

# Контроль состояния первичных щелочных Zn-MnO<sub>2</sub> источников тока методом спектроскопии электрохимического импеданса

О. Л. Рябоконт, А. В. Бойчук, \*К. Д. Першина

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, бул. Вернадского, 38а, г. Киев, 03142, Украина, \*e-mail: [katherinepersh@gmail.com](mailto:katherinepersh@gmail.com)*

Методом электрохимического импеданса исследованы коммерческие первичные щелочные марганцево-цинковые источники тока после токовых нагрузок и термической обработки. На основе анализа спектров импеданса и модельных эквивалентных схем идентифицированы компоненты схем и параметры спектров, описывающие изменения в исследованных образцах. Экспериментально установлено, что дисперсия емкости является параметром, наиболее чувствительным к любым воздействиям на щелочные марганцево-цинковые источники тока. Рассмотрена возможность использования модели, отражающей границы электрод-электролит, для оценки рабочего ресурса первичных источников тока при термическом воздействии.

*Ключевые слова: щелочной марганцево-цинковый источник тока, импеданс, эквивалентная схема, рабочий ресурс.*

DOI: 10.5281/zenodo.1051282

УДК 544.01:544.03

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические источники тока являются основным компонентом многих современных устройств и часто ограничивают реализацию их функциональных возможностей. Выход из строя источника тока может привести к снижению производительности, эксплуатационным нарушениям и даже вызвать аварийную ситуацию [1]. Поэтому проблема мониторинга работоспособности батареи имеет большое значение, и ее решение направлено на полную автоматизацию контроля параметров электрохимической системы, которые характеризуют не только степень разряда и плотность электролита, но отслеживают процессы, связанные с разрушением системы в целом (старением источника тока) [2].

Современные тенденции в области контроля механизмов старения и оценки степени разрушения электрохимических систем направлены на развитие неразрушающих физико-химических и электрохимических методов контроля, одним из которых является спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) [1, 3, 4–6]. Метод СЭИ является наиболее простым и быстрым для определения структурных и транспортных функций исследуемой системы, что делает его перспективным не только в научных, но и в прикладных задачах, связанных с оценкой срока службы и скорости деструкции электрохимических источников тока [6–8].

Щелочные Zn-MnO<sub>2</sub> источники тока на сегодняшний день являются одними из самых распространенных и наиболее изучаемых типов

батарей. В работах [9–17] детально исследованы механизмы разрушения цинковых электродов, связанные с образованием различных соединений цинка в щелочной среде, ростом дендритов и изменением плотности электролита в результате осуществления химических реакций и иммобилизации КОН (гидроксида калия – основного компонента электролитной системы) на поверхности графита. В [10–13] показано, что диффузия и естественная конвекция являются слишком медленными процессами и не оказывают заметного влияния на изменение формы электрода. Экспериментально доказано [10, 12–17], что поток электролита, состав и свойства которого непрерывно меняются, в источнике является основным способом транспорта реагентов. Поэтому мониторинг свойств электролита положен в основу многих методов контроля изменений, определяющих степень эксплуатационной надежности всей электрохимической системы. Однако для первичных источников тока этот подход невозможен из-за герметичности контролируемых образцов. Большой объем информации о механизмах электрохимических процессов и особенностях работы щелочных Zn-MnO<sub>2</sub> источников тока делает их наиболее приемлемыми тест-системами для исследования влияния внешних воздействий методом СЭИ.

Целью настоящего исследования стало выявление параметров спектров импеданса щелочных Zn-MnO<sub>2</sub> источников тока после токовых нагрузок и термической обработки, оценивающих их эксплуатационное состояние.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исследуемых образцов выбраны щелочные марганцево-цинковые элементы компании Duracell в габаритах AAA (MN 2400) с напряжением 1,5 В. Их СЭИ снимали на электрохимическом модуле Autolab–30 модели PGSTAT301N Metrohm Autolab, оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц. Управление модулем FRA осуществляли с помощью программы Autolab 4.9 при амплитуде возмущающего сигнала  $\pm 5$  мВ с последующей обработкой полученных результатов в пакете Zview 2.0.

Заданные температурные режимы измерений поддерживал электромеханический среднетемпературный термостат (Украина) с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Разряд источников проводили при плотности тока 10 и 50 мА/см<sup>2</sup> и температуре 20°C до значения напряжения в конце разряда 0,8 В. Перед началом разряда образцы выдерживались  $1,5 \pm 0,2$  часа для установления температурного равновесия в системе.

Исходные (заряженные) и разряженные образцы подвергались термическому воздействию с интервалом 10°C в температурном диапазоне 10–80°C.

Для оценки изменения площади поверхности электродных материалов применялся модифицированный метод отношения емкостей [18], основанный на измерении значений распределенной емкости (или дисперсии емкости), вычисленной по значениям спектров импеданса в частотной области (координаты Боде). Расчеты базируются на математическом аппарате программы Zview 2.0, для вычисления дисперсии емкости с использованием основных уравнений зависимости импеданса от частоты [19]:

$$C(\omega) = 1/([Z(\omega) - Z(\omega \rightarrow \infty)]i\omega). \quad (1)$$

По относительному изменению экспериментально измеренных значений дисперсии емкости:

$$S_1/S_2 = C_1/C_2 \quad (2)$$

вычислялось относительное изменение площади поверхности электродов.

Расчет дисперсии емкости и осцилляции напряжения проводился с использованием стандартного пакета программы Zview 2.0.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ влияния скорости разряда на вид СЭИ и значения дисперсии емкости исследуемых источников тока показал, что при подобии вида спектров импеданса для различных плотностей тока при разряде (рис. 1, 2), наблюдаются

уменьшение значений объемной емкости ( $C_0$ ) и увеличение дисперсии емкости  $C(\omega)$  (табл. 1).

Для образцов, разряженных при 10 мА/см<sup>2</sup>, объемная емкость снизилась до  $8,72 \times 10^{-8}$  Ф, а для образцов, разряженных при 50 мА/см<sup>2</sup>, – до  $8,02 \times 10^{-8}$  Ф при начальном значении  $5,6 \times 10^{-3}$  Ф. Изменение дисперсии емкости носит антибатный характер, при разряде наблюдается ее увеличение более чем на два порядка, которое не зависит от плотности тока при разряде.

Полученные результаты хорошо согласуются с эквивалентными схемами, моделирующими электродные процессы (табл. 1). Для заряженных образцов в схеме присутствуют два параллельно соединенных конденсатора, имеющих физический смысл поляризованных электродов. В случае разряженных образцов параллельно соединенные конденсаторы заменяются элементами постоянной фазы СРЕ-Т и СРЕ-Р.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(j\omega)^a}; \quad (3)$$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Q_b j\omega)^a}, \quad (4)$$

где  $Q_a$  и  $Q_b$  – величины, пропорциональные площади активной поверхности электродов (поверхность электрод-электролит) и объемному распределению заряда соответственно, в  $(\text{Ом} \times \text{м}^2)^{-1/a} \times \text{с}^a$  [20–21].

Исследования, проведенные в [22–24], показали, что дисперсия емкости на твердых электродах в основном обусловлена поверхностными неоднородностями в атомном масштабе, а не шероховатостью (поверхностной неравномерностью).

Исходя из определения емкости двойного электрического слоя:

$$C_0 = A\epsilon_0\epsilon/d, \quad (5)$$

(где  $A$  – истинная площадь поверхности электрода;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $d$  – толщина слоя Гельмгольца [25]).

К изменению емкости может приводить как изменение площади активной поверхности электрода, так и изменение диэлектрической проницаемости среды. Под активной поверхностью понимается только та часть поверхности, которая участвует в адсорбции потенциалопределяющих ионов. Толщину слоя Гельмгольца, равную радиусу потенциалопределяющих ионов в несольватированном состоянии, в одной и той же системе можно считать величиной постоянной. Таким образом, основными факторами, влияющими на изменение дисперсии емкости, будут изменение диэлектрической проницае-

**Таблица 1.** Эквивалентные электрические схемы исходных и разряженных источников тока и средние расчетные значения их сопротивлений, объемной емкости и дисперсии емкости

| Образец | $R_1, \text{Ом}$ | $C, \text{Ом}$   | $\text{CPE-T}, \text{Ом}$ | $\text{CPE-P}, \text{Ом}$ | $L, \text{Ом}$                             | Эквивалентная схема | $C_g, \Phi$                                | $C(\omega), \Phi$                         |
|---------|------------------|--|---------------------------|---------------------------|--|---------------------|--|---|
| Старт   | $0,20 \pm 0,05$  | $C_1 = 8,7 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-8}$<br>$C_2 = 4,1 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$ | –                         | –                         | $3,16 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ |                     | $5,6 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$  | $5,8 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$ |
| 10      | $0,57 \pm 0,05$  | –  | $0,004 \pm 0,001$         | $0,71 \pm 0,001$          | $4,02 \times 10^{-7}$                      |                     | $8,72 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-9}$ | $0,12 \pm 0,001$                          |
| 50      | $0,72 \pm 0,05$  | –  | $0,12 \pm 0,001$          | $0,53 \pm 0,001$          | $4,43 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ |                     | $8,02 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-9}$ | $0,11 \pm 0,001$                          |

**Таблица 2.** Эквивалентные электрические схемы термически обработанных заряженных элементов и средние расчетные значения их сопротивлений объемной емкости и дисперсии емкости

| $T^\circ, \text{C}$ | $R_1, \text{Ом}$ | $R_2, \text{Ом}$ | $L_1 10^{-7}, \text{Ом}$    | $\text{W-P}, \text{Ом}$ | $\text{W-T}, \text{Ом}$ | $\text{W-R}, \text{Ом}$ | Эквивалентная схема | $C_g, \Phi$                                | $C(\omega), \Phi$                         |
|---------------------|------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|--|---|
| 15                  | $0,21 \pm 0,05$  | $6,32 \pm 0,05$  | $3,16 \pm 3 \times 10^{-8}$ | –                       | –                       | –                       |                     | $5,6 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$  | $7,8 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$ |
| 30                  | $0,18 \pm 0,05$  | $9,38 \pm 0,05$  | $4,81 \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,66 \pm 0,07$         | $0,20 \pm 0,01$         | $0,61 \pm 0,01$         |                     | $1,02 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,49 \pm 0,04$                           |
| 40                  | $0,20 \pm 0,05$  | $8,20 \pm 0,05$  | $4,34 \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,82 \pm 0,07$         | $0,20 \pm 0,01$         | $0,65 \pm 0,01$         |                     | $1,09 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,49 \pm 0,04$                           |
| 50                  | $0,26 \pm 0,05$  | $7,88 \pm 0,05$  | $4,25 \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,85 \pm 0,07$         | $0,20 \pm 0,01$         | $0,66 \pm 0,01$         |                     | $1,08 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,53 \pm 0,04$                           |
| 60                  | $0,30 \pm 0,05$  | $7,49 \pm 0,05$  | $4,16 \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,90 \pm 0,07$         | $0,20 \pm 0,01$         | $0,67 \pm 0,01$         |                     | $1,10 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,53 \pm 0,04$                           |
| 70                  | $0,20 \pm 0,05$  | $8,1 \pm 0,05$   | $4,14 \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,95 \pm 0,07$         | $0,20 \pm 0,01$         | $0,68 \pm 0,01$         |                     | $1,01 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,42 \pm 0,04$                           |
| 80                  | $0,19 \pm 0,05$  | $8,2 \pm 0,05$   | $4,14 \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,98 \pm 0,07$         | $0,20 \pm 0,01$         | $0,70 \pm 0,01$         |                     | $1,01 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $0,36 \pm 0,04$                           |

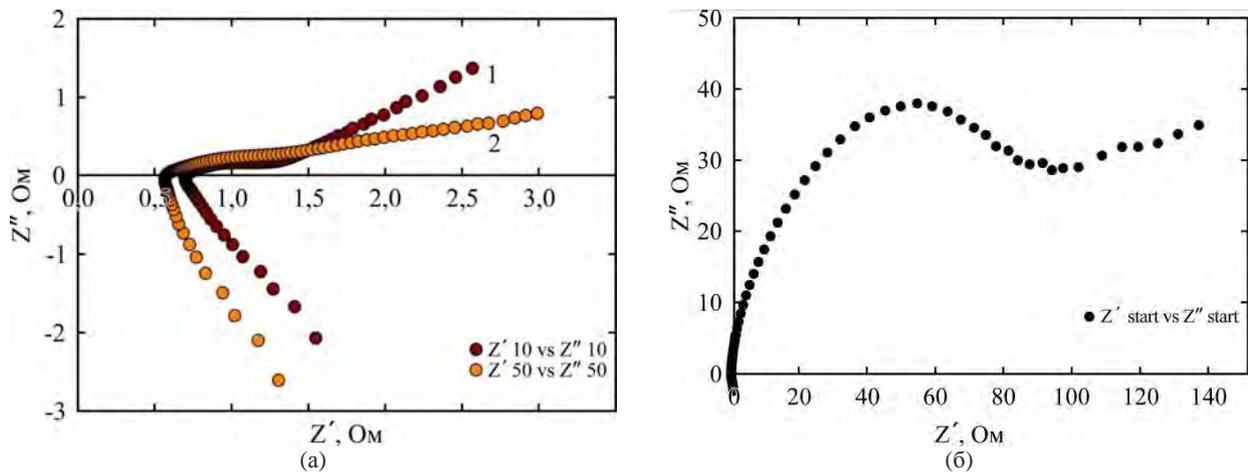


Рис. 1. Спектры импеданса в координатах Найквиста после токовых нагрузок (а) 1 – разряженный при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>; 2 – разряженный при плотности тока 50 мА/см<sup>2</sup> и (б) – исходный образец.

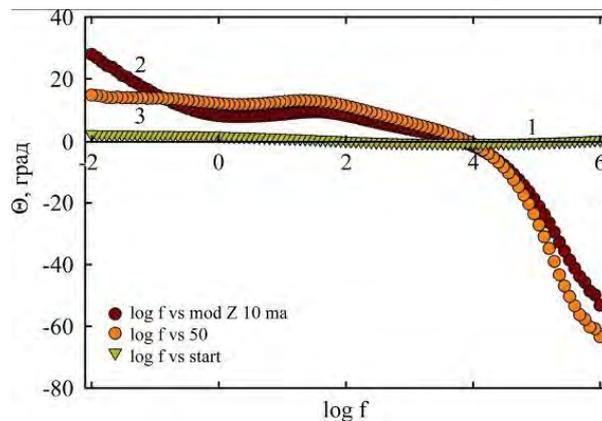


Рис. 2. Спектры импеданса в координатах Бode после токовых нагрузок: 1 – исходный образец; 2 – разряженный при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>; 3 – разряженный при плотности тока 50 мА/см<sup>2</sup>.

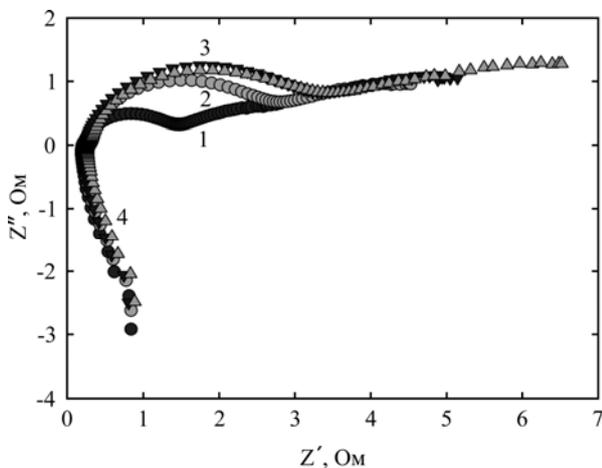


Рис. 3. Спектры импеданса заряженных образцов в координатах Найквиста после термической обработки: 1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C.

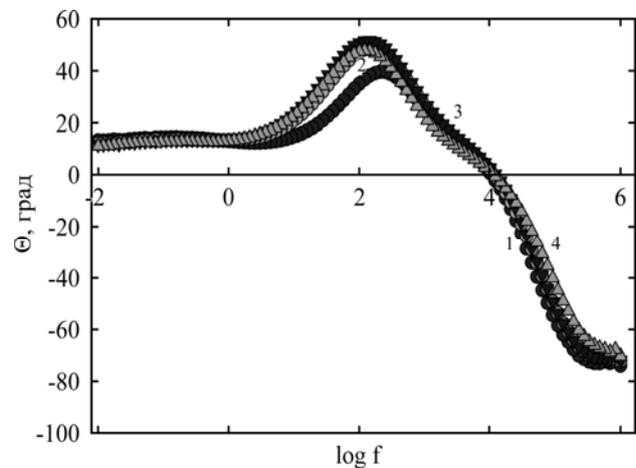
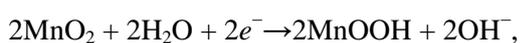


Рис. 4. Спектры импеданса заряженных образцов в координатах Бode после термической обработки: 1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C.

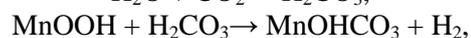
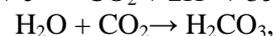
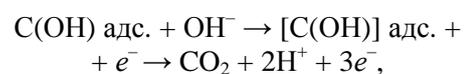
мости и/или площади активной поверхности электродов. Расчеты показали (уравнение 2), что площадь активной поверхности электродов, обусловленной неоднородностями в атомном масштабе, увеличивается относительно исходной на два порядка ( $S_1 = 0,048 S_2$ ;  $S_1 = 0,053 S_2$ ).

Подобные эффекты возможны:

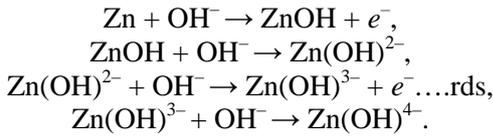
– в результате интеркаляции протонов воды в решетку  $MnO_2$  [26]:



– при электрохимической реакции восстановления и образования карбонатов щелочных металлов на поверхности гидроксида марганца [27–30]:



– в результате пассивации цинкового электрода [9, 10]:



Следовательно, наблюдаемое увеличение дисперсии емкости в основном определяется изменением химии и структуры поверхности, то есть приводит к появлению локализованных участков, отличающихся химическим составом, следовательно, и проводящими свойствами. В этом случае такие системы можно рассматривать как фрактальные [31].

В соответствии с современными представлениями [22, 31, 32] положительные значения реактивной компоненты импеданса ( $Z''$ ) (рис. 1) характеризуют появление индукционных эффектов, которые обычно реализуются в высокочастотной области ( $\omega > 10^5$  Гц) и идентифицируются как электромагнитный отклик соединительных проводов. В исследованных системах эта область имеет нижний предел в килогерцовом диапазоне ( $\omega = 10^3$  Гц) (рис. 2), что на два порядка превышает диапазон, характерный для отклика соединительных проводов.

После термического воздействия вид спектров импеданса имеет отличия от образцов после токовых нагрузок и подобен спектру импеданса исходного образца в координатах Найквиста (рис. 3). Однако в координатах Боде наблюдается существенный сдвиг фазового угла в частотном диапазоне  $10^2$  Гц. Также изменились количественные показатели активного сопротивления ( $Z'$ ), реактивного сопротивлений ( $Z''$ ), а также значения объемной емкости и дисперсии емкости.

Численные значения объемной емкости и дисперсии емкости стали значительно выше, чем в системах после токовых нагрузок. Объемная емкость увеличилась на порядок, дисперсия – в среднем в четыре раза (табл. 2). Изменился и вид эквивалентной схемы (табл. 2). В схеме элемент СРЕ заместился элементом Варбурга, который характерен для диффузии в слое ограниченной толщины ( $W_s$ ). Это замещение не противоречит ранее полученным схемам, так как значения элементов постоянной фазы (СРЕ – Р) находятся в пределах 0,5–0,7 Ом (табл. 1) и, согласно классическим представлениям о природе этого элемента, тоже моделируют диффузию в слое ограниченной толщины [32, 33]. Основным отличием элемента Варбурга от элемента СРЕ являются более широкие возможности моделирования объемной (3D) диффузии ( $W_s$ ) [22, 32, 33].

Анализ вида спектров после токовых нагрузок и термической обработки установил, что все спектры имеют ограничения и точку перегиба в

высокочастотной области при  $\omega = 10^4$  Гц. Такое поведение электрохимической системы возможно при аномальной диффузии ионов в тонком слое, при формировании отражающей границы электрод-электролит [33]. Вид кривой и ее расположение в координатах Найквиста соответствует следующему уравнению:

$$Z_{(s)} = R_w w_d^{1-\gamma} (w_d / s)^{\gamma/2} \coth [s / w_d^{1-\gamma/2}]; \quad (6)$$

$$R_w = \frac{1}{qAD} \left( \frac{dE}{dc} \right), \quad (7)$$

где  $L$  – толщина диффузионного слоя ( $0 < x < L$ );  $A$  – площадь поверхности электрода;  $D$  – коэффициент диффузии;  $q$  – заряд, проходящий через поверхность;  $dc$  – изменение концентрации ионов;  $dE$  – разность потенциалов в слое толщиной  $L$ ;  $s$  – переменная Лапласа, отнесенная к угловой частоте  $\omega$ , при  $s = i\omega$ ,  $\omega = 2\pi f$ , где  $f$  – частота переменного тока;  $\gamma$  – экспоненциальный множитель,

$$\omega_d = \frac{D}{L^2}. \quad (8)$$

Зависимость (6) при  $\omega \rightarrow \infty$  трансформируется в уравнение:

$$Z_{(s)} = R_w w_d^{1-\gamma} (w_d / s)^{\gamma/2} \quad (9)$$

и характеризует частотное ограничение  $R_w$  в условиях отражения в слое конечной толщины.

Импеданс в низкочастотном диапазоне при  $\omega < \omega_d$ :

$$Z_{(s)} = Hs^{1-\gamma} + 1/Cs; \quad (10)$$

$$C = 1/R_w \omega_d^{2-\gamma}. \quad (11)$$

$$\text{При } \gamma = 1 \quad H = R_w/3. \quad (12)$$

Но при  $\gamma < 1$  приобретает свойства индуктора.

После термического воздействия вид спектров импеданса не претерпел качественных изменений относительно образцов после токовых нагрузок (рис. 3, 4). Однако изменились количественные показатели активного сопротивления ( $Z'$ ), реактивного сопротивлений ( $Z''$ ), а также значения объемной емкости и дисперсии емкости. Численные значения объемной емкости и дисперсии емкости стали значительно выше, чем в системах после токовых нагрузок. Объемная емкость увеличилась на порядок, дисперсия – в среднем в четыре раза (табл. 2). Изменился и вид эквивалентной схемы (табл. 2). В схеме элемент СРЕ заместился элементом Варбурга, который характерен для диффузии в слое ограниченной толщины ( $W_s$ ) [24, 32].

Таким образом, во всех исследованных образцах, вне зависимости от вида воздействия,

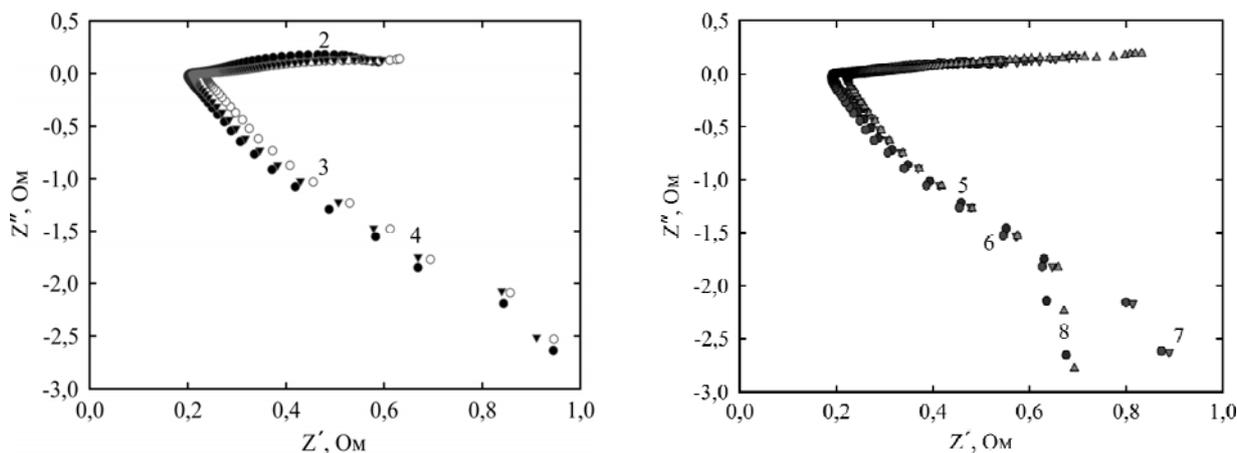


Рис. 5. Спектры импеданса разряженных образцов в координатах Найквиста после термической обработки: 2 – 20°C; 3 – 30°C; 4 – 40°C; 5 – 50°C; 6 – 60°C; 7 – 70°C; 8 – 80°C.

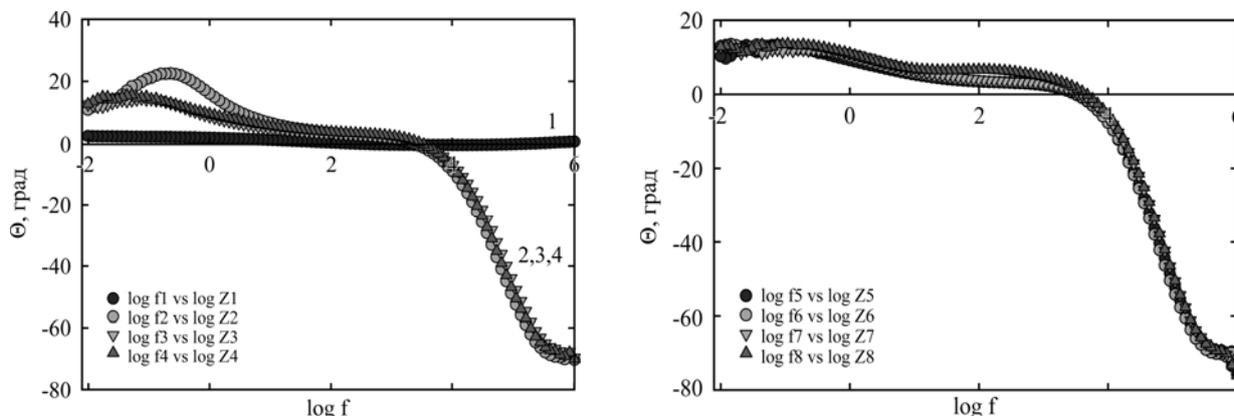


Рис. 6. Спектры импеданса разряженных образцов в координатах Боде после термической обработки: 1 – исходный; 2 – 20°C; 3 – 30°C; 4 – 40°C; 5 – 50°C; 6 – 60°C; 7 – 70°C; 8 – 80°C.

возможна реализация аномальной диффузии на отражающей границе, роль которой могут выполнять соединения марганца и цинка, образованные в результате химических реакций [9, 10, 28, 32].

Увеличение дисперсии емкости после термической обработки потребовало уточнения механизмов термического воздействия на исследованные источники тока. Поэтому дополнительно был проведен эксперимент по термической обработке разряженных образцов. Вид спектров импеданса аналогичен спектрам импеданса разряженных образцов в координатах Найквиста (рис. 5, 1), однако имеются значительные отличия спектров в координатах Боде, в частности, наличие двух областей сдвига в низкочастотной области до 1 Гц и в высокочастотной области  $10^4$  Гц (рис. 6). Также зафиксировано 10-кратное возрастание дисперсии емкости в разряженных образцах при незначительном уменьшении объемной емкости, а также изменение вида эквивалентной схемы (табл. 3). Повышение дисперсии емкости характеризует значительное увеличение количества неоднородностей на поверхности электрода [31–34]. В условиях разряженного образца такое увеличение значений дисперсии емкости может быть вызвано гра-

диентами концентрации в результате термической диссоциации компонентов электрохимической системы, адсорбцией интермедиатов и электролита, приводящих к изменению вязкости электролита в приэлектродном пространстве [9, 10]. Эти явления способствуют формированию распределенной адсорбционной границы. Появление дополнительной поверхности, участвующей в диффузии, изменяет вид спектра импеданса и разворачивает его в координатах Найквиста:

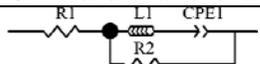
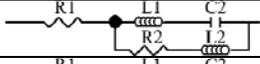
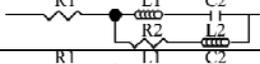
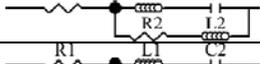
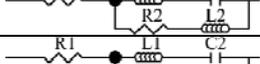
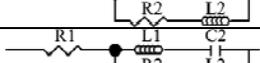
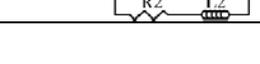
$$Z_{(s)} = R_w w_d^{1-\gamma} (w_d / s)^{\gamma/2} \tanh [s / w_d^{1-\gamma/2}]. \quad (13)$$

В модельных эквивалентных схемах появление адсорбционной границы соответствует конденсатору, параллельно соединенному с индуктором:

$$Z_{(s)}^{-1} = Cs + 1 / Hs^{1-\gamma}. \quad (14)$$

Следовательно, в полностью разряженных образцах при термической обработке исчезают барьерные условия, ограничивающие площадь активной поверхности электрода собственно поверхностью, что приводит к повышению рассеяния как емкости, так и индуктивности. Такое рассеяние приводит к частичному отраже-

**Таблица 3.** Эквивалентные электрические схемы термически обработанных разряженных элементов и средние расчетные значения их сопротивлений объемной емкости и дисперсии емкости

| T°C | $R_1$            | $R_2$            | $C$               | $L_1$                                     | $L_2$                                     | Эквивалентная схема   | $C_{\text{ср}}, \Phi$                      | $C(\omega), \Phi$ |
|-----|------------------|------------------|-------------------|---|---|---|--|-------------------|
| 15  | $0,24 \pm 0,005$ | $7,57 \pm 0,007$ | $0,001 \pm 0,001$ | $4,5 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | –   |  | $8,72 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-9}$ | $0,12 \pm 0,001$  |
| 30  | $0,25 \pm 0,005$ | $5,52 \pm 0,007$ | $0,03 \pm 0,001$  | $4,7 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $5,6 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ |  | $3,22 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-9}$ | $2,01 \pm 0,001$  |
| 40  | $0,22 \pm 0,005$ | $5,32 \pm 0,007$ | $0,03 \pm 0,001$  | $4,6 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $5,8 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ |  | $3,39 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-9}$ | $3,02 \pm 0,001$  |
| 50  | $0,21 \pm 0,005$ | $6,18 \pm 0,007$ | $0,02 \pm 0,001$  | $4,5 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $4,2 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ |  | $3,61 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-9}$ | $3,26 \pm 0,001$  |
| 60  | $0,19 \pm 0,005$ | $6,89 \pm 0,007$ | $0,02 \pm 0,001$  | $4,5 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $3,6 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ |  | $3,84 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-9}$ | $4,03 \pm 0,001$  |
| 70  | $0,23 \pm 0,005$ | $7,26 \pm 0,007$ | $0,02 \pm 0,001$  | $4,5 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $2,9 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ |  | $4,05 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-9}$ | $4,51 \pm 0,001$  |
| 80  | $0,24 \pm 0,005$ | $7,57 \pm 0,007$ | $0,01 \pm 0,001$  | $4,5 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ | $2,2 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-8}$ |  | $4,49 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-9}$ | $4,89 \pm 0,001$  |

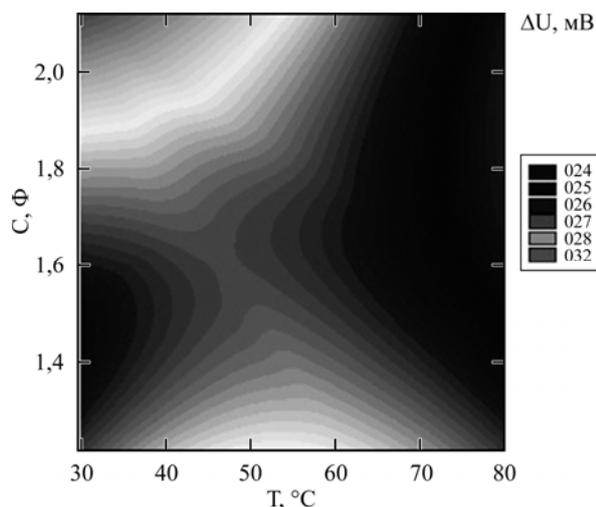


Рис. 7. Контурная диаграмма заряженных источников тока.

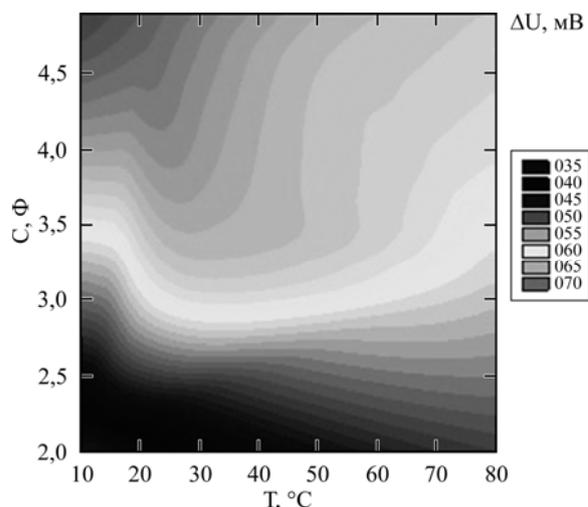


Рис. 8. Контурная диаграмма разряженных источников тока.

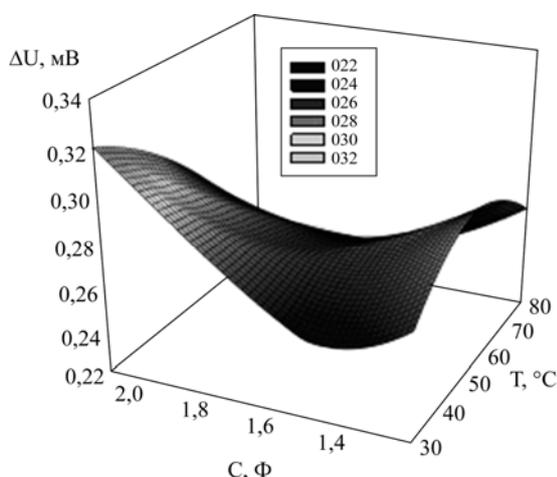


Рис. 9. 3D диаграмма заряженных источников тока.

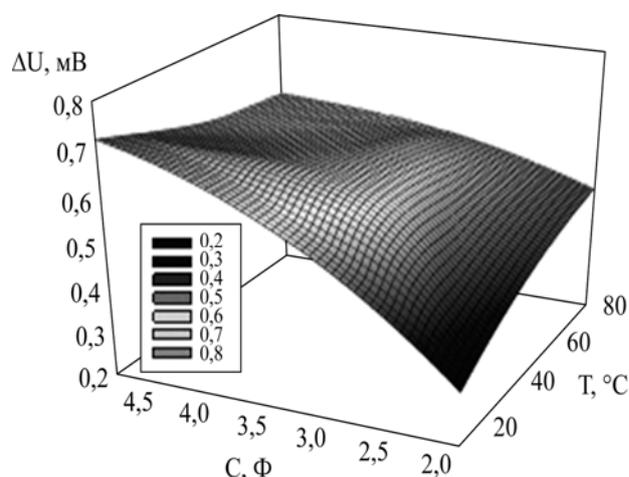


Рис. 10. 3D диаграмма разряженных источников тока.

нию подаваемого синусоидального сигнала и к изменению его периода и амплитуды. Исходя из этого, максимально корректную картину влияния температурных факторов на параметры измерений можно получить в 3D системе, учитывающей изменение температуры, дисперсии емкости и изменение амплитуды подаваемого синусоидального сигнала в условиях отражающей границы с учетом разности потенциалов на границах диффузионного слоя, формируемого концентрационными градиентами:

$$E = \left( \frac{dE}{dc} \right)_0 c \quad (x=0), \quad (15)$$

где  $x$  – имеет смысл производной от изменения локальных условий.

Таким образом, осцилляция напряжения в разном частотном диапазоне может использоваться в качестве параметра, дополнительно учитывающего концентрационные изменения в исследуемых системах.

Построение контурных и 3D диаграмм с использованием параметров дисперсии емкости и осцилляции напряжения в частотном диапазоне

позволило визуализировать отличия заряженных и разряженных образцов в условиях термических воздействий.

Форма контурной диаграммы заряженных источников тока соответствует поверхности потенциальной энергии с образованием активированного комплекса [35] (рис. 7). Наличие седловой точки на контурной диаграмме при температуре 55°C характеризует реализацию термически активируемых химических реакций. Следовательно, 55°C – это критическая температура, выше которой источники тока теряют свою электрохимическую активность. Полученные результаты соответствуют паспортным данным исследуемых образцов [36]. Термическая обработка полностью разряженных образцов дает другую картину, которая согласуется с видом поверхности потенциальной энергии адсорбции молекул после термической диссоциации (рис. 8) [37]. Анализ 3D диаграммы (рис. 9) показал, что химические процессы сопровождаются повышением дисперсии емкости, а в условиях полной потери электрохимической активности источника тока она достигает максимальных значений.

В случае полностью разряженных образцов дисперсия емкости имеет более высокие значения уже при температурах свыше 30°C, которые сохраняются во всем температурном диапазоне (рис. 10). Следовательно, значения дисперсии емкости могут служить индикатором степени использования первичных источников тока, а также характеризовать его остаточный эксплуатационный ресурс.

### ВЫВОДЫ

Анализ спектров импеданса первичных щелочных Zn-MnO<sub>2</sub> источников тока выявил значительное увеличение дисперсии емкости образцов после токовых нагрузок и термической обработки. Установлено, что дисперсия емкости выражена сильнее в образцах после термической обработки. На основе теории аномальной диффузии обосновано появление элемента индуктивности в эквивалентных схемах исследуемых образцов и предложен параметр, учитывающий изменение амплитуды подаваемого синусоидального сигнала в условиях отражающей границы с учетом разности потенциалов на границах диффузионного слоя, формируемого градиентами концентрации компонентов электрохимической системы. Применение этого параметра позволило получить контурные и 3D диаграммы, визуализирующие состояние исследуемых источников тока. Предложено применять значения дисперсии емкости в качестве индикатора степени использования первичных источников тока, а также его остаточного эксплуатационного ресурса.

### ЛИТЕРАТУРА

- Christophersen J.P., Motloch C.G., Morrison J.L., Albrecht W. *Method and Apparatus for In-Situ Characterization of Energy Storage and Energy Conversion Devices*. U.S. Patent 2007, 0257681 A1, November 8, 2007.
- Huct F. *J Power Sources*. 1998, **70**(1), 59–69. DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02665-7
- Howey D.A., Yufit V., Mitcheson P.D., Offer G.J. et al. *Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)*, 17–20 Nov. 2013, Barcelona, Spain, IEEE. 2013. 2096–2102. DOI: 10.1109/EVS.2013.6914960
- Daniel H.J., Baert and Alfons A.K. *IEICE TRANS. COMMUN.* The 25th International Telecommunications Energy Conference, 23–23 Oct. 2003, Yokohama, Japan. 2004, **E87-B**(12), 3478–3484.
- Jan Philipp Schmidt, Thorsten Chrobak, Moses Ender, Jörg Illig et al. *J Power Sources*. 2011, **196**(12), 5342–5348. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.121
- Hong Shih, Tai-Chin Lo. *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development*. 1996, Solatron, UK, 1996. 61 p.
- Karden E. and De Doncker R. *Proc Conf Intelec*. Oct. 14–18, Edinburgh, UK, 2001, pp. 65–72. DOI: 10.1049/cp:20010580
- Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. N.J.: Wiley-Interscience, Hoboken, 2005. 616 p.
- Einerhand R.E.F., Visscher W., de Goeij J.J.M., Barendrecht E. *J Electrochem Soc.* 1991, **138**(1), 7–17. DOI: 10.1149/1.2085582
- Bockris J.O'M., Nagy Z., Damjanovic A. *J Electrochem Soc.* 1972, **119**(3), 285–295. DOI: 10.1149/1.2404188
- McBreen J. *J Electrochem Soc.* 1972, **119**(12), 1620–1628. DOI: 10.1149/1.2404060
- Conway B.E., Kannangara D.C.W. *J Electrochem Soc.* 1987, **134**(4), 906–918. DOI: 10.1149/1.2100594
- See D.M., White R.E. *J Chem Eng Data*. 1997, **42**, 1266–1268. DOI: 10.1021/je970140x
- Mao Z., White R.E. *J Electrochem Soc.* 1992, **139**(4), 1105–1114. DOI: 10.1149/1.2069348
- Ghavami R.K., Rafiei Z., Tabatabaei S.M. *J Power Sources*. 2007, **164**(2), 934–946. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.084
- Cabral M., Pedrosa F., Margarido F. *J Environ Technol.* 2013, **34**(10), 1283–1295. DOI: 10.1080/09593330.2012.745621
- Gilliam R.J., Graydon J.W., Kirk D.W., Thorpe S.J. *Int J Hydrogen Energy*. 2007, **32**(3), 359–364. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.062
- Трасатти С., Петрий О.А. *Электрохимия*, 1993, **29**(4), 557–574.
- Kerner Z., Pajkossy T. *Electrochim Acta*. 2000, **46**(2–3), 207–211. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00574-0
- Boukamp A. Bernard. *Solid State Ionics*. 2004, **169**(1–4), 65–73. DOI: 10.1016/j.ssi.2003.07.002
- Zoltowski P. *J Electroanal Chem*. 1998, **443**(1), 149–154. DOI: 10.1016/S0022-0728(97)00490-7.
- Macdonald J. Ross. *Ann Biomed Eng.* 1992, **20**, 289–305.
- Nyikos L., Pajkossy T. *Electrochim Acta*. 1985, **30**(11), 1533–1540. DOI: 10.1016/0013-4686(85)80016-5
- Jorcin Jean-Baptiste, Orazem Mark E., Pébère, Tribollet Bernard. *Electrochim Acta*. 2006, **51**(8–9), 1473–1479. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.128.
- Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М.: Химия, Колос, 2006. 672 с.
- Minakshi M., Thurgate S. *Surf Interface Anal.* 2009, **41**(1), 56–60. DOI: 10.1002/sia.2978
- Якименко Л.М. *Электродные материалы в прикладной электрохимии*. М.: Химия, 1977. 264 с.
- Morgan J.J. *Geochim Cosmochim Acta*. 2005, **69**(1), 35–48. DOI: 10.1016/j.gca.2004.06.013
- Kang Wang, Yan-Hong Shi, Huan-Huan Li, Hai-Feng Wang et al. *Electrochim Acta*. 2016, **215**, 267–275. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.085

30. Yongfu Tang, Shunji Chen, Teng Chen, Wenfeng Guo et al. *J Mater Chem A*. 2017, **5**(8), 3923–3931. DOI: 10.1039/C6TA09997A
31. Raoul Kopelman. *Science*. 1988, **241**, 1620–1626.
32. Bisquert Juan, Compte Albert. *J Electroanal Chem*. 2001, **499**, 112–120. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00497-6
33. Gassa L.M., Mishima H.T., de Mishima A. López, Vilche J.R. *Electrochim Acta*. 1997, **42**(11), 1717–1723. DOI: 10.1016/S0013-4686(96)00371-4
34. Эмануэль М.Н., Кнорре Д.Г. *Курс химической кинетики*. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.
35. Alkaline – Manganese Dioxide Battery MN1400, Size C(LR14). DURACELL. Datasheet Products.  
<http://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/pdf/619224/ETC2/MN2400.html/>
36. Mills G., Jonsson H. *Phys Rev Lett*. 1994, **72**(7), 1124–1127. DOI: 10.1103/PhysRevLett.72.1124
37. Palii A.V., Clemente-Juan J.M., Coronado E., Klokishner S.I. et al. *Inorg Chem*. 2010, **49**(17), 8073–8077. DOI: 10.1021/ic1011296

Поступила 27.04.17

После доработки 04.09.17

### Summary

Primary commercial alkaline zinc- manganese elements (after thermal treatment and the electrical load impact) were studied by the electrochemical impedance spectroscopy. The components of the electric circuits and spectrum data responding to irreversible changes of the investigated samples were identified by an analysis of the experimental spectrum and the model equivalent electric circuit. The method of the battery endurance testing based on simultaneous data correlation of the three characteristics: voltage changing on an active resistance, surface capacity and temperature was proposed.

*Keywords:* alkaline zinc-manganese element, impedance, equivalent circuit, battery endurance.