

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА КОРРОЗИОННЫХ ПЛЕНОК НА ЛИТИИ

Прогнозирование состояния литиевого электрода в химических источниках тока с высокой удельной энергией невозможно без знания закономерностей образования и роста коррозионных пленок. На основании анализа имеющихся экспериментальных данных показана сложность кинетического процесса роста коррозионных пленок и многовариантность проявления его в законах роста.

Гравиметрическим методом [1] изучена кинетика образования пленки в парах растворителей гравиметрическим методом. Показано, что скорость коррозии проходит через максимум, что связывают с топохимическим характером процесса.

Исследована также кинетика коррозии лития в парах растворителей методом измерения поляризационного сопротивления [2]. Показано, что сопротивление пленки выходит на плато, свидетельствующее о резком уменьшении скорости коррозии.

Волюмометрически исследована кинетика взаимодействия металлического лития с растворенной водой в пропиленкарбонате [3]. Установлено, что скорость выделения водорода проходит через максимум.

Влияние свойств образованной в газовой атмосфере бокса пленки на кинетику взаимодействия лития с растворенной водой заключается в изменении скорости газовой выделении без изменения общего вида кинетической кривой [4]. Установлено совпадение максимальной скорости выделения водорода с полным почернением поверхности лития. Рост сопротивления пленки на литии в растворах воды в ПК изменяется пропорционально корню квадратному из времени [5]. Образованные в газовой фазе пленки претерпевают превращение в растворе, чему соответствует снижение сопротивления пленки в начальный момент коррозии. Топохимический механизм обусловлен процессами превращения "предысторической" пленки в "электролитную" [6].

Исследования коррозии лития в водных растворах было вызвано необходимостью создания ХИТ литий - вода. Методом ВДЭ показано [7], что коррозия лития в водных растворах щелочей контролируется диффузией гидроокиси лития от поверхности металла. Металл при этом покрыт негидратированной гидроокисью лития, переходящей в наружной части в гидратированную при толщине пленки более $2 \cdot 10^{-5}$ см. Пленка пористая, с размером пор от 100 до 10^5 нм, зависящим от концентрации LiOH [8].

Исследование поверхности лития в растворах на основе 2-метил-ТГФ методом сканирующей электронной микроскопии и электронной спектроскопии привело авторов [9] к выводу о том, что она покрыта первичной пленкой толщиной 1000-2000 нм, состоящей из оксида лития. Внешний слой, покрывающий первичную пленку, представляет собой аддукт $\text{Li}_2\text{O}/\text{CO}_2$.

В работе [10] определена скорость роста сопротивления поверхностной пленки в ТГФ за 300 часов и сделан вывод об образовании тонкой пленки (~11 нм). Ввиду образования при взаимодействии лития с ТГФ растворимых алкоксидов предположено формирование ее за счет примесей воды и кислорода в растворителе.

В результате исследования роста пленки на Li в ПК при помощи гравиметрического метода [11] был выведен закон роста :

$$L = A + B \cdot \lg \tau,$$

где A и B зависят от природы растворителя.

Деем методом СЭМ было обнаружено, что пленка в растворах ПК состоит из гранул Li_2CO_3 размером около 0,1 мкм [12].

Используя электролит на основе ПК, с примесью воды, Геронов [13] при помощи Оже-спектроскопии и эллипсометрии показал, что пленка состоит из LiOH и имеет сложную структуру – плотную в части, прилегающей к металлу и пористую снаружи. Внутренний слой имеет постоянную толщину, а внешний растет во времени.

Исследование пленки методом СЭМ и масс-спектрометрии в сочетании с электрохимическими методами в растворе, содержащем 1 моль/л LiClO_4 в ПК подтверждает двухслойную структуру пленки [14]. Тонкая пленка органического характера образуется в первые

секунды контакта Li с раствором (толщина 5-10 нм за 3-5 с). В дальнейшем на поверхности формируется кристаллический слой, содержащий LiCl и Li₂O. После 450 часов контакта толщина пленки составляет 1000-3000 нм (25°C). Увеличение температуры не влияет на толщину органической части пленки, но увеличивает отношение хлорида к оксиду в кристаллическом слое и его толщину. Изменение состава раствора также не меняет заметно толщины и свойств внутреннего слоя пленки [15], определяя лишь рост внешнего кристаллического слоя, формирующегося через 200-300 часов.

Из импедансных измерений [16] в пропиленкарбонатных растворах определен закон роста толщины пленки L на литии при коррозии:

$$L = A \cdot \tau^{0,19}$$

где A - константа.

Введение в раствор триэтиламина предотвращает рост внешней кристаллической пленки без изменения состава внутренней ее части [17].

Первые исследования морфологии поверхности лития в растворах диоксида серы в смеси ацетонитрила (АН) с ПК проведены Деєм [12] методом сканирующей электронной микроскопии после хранения металла в течение 2-х недель в электролите при 72° С. На снимках поверхности видны сросшиеся сферические скопления кристаллов размером до 20 мкм. Фотография поперечного среза пленки свидетельствует о плотной ее упаковке.

Поваровым [18] были исследованы пленки на литии, образованные в 8% растворе диоксида серы в ПК и ацетонитриле, как электронно-микроскопически, так и по изменению их сопротивления во времени. Представленные фотографии свидетельствуют о том, что кристаллические образования на поверхности проявляются не сразу, а спустя определенное время (2-120 мин). В это же время происходит увеличение сопротивления пленки, а результаты рентгеноспектрального микроанализа указывают на изменение ее состава. Состав кристаллов на поверхности не соответствует составу простых соединений. Сделан вывод о том, что при контакте лития с электролитом образуется сплошная, быстро растущая, первичная пленка аморфной структуры. Затем на ее поверхности медленно образуется вторичная пористая пленка, состоящая из конгломератов кристаллов.

Моштейм с сотрудниками [19] показано, что в растворах SO₂ в ацетонитриле при концентрации SO₂ 0<12% масс. пленка гелеобразна и скорость коррозии очень высока. При более высоких концентрациях SO₂ образуется плотная пленка. Рост толщины первичной пленки в электролите SO₂-АН-LiBr происходит пропорционально корню квадратному из времени коррозии [20].

В концентрированных растворах SO₂ в АН (до 35%) рост толщины пассивирующей пленки подчиняется степенному закону [21]:

$$L = K \cdot \tau^n,$$

где K - константа, n = 0,3 для 25° С и 0,4 для 55°С.

Первое систематическое исследование пленки в тионилхлоридных растворах было предпринято Деєм [12, 22] с использованием сканирующей электронной микроскопии. Произведенное в течение нескольких сотен часов наблюдение поверхности при различных условиях показало, что поверхность металла плотно покрывается мелкокристаллическим хлоридом лития, размеры кристаллов которого растут во времени. На поверхности этих кристаллов зарождаются новые мелкие кристаллы. Отдельные кристаллы достигают очень большой величины (0,5 мм после 590 час при 55° С). Рост температуры увеличивает скорость роста пленки, ее компактность и размер кристаллов.

Скорость роста пленки увеличивается с увеличением концентрации LiAlCl₄ и сильно замедляется с введением SO₂ или AlCl₃.

Исследуя процесс образования пленки на литии в тионилхлоридных растворах гальваностатическим методом, Моштейв пришел к выводу, что еще до образования кристаллических слоев, обнаруживаемых электронномикроскопически, на поверхности металла растет тонкая первичная пленка, предположительно непористая. Вывод о непористости сделан по независимости проводимости пленки от проводимости электролита [23].

Вслед за Моштейм Поваров [24] приходит к выводу о наличии первичной пленки на литии, основываясь на росте поляризационного сопротивления, в то время как кристаллическая пленка еще не наблюдается. Поверхность покрывается слоем кристаллов через 150-200 часов (1моль/л LiAlCl₄, комнатная температура). Рентгеноспектральный анализ показывает наличие значительного количества серы и кислорода в поверхностных слоях на литиевом электроде после

нескольких часов выдержки в тионилхлоридном электролите. Сделан вывод об аморфности первичной пленки.

Вывод о двухслойности пленки, выросшей за 24 часа (комнатная температура, 1,5 моль/л LiAlCl_4) сделан и в [25] (метод СЭМ). Нижний слой - мелкокристаллический, верхний более крупнокристаллический с размером кристаллов 2-5 мкм. Зарождение и рост кристаллов пленки при коррозии лития начинается на гребнях, оставленных ножом при срезании металла [24]. С течением времени кристаллы увеличиваются в размере, срастаются, заполняя поверхность [12, 22, 24, 26]. Верхние слои пленки пористы, пористость обусловлена наличием выступающих над поверхностью кристаллов [12, 22, 24, 25,]. Размер отдельных кристаллов на поверхности может превышать толщину плотной части пленки [27]. Это явление наблюдается уже спустя несколько суток [25].

Вслед за Деем [12] увеличение скорости роста пленки на литии в тионилхлоридных растворах при увеличении концентрации LiAlCl_4 подтверждено также в работах [24, 28, 29]. В чистом тионилхлориде полное зарастание поверхности кристаллами не заканчивается даже через 290 часов, в то время как в 1 моль/л LiAlCl_4 зарастание происходит за 150-200 часов [24]. Толщина пленки в чистом SOCl_2 примерно в 10 раз меньше, чем в 1,8 моль/л LiAlCl_4 спустя одно и то же время хранения металла в электролите (гравиметрия [30]).

Добавка хлорида алюминия в тионилхлоридный электролит приводит к уменьшению сопротивления пленки в начальный момент коррозии [27] (метод импеданса). Это вызвано растворением состоящей из LiCl пленки при воздействии комплексующего агента - AlCl_3 и продолжается до насыщения раствора (нейтрализация свободного AlCl_3). После этого закономерность роста становится идентичной таковой для хлоралюминатного раствора.

Растворяющее действие AlCl_3 на литиевую коррозионную пленку показано также в [12, 23, 31]. Введение AlCl_3 вызывает увеличение размеров кристаллов пленки [12] (1% AlCl_3 , метод СЭМ) и ее проводимости (гальваностатический метод) [23] по сравнению с хлоралюминатным раствором.

Поскольку сопротивление пленки пропорционально ее толщине, эту характеристику широко используют вместо толщины при исследовании закономерностей роста пленок. Наиболее часто обнаруживается пропорциональность толщины пленки корню квадратному из времени коррозии. Моштовым [23] показано, что в растворах LiAlCl_4 в SOCl_2 толщина, определенная гальваностатическим методом, и сопротивление пленки на литии вначале меняются пропорционально корню квадратному из времени коррозии (в дальнейшем - корневая зависимость), а со временем происходит торможение роста пленки и переход к асимптотической зависимости.

Корневая зависимость сопротивления пленки от времени обнаружена также в [27, 32, 33] (метод импеданса), с переходом к асимптотической зависимости, как и в [23]. В общем случае зависимость сопротивления пленки на литиевом электроде или ее толщины, рассчитанной из электрических характеристик пленки от времени, представляет собой степенную функцию, и показатель степени в начале процесса всегда равен 0,5, а со временем понижается. Интервал изменения для показателя степени от 0,5 до 0,2 обнаружен и Пеледом [34]. Увеличение в растворе содержания железа приводит к смене закона изменения толщины пленки во времени с корневого на логарифмический (гравиметрия) [35], (СЭМ) [25]. Методом гравиметрии обнаружена даже линейная зависимость логарифма толщины пленки от времени в 1,8 моль/л LiAlCl_4 . Довольно часто зависимость сопротивления пленки от времени представляет собой ступенчатую кривую [24, 36, 37], которую можно трактовать как знакопеременное отклонение от определенного типа зависимости.

В общем случае закономерность изменения толщины пленки во времени не сводится к простой функции уже хотя бы потому, что со временем коррозии происходит смена одной функциональной зависимости на другую. В начале процесса практически всегда наблюдается корневая зависимость толщины пленки от времени. При рассмотрении закона изменения толщины необходимо обязательно учитывать метод ее определения, т.к. основная масса применяемых методов является косвенной и отражает разные стороны понятия "эффективной" толщины в зависимости от измеряемой характеристики, используемой для расчета. Импедансным, гальваностатическим, гравиметрическим и электронномикроскопическим методами обнаружен как корневой в начале процесса, так и асимптотический на более поздних стадиях характер роста толщины пленки. Общая тенденция к переходу от корневой зависимости толщины пленки от времени к асимптотической сохраняется для всех методов.

Литература

1. Лысенко А.А., Кузнецова Т.В., Кедринский И.А. Коррозия лития в парах воды и апротонных диполярных растворителях// Электрохимия и коррозия металлов в водно-органич. и органич. средах. II Всес. симпозиум: Тез. докл. 25-27 сентября 1984.-Ростов-на Дону: Южгеология, 1984. - С.94.
2. Плеханов В.П., Кедринский И.А., Литвинович Г.В., Герасимова Л.К. Изучение свойств пленки, сформированной на литии в парах апротонных растворителей. Черкассы, 1984. - Деп. в ОНТИИТЭ 31.07.84, № 726-84.
3. Аболин О.Э., Кедринский И.А. О взаимодействии лития с водой в неводных растворах//Электрохимия. - 1981. - Т.17. - № 3. - С. 461-464.
4. Аболин О.Э., Кедринский И.А. Влияние окисной пленки на поверхности лития на его коррозионное поведение в апротонных растворителях в присутствии примесей воды//Электрохимия. - 1984. - Т. 20. - № 4. - С. 76-79.
5. Евстигнеев А.Н., Евстигнеева С.Б., Кедринский И.А. Формирование пленок на литии в атмосфере и электролитах с различным содержанием воды// Литиевые источники тока. I Всес. совещ.: Тез.докл. -11-14 сент.1990.-Новочеркасск: Новочеркасский ПТИ,1990.- С.11-12.
6. Кедринский И.А., Лысенко А.А., Аболин О.Э. Роль предьстории поверхности в процессе коррозии лития водой//Электрохимия. - 1988. - Т. 24. - № 7. - С. 974-975.
7. Ованесян К.К., Егоров И.М., Смирнова Е.Н. Анодное окисление лития в растворах гидроксидов калия и лития. -М., 1982. - Деп. в ВИНТИ 07.03.82, № 4750-81.
8. Коровин Н.В., Смирнов С.Е. Анодное окисление лития в растворах LiOH. Структура пленки лития// Электрохимия.-1982.- Т. 18. - №11. - С. 1510-1511.
9. Yen S.P., Shen D., Vasquez R.P., Grunthaner F.J., Somoano R.B./Chemical and morfological characteristics of lithium electrode surfaces//J.Electrochem.Soc. - 1981. - V.128. - P.1434-1438.
10. Yamin H., Peled E. Lithium cyclic ether system//Proc. Simp. Lithium Batteries. - Washington D.C., 9-14 Oct. 1983. - Pennington N.Y., 1984. - P. 40-47.
11. Кузнецова Т.В., Кучаева В.И. Кедринский И.А., Райхельсон Л.Б./О коррозионном поведении лития в апротонных растворителях. -М., 1976. - Деп. в ВИНТИ 12.06.76, №1548-76.
12. Dey A.N. Lithium anode films in organic and inorganic electrolyte batteries//Thin Solid Films. - 1977. - V.43. - P.131-171.
13. Schwager F., Geronov Y., Muller R.H. The ellipsometric measurements of lithium surface films //J.Electrochem.Soc. - 1985. - V.132. - № 2. - P. 285-289.
14. Овсянников В.М., Демахин А.Г., Жуков А.Г., Живайкин В.М. Состав и структурные особенности пассивирующей пленки на литии в апротонных средах//Ж. прикл. химии. - 1991. - Т.64. - № 4. - С. 801-807.
15. Овсянников В.М., Страчков М.И., Рогачев Л.В. Состоянии литиевого электрода и разрядные характеристики литиевых ХИТ, работоспособных при низких температурах /"Литиевые источники тока" I Всес. совещ.: Тез.докл. -11-14 сент.1990. - Новочеркасск: Новочеркасский ПТИ, 1990. - С. 88-89.
16. Куричев К.В. Импедансные исследования пассивации лития в апротонном электролите//Электрохимия. - 1990. - Т. 26. - № 5. - С. 652-655.
17. Овсянников В.М., Демахин А.Г., Жуков А.Г., Живейкин В.М. Состояние поверхностных слоев на литии в неводных средах в присутствии модифицирующей добавки//Электрохимия.- 1995.- Т. 31. - № 4. - С. 359-361.
18. Поваров Ю.М., Бекетаева Л.А., Астахов И.И., Суриков В.В., Моштейн О., Пурешева Б. Исследование пассивации лития в растворах двуокиси серы и в нитрометане электрохимическим и электронно-микроскопическими методами//Электрохимия. - 1982. - Т.18. - № 9. - С. 1160-1169.
19. Moshtev R.V. On the electrochemistry of the nonaqueous lithium cell//J.Power Sources. - 1984. - V.11. - P. 93-105.
20. Bitiner H.F. Quinzio M.V.Secondary lithium passivation in the Li/SO₂ couple//3th Int. Meet. Lithium Batteries:Extend. Abstr. S.1. - Kyoto, 27-30 May 1986. - Kyoto, P.121-124.
21. Geronov Y., Puresheva B., Pavlova-Stoyanov B. A.C.Impedance study of lithium in sulfur dioxide electrolytes//J.Power Sources. - 1987. - V. 20. - P. 37-45.
22. Dey A.N. SEM studies of the Li-film growth and voltage-delay phenomenon associated with the lithium-thionylchloride inorganic electrolyte system// Electrochim. Acta. - 1976. - V.21. - P. 377-382.
23. Mostev R.V., Geronov Y., Puresheva B. The primary passive film on Li in SOCl₂

electrolyte solutions//J.Electrochem.Soc. - 1981. - V.128. - P.1851-1857.

24. Поваров Ю.М., Бекетаева Л.А., Астахов И.И., Суриков В.В. Исследование пассивации лития в тионилхлориде методами микроскопии и поляризационного сопротивления//Электрохимия. -1980. - Т.16. - С.1768-1772.

25. Boyd J.W. The effect of polyvinyl chloride and Fe on film growth and voltage delay in SOCl_2 electrolyte//J.Electrochem.Soc. - 1978. - V.134. - P.18-24.

26. Zhang Yali, Cha Chuan-Sin A study of surface layers on lithium in electrolyte $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ //Electrochim. Acta. - 1992. - V.37. - P.1211-1218.

27. Mogensen M. Properties of LiCl layers formed on Li in various SOCl_2 solutions//J.Power Sources. - 1987. - V.20. - P.53-59.

28. Schlaikjer G.R. Electrolyte induced film formation and voltage delay in lithium/ SOCl_2 batteries//Progr. Batteries and Sol. Cells. -1982. - V.4. - P.40-45.

29. Peled E., Yamin H./Solid electrolyte interfphase (SEI) electrodes. Part I. The kinetics of lithium in $\text{Li-AlCl}_4\text{-SOCl}_2$ //Isr.J.Chem. - 1979. - V.18. - P.131-135.

30. Graberscek M., Jamnik J., Pejovnik S. A.C.Impedance studies of the anodic passivating layer in lithium- SOCl_2 batteries//J.Power Sources. - 1989. - V.25. - P.123-131.

31. Phillips G., Marikar F., Hall G., Giblard H. The kinetics of the lithium and carbon electrodes in thionyl chloride solutions//J.Electrochem.Soc. - 1980. - V.127. - P.347.

32. Сенотов А.А., Нимон Е.С., Куколев А.Ю. Влияние состава раствора на основе хлористого тионила на кинетику пассивации литиевого электрода//6 Всес. совещ. по химии неводн. Растворов неорган. и комплексн. соединений: Тез.докл. -, 29 сент.- 1 окт. 1987. - Ростов-на-Дону: Южгеология, 1987. - С. 446.

33. Куряков Ю.Н., Лапа А.С., Козлова Н.П. Изучение импеданса элементов системы литий-тионилхлорид//Электрохимия. - 1990. -Т. 26. - С. 652-655.

34. Peled E., Yamin H. Proc. 29th Power Sources Simp.:Abstr. - Atlantic City, N.Y.,9-12 June 1980. - Pennington N.Y., 1980. - P.237.

35. Данилов В.Г., Шилкин В.И., Кедринский И.А. Коррозия лития в неводных электролитах в присутствии примесных катионов металлов //Литиевые источники тока I Всес. совещ.: Тез.докл. - 11-14 сент.1990. - Новочеркасск: Новочеркасский ПТИ, 1990. - С.179-180.

36. Поваров Ю.М., Бекетаева Л.А. О механизме пассивации лития в тионилхлориде//Электрохимия. - 1980.- Т.16. - № 8. - С. 1252-1256.

37. Понкратов В.И., Мозолевская В.А., Лапа А.С. Электрохимические процессы в хлористом тиониле. Пассивация лития в растворах тионилхлорида, содержащих хлориды серы//Электрохимия. - 1988. - Т.24. - № 11. - С. 1491-1495.