

УДК 541.136/.136.88

КОРРОЗИЯ ЛИТИЯ В ТИОНИЛХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

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 электролита на коррозионные потери лития и рассчитанную толщину пассивирующей пленки хлорида лития. Определена зависимость коррозии лития во времени и от концентрации электролита. Установлено, что коррозионные потери лития во времени возрастают по экспоненциальному закону и они в растворах электролита значительно выше, чем в тионилхлориде.

Ключевые слова: электролит, коррозионные потери, концентрация электролита, толщина пленки

CORROSION OF LITHIUM IN THE SOLUTION THIONYLCHLORIDE

Demyan V.V., Demyan E.M.

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, e-mail: vasilii_demyan@mail.ru

The influence of concentration and temperature of electrolyte on corrosion loss lithium and calculated the thickness of a passivating film of lithium chloride. The dependence of corrosion of lithium in time and the concentration of the electrolyte. It is established that the corrosion loss lithium grow in time exponentially and they are in solutions of the electrolyte is much higher than in thionylchloride.

Keywords: electrolyte, corrosion losses, concentration of electrolyte, film thickness

Во всем мире интенсивно ведутся работы по созданию литиевых источников тока, отличающихся от традиционных ХИТ максимальной теоретической и реализуемой удельной энергией. В настоящее время все высокоразвитые государства выпускают литиевые элементы различных типоразмеров. Используются литиевые элементы преимущественно в качестве источников резервного питания различных запоминающих устройств, телевизионного оборудования, высококачественной воспроизводящей аппаратуры, видеозаписи, вычислительной техники, медицинского оборудования, бытовой и специальной техники.

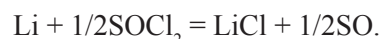
Одним из наиболее перспективных для использования в качестве автономных источников питания являются источники тока с жидким окислителем – тионилхлоридом. Источники тока этой системы обладают максимальной из всех разработанных источников тока удельной энергией, имеют высокое разрядное напряжение, стабильные характеристики.

Однако литий-тионилхлоридные элементы имеют ряд недостатков: в них применяется коррозионно-активный тионилхлорид, они имеют неудовлетворительную сохранность мощности, взрывоопасны.

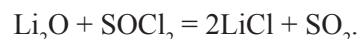
Поведение лития в тионилхлоридных растворах LiAlCl_4 заслуживает внимания, поскольку пленки, образующиеся на его поверхности, оказывают существенное влияние на стабильность литиевого электрода. В работах Дея [1-2] показано, что эта пленка является пористой и состоит из кристаллов хлорида лития. Однако устойчивость

лития в тионилхлоридных растворах при длительном хранении позволила предположить [3], что под пористой пленкой, наблюдаемой под микроскопом, существует более тонкая беспористая, обладающая защитными свойствами.

Авторы работ [1,4] считают, что реакция, ведущая к начальному образованию пленки хлорида лития, может быть представлена уравнением



Однако, установлено [4], что свежеприготовленная поверхность лития немедленно покрывается оксидной пленкой (Li_2O), толщина которой достигает 20–100 Å. Поэтому необходимо учитывать процесс преобразования оксидной пленки в продукты, отвечающие составу электролита. Этот процесс представляет собой растворение или химическое взаимодействие оксида в растворе. Результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхности лития показали [5], что после погружения металла в раствор LiAlCl_4 содержание кислорода в поверхностном слое быстро падает, при одновременном увеличении концентрации ионов хлора. Вероятно происходит следующая реакция:



Установлено [4], что эта реакция носит топохимический характер. Вначале возникают отдельные зародыши, которые затем развиваются вглубь и в стороны, постепенно замещая оксид лития и покрывая поверхность металла хлоридом.

Изучая кинетику образования пассивной пленки на литии болгарские исследователи [6], установили, что скорость ее роста в течение первых нескольких суток не зависит от концентрации раствора. Этот экспериментальный факт, а также линейная зависимость наклона Тафелевских кривых от толщины пленки позволили предположить [7], о беспористом (защитном) характере пленки с проводимостью по ионам лития. Проводимость такой пленки достигает значения $(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что близко к значению проводимости соли хлорида лития [8].

Доказательством существования беспористой пленки на поверхности лития является постоянство поляризационного сопротивления электрода при изменении концентрации (сопротивления) электролита [9, 17, 18]. Дальнейшее подтверждение теории беспористой пленки получила в работах [10]. Кинетические исследования радиоактивным методом в большом диапазоне времени и температуры указали на отсутствие явной зависимости скорости роста пленки от температуры хранения образцов.

Экспериментально доказано, что поляризационное сопротивление литиевого электрода стабилизируется во времени, отмечая завершение первичной сплошной пассивирующей пленки [11], имеющей не явно кристаллическую структуру [7]. Эта пленка ведет себя как граница раздела фаз между металлом и раствором и обладает свойствами твердого электролита, пропускающего электроны [12].

Установлено [11, 13], что анодный ток в области пассивного состояния поверхности лития зависит от степени освещенности электрода, т.е. пассивирующая пленка является полупроводником, основными носителями тока в котором являются катионы лития и неосновными – электронные дырки. Концентрация неосновных носителей тока в первичной пленке мала ($\sim 10^{15}$ дырок/ см^3) [13] и определяет скорость дальнейшей коррозии литиевого электрода.

В работе [14] подтверждено различными методами образование на поверхности лития в тионилхлоридных растворах LiAlCl_4 двойнослойной пассивирующей пленки. Показано также, что основная масса пленки состоит из хлорида лития с примесями. Скорость роста и толщина вторичной пленки зависит от объема и состава раствора LiAlCl_4 , его свойств, определяющих растворимость хлористого лития. Установлено, что на толщину пленки влияют концентрация LiAlCl_4 в растворе, температура электролита, избыток хлорида алюминия. При отсутствии в растворе свободного хлорида алюминия процесс коррозии лития во

времени замедляется, что может служить одним из способов увеличения срока сохранности заряда в источнике тока.

Данные о скорости роста пленки на поверхности лития противоречивы. Так скорость роста пленки при температуре 70°C достигает $0,1 \text{ мкм/час}$ ($0,3 \cdot 10^{-10} \text{ см/с}$) [15]. В работе [4] приводится величина $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ см/с}$ при комнатной температуре.

Зависимость толщины пленки (h) на литии от времени хранения (τ) описывается уравнением: $h^2 = 2k\tau$. Это уравнение хорошо описывает большое количество кинетических зависимостей, полученных в растворах с различной концентрацией и температурой. Основным признаком описанного механизма является увеличение скорости роста пленок с повышением концентрации и температуры растворов [1, 9, 16].

Пленка, образующаяся на поверхности литиевого электрода, обладает достаточно высоким электрическим сопротивлением, которое является основной причиной «провала» напряжения. К настоящему времени не установлено, каким образом происходит восстановление характеристик элемента после хранения. Предполагается [1], что пленка разрушается механически, однако в литературе отсутствуют сведения о наблюдении разрушения пленки. Вероятно, что пленка растворяется с поверхности электрода [2]. Однако, пока не установлено каков механизм растворения пленки.

Материалы и методы исследования

Коррозионные потери лития определяли гравиметрическим методом, кислотно-основным титрованием.

Образцы для коррозионных испытаний готовили из литиевой фольги размером $20 \times 22 \text{ мм}$, толщиной $300\text{--}400 \text{ мкм}$.

Все работы по изготовлению электродов и приготовлению 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 $20, 40, 60^\circ\text{C}$. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,3^\circ\text{C}$ в специально оборудованных термошкафах.

Скорость коррозии лития рассчитывали по изменению веса образцов:

$$\rho = \frac{k(m - m_0)}{S \cdot \tau},$$

где ρ – скорость коррозии, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;

m_0 – масса образца до хранения, г ;

m – масса образца после хранения, г ;

S – площадь образца, м^2 ;

τ – время хранения, ч ;

k – 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.

Результаты исследования и их обсуждение

В таблице представлены усредненные экспериментальные данные по двум методам определения закономерностей роста пассивной пленки на литии.

Анализ экспериментальных данных показывает, что коррозионные потери лития во времени (τ) возрастают по экспоненциальному закону $\rho = \tau^k$. Константа k зависит от концентрации и температуры электролита. С повышением концентрации эта константа возрастает. Для концентраций

Коррозионные потери (ρ) лития и расчетная толщина (h) пассивирующей пленки в зависимости от концентрации, температуры электролита LiAlCl_4 и времени хранения

Время хранения, сутки	Концентрация LiAlCl_4 , моль/л	Температура, °C					
		20		40		60	
		ρ , г/м ²	h , мкм	ρ , г/м ²	h , мкм	ρ , г/м ²	h , мкм
1	2	3	4	5	6	7	8
14	0	0,23	0,68	0,33	0,96	0,35	1,0
	0,5	1,82	5,35	1,93	5,67	2,05	6,05
	1,0	1,93	5,70	2,05	6,05	2,16	6,37
	1,5	2,16	6,37	2,27	6,70	3,52	9,71
	2,0	2,27	6,70	2,39	7,05	3,87	10,39
60	0	0,46	1,23	0,52	1,36	0,62	1,39
	0,5	2,72	8,06	3,30	9,74	3,98	11,74
	1,0	3,41	10,06	4,55	13,43	7,04	20,80
	1,5	4,44	13,07	5,90	17,44	7,83	23,14
	2,0	4,55	13,42	6,60	19,45	8,53	25,14
90	0	0,45	1,39	0,56	1,68	0,69	1,74
	0,5	3,07	9,06	3,97	11,74	4,88	14,43
	1,0	3,97	11,74	5,44	16,08	7,84	23,14
	1,5	4,99	14,76	6,93	20,45	9,31	27,50
	2,0	5,33	15,76	7,95	23,46	10,24	30,19
120	0	0,58	1,68	0,69	2,01	0,72	2,07
	0,5	3,40	10,06	4,44	13,07	5,56	16,44
	1,0	4,20	12,42	6,13	18,12	8,29	24,46
	1,5	5,53	16,43	7,60	22,26	10,45	30,84
	2,0	6,02	17,73	8,87	26,15	11,35	33,52
150	0	0,68	2,01	0,72	2,12	0,79	2,33
	0,5	3,74	11,04	4,90	14,43	6,16	18,12
	1,0	4,43	13,07	6,59	19,45	8,53	25,14
	1,5	5,90	16,44	7,96	23,46	11,27	33,20
	2,0	6,26	18,44	8,57	25,23	12,49	36,89
180	0	0,84	2,15	0,90	2,67	0,95	2,68
	0,5	3,91	11,94	4,49	16,66	6,97	20,08
	1,0	4,49	13,93	7,34	21,81	8,82	25,50
	1,5	6,07	16,67	8,61	25,14	12,14	35,56
	2,0	6,44	18,78	10,35	29,83	13,15	37,88

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.

электролита 1; 1,5; 2,0 моль/л показатель степени соответственно равен 0,289; 0,344; 0,358. Это характерно как для чистого растворителя, так и для электролита. Коррозия лития в растворах электролита значительно выше, чем в тионилхлориде. Объяснить это

можно тем, что в первый момент времени между литием и тионилхлоридом происходит химическая реакция. На поверхности металла образуется пленка, предотвращающая дальнейшее взаимодействие лития и тионилхлорида. В дальнейшем коррозионные процессы продолжают, видимо, по электрохимическому пути. Поскольку в тионилхлориде практически отсутствует контакт между катодными и анодными участками локализованных пар, вследствие низкой электропроводности тионилхлорида ($\sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C), электрохимический процесс коррозии протекает медленно. В растворе с концентрацией LiAlCl_4 1 моль/л удельная электропроводность составляет $\sim 13,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C , т.е. на 5-6 порядков выше, чем в растворителе. Естественно, что электрохимическая реакция взаимодействия между литием и тионилхлоридом в растворах LiAlCl_4 протекает с более высокой скоростью, чем в чистом растворителе.

С повышением температуры потери веса лития за счет коррозии экспоненциально возрастают как в тионилхлориде, так и во всех растворах. Коррозия лития в тионилхлориде остается значительно меньше, чем в растворах соли.

Скорость коррозии лития в тионилхлоридных растворах во времени падает, но потеря массы с единицы площади возрастает. Толщина пленки также увеличивается. Наибольшую толщину имеет пленка, образовавшаяся на поверхности лития в концентрированных растворах, при повышенных температурах и длительном хранении.

Выводы

1. Установлено, что коррозия лития в растворах электролитов выше, чем в тионилхлориде.

2. Скорость коррозии лития в тионилхлоридных растворах падает во времени и возрастает с увеличением концентрации электролита и повышением температуры.

Список литературы

1. Dey A.N. Lithium anode film and organic and inorganic electrolyte batteries // *Thin Solid Films*. – 1974. – Vol. 43. – P. 131–171.
2. Dey A.N. Primary Li/SOCL cells. – 1. Performance characteristics of hermetically sealed D cells // *J. Electrochim. Acta*. – 1976. Vol 21, № 11. – P. 855–861.
3. Passivity of lithium in thionyl chloride solutions of LiAlCl_4 / Moshtev R.V., Geronov Y., Puresheva B. et al // 28th ISE Meeting. – Varna, 1977. Vol. 1. – P. 655–658.
4. Moshtev R.V., Geronov Y., Puresheva B. The primary passive film on Li in SOCl electrolyte solutions // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. Vol. 121, № 8. – P. 1851–1857.
5. Поваров Ю.М., Бекетаева Л.А., Астахов И. И. и др. Исследование пассивации лития в тионилхлориде методами электронной микроскопии и поляризационного сопротивления // *Электрохимия*. – 1980. – т. 16 – С. 1768.
6. Moshtev R.V., Geronov Y., Puresheva B. Formation and growth of the passive film on Li in SOCl₂ electrolyte solutions // 29th Meet. Int. Soc. Electrochem., extended abstr., Budapest, 1978. Vol. 2. – P. 818–820.
7. Moshtev R.V., Geronov Y., Puresheva B. The primary passive film on lithium in SOCl electrolyte solutions // 32nd Meet. Int. Soc. Electrochem., extended abstr., Dubrovnik, 1981. Vol. 2. – P. 873–876.
8. Haven J. The ionic conductive Li – Halide crystals // *Rec. Trav. Chem.* – 1950. Vol. 69. – P. 1471.
9. Peled E., Yamin H. The kinetics of Li in solutions LiAlCl_4 – SOCl₂ // *Isr. J. Chem.* – 1979. Vol. 18, № 2. – P. 131–135.
10. Казаринов В.Е., Поваров Ю.М., Андреев В.Н. и др. Исследование пассивации лития в тионилхлориде методом радиоактивных индикаторов // *Электрохимия*. – 1980. – т. 16. – С. 1592–1595.
11. Поваров Ю.М., Бекетаева Л.А. О механизме пассивации лития в тионилхлориде. // *Электрохимия*. 1980. – т. 16. – С. 1252–1256.
12. Peled E. The electrochemical behaviour of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery system. – The solid electrolyte interphase model // *J. Electrochem. Soc.* – 1972. Vol. 12, № 10. – P. 2047–2051.
13. Поваров Ю.М., Ситнина Е.М. Влияние освещения на поляризационные характеристики литиевого электрода в пропиленкарбонатных растворах // *Электрохимия*. – 1981. – т. 17. – С. 633–634.
14. An AES, XPS and SEM study of the chemistry of passivated lithium films in SOCl cells / Eeil R/ G/. Witberg T.N., Haemigman J.R. et al // 29th Power Sources Conf., 1980. – P. 132–135.
15. Dey A.N., Schlaikjer C.R. The voltage delay problem with thionyl chloride system and some SEM studies of lithium film growth. // 26th Power Sources Symp., 1974. – P. 47–50.
16. Демьян Е.М., Демьян В.В. Математический способ расчета коррозионных потерь лития в тионилхлоридных растворах электролитов // *Современные тенденции развития агропромышленного комплекса: материалы Межд. науч.-практ. конф. (ДонГАУ, пос. Персиановский, 31 января–3 февраля 2006 г.)*. – Персиановский: Дон ГАУ. – Т. 2, 2006. – С. 182–184.
17. Демьян Е.М., Ялюшев Н.И., Демьян В.В. Измерение поляризационного сопротивления пассивной пленки на литии в тионилхлоридных растворах // *Литиевые источники тока: Материалы VI Межд.науч. конф., г. Новочеркасск, 19–21 сентября 2000 г.* – Новочеркасск: Набл, 2000. – С. 19–20.
18. Демьян Е.М., Ялюшев Н.И., Демьян В.В. Поляризационное сопротивление границы литий-тионилхлоридный раствор как метод контроля работоспособности химического источника тока // *Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики. Материалы II Междун. науч.-практ. конф., г. Новочеркасск, 21 сентября 2001 г.*: В 4 ч / Юж.-Рос. гос. техн.ун-т (НПИ). – Новочеркасск: ООО НПО «Темп», 2001. – Ч. 1. – С. 58.