

УДК 544.6.018

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE OF AN ALKALI Mn-Zn BATTERY AT VARIOUS TEMPERATURES

BOYCHUK A.V.¹, POTAPENKO A.I.V.²

¹*Kyiv National University of Technologies and Design, Kiev*

²*Joint Department of Electrochemical Energy Systems, Kiev
hiking@ukr.net*

Electrochemical behavior of a Mn – Zn battery upon varying temperature was studied by electrochemical impedance spectroscopy. An equivalent circuit was proposed enabling one to numerically estimate the irreversible degradation of the battery. Analysis shows that on rising the temperature above 50 °C the corrosion rate of the anode material increases resulting in an increase in the inner resistance and decrease in the capacity of the battery.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС ЩЕЛОЧНОГО Mn-Zn ЭЛЕМЕНТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

БОЙЧУК А.В.¹, ПОТАПЕНКО Ал.В.²

Киевский национальный университет технологий и дизайна¹

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України²
hiking@ukr.net*

Марганцево-цинковый гальванический элемент является первичным химическим источником тока, в котором в качестве катода используется диоксид марганца, анода – порошок цинка, а в качестве электролита — раствор щёлочи, обычно гидроксида калия [1]. Для определения технического состояния таких систем необходимо изучить ряд параметров данных элементов, таких как напряжение элемента под нагрузкой, внутреннее сопротивление, отдаваемая емкость и изменение названных характеристик в зависимости от условий хранения, в частности от температуры. Современные методы контроля обеспечивают получение необходимых параметров только при полной или частичной деградации источников тока, что является недопустимым в случае использования первичных систем [2].

Применение методов неразрушающего контроля для оценки состояния первичных элементов и сформулировало цель настоящей работы – исследовать влияние температуры и степени разряда на электрохимические характеристики щелочного марганец-цинкового гальванического элемента методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ).

Методология исследований

В качестве исследуемых гальванических элементов применялись коммерческие источники питания фирмы Duracell (США) в габаритах LR03 с номинальным напряжением 1,5 В. Измерения спектров электрохимического импеданса проводили в диапазоне температур 15 ч 80°C, контролируемых при помощи термостата. Ошибка измерения температуры составляла $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Перед каждым измерением элементы выдерживались при заданной температуре не менее 40 мин. Съемку спектров проводили на электрохимическом модуле Autolab-30 модели PGSTAT302N Metrohm Autolab, оснащенном модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале частот 10^{-2} ч 10^6 Гц. Управление модулем осуществляли при помощи программы Autolab 4.9 по стандартной процедуре с последующей обработкой в пакете Zview 2.0.

Результаты и обсуждение

В результате испытаний методом СЭИ установлено влияние температуры на вид и параметры спектра испытываемых элементов при сохранении его номинального напряжения разомкнутой цепи 1,5 В (рис. 1). Во всех случаях спектры импеданса представляют собой в высоко- и среднечастотной области спектра неправильную полуокружность с центром ниже оси абсцисс, а в низкочастотной области - линейный участок с различными углами наклона. Кроме того, в высокочастотной области присутствует участок «сопротивления индуктивности» (L_1 , R_2), который объясняется конструкционными особенностями источника питания и не связан с протекающими в нем химическими процессами. Полученные спектры удается удовлетворительно моделировать с помощью электрической эквивалентной схемы (ЭЭС), представленной на рис. 2. Средние значения расчетных элементов ЭЭС и ошибки при их вычислении в ходе термического воздействия на источник тока представлены в табл. 1.

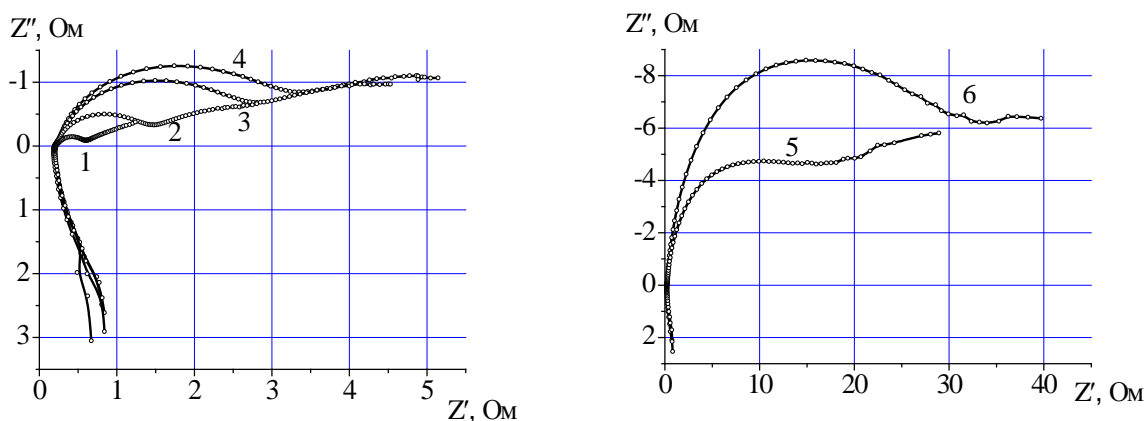


Рис.1. Диаграммы Найквиста для щелочного марганец-цинкового элемента при различных температурах: 1 – 15 °С; 2 – 30 °С; 3 – 40 °С; 4 – 50 °С; 5 – 60 °С; 6 – 80 °С.

Таблица 1. Средние значения расчетных элементов ЭЭС при термическом воздействии на источник тока

Элемент ЭЭС	Значение, Ом	Ошибка, %
R_1	0,82	1,17
L_1	$3,58 \cdot 10^{-7}$	$3,83 \cdot 10^{-9}$
R_2	4,72	3,22
CPE ₂ -T	0,25	2,9
CPE ₂ -P	0,85	2,8
C_2	0,0023	4,06
R_3	0,84	2,69

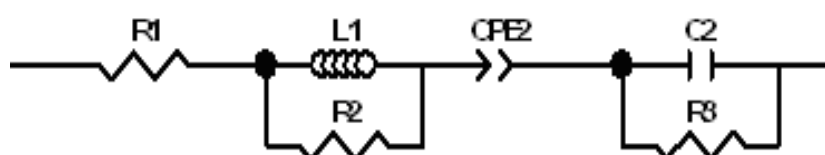


Рис.2. Электрическая эквивалентная схема щелочного марганец-цинкового гальванического элемента.

При анализе полученных результатов по сопротивлениям R_1 и R_3 в ЭЭС была обнаружена зависимость (рис. 3), в которой R_1 (сопротивление электролита в порах сепаратора и электродного материала) практически не изменяется с изменением температуры. Величина сопротивления R_3 (сопротивление пассивной пленки на поверхности активного материала) возрастает в несколько раз с одновременным падением емкости шунтированного конденсатора на несколько порядков (с 1,4 Ф/г до 0,005 Ф/г). Значительное изменение сопротивления R_3 при температурах выше 50 °С может

свидетельствовать как об увеличении скорости коррозии цинкового порошка, так и о деградации катодного материала вследствие растворения MnO_2 , которое впоследствии приводит к заметному снижению напряжения источника тока и уменьшению его емкости [3-5].

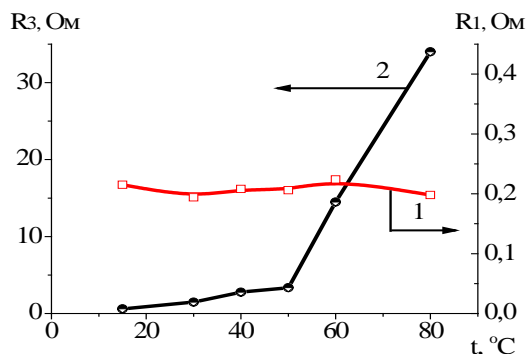


Рис.3. Изменение сопротивления электролита в порах сепаратора (1) и сопротивление пассивной пленки на поверхности активного материала (2)

Выводы

Методом СЭИ исследованы коммерческие образцы первичных щелочных марганцево-цинковых элементов. Предложена модельная ЭЭС, позволяющая численно оценивать необратимую деградацию элемента по значению сопротивления, шунтирующего емкость двойного электрического слоя. Показано, что с повышением температуры увеличивается скорость коррозии цинкового порошка, которая резко возрастает при температурах выше 50 °С и приводит к заметному снижению напряжения источника тока и уменьшению его емкости.

Литература

- [1] DURACELL®Alkaline Batteries. Section 3: Composition/ Information on ingredients//GMEL #.– 2002.–9-EU.P. 1 – 6
- [2] R.Koch, A. Jossen, R. Kuhn. Implementation of continuous online diagnostic methods in battery packs// SGBM/– 2014 - 1st Singapore Battery Meeting - 27/28 of February .9.– P.12.
- [3] M. Freitas, V. Pegoretti, M. Pietre, Recycling manganese from spent Zn-MnO₂ primary batteries// Journal of Power Sources.– 2007.– 164.– P. 947–952.
- [4] Y. M. Baba Ismail, H. Haliman, A. A. Mohamad. Hydroponics polymer gels for Zn–MnO₂ alkaline batteries//Int. J. Electrochem. Sci.– 2012.– 7.–P. 3555 – 3566.
- [5] Mankea and J. Banhart. In situ investigation of the discharge of alkaline Zn–MnO₂ batteries with synchrotron x-ray and neutron tomographies// Applied Physics Letters.–2007.- 90.–P. 214102-1 - 214102-3.