

Дрибинский А.В.¹, Луковцев В.П.², Петренко Е.М.³©

¹К.х.н., ст.н.с.; ²к.т.н., зав.лаб.; ³к.т.н., ст.н.с.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС ЛИТИЙ-ТИОНИЛХЛОРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА В ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Аннотация

Установлена зависимость параметров электрохимических процессов от степени разряженности литий-тионилхлоридных источников тока в высокочастотной области спектра импеданса.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, литиевый химический источник тока, годограф.

Keywords: impedance spectroscopy, lithium power source, the hodograph.

Введение

Химические источники тока (ХИТ) являются основой электропитания автономной электронной аппаратуры. Ответственность задач, решаемых с их применением такова, что требуется максимальная надежность источников автономного электропитания. Поэтому особую важность приобретает проблема неразрушающего контроля их текущего состояния.

Задача диагностирования текущего состояния ХИТ может быть решена с использованием импедансной спектроскопии, которая позволяет оценить их полное внутреннее сопротивление, включающее в себя как активные, так и реактивные составляющие, каждая из которых имеют вполне определенный физический смысл. Импедансная спектроскопия позволяет в условиях неразрушающего контроля рассчитать большое число параметров, каждый из которых, а также их функционально связанные значения, могут быть использованы как корреляторы текущего состояния ХИТ.

В работе [1] показана принципиальная возможность оценки степени разряженности литий-тионилхлоридных ХИТ при использовании в качестве информативного параметра значения фазы в экстремальной точке годографа импеданса. При этом оценка текущего состояния ХИТ проводилась в низкочастотной области спектра импеданса (миллигерцы). Эта область в основном характеризует диффузионные процессы, протекающие в ХИТ.

С целью получения более полной информации о текущем состоянии ХИТ авторы предложили провести поиск корреляционных зависимостей между параметрами импеданса и электрохимическими характеристиками элементов в высокочастотной области спектра (до килогерц), в результате чего появляется возможность минимизировать влияние диффузионных процессов на импеданс рассматриваемой системы.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования в настоящей работе использовали литий-тионилхлоридные элементы производства фирмы Saft – LS-33600 с номинальной емкостью 17 А·ч.

Эксперименты проводили на установке, созданной на базе многофункционального прибора ЭЛ-02 (ТУ 4215-001-11431364-99) [2], разработанного в ИФХЭ РАН. Импедансную спектроскопию проводили путем ступенчатого измерения протекающего через элемент тока с регистрацией напряжения во времени на клеммах элемента (гальваностатический режим) и

последующим Фурье-преобразованием импульсов тока и напряжения. Амплитуда токов в прямом и обратном импульсах составляла 5 мА. Длительность каждого импульса равнялась 0,1 с, что обеспечивало измерения в интервале $5 \dots 10^3$ Гц.

С помощью специальной программы рассчитывали основные параметры импеданса: высокочастотное (R_{\min}) и низкочастотное (R_{\max}) сопротивление, величины мнимой и действительной частей импеданса, значения емкости двойного слоя, а также частоту в экстремальной точке годографа.

Для уменьшения влияния пассивной пленки на литиевом аноде через ХИТ пропускали предварительный импульс тока [3] длительностью 30 мин. и амплитудой 200 мА. Далее проводили частичный разряд ХИТ током 5 мА. После каждого цикла разряда проводили контроль импедансных характеристик, после чего разряд повторяли вплоть до полной разряженности элемента, что характеризовалось падением напряжения на элементе ниже 2В.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рисунке 1 представлены годографы импеданса ХИТ с различной степенью разряженности.

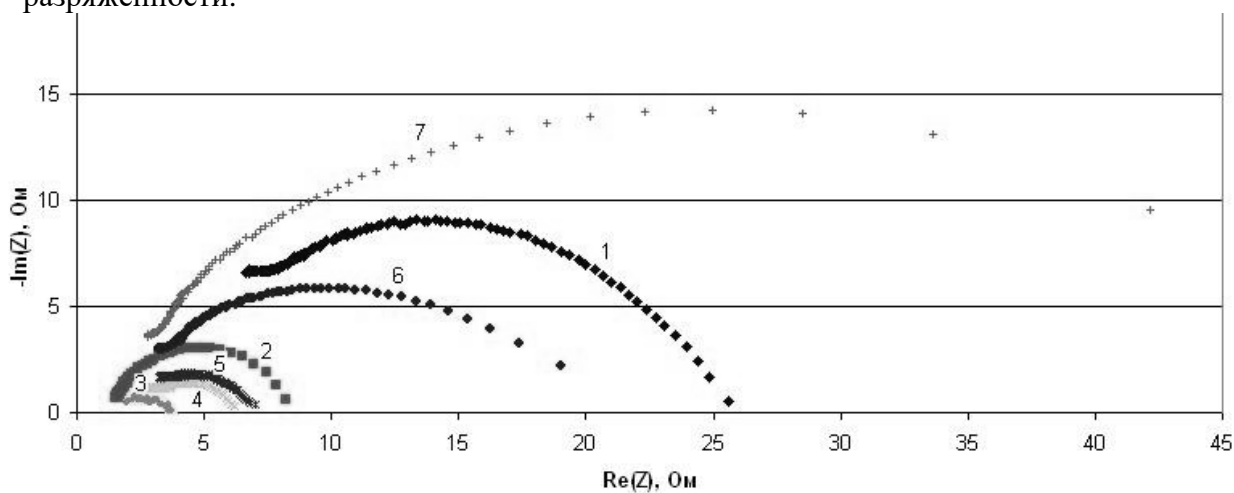


Рис. 1. Годографы импеданса литий-тионилхлоридных элементов с различной степенью разряженности:

1 – 0 %; 2 – 13 %; 3 – 28 %; 4 – 50 %; 5 – 76 %; 6 – 93 %; 7 – 98 %.

Такая форма годографов соответствует эквивалентной схеме, состоящей из R-C контура с последовательно включенным активным сопротивлением. Высокочастотное сопротивление (R_{\min}), последовательно соединенное с R-C контуром, определяет активное сопротивление электролита, пассивной пленки анода и токоподводящих проводов. Низкочастотное сопротивление (R_{\max}) представляет собой сумму фарадеевского сопротивления (R_f) электрохимической реакции и активного сопротивления R_{\min} . Значения R_{\min} и R_{\max} рассчитывали путем экстраполяции годографов в область предельно высоких и низких частот.

Из рисунков видно, что значения R_{\min} в процессе разряда практически не меняется и составляет порядка 2 Ом, тогда как фарадеевское сопротивление реакции меняется значительно.

При низких степенях разряженности (до 30 %) значения R_f уменьшаются с 26 до 4 Ом (кривые 1-3). Это связано с увеличением шероховатости поверхности литиевого анода за счет его растворения и с повышением ионной проницаемости пассивной пленки.

При степени разряженности свыше 50 % (кривые 4-7) значения R_f возрастают с 6 до 50 Ом. Подобное изменение параметров годографа свидетельствует о том, что в рассмотрении следует включить электрохимические реакции, протекающие на катоде. Замедление скорости электрохимических процессов свидетельствует о существенном

уменьшении активной поверхности катода в результате заполнения его пор нерастворимыми продуктами реакций.

Величины емкости двойного слоя, возрастают при низких степенях разряженности, затем стабилизируются и остаются на уровне 10^{-4} Ф вплоть до полного разряда элементов. Стабилизацию значений емкости двойного слоя, по-видимому, можно связать с влиянием двух противоположных факторов – повышением шероховатости анода и снижением активной поверхности катода.

Выводы.

Показано, что импедансная спектроскопия в высокочастотной области позволяет выявить изменения параметров электрохимических процессов при разряде ХИТ. Установлено, что при малых степенях разряженности состояние ХИТ определяется электрохимическими реакциями, протекающими на аноде. При больших степенях разряда в рассмотрение необходимо включать и катодные процессы.

Литература

1. Луковцев В.П., Бобов К.Н., Дрибинский А.В., Луковцева Н.В., Осипова Н.Л., Ротенберг З.А., Хозяинова Н.С. – Портативный программируемый многофункциональный исследовательский прибор. // Практика противокоррозионной защиты. 1999. Т. 13. С. 61.
2. 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. С. 1234.
3. Дрибинский А.В., Луковцев В.П., Максимов Е.М., Ротенберг З.А Патент RU №2295139 С2 МПК G 01 R31/36 (2006.01) «Способ определения остаточной емкости первичного источника тока» от 21.04.2005