

УДК 541.136/.136.88

КОРРОЗИЯ ЛИТИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ТИОНИЛХЛОРИДА С ДОБАВКОЙ ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ**Демьян В.В., Демьян Е.М.***Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, e-mail: vasilii_demyan@mail.ru*

Исследовано влияние концентрации и температуры тионилхлоридного электролита с добавкой гидроксида лития на коррозионные потери лития и расчетную толщину пассивирующей пленки хлорида лития. Определена зависимость коррозии лития во времени, от температуры и от концентрации добавки. Установлено, что коррозионные потери лития во времени возрастают по параболическому закону. Коррозионные потери лития в растворах возрастают с увеличением температуры и содержания LiOH для всех исследуемых растворов.

Ключевые слова: электролит, коррозионные потери, концентрация электролита, толщина пленки, гидроксид лития, химический источник тока

CORROSION OF LITHIUM IN THE ELECTROLYTE ON THE BASIS OF THIONYLCHLORIDE WITH THE ADDITION OF LITHIUM HYDROXIDE**Demyan V.V., Demyan E.M.***Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, e-mail: vasilii_demyan@mail.ru*

Influence of concentration and temperature of thionylchloride electrolyte with a lithium hydroxide additive on corrosion losses of lithium and settlement thickness of the passivating lithium chloride film is investigated. Dependence of corrosion of lithium in time, from temperature and from concentration of an additive is defined. It is established that corrosion losses of lithium increase in time under the parabolic law. Corrosion losses of lithium increase in solutions with increase in temperature and the maintenance of LiOH for all the studied solutions.

Keywords: electrolyte, corrosion losses, concentration of electrolyte, film thickness, lithium hydroxide, battery

За последние годы одной из сфер применения неводных растворов стало их использование в качестве электролитных систем различных химических источников тока (ХИТ) с литиевым анодом.

Некоторые ХИТ такого типа достигли стадии промышленного производства. В частности, литиевые ХИТ на основе электродных пар Li/SOCl₂ и Li/SO₂.

Источники тока системы литий – тионилхлорид (Li/SOCl₂) обладают самыми максимальными из всех разработанных в настоящее время литиевых источников тока значениями удельной энергии. Весовая удельная энергия элементов составляет 500-700 Вт·ч/кг, а его удельная объемная энергия достигает 1000 Вт·ч/л [1-3]. Более того, эти элементы обладают длительным сроком хранения (потеря емкости составляет ~1-2% в год при комнатной температуре), а также могут эксплуатироваться в исключительно широком диапазоне температур (от минус 70 °С до 80 °С). По удельной мощности они ниже элементов Li/SO₂ и находятся на уровне 30 – 50 Вт/кг и 50 – 70 Вт/дм³. Выполненные в резервном варианте, эти элементы могут развивать мощности до 1 кВт/кг. Это связано с особенностями формирования пленки на литиевом электроде [4].

Элементы Li/SOCl₂ имеют высокое разрядное напряжение (от 3 до 3,5 В), стабильную разрядную характеристику и отсутствие выделения газов при герметичном исполнении элементов.

Одним из наиболее перспективных направлений улучшения эксплуатационных характеристик элементов типа Li/SOCl₂, в которых электролитными системами являются растворы солей Al(III) в SOCl₂, основывается на усложнении состава электролитных систем путем введения органических или неорганических апротонных растворителей. Однако AlCl₃ растворяет пассивирующую пленку хлорида лития на литии и таким образом увеличивает его коррозию.

В качестве электролита используют раствор LiAlCl₄ в SOCl₂ концентрацией 1,5-2,0 моль/л. В работе [5] предложены модифицированные электролиты с добавками галогенов. К недостаткам следует отнести высокую коррозионную активность тионилхлорида и его токсичность.

Элементы систем Li/SOCl₂ существенно превосходят по емкости и удельной энергии при низких температурах элементы других электрохимических систем. Характерной особенностью их является провал напряжения в начальный момент разряда после

длительного хранения, выраженного более сильно, чем у элементов системы Li/SO₂. После длительного хранения, особенно при повышенных температурах, напряжение в момент включения элемента падает практически до нуля и затем в течение определенного времени (может составлять несколько минут) медленно достигает своего рабочего значения. Для исключения этого явления проводили исследования по влиянию различных добавок в SOCl₂ на сохранность элементов [5]. Наибольший эффект дали добавки декахлорбората (Li₂B₁₀Cl₁₀) в электролит, которые препятствуют росту пассивирующей пленки и практически исключают провал напряжения.

Кроме элементов с залитым жидким окислителем, рассматриваются создание Li/SOCl₂ батарей резервного типа с длительной сохранностью. Среди других систем с аprotонным электролитом системе литий-тионилхлорид уделяется наибольшее внимание как перспективной для применения в интенсивных режимах разряда мощных источниках тока.

Одной из причин, сдерживающих применение литий – тионилхлоридных ХИТ, является малая сохранность мощности из-за быстрой пассивации литиевого электрода. Экспериментальным путем были выбраны составы электролитов, определяемые назначением ХИТ представляющие собой растворы ионогенных веществ: хлорида лития гидроокиси лития, хлорида алюминия и сернистого газа в хлористом тиониле. Выбранные составы позволили увеличить сохранность элементов до трех лет с потерей емкости 10 – 25 %.

Однако еще не созданы источники тока с энергетическими параметрами, близкими к теоретическим, в существующих ХИТ не устранен провал напряжения и ряд других недостатков. Значительного прогресса в решении указанных проблем следует ожидать в подборе электролитных систем, которые играют ключевую роль в процессе разработки источников тока указанного типа [6–8].

Материалы и методы исследования

Коррозионные потери лития определяли гравиметрическим методом, кислотно-основным титрованием. Образцы для коррозионных испытаний готовили из литиевой фольги размером 20x22 мм, толщиной 300–400 мкм.

Все работы по изготовлению электродов и приготвлению растворов электролитов проводили в боксе с воздухом, осушаемом фосфорным ангидридом. Технологически использование сухого воздуха наиболее удобно и экономически выгодно.

Литиевые образцы хранили в запаянных стеклянных ампулах при температурах 20, 40, 60 °С. Температуру поддерживали с точностью ± 0,3 °С в специально оборудованных термощафах.

Скорость коррозии лития рассчитывали по изменению массы образцов:

$$\rho = \frac{\kappa(m - m_0)}{s \cdot \tau}$$

где ρ – скорость коррозии, г/(м²·ч);

m_0 – масса образца до хранения, г;

m – масса образца после хранения, г;

s – площадь образца, м²;

τ – время хранения, ч;

κ – коэффициент, учитывающий нерастворимые продукты реакции.

После хранения в электролите литиевый образец отмывали в тионилхлориде и в осушенном диэтиловом эфире. Затем образец растворяли в определенном объеме бидистиллированной воды. Полученный раствор гидроксида лития титровали раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Хлорид лития, образующийся на поверхности литиевого образца в результате коррозии, не мешает титрованию. Массу лития после коррозии определяли по формуле:

$$m = \frac{V_k \cdot H_k \cdot V \cdot P}{1000 \cdot V'}$$

где V_k – объем кислоты, пошедший на титрование, мл;

H_k – эквивалентная концентрация кислоты, равная 0,1 н;

V – анализируемый объем раствора, мл;

V' – объем анализируемого титруемого раствора, мл.

Скорость коррозии рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{(m_0 - m)}{s \cdot \tau}$$

где m_0 – масса образца до хранения, г;

m – масса лития после хранения, г.

Результаты исследования и их обсуждение

В литературе отсутствуют сведения о коррозионных потерях лития в тионилхлоридных растворах с добавкой гидроксида лития. Установлено, что при длительном хранении в растворах Li[Al₂Cl₆OH] литий корродирует. В табл. 1 показано влияние температуры и времени хранения литиевых образцов в тионилхлоридном растворе Li[Al₂Cl₆OH] с концентрацией AlCl₃ 1 моль/л с различным содержанием LiOH на коррозию лития. Коррозионные потери лития рассчитывали по усредненным данным, полученным гравиметрическим методом и методом кислотно-основного титрования.

В растворе с концентрацией 0,5 моль/л потери лития и расчетная толщина пленки линейно возрастают во времени.

Коррозионные потери лития в растворах возрастают с увеличением температуры и содержания LiOH для всех исследуемых растворов. Связано это с термодинамической неустойчивостью [LiAl₂Cl₆]OH при хранении и разложении его с избытком AlCl₃. Такие растворы являются кислотами Льюиса и должны растворять пассивную пленку LiCl на поверхности лития, что приводит к возрастанию коррозии лития.

С увеличением времени хранения коррозия лития возрастает по параболическому закону для всех исследуемых растворов, что свидетельствует об образовании пассивных пленок на поверхности лития, обладающих защитными свойствами и тормозящими коррозию лития.

Толщину пассивирующей пленки без учета пористости можно рассчитать, используя данные по количеству лития, затраченного на образование пленки. Из общей потери лития нужно вычесть количество лития, ушедшего в раствор. Установлено, что при температуре 20 °С в растворах, содержащих 0,125 и 0,25 моль/л LiOH на образование пассивирующей пленки LiCl лития тратится больше, чем растворяется. В растворе, содержащем 0,5 моль/л наблюдается обратная зависимость – на образование пленки лития уходит меньше, чем растворяется. Аналогичная

зависимость сохраняется при температурах 40 °С и 60 °С. В табл. 2 приведены коррозионные потери лития, пошедшие на образование пассивной пленки на поверхности лития и на нейтрализацию AlCl₃, образующегося при разложении электролита при хранении.

Полученные данные подтверждают предположение, что в растворах, содержащих LiOH, пассивная пленка на поверхности лития при хранении становится более толстой и пористой и при концентрации LiOH 0,5 моль/л теряет защитные свойства. Реальная геометрическая толщина пленки гораздо больше расчетной. Визуально наблюдали на поверхности литиевого образца после хранения при повышенных температурах очень массивные пленки, которые отрывались и падали на дно ампулы. Расчетная толщина пленки LiCl без учета пористости представлена в табл. 3.

Таблица 1

Коррозия лития в растворах электролита Li[Al₂Cl₆OH] с различным содержанием LiOH и времени хранения в зависимости от температуры

Температура раствора, °С	Концентрация LiOH, моль/л	Коррозионные потери лития, г/м ²					
		Время хранения, сутки					
		13	30	60	90	120	150
20	0,125	2,73	4,20	6,02	7,84	9,33	10,44
	0,25	5,68	7,73	10,92	13,18	15,24	16,81
	0,5	10,50	11,70	15,00	18,98	22,16	24,77
40	0,125	3,18	4,77	6,83	8,51	9,76	10,56
	0,25	6,82	10,23	14,08	17,06	19,56	20,20
	0,5	13,41	16,59	20,91	24,08	27,16	29,38
60	0,125	3,75	5,23	7,60	9,09	10,22	10,98
	0,25	8,86	13,64	17,61	20,56	23,18	25,24
	0,5	14,55	18,86	24,32	27,84	30,90	32,98

Таблица 2

Влияние температуры раствора и концентрации LiOH на коррозионные потери лития с учетом образования пассивирующей пленки и разложения электролита Li[Al₂Cl₆OH] при хранении

Тем-пература, °С	Концентрация LiOH, моль/л	Время хранения, сутки							
		13		60		90		150	
		Потери лития, г/м ²							
		растворение	обр. пленки	растворение	обр. пленки	растворение	обр. пленки	растворение	обр. пленки
20	0,125	0,45	2,28	2,27	3,75	3,64	4,20	4,32	6,25
	0,25	1,68	4,00	4,18	6,73	5,34	7,84	7,16	8,07
	0,5	5,23	4,47	11,13	7,85	13,64	8,52	17,16	9,77
40	0,125	0,68	2,50	2,50	4,32	–	–	4,43	6,25
	0,25	1,48	5,34	4,55	9,54	6,25	10,80	–	–
	0,5	6,93	6,48	12,80	8,11	14,77	9,32	18,64	11,13
60	0,125	0,80	2,96	2,84	–	–	–	4,55	6,59
	0,25	2,16	6,70	6,59	11,02	8,07	12,50	–	–
	0,5	7,84	6,71	15,34	13,27	17,27	10,57	20,00	13,41

Таблица 3

Зависимость расчетной толщины пленки на литии без учета пористости от концентрации LiOH в растворе $\text{Li}[\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}]$, температуры раствора и времени хранения

Тем-пе- ра- тура, °C	Концентрация LiOH, моль/л	Расчетная толщина пленки, мкм				
		Время хранения, сутки				
		13	60	90	120	150
20	0,125	11,06	11,06	12,39	–	18,44
	0,25	14,08	12,81	23,14	23,81	–
	0,5	19,00	23,17	25,14	–	28,83
40	0,125	7,38	12,75	–	–	18,94
	0,25	15,76	28,15	31,87	34,88	–
	0,5	19,12	23,93	27,50	32,84	–
60	0,125	8,71	14,05	–	–	19,45
	0,25	19,77	32,52	36,89	38,22	–
	0,5	19,88	26,50	31,19	–	39,57

Выводы

1. Увеличение температуры раствора ведет к возрастанию электропроводности и росту электрохимической коррозии лития. При увеличении температуры возрастает скорость разложения электролита и соответственно увеличивается скорость растворения пассивирующей пленки. Это вызывает активацию химической коррозии лития.

2. С увеличением времени хранения коррозия лития возрастает по параболическому закону для всех исследуемых растворов.

3. Пассивная пленка на поверхности лития при хранении становится более толстой и пористой. При концентрации LiOH 0,5 моль/л теряет защитные свойства.

Список литературы

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. – М.: Энергоатомиздат, 1992. – 240 с.
 2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.

3. D. Linden and T.B. Reddy, in «Handbook of Batteries» (Chapter 14), D. Linden and T.B. Reddy, Eds., McGraw-Hill, New York, 2002.

4. Демьян Е.М., Демьян В.В., Ялюшев Н.И. Измерение поляризационного сопротивления пассивной пленки на литии в тионилхлоридных растворах // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. – Новочеркасск, 2000. – С. 46.

5. Демьян Е.М., Демьян В.В. Влияние конструктивных особенностей и добавок на взрывобезопасность при работе тионилхлоридных элементов // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы 6 Междун. конф. (Саратов 5–9 сентября 2005 г.) / Под ред. И.А. Казаринова. – Саратов: Изд-во Саратов.ун-та, 2005. – С. 119–121.

6. Демьян Е.М., Демьян В.В. Свойства тионилхлоридных растворов // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: тез. докл. Междунар. конф., Черноголовка, 17–19 сент. 1996 г. – М., 1996. – Ч. 2. – С. 122.

7. Демьян Е.М., Демьян В.В. Коррозия лития в тионилхлоридных растворах // Литиевые источники тока: тез. докл. I Всесоюз. совещ., 11–14 сент. 1990 г. – Новочеркасск, 1990. – С. 181.

8. Демьян Е.М., Демьян В.В., Коломоец А.М. Взаимодействие в системе LiAlCl_4 // Литиевые источники тока: тез. докл. I Всесоюз. совещ., 11–14 сент. 1990 г. – Новочеркасск, 1990. – С. 194.