

Widerstand und Wassergehalt von Batteriebraunsteinen

K. -J. EULER

Arbeitsgruppe Technische Physik der Gesamthochschule Kassel, Kassel, West Germany

Received 5 December 1977

Der elektrische Pulverwiderstand und der Wassergehalt von Batteriebraunsteinen hängen nur locker miteinander zusammen. Immerhin läßt sich der von anderen Autoren beobachtete Trend bestätigen: der Widerstand quasi-amorpher und γ -MnO₂ Sorten wächst generell mit dem Wassergehalt. Dabei werden Ausnahmen beobachtet. α - und β -MnO₂ folgen dieser Regel nicht. Der Druckexponent zeigt selbst innerhalb der γ -Familie kein einheitliches Verhalten.

There is only a weak correlation between the resistivity of battery grade manganese dioxides and their water content. In general, however, the resistivity of amorphous and γ -MnO₂ samples increases with rising water content. Exceptions were observed; α -MnO₂ and β -MnO₂ do not follow the rule. The pressure exponent deviates even in the γ -MnO₂ type of structure.

1. Aufgabenstellung

Nach neueren Untersuchungen von Preisler [1] und Rüetschi [2] besteht bei ähnlich hergestellten γ -Braunsteinen ein Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt und dem elektrischen Pulverwiderstand. In der Arbeitsgruppe Technische Physik der Gesamthochschule Kassel sind seit mehreren Jahren viele verschiedene Braunsteinsorten untersucht worden. Deshalb lag es nahe, der Frage nachzugehen, ob es sich um eine generelle Regel handelt, die unabhängig von Modifikationen und Herstellverfahren gilt, oder ob die geschilderte Abhängigkeit nur singulär gültig ist.

2. Durchführung

Von den untersuchten Batteriebraunsteinen können bei 29 Sorten sowohl der Wassergehalt w in Gew.% als auch der Pulverwiderstand ρ bei einem Druck von 100 bar angegeben werden. Bei 14 dieser Braunsteine ist außerdem der Druckexponent a im Bereich von etwa 50 bis 2000 bar bekannt. Bei 15 der Braunsteine ist außerdem auch die innere Oberfläche bekannt. Der Wassergehalt w ist aus dem Gewichtsverlust beim Trocknen während 5 Stunden bei 105° C im Trockenschrank ermittelt worden. Der spezifische elektrische Pulverwiderstand ρ ist bei 20° C mit Wechselstrom von 50 Hz bei niedriger Feldstärke $E < 1 \text{ V cm}^{-1}$

gemessen worden. Die Untersuchungen erfolgten an orthostatisch von einer Seite her komprimierten Proben von etwa 1 g Einwaage bei 0.8 cm² Querschnitt des zylindrischen Preßwerkzeugs. Preß- und Stromrichtung fielen zusammen, Übergangswiderstände zum Preßwerkzeug wurden durch Spannungs-Sonden eliminiert. Einige andere Ergebnisse an den gleichen Stoffen sind bereits in [3] und [4] veröffentlicht worden. Der Fehler der Wasserbestimmung dürfte bei etwa $\pm 0.5\%$ Wasser liegen. Dabei ist nicht auszuschließen, daß die wasserreichen Proben bei 105° C bereits etwas Sauerstoff verloren haben. Die in der Presse untersuchten Proben waren aber im Anlieferungszustand.

Der eigentliche Meßfehler bei den Widerstandsmessungen ist recht klein. Entscheidend ist die Reproduzierbarkeit, die bei den niederohmigen Proben etwa ± 5 , bei den besonders hochohmigen etwa $\pm 15\%$ des spezifischen Widerstandes beträgt. Der Druckexponent a läßt sich meist recht genau, auf ± 0.02 angeben. Die innere Oberfläche wurde nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) durch gravimetrische Verfolgung der Adsorptions-Isotherme von Stickstoff bei etwa 80 K ermittelt. Sie ist auf etwa $\pm 10\%$ reproduzierbar.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 1 sind die vorhandenen Meßwerte eingetragen. Dabei sind die 24 Braunsteinproben

Tabelle 1. Eigenschaften von 24 Batteriebraunsteinen, die in Abb. 1 und teilweise in Abb. 2 eingetragen sind. (NMD, Naturbraunstein; AMD, aktivierte Naturbraunsteine; EMD, elektrolytisch hergestellte; CMD, chemisch hergestellte Braunsteine; am, quasi-amorph. Fehlende Werte sind nicht ermittelt worden)

Herkunft bzw. Bezeichnung	Modifikation	Wassergehalt (Gew.%)	Widerstand (Ω cm)	Druckexponent (a)	BET-Oberfläche ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Kaukasus NMD 1 fein*	β	1.0	1880	-0.97	5.5
Kaukasus NMD 2 grob	β	1.5	520	-1.0	7.5
Ghana NMD 1	$\beta + \gamma$	0.6	2300		7.4
Ghana NMD 2	$\beta + \gamma$	1.5	2300		
Horseshoe Ore NMD	α	1.3	160	-1.3	4.5
Montana Trout NMD 1	α	0.7	60 000	-1.12	
Montana Trout 75% NMD 2	α	2.0	35 000	-1.2	17
Griechischer NMD	γ	6.0	11 000	-1.2	
Französischer AMD	γ	4.0	960		30
Deutscher AMD	γ	3.0	2430		48
Italienischer EMD 1	γ	1.5	1940	-0.74	63
Italienischer EMD 2	γ	3.0	2400	-0.75	69
Japanischer EMD	γ	1.5 bis 2.2	3040		41
Australischer Anodenschlamm	γ	1.5	550	-0.59	
Chloratbraunstein CMD	γ	0.5	540	-0.34	
Deutscher gefällter CMD 1	am	8	145 000	-0.67	91
Deutscher gefällter CMD 2	am	5.0	76 000		
Deutscher CMD 3	α	4.0	3800		69
Amerikanischer gefällter CMD	am	14	500 000	+0.21	104
Saccharin-Schlamm CMD	am	10	380 000	-0.35	92
Amerikanischer CMD mit 7% ZnO	γ	8	380 000	+0.14	19
Thermisch hergestellter CMD (350° C)	β	0	800		

* Die Numerierung dient zur internen Identifizierung der Proben

einerseits nach ihrer Herkunft in Naturbraunsteine, aktivierte Naturbraunsteine, elektrolytisch hergestellte synthetische Braunsteine und chemisch hergestellte synthetische Braunsteine unterteilt worden. Von jeder Gruppe wird außerdem die Kristall-Modifikation angegeben. Die quasi-amorphen Braunsteine lassen sich schwer einordnen, stehen aber wahrscheinlich dem γ -MnO₂ nahe. Angegeben sind der Wassergehalt, der elektrische Pulverwiderstand, der Druckexponent a und die BET-Oberfläche; die beiden letzteren, soweit vorhanden. Nicht ausgefüllte Werte sind nicht bekannt. Bei der Herstellung von Batterien werden nur mäßige Kompaktierungsdrücke angewendet. Deshalb zeigt Abb. 1 den Zusammenhang von Pulverwiderstand ρ und Wassergehalt w für den vergleichsweise niedrigen Druck von $p = (100 \pm 5)$ bar. Im Prinzip wäre ein noch niedrigerer Druck wünschenswert gewesen, aber die Werte verlieren dann ihre Zuverlässigkeit. Alle Proben wurden im

Anlieferungszustand gemessen, d.h., auch mit der unveränderten Korngrößen-Verteilung. Da die mittlere Korngröße sehr feinkörniger synthetischer Braunsteine bei wenigen μm , die von besonders groben bei 40 μm liegt, können sich dadurch wohl erhebliche Verschiebungen ergeben. Allerdings erstreckt sich die Widerstandsskala, vgl. Abb. 1, über nicht weniger als dreieinhalb Zehnerpotenzen. Deshalb kann für eine erste Analyse die Korngröße außer Ansatz bleiben. Das gilt umso eher, als ihr Einfluß offenbar geringer ist, als theoretisch zu erwarten.

Für die quasiamorphen, den γ -Braunsteinen verwandten Batteriebraunsteine und für die Familie der γ -Braunsteine selbst kann der von Preisler [1] beobachtete Zusammenhang mit gewissen Einschränkungen bestätigt werden. Offenbar steigt innerhalb dieser Gruppe der Pulverwiderstand tatsächlich mit steigendem Wassergehalt. Allerdings gibt es unter den 8 γ -Braunsteinen

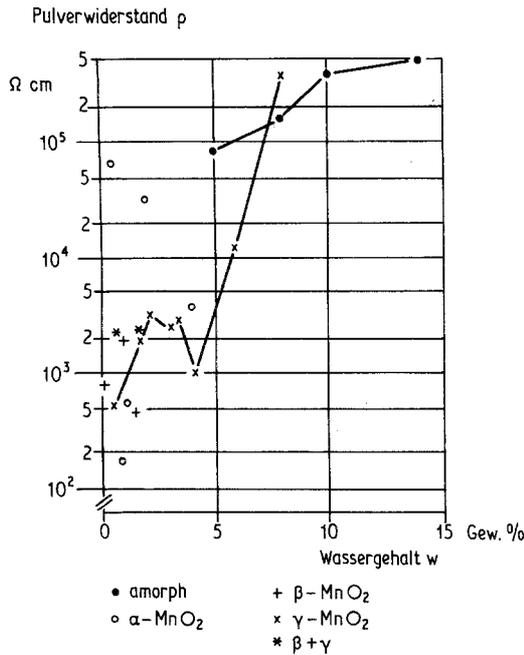


Abb. 1. Elektr. Pulverwiderstand und Wassergehalt von 22 Batteriebraunsteinen. Gemessen bei 20° C, 100 bar mit 50 Hz bei niedriger elektrischer Feldstärke. Die γ -Braunsteine und die quasi-amorphen Braunsteine sind jeweils mit einem Geradenzug verbunden.

immerhin drei Ausnahmen, die sich anders verhalten. Die quasiamorphen Braunsteine unterscheiden sich im Wassergehalt um einen Faktor drei, im Widerstand um einen Faktor fünf, und Bestätigen die Regel ebenfalls. Sie haben alle eine sehr kleine Korngröße und alle gut leitende Oberflächenschichten, die diesen Effekt beeinflussen, aber wohl kaum ganz verursachen können. Die α - und β -Braunsteine dagegen ordnen sich der Regel ganz und gar nicht ein. Wie früher gezeigt werden konnte, [3] hängen Widerstand und Druck in einem ziemlich weiten Druckbereich exponentiell zusammen

$$\rho(p) = Cp^a \text{ mit } -5/3 < a < +1/3$$

C ist eine Konstante. Es gibt also Braunsteinpulver, deren Widerstand mit steigendem Druck nicht absondern zunimmt, $a > 0$. Braunsteine, bei denen der Druckexponent zwischen $-1/3 < a < +1/3$ liegt, haben auf der Kornoberfläche gut leitende Schichten, die mit steigendem Druck abgequetscht werden. Liegt der Exponent im Bereich von $-1 < a < -1/3$, so sind entweder gar keine Oberflächenschichten vorhanden, oder sie sind sehr hart, oder sie haben die gleiche Leitfähigkeit wie das Kornin-

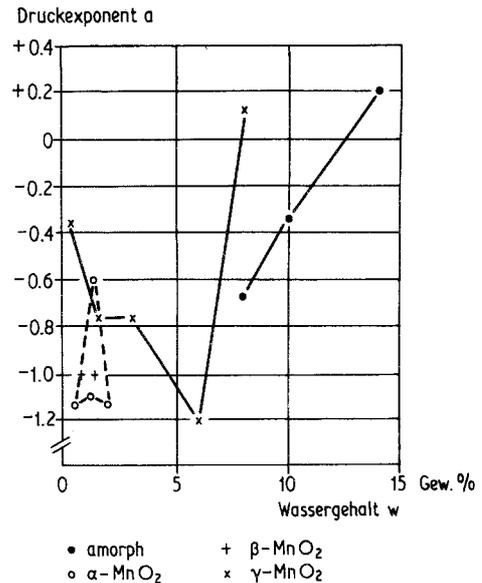


Abb. 2. Druckexponent des elektrischen Pulverwiderstandes von 14 Batteriebraunsteinen. Ermittelt bei 20° C mit 50 Hz und niedriger elektrischer Feldstärke. Die α - und γ -Braunsteine sowie die quasi-amorphen Braunsteine sind jeweils mit einem Geradenzug verbunden.

ner. Braunsteine schließlich, bei denen $-5/3 < a < -1$ ist, haben schlecht leitende, relativ weiche Oberflächenschichten. Deshalb kann es durchaus interessant sein, nach einem Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt w und dem Druckexponenten a zu suchen. Wie Abb. 2 zeigt, besteht aber zwischen beiden allenfalls ein sehr loser Zusammenhang. Die fünf untersuchten Mitglieder der γ - MnO_2 Familie folgen jedenfalls keinem einheitlichen Gesetz. Ob die gerade Verbindung

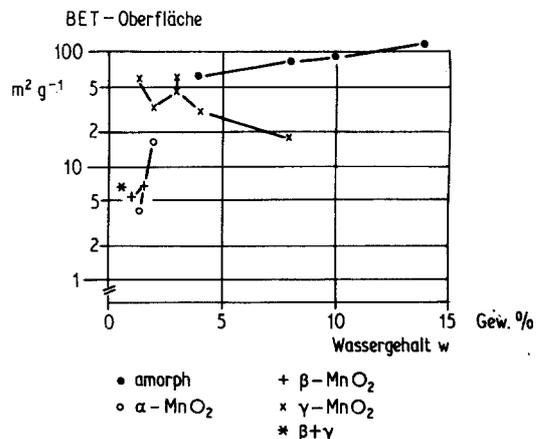


Abb. 3. BET-Oberfläche von 15 Batteriebraunsteinen in Abhängigkeit vom Wassergehalt w .

der drei amorphen Braunsteine mehr als Zufall ist, kann nicht entschieden werden. Die α -Braunsteine fallen auch hier heraus, die beiden β - MnO_2 Sorten sind nicht signifikant für den ganzen β -Bereich. Ähnliches gilt für die BET-Oberfläche, vgl. Abb. 3.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Beim Verfeilen verschiedener quasiamorpher und γ -Braunsteinpulver besteht ein lockerer Zusammenhang zwischen Widerstand und Wassergehalt, wenn auch mit einigen Ausnahmen. α - und β -Braunsteine fallen aus dem Bild heraus. Der Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Druckexponent ist noch weniger ausgeprägt. Interessant wäre es wahrscheinlich, für einige charakteristische Proben Wassergehalt, Pulverwiderstand, BET-Oberfläche und Druckexponent während der Entladung und während des thermischen Abbaus zu verfolgen.

Dank

Den Herren P. Faber und P. Rüetschi danke ich für die Anregung und für wertvolle Diskussionen, meinen Mitarbeitern H. Braun, U. Erdmann, J. -D. Ernst, P. Herger, G. Kirchhof und P. Müller danke ich für die Messungen. Ein Reihe von Firmen hat uns die Proben zur Verfügung gestellt, vor allem die Varta Batterie AG in Ellwangen/Jagst. Dafür möchten wir herzlich danken.

Schrifttum

- [1] K. Preisler, *J. Appl. Electrochem.* 6 (1976) 311.
- [2] P. Rüetschi, *Manganese Dioxide Symposium*, Cleveland (1975), Extended Abstracts, Vol. 1, Paper no. 1.
- [3] K. -J. Euler, *Bull. Schweiz. Elektrotechn. Ver.* 63 (1972) 1498.
- [4] *Idem*, *Metalloberfläche* 28 (1974) 15.