

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КОНТРОЛЮ СТАНУ ЕЛЕКТРОДІВ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ

О. Л. Рябокін^{*}

¹Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 38 А, Київ 03680, Україна
Email: olegriabokin@gmail.com

В огляді наведено аналіз сучасних фізичних моделей пористого електрода з точки зору можливостей спектроскопії електрохімічного імпедансу для оцінювання стану електродів хімічних джерел струму. Доведено, що за умов наявності неоднорідного перенесення речовини з урахуванням глибини електрода можливим є не тільки розроблення нових пористих електродів для певного застосування, а й контроль стану електрохімічних систем із використанням методу СЕІ. Розглянуто практичне використання певних моделей для урахування впливу температури, хімічних процесів, що призводять до руйнування пор та зміни їхньої геометрії та оцінювання механічного руйнування електродів.

Ключові слова: пористий електрод, електроліт, провідність, ємність, спектроскопія електрохімічного імпедансу.

ВСТУП. У сучасних електрохімічних пристроях найбільш поширеними є пористі електроди. Добре відомо, що мікроструктура пористих електродів відіграє ключову роль у визначенні потужності та терміну служби хімічних джерел струму [1, 2]. Це зумовлено тим, що ефективні транспортні властивості, а саме йонна та електронна провідність разом із дифузією є основними функціями мікроструктурних властивостей, таких як пористість, архітектура каналів і морфологія поверхні електродів [3–6]. Саме зміна цих параметрів є основою втрати електрохіміч-

них властивостей електродів та потужності хімічних джерел струму загалом. Крім цього, поява різних технологій відновлюваної енергії розширює науковий зміст пористих середовищ, викликаючи сплеск інтересу до розуміння багатомасштабних, багатofазних, багатокомпонентних (нейтральних і заряджених) транспортних процесів, які пов'язані з різними об'ємними та міжфазними реакціями [4,7, 8]. Заряджена межа розподілу електрод/електроліт бере участь у складній взаємодії між транспортуванням заряду в твердій матриці та в розчині

електроліту. Взаємодії створюють додаткові труднощі для вирішення проблеми, але також відкривають нові можливості. По-перше, тепер ми можемо «зондувати» пористий електрод за допомогою електричних сигналів. Особливу увагу як метод контролю привертає спектроскопія електрохімічного імпедансу (CEI), яку широко використовують як неінвазивний інструмент визначення характеристик *in situ* для дослідження багатофазного (електронного, іонного, газоподібного) транспорту та реакцій зв'язку між фазами в пористих електродах. У своїй стандартній формі метод CEI накладає на досліджуваній пористий електрод синусоїдальне збурення напруги з невеликою величиною $5 \sim 20$ мВ і кутовою частотою, вимірює струм, що утворюється в результаті реакцій і транспортних процесів, які «активуються» збуренням, а потім обчислює характеристику імпедансу за допомогою перетворення Фур'є. Змінюючи збурення напруги або струму у широкому діапазоні частот, який на сьогодні легко поширюється на десять порядків, можна «досліджувати» фізико-хімічні процеси, які зацікавлюють [9]. Але наявність технічних можливостей не є єдиною умовою для отримання достовірних результатів, потрібна ще й коректна інтерпретація даних CEI, яка потребує наявності певних теоретичних моделей. Саме моделі значною мірою визначають тип і кількість інформації, яку можна отримати за результатами вимірювань. Основою багатьох досліджень у цьому напрямку є фізичні моделі, які на відміну від моделей електричних ланцюгів є більш фундаментальними. В основі багатьох фізичних моделей знаходиться класична модель де Леві [10], яка в сучас-

них дослідженнях розвивається в трьох напрямках: нові фізико-хімічні процеси, лікування структурних дефектів і врахування високих порядків пористих середовищ. Наявність чіткого математичного апарату дозволяє розвинути теорію імпедансу пористих електродів та розробити практичний підхід до оцінювання ступеня руйнування електродів та строку робочого стану хімічних джерел струму. Тому методом огляду стало сучасне використання фізичних теоретичних моделей в прикладних аспектах оцінювання робочого стану хімічних джерел струму та ступеня руйнування електродів у процесі експлуатації.

Вплив межі електрод/електроліт на транспорт речовини за електрохімічної реакції

Пористі електроди знаходять численні промислові застосування насамперед тому, що вони сприяють щільному контакту матеріалу електрода з розчином і, можливо, з газоподібною фазою. Будова та склад межі поділу пористий електрод/електроліт впливає на наступні процеси при роботі хімічних джерел струму: 1. Регулює швидкість гетерогенної електрохімічної реакції за рахунок зміни ефективної площі поверхні. 2. Сприяє реалізації двошарової адсорбції, що становить основу для нового процесу розподілу зарядів, який відповідає за циклічність електродного потенціалу. Так само, як і в звичайному розчині електроліту, у твердому електроліті велике значення має будова та транспортування заряду через зони міжфазного контакту. 3. Сприяє збереженню реагентів, які беруть участь в електродній реакції в розчині близько до поверхні електрода. Це дозволяє отримувати стійкі заряд-розрядні показники елек-

трохімічної комірки з високою швидкістю. 4. Пористий електрод також виконує функції очищувача електроліту від продуктів реакції за рахунок реалізації проточного електрода. Це більше стосується непровідних реагентів із низьким рівнем розчинності. 5. Можливість використання декількох твердих фаз (у хімічних джерелах струму) або газової фази (у паливних елементах), які можна включити до електрохімічної системи або утворювати нові реагенти, які можуть розчинятися і просочуватися через пористий електрод. 6. Компактність пористих електродів може зменшити омичне падіння потенціалу за рахунок зменшення відстані, яку повинен проходити транспорт заряду [11–14]. Це має очевидні переваги у зменшенні енергетичних втрат у батареях і паливних елементах за рахунок усування побічних реакцій, забезпечуючи потенційний контроль для бажаного процесу. Наявність об'ємної компоненти в пористому електроді викликають невід'ємні ускладнення у місці контакту електрода з електролітом, а саме – омичне падіння потенціалу і маси активної речовини, яка бере участь в електрохімічній реакції. Перенесення речовини відбуваються як послідовно, так і паралельно до електрода без можливості їхнього відокремлення [15]. Тому розвиток теоретичних знань відносно електродних процесів в умовах наявності неоднорідного перенесення речовини з урахуванням глибини електрода є сучасним та актуальним завданням для розроблення методів проектування пористих електродів щодо певного застосування таким чином, щоб максимізувати їхню ефективність та стійкість до струмових навантажень у сучасних пристроях отримання та збереження енергії.

Макроскопічні моделі пористих електродів

Пористі електроди складаються з пористих матриць однієї реактивної речовини, що є електронним провідником, або суміші твердих речовин, до складу яких входять, по суті, непровідні, реакційноздатні матеріали на додачу до електронних провідників. Розчин електроліту проникає у порожнини пористих матриць, де у певний час може бути великий спектр реакції в межах пор. Їхній розподіл буде залежати від фізичної структури, провідності матриці та електроліту та від параметрів, що характеризують самі електродні процеси. Для проведення теоретичного аналізу такого комплексу необхідно встановити модель, яка враховує суттєві особливості фактичного електрода без урахування геометричних деталей [16, 17]. Модель використовує параметри, які отримують завдяки простим вимірюванням фізичних показників. Наприклад, пористий матеріал довільний, випадковий. Структуру може характеризувати її пористість, середня площа поверхні на одиницю об'єму, середній об'ємний опір і т. п. Аналогічно можна використовувати середній об'ємний питомий опір для опису електролітичної фази у порожнечах. Тоді відповідна модель містить середні значення різних змін фізичних параметрів по ділянці електрода, які є невеликими відносно габаритних розмірів, але є великими порівняно зі структурою пор. У такий моделі стає можливою оцінка швидкості реакцій і утворення подвійного електричного шару у порах із точки зору переданого струму на одиницю об'єму. У сучасних моделях представляють структуру пористого електрода з прямими порами, що розташовані перпендикулярно до зовнішньої грані електрода, і одне розмірне

наближення введено та обґрунтовано на основі малого діаметра пори порівняно з її довжиною. Відома модель де Леві [10] є найбільш наближеною до макроскопічної моделі, але має параметри, такі як коефіцієнт дифузії з іншим фізичним сенсом. Стандартна модель де Леві, незважаючи на свою простоту, фіксує суттєву характеристику відповіді імпедансу пористих електродів, тобто лінію 45° у високочастотному діапазоні на діаграмі Найквіста (рис.1), фізичним значенням якого є частотна залежність електрохімічних процесів на певній ділянці поверхні.

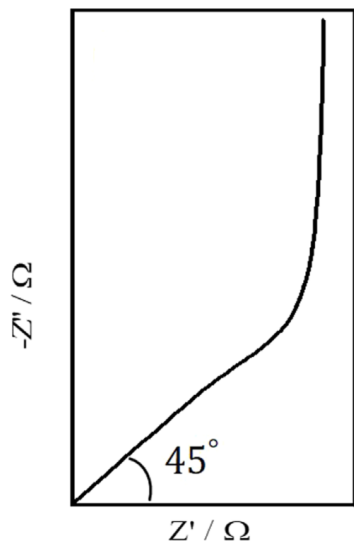


Рис. 1. Вигляд модельного спектра імпедансу для пористого електрода в координатах Найквіста [6].

Fig. 1. View of the model impedance spectrum for a porous electrode in Nyquist coordinates [6].

Це є ознакою пористих електродів. Крім цього, справжня частина низькочастотного імпедансу є простою, що забезпечує простий підхід до вимірювання іонної провідності електроліту та параметрів структури пор. Проте повне усвідомлення припущень

моделі де Леві повинно бути присутнім у практичних застосуваннях, і вони є: 1 – пористий електрод розглядають як сукупність паралельно з'єднаних одновимірних і однорідних за транспортними, міжфазними і структурними властивостями циліндричних пор; 2 – межа розподілу електрод/електроліт є суто ємністю ПЕШ. Реакцію перенесення заряду не розглядають. Це припущення справедливе для пористих електродів справжніх суперконденсаторів, але не для пористих електродів літій-іонних батарей (ЛІБ), де відбуваються реакції інтеркаляції/деінтеркаляції [6, 18, 19] і для пористих електродів паливних елементів із полімерним електролітом (ПЕ), де є кисень і відбуваються водневі реакції [20, 21]. Щоб дозволити використання моделі де Леві для пористих електродів ЛІБ, можна використовувати неінтеркалюючий електроліт або повністю відбиваючу стінку пор. Що стосується ПЕ, то вимірювання СЕІ слід проводити в зоні подвійного заряду за умов наявності газу H_2/N_2 ; 3 – стінка пор складається з матеріалів із нескінченною електропровідністю. Це припущення добре реалізовано в пористих електродах на основі вуглецю – підтримці для суперконденсаторів, ЛІБ та ПЕ. В іншому випадку слід враховувати опір, спричинений транспортом електронів у твердій фазі; 4 – в аксіальному напрямку лише міграцію іонів описують за допомогою закону Ома. Дифузійною іонів, зумовленою градієнтом концентрації, нехтують. Крім цього, не враховується вплив розподілу концентрації на міжфазну ємність. Це припущення навряд чи виконується в практичних ситуаціях, коли присутній транспорт речовини за наявності міжфазних реакцій. Подальший розвиток теоретичних підходів де Леві в мо-

делях Ньюмана [22], яка має елементи, що можна знайти в попередніх роботах Коулмана, Даніеля Бека, Ксенжека і Стендера, а також Ейлера і Нонненмахера [6, 23]. Уточнення, що введені Джонсоном та Ньюманом, дозволили отримати рівняння для відновлення подвійного електричного шару, що зробило можливим математичний опис проточних електродів зі зміною часових параметрів струму. Для більш ефективного використання часових параметрів змінного струму макроскопічна модель має переваги, тому що не враховує фактичну геометричну форму пор, а визначає потенціал у твердому провідному матричному матеріалі та потенціал в електроліті, що заповнює пори. Ці величини вважають безперервними функціями часу і координатами простору. Фактично електрод розглядають як суперпозицію двох континуумів: один представляє рішення, а інший – матрицю. У моделі обидва чинники присутні в будь-якій точці простору. Але у цій моделі є дискусійні математичні питання, що пов'язані з середнім значенням величини для уточнення їхньої природи, Даннінг [6, 23–25]. Усереднення має бути виконаним в елементі об'єму в межах електрода. Пористість розглядають як об'ємну частку порожнечі в межах елемента, яка заповнена розчином електроліту. Такий елемент також містить репрезентативні обсяги кількох твердих фаз речовин, які можуть бути присутніми. Такий підхід дозволяє використовувати інтегрування параметрів по поверхні електрода та отримувати середні значення струму, опору та ємності в межах електрода. Саме це стало основою використання спектроскопії електрохімічного імпедансу для оцінки стану електродів в електрохімічних джерелах струму.

Врахування гідрофобної частини в моніторингу руйнування поверхні пористих електродів у водних електролітах

Розберемо будову Zn-Mn хімічних джерел струму. Катод у цих батареях можна представити як гідрофобізований поруватий електрод, який складається з гідрофільних (діоксид мангану) та гідрофобних (сажа) матеріалів. Внутрішня частина такого електрода має три види пор: гідрофільні, що змочені водним розчином електроліту; гідрофобні, що заповнені зв'язуючим чи газом; та пори з гідрофільно-гідрофобними стінками. Завдяки цим порам (каналам) у такому електроді є можливим формування стійкої рівноваги капілярного тиску, яка утворює трифазний контакт водний електроліт – гідрофільний компонент електрода – учасник редокс-реакції (реагент), що й забезпечує роботу елемента. В процесі реакції підвищується концентрація гідрофобної частини на поверхні електрода, що призводить до зміни внутрішнього кінетичного режиму електрода завдяки зміні фазового складу контактуючих речовин. Дійсне рівняння, яке описує взаємозв'язок між ефективною змоченою поверхнею електрода та концентрацією гідрофобізатора, не узгоджується з даними експериментів [26] :

$$S_{ef} = (1 - C_{ef})S_0, \text{ де} \quad (1)$$

S_{ef} – ефективна змочена поверхня електрода, C_{ef} – концентрація гідрофобізатора, S_0 – ефективна змочена поверхня електрода за відсутності гідрофобізатора.

Вважається, що поляризацією в об'ємі поруватого електрода можна нехтувати за умов наявності нескінченного товстого електрода. В такому електроді падіння поляризації відбувається на відносно малій

ділянці, яка контактує з його фронтальною стороною. У випадку тонкого електрода (поляризація в об'ємі відмінна від нуля) поляризація падає на всьому його протязі. Таким чином у випадку товстого поруваного електрода зона реакції складає малу частку від його товщини, а у випадку тонкого електрода зони реакції товщину можна порівняти із зоною реакції. Якщо припустити, що тонкий поруватий електрод формується на поверхні товстого електрода за наявності різних пор, які впливають на внутрішній кінетичний режим роботи електрода, то згідно [5, 22, 27, 28] розподіл поляризації в середині такого електрода буде мати вигляд:

$$\frac{d^2\Psi}{d\chi^2} = \frac{\Delta^2}{L_k^2} \exp\Psi, \text{ де} \quad (2)$$

Ψ – безрозмірна наведена поляризація, яка дорівнює відношенню нахилу поляризаційної кривої b для гладенького електрода в координатах Тафеля, χ – наведена товщина електрода, яка дорівнює x/Δ (x – відстань від фронтальної поверхні, Δ – товщина електрода), L_k – характерна кінетична довжина:

$$L_k = \sqrt{k_{ef} b / i_0 S_{ef}}, \text{ де} \quad (3)$$

k_{ef} – ефективна електропровідність, i_0 – сила струму обміну.

Таким чином, зменшення ефективної змоченої поверхні електрода буде збільшувати характерну кінетичну довжину та в умовах $L_k = \Delta$ розподіл потенціалу на поверхні електрода буде мати вигляд наступної залежності: $\frac{d^2\Psi}{d\chi^2} = \exp\Psi(2 + \Psi)$, що в графічному вигляді буде таким (рис. 2):

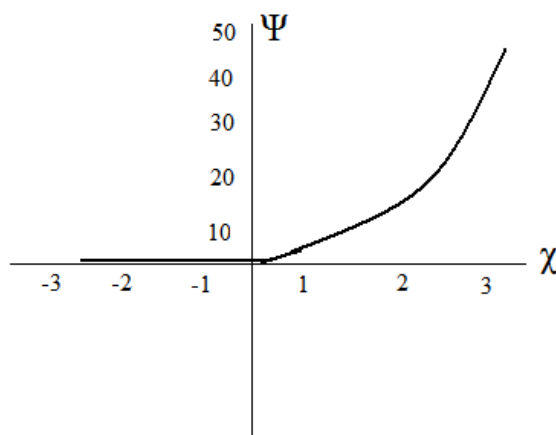


Рис. 2. Графічна залежність розподілу поляризації в середині поруваного електрода у випадку великої площі ефективної змоченої поверхні

Fig. 2. Graphical dependence of the polarization distribution inside of the porous electrode in the case of a large area of the effective wetted surface.

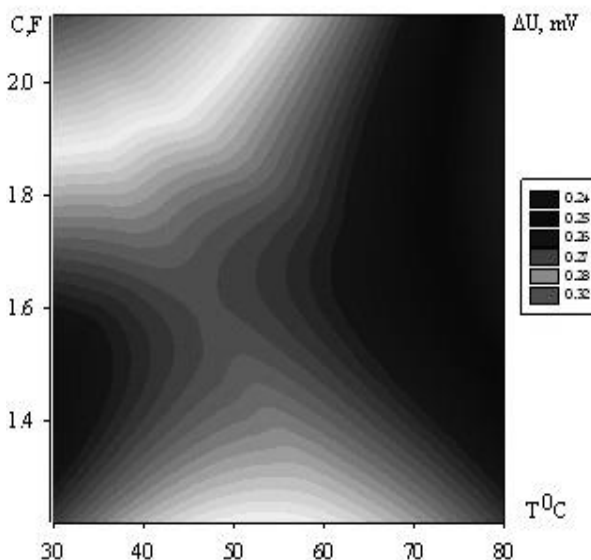
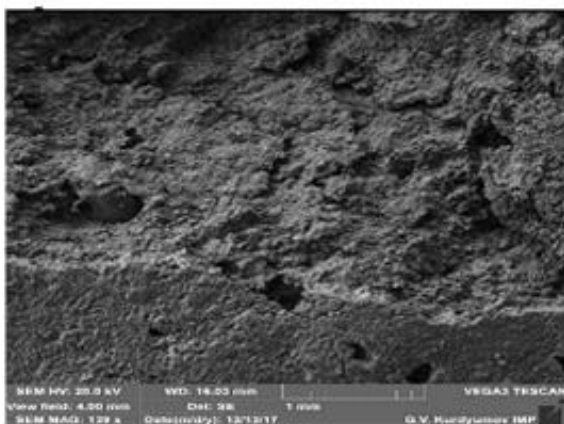


Рис. 3. Зміна ємності та падіння поляризації під впливом температури [29]

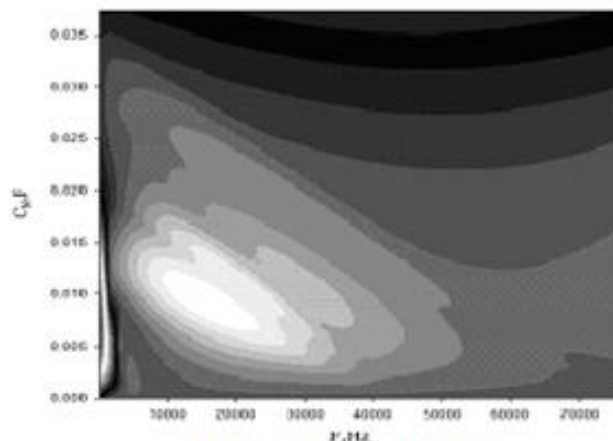
Fig. 3. Change in capacitance and drop in polarization under the influence of temperature [29].

З урахуванням досліджень [21–30], які встановили, що на змочування пор електрода розчином електроліту, зміну електропровідності та поляризації поверхні електрода впливають тільки гідрофільні пори та пори з гідрофільно-гідрофобними стінками, тоді при $\Delta \rightarrow 0$ навіть незначний зовнішній вплив може суттєво змінити нахил модельної кривої. Таким чином, при використанні спектроскопії електрохімічного імпедансу є можливим отримати інформа-

цію про наступні зміни в первинних джерелах струму: 1 – вплив температури, який призводить до зменшення змочених електролітом ділянок електрода, що впливають на значення ємності ПЕШ [10] (рис. 3); 2 – хімічні процеси, що призводять до руйнування гідрофільних пор та пор із гідрофільно-гідрофобними стінками, збільшення гідрофобного компонента на поверхні електрода; 3 – механічне руйнування електродів (рис. 4).



СЕМ зображення



СЕМ зображення

Рис. 4. Зміна ємності та дисперсії ємності при механічному руйнуванні пористого електрода порівняно з мікрофотографіями поверхні цього електрода [30]

Fig. 4. Change in capacitance and capacitance dispersion during mechanical destruction of a porous electrode in comparison with microphotographs of the surface of this electrode [30]

Використання спектроскопії електрохімічного імпедансу для вивчення межі розподілу електрод/електроліт

Для оглядів, що спеціалізуються на розгляді електрохімічних явищ на межі розподілу фаз, необхідно звернутися до Чанга та Парка, [31] Бандаренка [32], Першиної [33], Пайкоссі [34] та Хуанга. [6]. Є десятки оглядів про застосування СЕІ для лі-

тій-іонних акумуляторів [35] та паливних елементів [36] та інших електрохімічних пристроїв [37]. Ласія опублікував розділ книги про моделювання імпедансу пористих електродів у 2009 році [38], яка базується на моделі де Леві, яка розглядає ємнісну межу вздовж циліндричної пори [39, 40]. Проте у своїх оригінальних статтях де Леві також розглядав фарадеївські реакції

на межі розділення, а також аксіальну та радіальну дифузію частинок у розчині [10, 41, 42]. У пізніших роботах дослідники акцентували увагу на окремих аспектах проблеми. Наприклад, Дарбі [43], Кеддам, Ракотомаво і Такеноуті [44] наголошували на важливості осьової дифузії. Пааш, Міка та Герсдорф вивели характеристику імпедансу пористого електрода на основі комплексної теорії макрооднорідного пористого електрода [45]. Ця робота включає іонну провідність у фазі електроліту та електронну провідність у фазі електрода, зарядження подвійного шару, електрохімічні реакції, що підпорядковуються на межі розділення та дифузії. Ейкерлінг і Корнишев розробили детальну теорію імпедансу електродів паливних елементів, засновану на теорії макрогетерогенних пористих електродів, яку широко використовують для визначення характеристик і діагностики паливних елементів [46]. У 2000 році було розроблено моделі імпедансу для електродів літій-іонних акумуляторів [47]. У 2016 році Хуанг і Чжан розробили всеосяжну теоретичну основу для опису імпедансу пористих електродів із різними типами електрохімічних інтерфейсів (блокуючий електрод, електрод з фарадеївськими реакціями та електрод, що складається з частинок із реакціями введення), оброблених у площині через пласкі і багатовимірні неоднорідності. Також отримано аналітичні розв'язки для повного випадку, а також для чотирьох граничних випадків [48]. На основі цих досліджень на сьогоднішні теоретичні основи імпедансних характеристик пористих електродів описують за кількома етапами. По-перше, транспорт іонів у власній фазі електроліту сформу-

льовано шляхом прийняття феноменологічного підходу вільної енергії. По-друге, інформацію про структуру пористого електрода включено у внутрішні рівняння за допомогою методу усереднення об'єму та перетворення координат. По-третє, вираження імпедансу отримують для загального та кількох граничних випадків. Але при розгляді транспорту іонів у власній фазі електроліту є певні теоретичні обмеження, а саме: розчин електроліту вважається бінарним і симетричним. Отже, за передумови електронейтральності концентрації катіонів та аніонів є однаковими. Припущення про електронейтральність справедливе, якщо характерний розмір об'єму, що містить розчин електроліту, є набагато більшим за довжину Дебая, яка пропорційна та дорівнює 0,96 нм. для водного сильного електроліту 0,1 М [49]. Перенесення іонів відбувається шляхом дифузії та міграції, тоді як ефектом конвекції нехтують. Ця модель базується на припущенні, що в електроліті немає хімічної реакції. Загальну теоретичну основу, яка розглядає хімічні реакції та механічні ефекти, було розроблено в роботі [50] Відповідно до моделі ґраткового газу, електрохімічний потенціал іонів в електролітичному розчині з урахуванням ефекту розміру іонів [51] виражається як:

$$\mu_i = B_i + \frac{\vartheta C_i}{(1-\vartheta C)}, i=+,-; \quad (4)$$

$$B_i = \mu_i^0 + Z_i F \varphi_e, \text{ де} \quad (5)$$

i – молярна ентальпія катіонів (+) та аніонів (–), C_i – концентрація катіонів (+) та аніонів (–), i відносять їх до загальної концентрації та середнього молярного об'єму

іонів відповідно. Вони мають свої звичайні значення. Якщо ми припустимо, що електростатичні взаємодії, описані у вигляді середнього поля, домінують над короткодійними силами в розчині електроліту (рівн. 4), то матимемо μ_i^0 як невизначену константу з тривіальним значенням, Z_i як зарядове число іонів, постійну Фарадея F та φ_e електростатичний потенціал у фазі електроліту.

Мікроскопічно транспорт іонів у роботі [6] було описано як реакцію переносу іонів, яка пов'язана з транспортом вакансій. У цьому випадку закон збереження маси переносу іонів записують як :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla N_i; N_i = -D_i C_i (1 - \vartheta C) \nabla \left(\frac{\mu_i}{RT} \right), \text{ де (6)}$$

D_i – коефіцієнти дифузії катіонів (+) та аніонів (-) відповідно. Порівняно зі своєю звичайною формою рівняння 6 містить термін $(1 - \vartheta C)$, який є врахуванням стеричного ефекту. Підставляючи рівняння 5 у рівняння потоку іонів:

$$N_i = -D_i (1 - \vartheta C) \nabla C_i - \frac{D_i (1 - \vartheta C) C_i F Z_i}{RT}, \quad (7)$$

іонну провідність визначають як:

$$\chi_i = C_i m_s (Z_i F), \text{ де} \quad (8),$$

m_i – рухливість іонів. Зв'язок між коефіцієнтом дифузії та рухливістю визначають співвідношенням Ейнштейна:

$$D_i = m_i RT. \quad (9)$$

З урахуванням рухливості

$$N_+ = -D_+ (1 - 2\vartheta C_e) \nabla C_e \frac{\chi_+ (1 - 2\vartheta C_e)}{Z_+ F} \nabla \varphi_e, \quad (10)$$

$$N_- = -D_- (1 - 2\vartheta C_e) \nabla C_e \frac{\chi_- (1 - 2\vartheta C_e)}{Z_- F} \nabla \varphi_e \quad (11)$$

та умов електронейтральності бінарного симетричного електроліту $C_+ = C_- = C_e$ загальна провідність електроліту є сумою катіонної та аніонної провідності $C = C_+ + C_- = 2C_e$. Числа іонного переносу, що представляє внесок певного типу іонів у загальну іонну провідність $\chi_e = \chi_+ + \chi_-$, визначають, відповідно, $\tau_+ = \frac{\chi_+}{\chi_e}$; $\tau_- = \frac{\chi_-}{\chi_e} = 1 - \tau_+$. Загальну густину струму в електролітній фазі визначають як катіонами, так і аніонами, що визначається як $J = J_+ + J_- = ZF(N_+ - N_-)$ та для потоку має вигляд:

$$J = -\chi_e (1 - 2\vartheta C_e) \nabla \varphi_e - ZF \times \times (1 - 2\vartheta C_e) (D_+ - D_-) \nabla C_e. \quad (12)$$

Із рівняння (12) видно, що густину струму в електроліті визначають градієнтом потенціалу завдяки міграції іонів та разом із градієнтом концентрації, що зумовлено дифузиею іонів. Для випадку $D_+ = D_-$ внесок, зумовлений градієнтом концентрації, зникає. Крім цього, для випадку розбавленого розчину ми маємо $\vartheta C_e \rightarrow 0$ і рівняння (10) повертається до закону, який використовують у стандартній моделі де Леві. За допомогою деяких алгебричних перетворень ми можемо представити потоки іонів у термінах колективних змінних в електроліті. З урахуванням закону збереження маси отримуємо рівняння збереження заряду та транспортування іонів у симетричному бінарному електроліті:

$$\frac{\partial C_e}{\partial t} = -\nabla N_- = \nabla \frac{\tau_- J}{ZF} + + \nabla [(\tau_- D_+ + \tau_+ D_-) (1 - 2\vartheta C_e)] \nabla C_e. \quad (13)$$

Використовуючи перетворення Фур'є, можна перефразувати рівняння 12 і 13 у термінах збурених варіацій. Основна

відмінність між поточним формулюванням і теорією Ньюмена полягає у визначенні електрохімічного потенціалу іонів. У теорії Ньюмена коефіцієнт активності іонів враховує ефект розміру іонів. Слід зазначити, що ці рівняння мають певну обмеженість при використанні змінного струму в електrolітичних системах за відсутності часової похідної. Тому запропоновано використовувати репрезентативний елемент об'єму (РЕВ) для усереднення його об'єму [52, 53]. Фізичний сенс цього елементу – це характерний об'єм V_0 , який є достатньо великим, щоб ефективно взяти зразки всіх мікроскопічних неоднорідностей, і є достатньо малим, щоб служити об'ємом елементу континуального середовища. У зв'язку з цим для РЕВ було розроблено характерну шкалу l_{PEB} , яка задовольняє наступним умовам: $l_{mi} \ll l_{PEB} \ll l_{ma}$ (Рис. 5).

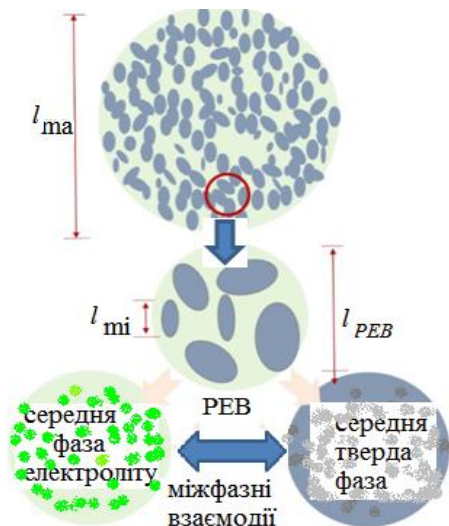


Рис. 5. Схематичне зображення репрезентативного елемента об'єму в методі усереднення об'єму [6]

Fig. 5. Schematic representation of a representative volume element in the volume averaging method [6].

Використання операторів дивергенції та градієнту перенесення маси речовини у локальному просторі дозволяє знайти математичний спосіб переходу від локальної координати до звичайної декартової системи координат (рис. 6). Щоб здійснити цей перехід, необхідно дотримуватися певних умов, а саме: при накладенні зовнішнього струму іонний потік та градієнт електричного потенціалу у фазі електроліту має дорівнювати нулю, а за умов постійної концентрації іонів збурення концентрації іонів теж дорівнює нулю, тобто повний струм протікає лише через електроліт. У цьому випадку за наявності двох систем координат можливо дотримуватися умов про підсумування Ейнштейна, за якого детермінант і коефіцієнти матриці перетворення координат задані як індекс (J), що є одиничним вектором у наданій системі координат:

$$J = \frac{\partial(\alpha, \beta, \gamma)}{\partial(x, y, z)} = \begin{vmatrix} \alpha_x & \alpha_y & \alpha_z \\ \beta_x & \beta_y & \beta_z \\ \gamma_x & \gamma_y & \gamma_z \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Для одновимірного випадку отримана матриця є характеристикою локальної зміни потоку іонів і дає підстави для математичного перетворення рівнянь 11 та 12 у загальні рівняння транспорту іонів у фазі електроліту в пористих електродах, отриманими шляхом усереднення об'єму та перетворення координат [6].

Головним обмеженням цієї моделі є те, що пористі електроди повинні бути однорідними та не мати градієнта концентрації або потенціалу в умовах статичного стану (без струмового навантаження), щоб виправдати припущення про однорідність. Але для змінного струму цей підхід не може бути застосованим. Наведену вище модель імпедансу можна певною мірою ви-

користувати у наступних випадках. Перший випадок передбачає, що електронна провідність є досить швидкою порівняно з іонним транспортом. Це припущення є розумним у багатьох електрохімічних системах, наприклад, електроди на основі вуглецю для суперконденсаторів, ЛІБ та ПЕ. У другому випадку знехтувано як іонною дифузією, так і електронною провідністю. Модель спрощується до стандартної моделі де Леві [10]. У третьому випадку, на додачу до вищезазначених припущень, зроблених у моделі де Леві, припускають вплив іонної провідності, яка є пропорційною до структурного коефіцієнту за умов:

$$\frac{\alpha_{\theta} l_p^2}{\chi_e Z_{loc}} \ll 1, \quad (15)$$

$$Z_{pe} = \frac{Z_{loc}}{\alpha_{\theta} l_p}. \quad (16)$$

Рівняння 15 доводить, що Z_{pe} пропорційне Z_{loc} з урахуванням структурного коефіцієнта.

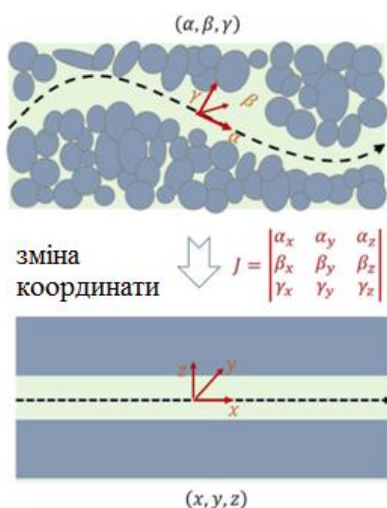


Рис. 6. Використання операторів дивергенції в локальному просторі [6]

Fig. 6. The use of divergence operators in local space [6]

Така модель імпедансного відгуку за постійного струму або на змінному струмі на низьких частотах ($<10^4$ Гц) однорідних пористих електродів, просочених симетричним бінарним електролітом, у наближенні електронейтральності та за умови статичного стану може бути застосована до моделювання відповіді імпедансу пористих електродів у суперконденсаторах, різних типах метало-іонних батарей і ПЕ.

Ідентифікація геометрії пор за спектрами імпедансу

Пори в пористому електроді мають певну структуру, а саме певну форму з певним розміром, де чітко розділено тверду та електролітну фази. Перші моделі для спектрів імпедансу було створено для рівномірних циліндричних пор. Стандартна модель де Леві виражає відгук імпедансу однорідної пори циліндра як:

$$Z = \frac{R_p}{\Lambda^{1/2}} \coth(\Lambda^{1/2}), \quad (17)$$

$$\Lambda = R_p 2\pi r l / Z dl, \text{ де} \quad (18)$$

Λ – безрозмірна змінна, що враховує опір фази електроліту відносно міжфазного імпедансу. Подальші дослідження розподілу струму у поровій структурі через площину встановили зміну радіуса пори в напрямку, рівномірно розділити неоднорідні пори на N дисків з еквівалентною висотою l/N , але різним радіусом r_i ($1 \leq i \leq N$); кожен диск потім розглядається як однорідна циліндрична пора з опором розчину R_i та ємністю C_i , перпендикулярному до електрода поверхні. Кайзер запропонував [54] (рис. 7). Такий підхід дозволяє отримувати коректні дані для аналізу поруваної поверхні за присутності електроліту та у випадках адсорбції газової фази за наявності закритих пор [55].

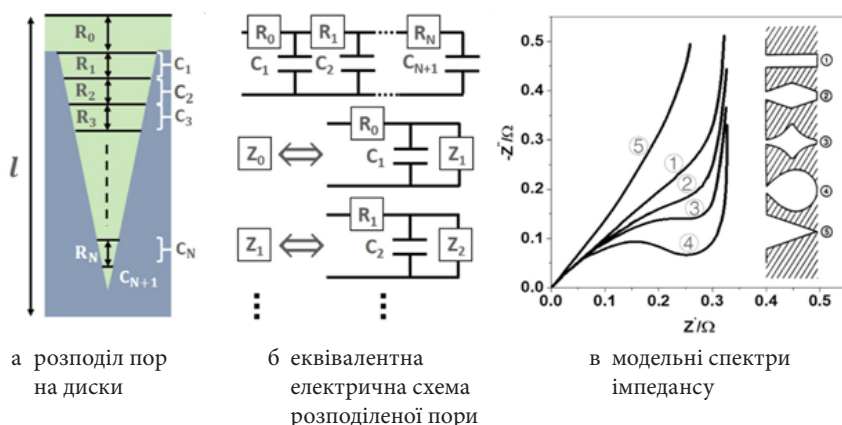


Рис. 7. Схематичне зображення неоднорідної пори та утворення опору за присутності електроліту [54]

Fig. 7. Schematic representation of a heterogeneous pore and the formation of resistance in the presence of an electrolyte [54].

Ласія та інші вперше з використанням підходу Кайзера та вимірювання імпедансу на змінному струмі знайшли додатковий структурний ефект щодо внеску зовнішнього подвійного шару наприкінці пор, що стикається з електролітом до повного опору пористого електрода [56]. Цей внесок стає нетривіальним у височастотному діапазоні, де довжина проникнення набагато менша за довжину пор. За таких сценаріїв автори роботи [56] взяли до уваги ємність поверхневого подвійного електричного шару та врахували зсув фазового кута на діаграмах Боде, що дозволило отримати підсумковий опір пори як опір розчину з пори та опір ємності зовнішнього ПЕШ. Це дало можливість відстежувати рух електроліту у відкритих порах з урахуванням наявності закритих пор. Результати моделювання (рис. 8) показують похилу лінію з фазовим кутом понад 45° у височастотному діапазоні, що узгоджується з результатом експерименту (точки на діаграмах Боде), і вертикальну лінію в низькочастотному діапазоні. Крім цього, фазовий кут похилої лінії у височастотному діапазоні зростає зі збільшенням відношення пласкої ємності до ємності пор.

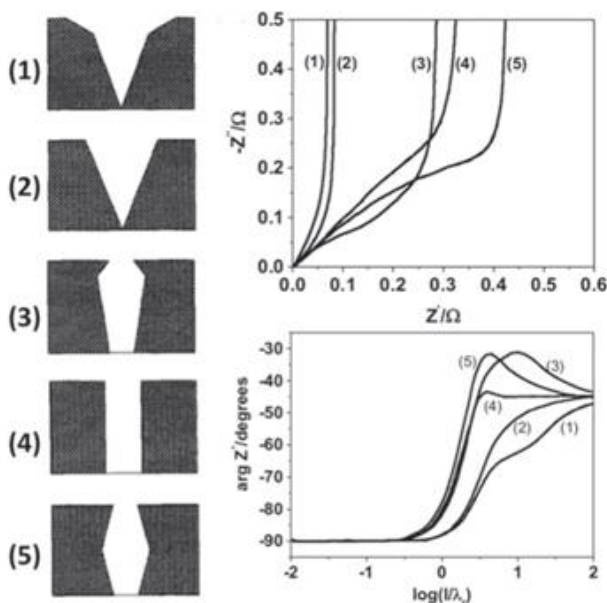


Рис. 8. Використання діаграм Боде для аналізу форми пор у пористому електроді [6]

Fig. 8. Using Bode diagrams to analyze the pores in a porous electrode [6].

Наступним етапом у дослідженні впливу структури пор на виміри імпедансу пористих електродів було врахування фрактальності в пористому середовищі. Введено поняття *фрактальної пори*, яка має схожі геометричні візерунки, як у попередніх дослідженнях, але менші масштаби. Для

врахування цих ефектів запропоновано використовувати моделювання електрохімічних еквівалентних схем, де основним елементом, що враховує фрактальність, є розподілений елемент постійної фази (CPE). Ця модель апроксимує імпеданс неоднорідного шару кінцевої товщини, елементарний об'єм якого має комплексну провідність, що характеризується постійною фазою [57]. Якщо прийняти, що для $\omega \rightarrow 0$ розглянутий негомогенний шар має кінцевий опір R_0 і його можна змоделювати за допомогою ланцюжка з N ланок з T -подібною структурою, показаною на рис. 9, то відповідно до принципу часткової апроксимації можна обчислити елементи кожної ланки.

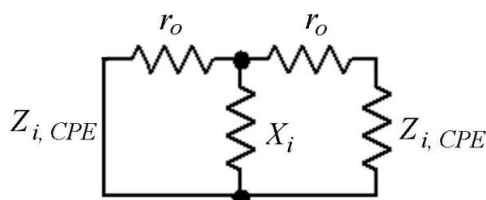


Рис. 9. Модельна ланка неоднорідного фазового елемента

Fig. 9. Model link of a heterogeneous phase element.

За рівномірного розподілу R_0 кожна горизонтальна гілка має власний опір (рис. 9)

$$r_0 = R_0 / 2 \quad (19)$$

При заданому імпедансі кожної ланки, що дорівнює Z_p, CPE , оскільки ланка є гомогенною, вертикальну гілку ланки визначають виразом:

$$X_i(j\omega) = ([Z_{i,CPE}(j\omega) - r_0]^{-1} - [Z_{i,CPE}(j\omega) + r_0]^{-1}), \quad (20)$$

де

$$Z_{i,CPE}(j\omega) = A_i^{-1}(j\omega)^{-n_i}. \quad (21)$$

Для моделювання неоднорідного фазового елемента необхідно, крім R_0 і N , задати також профілі зміни коефіцієнтів Z_p, CPE у вигляді деякої функції порядкового номера i (рис. 10):

$$A_i = f_1(i); n_i = f_2(i). \quad (22)$$

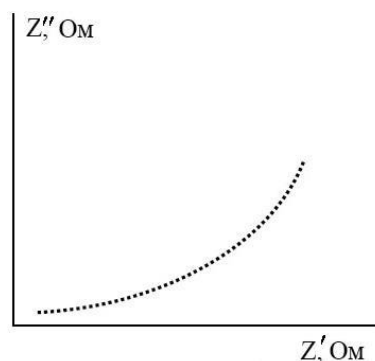


Рис. 10. Діаграма імпедансу неоднорідного фазового елемента в координатах Найквіста

Fig. 10. Impedance diagram of a heterogeneous phase element in the Nyquist coordinates.

Описаний спосіб дозволяє здійснювати моделювання довільних негомогенних ланцюгів типу фазового елемента при дотриманні вихідної гіпотези для кінцевої провідності зразка за нульової частоти. В роботах [58–60] зроблено першу спробу порівняти фрактальну розмірність зі значенням n_i при CPE-елементі, що надало можливість отримати рівняння 20 для опису зв'язку між фрактальною розмірністю та CPE-елементом у низькочастотному діапазоні. З урахуванням фрактальної будови межі розподілу електрод/електроліт розроблено ієрархічну мережу (рис. 10), яка вперше довела вплив ємності ПЕШ на провідність та поверхневий розподіл заряду пористого електрода.

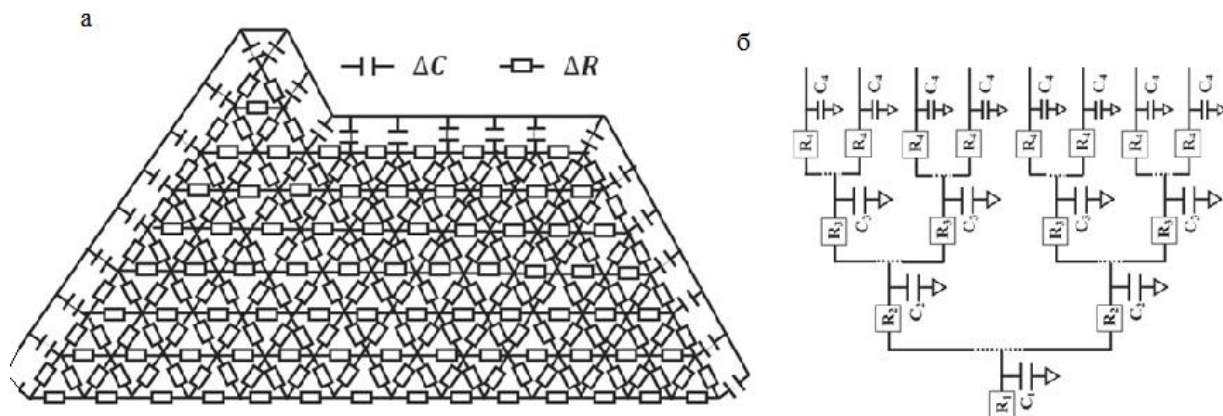


Рис. 11. Схематична ілюстрація ієрархічної мережі пор, що утворюють фрактальну поверхню (а) та її еквівалентна електрична схема (б) [6, 34, 61]

Fig. 11. Schematic illustration of the hierarchical network of pores that form a fractal surface (A) and its equivalent electrical circuit (b) [6, 34, 61].

ВИСНОВКИ. На підставі проведеного критичного огляду сучасних фізичних моделей пористого електрода можна стверджувати, що за умов наявності неоднорідного перенесення речовини з урахуванням глибини електрода є можливим не тільки розроблення нових пористих електродів для певного застосування, а й контроль стану електрохімічних систем загалом із використанням неруйнівного методу спектроскопії електрохімічного імпедансу. Наявність макроскопічної моделі пористого електрода дозволяє використовувати інтегрування параметрів по поверхні електрода та отримувати середні значення струму, опору та ємності в межах електрода з використанням методу усереднення в елементі об'єму в межах електрода, де пористість є об'ємною часткою порожнечі в межах елементу, яка заповнена розчином електроліту. Це є теоретичною основою використання спектроскопії електрохімічного імпедансу для оцінки стану електродів в електрохімічних джерелах струму. Для урахування впливу водного електроліту є можливим

використання моделі з урахуванням площі ефективної змоченої поверхні, яка дає змогу пов'язати змочування пор електрода розчином електроліту зі зміною електропровідності та поляризації поверхні електрода. У цьому випадку при використанні спектроскопії електрохімічного імпедансу можна отримати інформацію про наступні зміни в первинних джерелах струму: 1 – вплив температури, який призводить до зменшення змочених електролітом ділянок електрода, що впливають на значення ємності ПЕШ; 2 – хімічні процеси, що призводять до руйнування гідрофільних пор та пор із гідрофільно-гідрофобними стінками, збільшення гідрофобного компонента на поверхні електрода; 3 – механічне руйнування електродів. Використання моделей, що враховують геометрію пор, дозволяє отримувати коректні дані до аналізу поруваної поверхні за присутності електроліту та у випадках адсорбції газової фази за наявності закритих пор, а також використовувати значення ємності на поверхні електродів для оцінки стану їхньої працездатності.



Висловлюємо подяку за науково-дослідну роботу «Розроблення методу прискореного тестування стану джерел струму протягом їхньої експлуатації» (№ держреєстрації 0117U000856).

**THEORETICAL BASICS OF MONITORING
THE CONDITION OF THE ELECTRODES
OF CHEMICAL CURRENT SOURCES
BY THE METHOD OF ELECTROCHEMICAL
IMPEDANCE SPECTROSCOPY**

Ryabokin O.L.*

**Joint Department of the Electrochemical Energy Systems of the National Academy of Sciences of Ukraine,*

38 A Akademika Vernadskiy Bulvd., 03680 Kyiv, Ukraine

Email: olegriabokin@gmail.com

On the basis of the conducted critical review of modern physical models of the porous electrode, it can be stated that under the conditions of non-uniform mass transfer taking into account the depth of the electrode, it is possible not only to develop new porous electrodes for a certain application, but also to control the state of electrochemical systems as a whole using the non-destructive method of electrochemical impedance spectroscopy. The presence of a macroscopic model of porous electrode allows one to use the integration of parameters over the surface of the electrode and obtain the average values of current, resistance and capacity within the electrode us-

ing the method of averaging in the volume element within the electrode, where porosity is the volume fraction of the void within the element, which is filled with electrolyte solution. This is the theoretical basis for using electrochemical impedance spectroscopy to assess the state of electrodes in electrochemical current sources. To take into account the influence of the aqueous electrolyte, it is possible to use a model taking into account the area of the effective wetted surface, which makes it possible to relate the wetting of the electrode pores with the electrolyte solution to the change in electrical conductivity and polarization of the electrode surface. In this case, when using electrochemical impedance spectroscopy, it is possible to obtain information about the following changes in primary current sources: 1 – the effect of temperature, which leads to a decrease in the areas of the electrode wetted by the electrolyte, which affect the value of the capacity of the DEL, 2 – chemical processes that lead to the destruction of hydrophilic pores and pores with hydrophilic-hydrophobic walls, an increase in the hydrophobic component on the surface of the electrode, 3 – mechanical destruction of the electrodes. The use of models that take into account the geometry of pores makes it possible to obtain correct data for the analysis of the porous surface in the presence of an electrolyte and in cases of gas phase adsorption in presence of closed pores, as well as to use the value of the capacity on the surface of electrodes to assess the state of their performance.

Key words: porous electrode, electrolyte, conductivity, capacity, electrochemical impedance spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hamed H., Yari S., D'Haen J., Renner F. U., Reddy N., Hardy A., & Safari M. Demystifying charge transport limitations in the porous electrodes of lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2020. 10(47). 2002492.
2. Stamenkovic V. R., Strmcnik D., Lopes P. P., & Markovic N. M. Energy and fuels from electrochemical interfaces. *Nature materials*, 2017. 16(1). P. 57–69.
3. Ogihara N., Kawauchi S., Okuda C., Ito Y., Takeuchi Y., & Ukyo Y. Theoretical and experimental analysis of porous electrodes for lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy using a symmetric cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. 159(7). A1034.
4. Dagan G. *Flow and transport in porous formations*. Springer Science & Business Media. 2012.
5. Newman J., & Balsara N. P. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons.
6. Huang J., Gao Y., Luo J., Wang S., Li C., Chen S., & Zhang J. Editors' choice - review- impedance response of porous electrodes: theoretical framework, physical models and applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020. 167(16). 166503.
7. Eikerling M., & Kulikovskiy A. *Polymer electrolyte fuel cells: physical principles of materials and operation*. Crc Press, 2014.
8. Bazant M. Z. Theory of chemical kinetics and charge transfer based on nonequilibrium thermodynamics. *Accounts of chemical research*, 2013. 46(5). P. 1144–1160.
9. Ferguson T. R., & Bazant, M. Z. Nonequilibrium thermodynamics of porous electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. 159(12). A1967.
10. De Levie R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 1965. 10(2). P. 113–130.
11. Valøen L. O., Lasia A., Jensen J. O., & Tunold R. The electrochemical impedance of metal hydride electrodes. *Electrochimica acta*, 2002. 47(18). P. 2871–2884.
12. Orazem M. E., & Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey, 2008. 1. P. 383–389.
13. Macdonald D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2006. 51(8–9). P. 1376–1388.
14. Barsoukov E., & Macdonald J. R. (Eds.). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons. 2018.
15. Burch D., Singh G., Ceder G., & Bazant M. Z. Phase-transformation wave dynamics in LiFePO₄. *Solid State Phenomena*, 2008. 139. P. 95–100.
16. Biesheuvel P. M., Fu Y., & Bazant M. Z. Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes. *Physical Review E*, 2011. 83(6). 061507.
17. Reale E. R., & Smith K. C. Capacitive performance and tortuosity of activated carbon electrodes with macroscopic pores. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018. 165(9), A1685.
18. Sikha G., & White R. E. Analytical expression for the impedance response for a lithium-ion cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008. 155(12). A893.
19. Ng B., Duan X., Liu F., Agar E., White R. E., Mustain W. E., & Jin X. Investigation of transport and kinetic nonideality in solid li-ion electrodes through deconvolution of electrochemical impedance spectra. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020. 167(2). 020523.
20. Gerteisen D. Impact of inhomogeneous catalyst layer properties on impedance spectra of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015. 162(14). F1431.
21. Smith A. M., Lee A. A., & Perkin S. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The journal of physical chemistry letters*, 2016. 7(12). P. 2157–2163.

22. Newman J., & Balsara N. P. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons.
23. Newman, J., & Tiedemann, W. (1975). Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE Journal*, 2021. 21(1). P. 25–41.
24. Keddam M., Rakotomavo C., & Takenouti H. Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration. *Journal of applied electrochemistry*, 1984. 14(4). P. 437–448.
25. Pultz G. N., Norton P. W., Krueger E. E., & Reine M. B. Growth and characterization of P-on-n HgCdTe liquid-phase epitaxy hetero-junction material for 11–18 μm applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1991. 9(3). P. 1724–1730.
26. Chizmadzhev Y. A., Markin V. S., Tarasevich M. R., Chirkov Y. G., & Bikerman J. J. Macrokinetic processes in porous media (fuel cells). M.: Nauka, 1971.
27. Saltykov Y. V., & Kornienko V. L. Polarization dependence of a hydrophobized electrode for electrosynthesis of a soluble product. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2004. 40. P. 831–836.
28. Saltykov Y., & Kornienko V. L. Theory of Porous Hydrophobized Electrodes Applied in Electrosynthesis. *CHEMISTRY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT*, 2005. 13(5) P. 587–598.
29. Riabokin O. L., Boichuk A. V., & Pershina K. D. Control of the State of Primary Alkaline Zn–MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2018. 54. P. 614–622.
30. Riabokin O., Boichuk O., & Pershina K. Assessment of mechanical damages in the primary Zn–MnO₂ batteries by electrochemical impedance spectroscopy. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. 85(8). P. 59–65.
31. Chang B. Y., & Park S. M. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2010. 3. P. 207–229.
32. Bandarenka A. S. Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy. *Analyst*, 2013. 138(19). P. 5540–5554.
33. Pershina E. D., Burda V. E., Kazdobin K. A., & Kokhanenko, V. V. Identification of the sugars content in the production of champagne by the electrochemical impedance spectroscopy method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2013. 49. P. 348–354.
34. Pajkossy T., & Jurczakowski R. Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017. 1(1) P. 53–58.
35. Qu D., Wang G., Kafle J., Harris J., Crain L., Jin Z., & Zheng D. Electrochemical impedance and its applications in energy-storage systems. *Small Methods*, 2018. 2(8). 1700342.
36. Tang Z., Huang Q. A., Wang Y. J., Zhang F., Li W., Li A., ... & Zhang J. Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 2020. 468. 228361.
37. Sacco A. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to investigate the electroreduction of carbon dioxide: a short review. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018. 27. P. 22–31.
38. Lasia A., & Lasia A. Impedance of porous electrodes. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, 2014. P. 203–250.
39. Newman J. S., & Tobias C. W. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1962. 109(12). 1183.
40. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta*, 1963. 8(10). P. 751–780.
41. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions–IV. *Electrochimica acta*, 1964. 9(9). P. 1231–1245.
42. De Levie R. The influence of surface roughness

- of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 1965. 10(2). P. 113–130.
43. Darby R. Faradaic Impedance of Polarized Porous Electrodes: I. First Order Kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 1966. 113(4). 392.
44. Keddam M., Rakotomavo C., & Takenouti H. Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration. *Journal of applied electrochemistry*, 1984. 14(4). P. 437–448.
45. Paasch G., Micka K., & Gersdorf P. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 1993. 38(18). P. 2653–2662.
46. Eikerling M., & Kornyshev A. A. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999. 475(2). P. 107–123.
47. Meyers J. P., Doyle M., Darling R. M., & Newman J. The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000. 147(8). 2930.
48. Huang J., & Zhang J. Theory of impedance response of porous electrodes: simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016. 163(9). A1983.
49. Smith A. M., Lee A. A., & Perkin S. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The journal of physical chemistry letters*, 2016. 7(12). P. 2157–2163.
50. Dreyer W., Gohlke C., & Müller R. Modeling of electrochemical double layers in thermodynamic non-equilibrium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. 17(40). P. 27176–27194.
51. Bikerman J. XXXIX. Structure and capacity of electrical double layer. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1942. 33(220). P. 384–397.
52. Shan Z., & Gokhale A. M. Representative volume element for non-uniform micro-structure. *Computational Materials Science*, 2002. 24(3). P. 361–379.
53. Whitaker S. Diffusion and dispersion in porous media. *AIChE Journal*, 1967. 13(3). P. 420–427.
54. Keiser H., Beccu K. D., & Gutjahr M. Evaluation of the pore structure of porous electrodes from impedance measurements. *Electrochimica Acta*, 1976. 21(8). P. 539–543.
55. Linyucheva O., & Pershina K. Correlation of the surface structure of the RuO_2/Ti and TiO_2/Ti films with electrochemical impedance data. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2022. 88(8). P. 97–105.
56. Jurczakowski R., Hitz C., & Lasia A. Impedance of porous Au based electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. 572(2). P. 355–366.
57. Le Mehaute A., & Crepy G. Introduction to transfer and motion in fractal media: the geometry of kinetics. *Solid State Ionics*, 1983. 9. P. 17–30.
58. Першина К. Д., & Каздобін К. О. Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів. К.: Освіта України, 2012. 223.
59. Le Mehaute A., & Dugast A. Introduction to the scaling properties in electrochemistry: From the "teisi" model to the lithium fractal ordering in Li x FeS 2 layered structure. *Journal of Power Sources*, 1983. 9(3). P. 359–364.
60. Kaplan T., & Gray L. J. Effect of disorder on a fractal model for the ac response of a rough interface. *Physical Review B*, 1985. 32(11). 7360.
61. Liu S. H. Fractal model for the ac response of a rough interface. *Physical review letters*, 1985. 55(5). 529.

REFERENCES

1. Hamed H., Yari S., D'Haen J., Renner F. U., Reddy N., Hardy A., & Safari M. Demystifying charge transport limitations in the porous electrodes of lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*. 2020. 10(47): 2002492.

2. Stamenkovic V.R., Strmcnik D., Lopes P.P., Markovic N.M. Energy and fuels from electrochemical interfaces. *Nature materials*. 2017. **16**(1): 57–69.
3. Ogihara N., Kawauchi S., Okuda C., Itou Y., Takeuchi Y., & Ukyo Y. Theoretical and experimental analysis of porous electrodes for lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy using a symmetric cell. *Journal of the Electrochemical Society*. **159**(7): A1034.
4. Dagan G. *Flow and transport in porous formations*. Springer Science & Business Media. 2012.
5. Newman J., Balsara N.P. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons. 2021.
6. Huang J., Gao Y., Luo J., Wang S., Li C., Chen S., & Zhang J. Editors' choice–review–impedance response of porous electrodes: theoretical framework, physical models and applications. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. **167**(16): 166503.
7. Eikerling M., & Kulikovsky A. Polymer electrolyte fuel cells: physical principles of materials and operation. *Crc. Press*. 2014.
8. Bazant M.Z. Theory of chemical kinetics and charge transfer based on nonequilibrium thermodynamics. *Accounts of chemical research*. 2013. **46**(5): 1144–1160.
9. Ferguson T.R., Bazant M.Z. Nonequilibrium thermodynamics of porous electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2012. **159**(12): A1967.
10. De Levie R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*. 1965. **10**(2): 113–130.
11. Valøen L.O., Lasia A., Jensen J.O., Tunold R. The electrochemical impedance of metal hydride electrodes. *Electrochimica acta*. 2002. **47**(18): 2871–2884.
12. Orazem M.E., Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey. 2008. **1**: 383–389.
13. Macdonald D.D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2006. **51**(8–9): 1376–1388.
14. Barsoukov E., Macdonald J.R. (Eds.). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons. 2018.
15. Burch D., Singh G., Ceder G., Bazant M.Z. Phase-transformation wave dynamics in LiFePO₄. *Solid State Phenomena*. 2008. **139**: 95–100.
16. Biesheuvel P.M., Fu Y., Bazant M.Z. Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes. *Physical Review E*. 2011. **83**(6): 061507.
17. Reale E.R., Smith K.C. Capacitive performance and tortuosity of activated carbon electrodes with macroscopic pores. *Journal of the Electrochemical Society*. 2018. **165**(9): A1685.
18. Sikha G., White R.E. Analytical expression for the impedance response for a lithium-ion cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 2008. **155**(12): A893.
19. Ng B., Duan X., Liu F., Agar E., White R.E., Mustain W.E., Jin, X. Investigation of transport and kinetic nonideality in solid li-ion electrodes through deconvolution of electrochemical impedance spectra. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. **167**(2): 020523.
20. Gerteisen D. Impact of inhomogeneous catalyst layer properties on impedance spectra of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. **162**(14): F1431.
21. Smith A.M., Lee A.A., Perkin S. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The journal of physical chemistry letters*. 2016. **7**(12), 2157–2163.
22. Newman J., Balsara N.P. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons. 2021.
23. Newman J., Tiedemann W. Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE Journal*. 1975. **21**(1): 25–41.
24. Keddam M., Rakotomavo C., Takenouti H.

- Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration. *Journal of applied electrochemistry*. 1984. **14**(4): 437–448.
25. Pultz G.N., Norton P.W., Krueger E.E., Reine M.B. Growth and characterization of P-on-n HgCdTe liquid-phase epitaxy heterojunction material for 11–18 μm applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 1991. **9**(3): 1724–1730.
26. Chizmadzhev Y.A., Markin V.S., Tarasevich M.R., Chirkov Y.G., Bikerman, J.J. Macrokinetic processes in porous media (fuel cells). M.: Nauka. 1971.
27. Saltykov Y.V., Kornienko V.L. Polarization dependence of a hydrophobized electrode for electrosynthesis of a soluble product. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2004. **40**: 831–836.
28. Saltykov Y., Kornienko V.L. Theory of Porous Hydrophobized Electrodes Applied in Electrosynthesis. *Chemistry for sustainable development*. 2005. **13**(5): 587–598.
29. Riabokin O.L., Boichuk A.V., Pershina K.D. Control of the State of Primary Alkaline Zn–MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. **54**: 614–622.
30. Riabokin O., Boichuk O., Pershina K. Assessment of mechanical damages in the primary Zn–MnO₂ batteries by electrochemical impedance spectroscopy. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85**(8): 59–65.
31. Chang B.Y., Park S.M. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*. 2010. **3**: 207–229.
32. Bandarenka A.S. Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy. *Analyst*. 2013. **138**(19): 5540–5554.
33. Pershina E.D., Burda V.E., Kazdobin K.A., Kokhanenko V.V. Identification of the sugars content in the production of champagne by the electrochemical impedance spectroscopy method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2013. **49**: 348–354.
34. Pajkossy T., & Jurczakowski R. Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2017. **1**(1): 53–58.
35. Qu D., Wang G., Kifle J., Harris J., Crain L., Jin Z., Zheng D. Electrochemical impedance and its applications in energy-storage systems. *Small Methods*. 2018. **2**(8): 1700342.
36. Tang Z., Huang Q.A., Wang Y.J., Zhang F., Li W., Li A., Zhang J. Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*. 2020. **468**: 228361.
37. Sacco A. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to investigate the electroreduction of carbon dioxide: a short review. *Journal of CO₂ Utilization*. 2018. **27**: 22–31.
38. Lasia A., Lasia A. Impedance of porous electrodes. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. 2014. 203–250.
39. Newman J.S., Tobias C.W. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1962. **109**(12): 1183.
40. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta*. 1963. **8**(10): 751–780.
41. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions–IV. *Electrochimica acta*. 1964. **9**(9): 1231–1245.
42. De Levie R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*. 1965. **10**(2): 113–130.
43. Darby R. Faradaic Impedance of Polarized Porous Electrodes: I. First Order Kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*. 1966. **113**(4): 392.
44. Keddam M., Rakotomavo C., Takenouti H.

- Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration. *Journal of applied electrochemistry*. 1984. **14**(4): 437–448.
45. Paasch G., Micka K., Gersdorf P. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes. *Electrochimica Acta*. 1993. **38**(18): 2653–2662.
46. Eikerling M., Kornyshev A.A. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999. **475**(2): 107–123.
47. Meyers J.P., Doyle M., Darling R.M., Newman J. The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000. **147**(8): 2930.
48. Huang J., Zhang J. Theory of impedance response of porous electrodes: simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications. *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. **163**(9): A1983.
49. Smith A.M., Lee A.A., Perkin S. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The journal of physical chemistry letters*. 2016. **7**(12): 2157–2163.
50. Dreyer W., Gohlke C., Müller R. Modeling of electrochemical double layers in thermodynamic non-equilibrium. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. **17**(40): 27176–27194.
51. Bikerman, J. XXXIX. Structure and capacity of electrical double layer. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1942. **33**(220): 384–397.
52. Shan Z., Gokhale A.M. Representative volume element for non-uniform micro-structure. *Computational Materials Science*. 2002. **24**(3): 361–379.
53. Whitaker S. Diffusion and dispersion in porous media. *AIChE Journal*. 1967. **13**(3): 420–427.
54. Keiser H., Beccu K.D., Gutjahr M. Evaluation of the pore structure of porous electrodes from impedance measurements. *Electrochimica Acta*. 1976. **21**(8): 539–543.
55. Linyucheva O., Pershina K. Correlation of the surface structure of the RuO₂/Ti and TiO₂/Ti films with electrochemical impedance data. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2022. **88**(8): 97–105.
56. Jurczakowski R., Hitz C., Lasia A. Impedance of porous Au based electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. **572**(2): 355–366.
57. Le Mehaute A., Crepy G. Introduction to transfer and motion in fractal media: the geometry of kinetics. *Solid State Ionics*. 1983. **9**: 17–30.
58. Pershyna K. D., Kazdobin K. O. Spektroskopiia impedansu elektrolitychnykh materialiv. K.: Osvita Ukrainy. 2012. 223.
59. Le Mehaute A., Dugast A. Introduction to the scaling properties in electrochemistry: From the "teisi" model to the lithium fractal ordering in Li x FeS 2 layered structure. *Journal of Power Sources*. 1983. **9**(3): 359–364.
60. Kaplan T., Gray L.J. Effect of disorder on a fractal model for the ac response of a rough interface. *Physical Review B*. 1985. **32**(11): 7360.
61. Liu S.H. Fractal model for the ac response of a rough interface. *Physical review letters*. 1985. **55**(5): 529.

Стаття надійшла 16.08.2023.