

УДК 541.135.5

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС ЛИТИЙ-ТИОНИЛХЛОРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА В НИЗКОЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

А. В. Дрибинский, В. П. Луковцев<sup>✉</sup>

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

<sup>✉</sup> E-mail: el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

Методом импедансной спектроскопии в низкочастотной области (от 12.5 до  $5 \cdot 10^{-4}$  Гц) изучено изменение состояния серийно выпускаемых литий-тионилхлоридных элементов в процессе их разряда. Анализ возможных эквивалентных схем, описывающих полученные экспериментальные данные, показал, что при степенях разряженности до 70% поведение элементов в указанной области спектра моделируется импедансом конечной диффузии.

*Ключевые слова:* электрохимический импеданс, литий-тионилхлоридные источники тока, катод, анод, диффузия, низкочастотная область спектра.

## ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE OF LITHIUM-TIONYL CHLORIDE CURRENT SOURCES IN THE LOW-FREQUENCY RANGE

Aleksandr V. Dribinskii, ORCID: 0000-0002-4466-9377, el-02@mail.ru  
Vyacheslav P. Lukovtsev<sup>✉</sup>, ORCID: 0000-0001-8097-7230, el-02@mail.ru

A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
31, Leninsky Prosp., Moscow, 119071, Russia

Received 28.02.2018

Low-frequency electrochemical impedance spectroscopy in the frequency range from 12.5 to  $5 \cdot 10^{-4}$  Hz was used to study changes in standard lithium-thionyl chloride cells during their discharge. Analysis of possible equivalent circuits describing the experimental data shows that the behavior of the cells discharged to 70% can be simulated by finite diffusion impedance in this frequency range.

*Key words:* electrochemical impedance, lithium-thionyl chloride cells, cathode, anode, diffusion, low-frequency range.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-1-20-25

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на достаточно широкое использование спектроскопии электрохимического импеданса для разработки методов неразрушающего контроля и прогнозирования работоспособности химических источников тока (ХИТ) при интерпретации полученных результатов специалисты до сих пор сталкиваются с некоторыми трудностями. Они в основном связаны с тем, что импедансные измерения содержат информацию о двух межфазных границах (на аноде и катоде источников тока), проанализировать ко-

торую без специальных допущений не представляется возможным.

Отличительной особенностью литий-тионилхлоридных элементов (ЛХИТ) от большинства первичных ХИТ и различных аккумуляторов является наличие в них гладкого анода и пористого катода. В этом случае вполне корректно допустить, что импеданс такого элемента определяется главным образом импедансом анода. Вклад в общий импеданс пористого катода, обладающего большой дифференциальной ёмкостью и низким омическим сопротивлением межфазной границы, невелик, и его импеданс

сом в первом приближении можно пренебречь.

В процессе разряда происходит существенное изменение структуры электродов, их поверхностных слоёв, а также состава электролита. При этом меняются условия протекания физико-химических процессов в элементах, что отражается на годографах ЛХИТ и соответствующих им эквивалентных схемах. В большинстве работ, посвящённых исследованию литий-тионилхлоридных элементов, указывается, что их годографы, измеренные в высокочастотной области спектра, независимо от степени разряженности имеют форму полуокружности со смещённым ниже оси абсцисс центром [1, 2]. Для анализа частотных зависимостей импеданса в этой области спектра и расчёта его параметров использовалась эквивалентная схема, представляющая собой активное сопротивление электролита, соединённое последовательно с контуром, состоящим из ёмкости двойного слоя и сопротивления реакции.

Исследований импеданса ЛХИТ, выполненных в низкочастотной области спектра, в которой в наибольшей степени могут проявляться диффузионные ограничения, практически нет. В связи с этим для более детального изучения поведения ЛХИТ в процессе разряда представляет интерес исследовать влияние степени разряженности указанных источников тока на их электрохимический импеданс в этой области.

Целью настоящей работы является исследование поведения ЛХИТ в процессе их разряда в низкочастотной области спектра.

В качестве объектов исследования использовались элементы LS-33600, выпускаемые фирмой «SAFT» (Франция). Аппаратура, методика измерений и расчёт параметров импеданса описаны в работах [3–5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены годографы импеданса ЛХИТ, полученные в интервале ча-

стот 12.45–0.03 Гц при различных степенях разряженности.

Из рисунка следует, что на всех годографах, полученных для различных степеней разряженности при снижении частоты, вначале наблюдается нисходящая ветвь (уменьшение мнимого компонента), а затем – восходящая (его возрастание). С учётом данных [6] можно предположить, что ниспадающие ветви годографов соответствуют электрохимическим реакциям, протекающим на аноде.

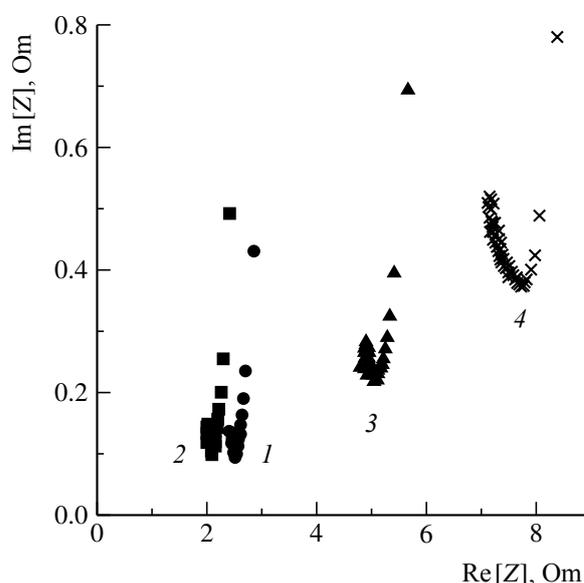


Рис. 1. Годографы импеданса ЛХИТ, полученные в интервале частот 12.45–0.03 Гц при различных степенях разряженности, %: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 50, 4 – 70

Fig. 1. Impedance spectra of lithium chemical current sources in the frequency range from 0.03 to 12.45 Hz for discharge depths of 10% (1), 20% (2), 50% (3), and 70% (4)

Значения действительной части сопротивления в точках минимума на годографах, приведённых на рис. 1, соответствуют сумме сопротивлений электролита  $R_{эл}$  и фарадеевской реакции  $R_{ф}$ :  $Re_{\Sigma} = (R_{эл} + R_{ф})$ . При росте степени разряженности величины  $Re_{\Sigma}$  вначале уменьшаются до значений  $\sim 2$  Ом при степени разряженности 20%, затем возрастают.

Снижение величин  $Re_{\Sigma}$  при росте степени разряженности до 20% можно объяснить уменьшением сопротивления фарадеевской реакции, связанным либо с ростом

шероховатости литиевого анода [6], либо с депассивирующим действием диоксида серы, образующегося при разряде источников тока [2]. При дальнейшем разряде значения  $Re_{\Sigma}$  возрастают.

На рис. 2 представлены годографы импеданса ЛХИТ, полученные в интервале частот  $5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$  Гц для различных степеней разряженности элементов.

С уменьшением частоты восходящие ветви достигают максимума, после чего плавно снижаются. При увеличении степени разряженности выше 20% годографы сдвигаются вдоль оси активных сопротивлений в сторону больших значений (рис. 2, кривые 3, 4). Указанный сдвиг связан с увеличением значений  $Re_{\Sigma}$  при росте степени разряженности [6]. Для описания этих годографов можно предложить две различные эквивалентные схемы. Первая схема (рис. 3, а) аналогична схеме, описанной в [1, 2], но относится к импедансу катода. Вторая схема (рис. 3, б) соответствует схеме конечного диффузионного импеданса [7].

В табл. 1 представлены параметры годографов литий-тионилхлоридных элементов, полученные для случая первой эквивалентной схемы.

Таблица 1 / Table 1

Параметры годографов ЛХИТ, полученных в низкочастотной области спектра (для первой эквивалентной схемы) (рис. 3, а)

Parameters of the impedance spectra of lithium chemical current sources at low frequencies (for the first equivalent circuit) (fig. 3, а)

Степень разряженности, %	$f_{\text{макс}}^* \cdot 10^3$ , Гц	$C$ , ф	$R_{\phi}$ , Ом
1	2	3	4
20	2.5	14.1	4.5
30	2.5	12.2	5.2
50	2.5	11.6	5.5

Примечание.  $f_{\text{макс}}$  – частота в экстремальной точке годографов,  $C$  – ёмкость в экстремальной точке годографов,  $R_{\phi}$  – сопротивление электрохимической реакции.

Из табл. 1 видно, что в широком интервале степеней разряженности частота в экстремальной точке годографа постоянна, а значения сопротивления электрохимической реакции и ёмкости в экстремальной точке годографа меняются мало. В принципе подобные величины ёмкости можно отнести к ёмкости пористого углеродного катода. Оценить поверхность углеродного катода.

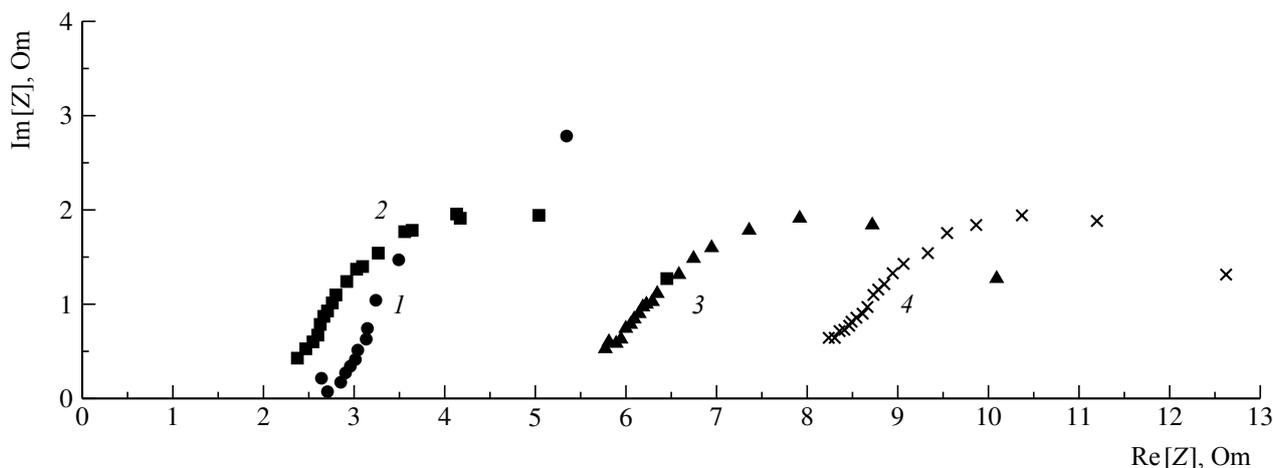


Рис. 2. Годографы импеданса ЛХИТ, полученные в интервале частот  $5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$  Гц при различных степенях разряженности (%): 1 – 10, 2 – 20, 3 – 50, 4 – 70

Fig. 2. Impedance spectra of lithium chemical current sources in the frequency range from  $5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$  Hz for discharge depths of 10% (1), 20% (2); 50% (3), and 70% (4)

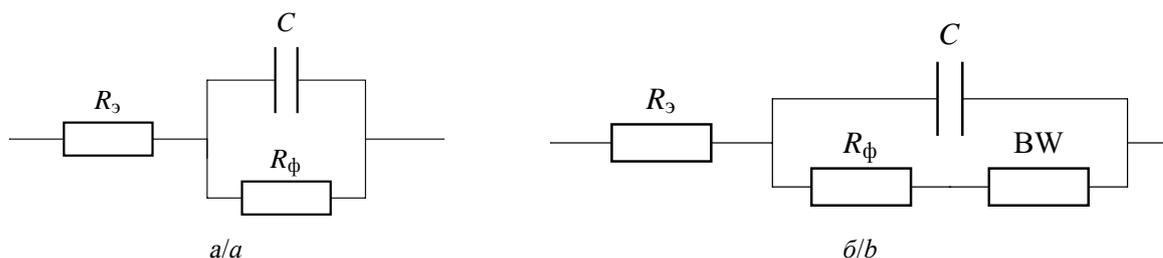


Рис. 3. Эквивалентная схема импеданса электрода (а) и импеданса конечной диффузии (б)  
 Fig. 3. Equivalent circuits of electrode impedance (a) and finite diffusion impedance (b)

да можно исходя из геометрических размеров элементов и удельной поверхности сажи, входящей в состав катода ЛХИТ (60–70 м<sup>2</sup>/г). Расчёты показывают, что величины поверхности катода близки к (2–3) × 10<sup>7</sup> см<sup>2</sup>. Учитывая, что указанные значения поверхности относятся к относительно широким порам (мезопорам) и поверхность углеродных материалов хорошо смачивается органическими растворителями, можно допустить, что большая часть этой поверхности является электрохимически активной. Однако тогда сопротивление реакции, протекающей на высокоразвитой поверхности катода, должно быть на порядки меньшим, чем сопротивление электрохимической реакции, протекающей на гладком аноде, что не согласуется с экспериментом (см. табл. 1). Кроме того, если принять, что удельная ёмкость поверхности углерода близка к 10 мкФ/см<sup>2</sup>, то ёмкость катода должна быть близка к величинам 200–300 Ф, что существенно превышает значения, приведённые в табл. 1. Таким образом, результаты экспериментов показывают, что годографы, полученные в низкочастотной области спектра, не могут описывать фарадеевских реакций, протекающих на катоде.

Тогда годографы, приведённые на рис. 3, б, формально можно описать импедансом диффузионного процесса, протекающего в однородном слое конечной толщины (конечный диффузионный импеданс (BW)) [7].

Для подтверждения возможности такого подхода предлагается провести некоторые оценки.

Известно, что для конечного диффузионного импеданса BW имеют место следующие эмпирические формулы [7]:

$$-\text{Im}^*(Z) \approx 0.42R_{\phi}k_fD_o^{-1}\delta_N, \quad (1)$$

$$\text{Re}^* \approx 0.58R_{\phi}k_fD_o^{-1}\delta_N, \quad (2)$$

где  $-\text{Im}^*(Z)$  и  $\text{Re}^*$  – координаты максимума годографов;  $k_f$  – константа скорости реакции;  $D_o$  – коэффициент диффузии;  $\delta_N$  – толщина диффузионного слоя.

Величины  $-\text{Im}^*(Z)$  и  $\text{Re}^*$  известны из эксперимента (см. рис. 2). Исходя из выражения (1) можно оценить значение произведения  $R_{\phi}k_fD_o^{-1}\delta_N$ . Подставляя значение этого произведения в уравнение (2), можно оценить величину численного коэффициента и сопоставить его с эмпирической формулой.

В табл. 2 представлены экспериментальные значения координат экстремальных точек годографов (столбцы 2 и 3) элементов при различных степенях разряженности (столбец 1), рассчитанные по уравнению (1) значения  $R_{\phi}k_fD_o^{-1}\delta_N$  (столбец 4) и численный коэффициент в уравнении (2) (столбец 5).

Из табл. 2 видно, что по мере роста степени разряженности до 20% наблюдается небольшое снижение величин  $-\text{Im}^*(Z)$  и  $\text{Re}^*$ . При степенях разряженности, превышающих 20%, координаты максимума годографа практически постоянны в изученном интервале степеней разряженности.

Аналогичным образом изменяются значения выражения  $R_{\phi}k_fD_o^{-1}\delta_N$  при изменении степени разряженности. Поскольку величины  $R_{\phi}$  при начальных стадиях разряда

Таблица 2 / Table 2

Координаты экспериментальных точек годографов, измеренных в низкочастотной области спектров, значения  $R_{\varphi}k_f D^{-1}\delta_N$  и численного коэффициента в уравнении (2) в зависимости от степени разряженности ЛХИТ

The coordinates of experimental hodograph points, values of  $R_{\varphi}k_f D^{-1}\delta_N$  and numerical coefficient in equation (2) versus the discharge depth of lithium chemical current sources

Степень разряженности, %	Экспериментальное значение $Re^*$ в экстремальной точке годографа, Ом	Экспериментальное значение $-Im^*(z)$ в экстремальной точке годографа, Ом	Расчётные значения $R_{\varphi}k_f D^{-1}\delta_N$ , Ом по уравнению (1)	Расчётное значение численного коэффициента в уравнении (2)
10	2.85	2.72	6.48	0.44
20	2.6	1.93	4.60	0.57
50	2.9	1.93	4.60	0.63
70	2.8	1.95	4.64	0.61

Примечание.  $Re^*$  равно величине активного сопротивления в экстремальной точке годографа (см. рис. 2) минус значение активного сопротивления  $Re_{\Sigma}$  (см. рис. 1);  $-Im^*(z)$  – значение мнимой части в экстремальной точке годографа (см. рис. 2).

малы и даже уменьшаются при небольшом увеличении степени разряженности, а величины  $Di$  и  $\delta_N$  при этом мало меняются, то снижение произведения  $R_{\varphi}k_f D^{-1}\delta_N$ , по-видимому, связано с уменьшением в процессе разряда константы скорости реакции растворения лития. Численный коэффициент в выражении (2) с ростом степени разряженности увеличивается, достигая постоянного значения, близкого к величине 0.58.

Таким образом, из полученных данных следует, что в изученном интервале частот от  $5 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  годографы ЛХИТ, имеющие степень разряженности до 70%, могут быть описаны конечным диффузионным импедансом (BW).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят советника РАН, доктора химических наук, профессора Б. М. Графова за полезное обсуждение материалов статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-09375).

#### ВЫВОДЫ

1. Изучено поведение литиевых тионилхлоридных элементов, имеющих различную степень разряженности, в низкочастотной области спектра.

2. Анализ импедансных характеристик ЛХИТ, полученных в низкочастотной области спектра, показал наличие диффузионных процессов при функционировании изученных источников тока.

3. Годографы литиевых элементов, имеющие степень разряженности до 70%, могут быть описаны конечным диффузионным импедансом.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Researches (project no. 16-29-09375).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каневский Л. С., Багоцкий В. С., Нижниковский Е. А. Об импедансном методе диагностики литий-тионилхлоридных элементов // Электрохимия. 1995. Т. 31, № 4. С. 376–382.

2. Нижниковский Е. А., Каневский Л. С., Фрольченко В. В. Импедансный метод диагностики химических источников тока и его использования для контроля состояния тионилхлоридно-литиевых элемен-

тов типа ТЛ-1,2 // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 7. С. 716–721.

3. Луковцев В. П., Бобов К. Н., Дрибинский А. В., Осипова Н. Л., Ротенберг З. А., Хозяинова Н. С. Портативный программируемый многофункциональный прибор // Практика противокоррозионной защиты. 1992. Т. 13, № 3. С. 61–62.

4. Луковцев В. П., Ротенберг З. А., Дрибинский А. В., Максимов Е. М., Урьев В. Н. Оценка степени разряженности тионилхлоридно-литиевых источников тока по их импедансным характеристикам // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 10. С. 1234–1238.

5. Петренко Е. М., Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Ключев А. Л. Оценка состояния литиевых химических источников тока методом импедансной спектроскопии // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 3. С. 128–132.

6. Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Петренко Е. М. Электрохимический импеданс литий-тионилхлоридных источников тока в высокочастотной области спектра // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015. Т. 82, № 11. С. 17–18.

7. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Саввова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.

## REFERENCES

1. Kanevskii L. S., Bagotskii V. S., Nizhnikovskii E. A. Ob impedansnom metode diagnostiki litii-tionilkhloridnykh elementov [On the impedance method for diagnostics of lithium-thionyl chloride elements]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1995, vol. 31, no. 4, pp. 376–382 (in Russian).

2. Nizhnikovskii E. A., Kanevskii L. S., Frolchenko V. V. Impedansnyi metod diagnostiki khimicheskikh istochnikov toka i ego ispolzovaniya dlya kontrolya sostoyaniya tionilkhloridno-litievyykh elementov tipa TL-1,2 [Impedance method of diagnostics of chemical current sources and its use for monitoring the state of TL-1,2 thionylchloride-lithium elements]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1998, vol. 34, no. 7, pp. 716–721 (in Russian).

3. Lukovtsev V. P., Bobov K. N., Dribinskii A. V., Osipova N. L., Rotenberg Z. A., Khozyainova N. S. Portativnyi programmiruemyi mnogofunktsionalnyi pribor [Portable programmable multifunctional device]. *Praktika protivokorroziionnoi zashchity* [Practice of anticorrosive protection], 1992, vol. 13, no. 3, pp. 61–62 (in Russian).

4. Lukovtsev V. P., Rotenberg Z. A., Dribinskii A. V., Maksimov E. M., Ur'ev V. N. Otsenka stepeni razryazhennosti tionilkhloridno-litievyykh istochnikov toka po ikh impedansnym kharakteristikam [Eva-

luation of the depth of discharge of thionyl chloride-lithium current sources by their impedance characteristics]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1234–1238 (in Russian).

5. Petrenko E. M., Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Klyuev A. L. Otsenka sostoyaniya litievyykh khimicheskikh istochnikov toka metodom impedansnoi spektroskopii [Evaluation of the state of lithium chemical sources of current using the method of impedance spectroscopy]. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2010, vol. 10, no. 3, pp. 128–132 (in Russian).

6. Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Petrenko E. M. Elektrokhimicheskii impedans litii-tionilkhloridnykh istochnikov toka v vysokochastotnoi oblasti spektra [Electrochemical impedance of lithium-thionyl chloride current sources in the high-frequency range]. *Aktual'nye problemy gumanitarnyykh i estestvennykh nauk* [Actual Problems of the Humanities and Natural Sciences], 2015, vol. 82, no. 11, pp. 17–18 (in Russian).

7. Stoynov Z. B., Grafov B. M., Savvova-Stoynova B. S., Elkin V. V. *Elektrokhimicheskii impedans* [Electrochemical Impedance]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 336 p. (in Russian).

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Дрибинский Александр Вениаминович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

**Луковцев Вячеслав Павлович** – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru