.
- 5 T. N. Andersen, B. A. Miner, M. H. Ghandehari, R. J. Brodd und H. Eyring, The effect of high pressure on the voltage and current output of silver oxide-zinc and mercury oxide-zinc miniature batteries, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1342.
- 6 M. Bracale und P. Contillo, Pulse measurements on mercury batteries for cardiac pace-
makers, Med. Biol. Eng., 14 (1976) 345.
- 7 H. Matschiner, K.-B. Otte und M. Weder, Verfahren und Schaltungsanordnung zur Ladungsbestimmung bei chemischen Elementen DL-WP (in Druck).
- 8 H. Matschiner, K.-B. Otte, H. Unger und M. Weder, Elektronisches Coulometer für die organische Elektrosynthese, Labortechn., 9 (1976) 30.
- 9 K.-B. Otte und J. Witte, Betrachtungen zur Erhöhung der Funktionsdauer implan-
tierbarer Herzschritt-
macher- Klinische, ökonomische und technische Aspekte, Dt. Gesundh.-Wesen, 32 (1977) 2218.