

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИТИЕВОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ К ЭЛЕКТРОЛИЗУ

Соколов И.А.¹, Крийт М.Е.², Пронкин А.А.², Крийт В.Е.²

¹ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, e-mail: office@spbstu.ru

²ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, e-mail: office@technolog.edu.ru

Исследованию электрической проводимости стекол систем $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$; $\text{Me}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$; $\text{Me}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ и т.п. посвящено большое количество публикаций, где отмечается, что введение в щелочные силикатные, боратные, фосфатные и др. стекла Al_2O_3 сопровождается резким возрастанием электрической проводимости, химической устойчивости и т.п. Основное внимание в настоящее время уделяется исследованию кристаллических ТЭЛ, хотя стеклообразные композиции превосходят по электрической проводимости кристаллические на 1-2 порядка. Основной целью настоящей работы было исследование стойкости литиевых алюмофосфатных стекол к электролизу и определение возможности создания термоактивируемого химического источника тока с литиевым анодом, в качестве которого используется стекло с униполярной проводимостью, обусловленной миграцией ионов лития. Проведен электролиз стекол состава $25,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 41,7\text{LiF}\cdot 8,3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 25,0\text{P}_2\text{O}_5$ (% мол.) с использованием активных анодов. Показано, что возможна многократная замена ионов лития. Рассмотрено влияние подготовки поверхности образцов к электролизу и влияние воды, адсорбированной на этой поверхности.

Ключевые слова: твердые электролиты, электрическая проводимость, электролиз, потенциостатический и гальваностатический режимы, термоактивируемые источники тока.

ELECTROCHEMICAL STABILITY OF GLASSES LITIEVOFOSFATNYH ELECTROLYSIS

Sokolov I.A.¹, Kriyt M.E.², Pronkin A.A.², Kriyt V.E.²

¹FGBOU VPO "St. Petersburg State Polytechnic University", 195251, St. Petersburg, St. Polytechnique., 29, E-mail: office@spbstu.ru

²FGBOU VPO "St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)", 190013, St. Petersburg, Moscow Avenue d.26, E-mail: office@technolog.edu.ru

Study of the electrical conductivity of glass systems $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$; $\text{Me}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$; $\text{Me}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ etc. the subject of many publications, where it is noted that the introduction of alkaline silicate, borate, phosphate, etc. Al_2O_3 glass accompanied by a sharp increase in the electrical conductivity, chemical stability, etc. The focus is now being given to the study of crystalline solid electrolyte, although glassy composition superior in crystalline electric conductivity by 1-2 orders. The main purpose of this work was to study resistance lithium aluminophosphate glass electrolysis and determine the possibility of creating a heat activated chemical current sources with a lithium anode, which is used as glass with unipolar conductivity caused by the migration of lithium ions. Electrolysis of glass held $25,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 41,7\text{LiF}\cdot 8,3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 25,0\text{P}_2\text{O}_5$ (% mol.) Using active anodes. It is shown that the possibility of multiple substitution of lithium ions. The influence of sample surface preparation and influence to electrolysis of water adsorbed on the surface.

Keywords: solid electrolytes, electrical conductivity, electrolysis, potentiostatic and galvanostatic modes, heat-activated current sources.

Исследованию электрической проводимости стекол систем $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$; $\text{Me}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$; $\text{Me}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ и т.п. посвящено большое количество публикаций [8], в которых изучались вопросы природы носителей тока в оксидных многощелочных стеклах. В 1834 г. Фарадей, исходя из экспериментальных данных, полученных при исследовании прохождения электрического тока через стекла, сформулировал закон электролиза, а в 1853 г. Гитторф, исследуя электрические свойства стекол, ввел понятие «числа переноса» и предложил метод

их нахождения. Дальнейшие исследования процессов электропереноса как в кристаллических, так и в стеклообразных твердых телах показали, что в композициях с высоким содержанием ионов щелочных металлов всегда выполняется закон Фарадея. Так, например, еще в 1884 г. Варбург подверг электролизу натриевосиликатное стекло. Он показал, что если использовать активный анод (амальгама натрия), то масса стекла остается неизменной даже в случае полного замещения всех ионов натрия в объеме стекла, подвергнутого электролизу ионами натрия из активного анода. При этом физико-химические свойства стекол остаются постоянными (по [6]). Прецизионные опыты по электролизу оксидных стекол с высоким содержанием Me_2O показали выполнение закона Фарадея с точностью до $0,5 \div 1\%$. Варбург доказал, что если при электролизе материалов с высокой концентрацией Me_2O использовать пассивные электроды (ртуть, графит, платину), то есть электроды, не содержащие ионы щелочных металлов, то у анода образуется слой электролита, в котором либо совсем отсутствуют ионы Me^+ , либо их концентрация очень мала. Этот слой часто называют слоем Варбурга, а его физико-химические свойства сильно отличаются от свойств основного объема стекла. Так, из-за полного отсутствия или резкого падения концентрации носителей тока (ионов Me^+) электропроводность прианодного слоя (слоя Варбурга) заметно уменьшается. Степень изменения физико-химических свойств зависит от состава исследуемого образца, а также от количества электричества, прошедшего через образец. Электролиз с неактивным анодом сопровождается разрушением стекла, проводимость которого обусловлена миграцией щелочных ионов, после прохождения какого-то количества электричества.

В работах Варбурга, Тегетмейера и др. было показано, что проведение электролиза с активным (амальгамным) анодом позволяет на 90–100% заместить натрий, содержащийся в исходном натриевосиликатном стекле, без разрушения (по [6]).

В литературе [8] отмечается, что введение в щелочные силикатные, боратные, фосфатные и др. стекла Al_2O_3 сопровождается резким возрастанием электрической проводимости, химической устойчивости и т.п. Если исследованию температурно-концентрационной зависимости электрических свойств стекол систем $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2$; $Me_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ посвящен ряд работ [8], то изучению процессов электролиза не уделено достаточного внимания. Так, например, в [5] было установлено (с использованием методики Гитторфа), что носителями тока в стеклах системы $Na_2O-Al_2O_3-ZnO-P_2O_5$ являются ионы натрия, числа переноса которых равны 0,99, то есть в пределах погрешности эксперимента перенос электрического тока обусловлен миграцией только ионов натрия. В [1] был проведен электролиз стекол этой системы. В гальваностатическом режиме происходил пробой образца после пропускания 40–60 Кл электричества. В соответствии с законом Фарадея ~ 50 Кл

электричества должно выделить на катоде $\sim 5,2 \cdot 10^{-4}$ экв. натрия. Электролизу подвергался объем стекла $\sim 0,1 \text{ см}^3$ (при толщине образца 1,00 мм), в котором содержится $8,82 \cdot 10^{-4}$ экв. натрия (у стекла с 20,6 мол. % Na_2O) или $1,15 \cdot 10^{-4}$ экв. натрия (у стекла с 25,7 мол. % Na), то есть до разрушения стекла в гальваностатическом режиме удастся заменить $\sim 50\%$ ионов натрия в объеме стекла на ионы Na из активного анода.

При потенциостатическом режиме электролиза разрушение образцов наблюдалось после пропускания $250 \div 300$ Кл. При прохождении ~ 300 Кл электричества должно выделиться на катоде $\sim 3,1 \cdot 10^{-3}$ экв. натрия, но существует возможность двукратной замены ионов натрия в объеме стекла.

Большое внимание в последние годы уделяется изучению твердых электролитов (ТЭЛ), проводимость которых обусловлена миграцией ионов лития. Так, например, наиболее изученным твердым электролитом с проводимостью, обусловленной миграцией ионов лития, является α -фаза ортосиликата лития Li_2SiO_4 в интервале температур $586\text{-}860$ °С, достигающая $\sim 3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Путем модификации ортосиликата лития оксидами таких металлов, как Zn , Mg , Al , удалось получить композиции, обладающие такой же проводимостью, но в области более низких температур. Однако электропроводность литиевых электролитов при низких (комнатных) температурах невелика. Основное внимание в настоящее время уделяется исследованию кристаллических ТЭЛ, хотя стеклообразные композиции превосходят по электрической проводимости кристаллические на 1-2 порядка. К числу таких композиций можно отнести литиевые алюмофторофосфатные стекла, которые обладают униполярной проводимостью, обусловленной миграцией ионов лития, числа переноса которых равны единице [4], то есть подвижность ионов лития на несколько порядков превосходит подвижность ионов другого вида. Подобного рода композиции уже нашли свое применение в термоактивируемых химических источниках тока в качестве твердого электролита, в качестве материала для изготовления ионоселективных сенсоров, для получения сверхчистых щелочных металлов, дозированного введения этих металлов в реакционную зону. При создании химического источника тока (ХИТ) с твердым электролитом одним из основных требований является максимальная проводимость ТЭЛ, поскольку эта величина является составной частью полного внутреннего сопротивления ХИТ. Основной целью настоящей работы было исследование стойкости литиевых алюмофосфатных стекол к электролизу и определение возможности создания термоактивируемого химического источника тока с литиевым анодом, в качестве которого используется стекло с униполярной проводимостью, обусловленной миграцией ионов лития.

Методика и техника эксперимента

Синтез стекол осуществлялся из реактивов марки ХЧ в стеклоуглеродных тиглях (стеклоуглерод марки СУ-2000) в атмосфере аргона (ГОСТ 10157-79) марки Ч в электропечи при 950 °С в течение 45 мин. Исходными реактивами служили Li_2CO_3 , LiF , Al_2O_3 и H_3PO_4 . Состав изученных стекол (по синтезу) $25,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 41,7\text{LiF}\cdot 8,3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 25,0\text{P}_2\text{O}_5$ мол. %.

Из литературы [8] известно, что щелочные алюмофосфатные стекла обладают более высокой (по сравнению с другими классами стекол) электрической проводимостью. Применение стекла, в котором перенос электрического тока осуществляется за счет миграции ионов лития, позволяет использовать литиевый анод, что обеспечивает более высокую удельную энергоемкость ХИТ и большую величину ЭДС. Однако применение металлического лития связано с рядом технологических трудностей, так как литий уже при комнатной температуре реагирует не только с влагой воздуха, но и с азотом, что требует необходимости работы в атмосфере аргона, очищенного от следов как кислорода, так и азота. Даже в «аргоне газообразном высокой чистоты ТУ-6-21-12-94», в качестве примеси объемная доля кислорода составляет $2\cdot 10^{-4}\%$, а азота $1\cdot 10^{-3}\%$, достаточного для образования пленок нитрида лития, обладающих высоким сопротивлением. Поэтому аргон из баллона барбатировался через расплав металлического лития при ~ 550 °С для удаления примесей кислорода и азота (в расплаве азот реагирует с Li со взрывом).

Для исследования устойчивости синтезированных стекол к воздействию расплавленного лития в условиях протекания электрохимических реакций и выявления возможности их использования в качестве ТЭЛ был проведен электролиз стекол состава $25,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 41,7\text{LiF}\cdot 8,3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 25,0\text{P}_2\text{O}_5$ мол. %.

Образцы для электролиза представляли собой плоскопараллельные пластины толщиной 1,00 и $2,00 \pm 0,01$ мм, диаметром ~ 25 мм, поверхность которых была мелко шлифована или полирована. Электролиз проводился при (330 ± 5) °С. Анодом служил либо расплав металлического лития, либо амальгама лития, в качестве катода использована ртуть. Площадь электродов составляла $1,0 \text{ см}^2$ [1].

Количество электричества, пропущенного через образцы во время электролиза, определялось с помощью электролитического счетчика количества электричества Х603 и серебряно-таллиевого кулонометра, включенных последовательно [1; 3].

Стабилизированное напряжение снималось с потенциостата Camry Reference 3000. Использовались два режима: гальваностатический (при плотностях тока от 50 до 300 мА/см^2) и потенциостатический (с фиксированными потенциалами 2, 4, 6, 8 и 10 В). Критерием выхода из строя образца электролита служило скачкообразное изменение свободного параметра электролитического процесса (тока или напряжения) не менее чем на порядок, за

время не более 1 с. Свободный параметр непрерывно фиксировался, а характер разрушения образцов определялся визуально после разборки охлажденной ячейки.

Экспериментальные данные и обсуждения

В стеклах систем $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$; $\text{Me}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, где Me – щелочные металлы, по данным, приведенным в [6], возможно многократное замещение (путем электролиза) содержащихся в объеме стекла ионов щелочных металлов, без разрушения образца, если используется активный анод. Усложнение состава стекол системы $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ за счет введения в его состав оксидов алюминия и цинка сопровождается разрушением стекла в процессе электролиза примерно при двукратной замене ионов натрия при потенциостатическом режиме.

При электролизе стекол системы $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$, как уже отмечалось, разрушение стекол наступало при пропускании ~ 60 Кл электричества (в гальваностатическом режиме). Типичным повреждением был сквозной прожог стекла на небольшой площади. Аналогичное явление наблюдалось при электролизе стекол систем $\text{Li}_2\text{O-LiF-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ после пропускания $\sim 50\text{--}70$ Кл электричества. Одной из причин подобного явления может служить ухудшение контакта (по всей площади) между образцом и электродами, что вызывает локальную перезагрузку как по току, так и по напряжению, поскольку заданный суммарный ток через образец поддерживается постоянным. Вследствие локального разогрева стекла (при протекании токов высокой плотности) сопротивление образца уменьшается, и вся подводимая электрическая мощность выделяется на данном участке образца, что в конце концов и сопровождается пробоем.

При потенциостатическом режиме начальная плотность тока составляла от 50 до 300 mA/cm^2 . В процессе электролиза наблюдалось падение тока во времени. Характер падения тока сильно зависел от предварительной подготовки поверхности образца к эксперименту. У образцов, поверхность которых предварительно обезжиривалась спиртом, а затем прогревалась либо в вакууме, либо в атмосфере аргона при ~ 150 °С в течение часа, падение силы тока достигало 50–60% от начальной плотности с последующей стабилизацией на этом уровне. При этом разрушение образцов наблюдалось после пропускания $290 \div 330$ Кл, независимо от толщины. Для образцов, поверхность которых не была подготовлена к эксперименту, наблюдалось быстрое падение тока по экспоненциальному закону. При этом разрушение образцов наступало, после прохождения $50 \div 70$ Кл электричества и носило поверхностный характер в виде почернения поверхности и образования разнообразных пленок между образцом и катодом. В отдельных случаях на образце появлялась трещина, и тогда все дефекты группировались в районе трещины, а остальная поверхность стекла оставалась чистой.

При потенциостатическом режиме предельное количество электричества, приводящее к разрушению образца, практически также не зависело от его толщины (1 или 2 мм) и характера механической обработки поверхности (полировка или шлифовка), но сильно зависело от способа его подготовки к проведению электролиза: обезжиривание поверхности, предварительное прокалывание, выдержка в вакууме или атмосфере аргона и т.п. – эти факторы способствовали увеличению количества электричества, которое разрушало образец. В объеме стекла ($V = 0,1 \text{ см}^3$ при толщине образца 1 мм) содержится $\sim 3,75 \cdot 10^{-3}$ молей ионов лития. В гальваностатическом режиме разрушение наблюдалось после прохождения через образцы $Q_{\text{ср}}^n \sim 50$ Кл электричества. В соответствии с законом Фарадея на катоде после прохождения такого количества электричества разряжается $5 \cdot 10^{-4}$ молей ионов лития. Следовательно, в этом режиме электролиза возможна многократная замена ионов лития, находящихся в объеме стекла, подвергнутого электролизу, ионами лития из активного анода. В потенциостатическом режиме (после тщательной подготовки поверхности образцов) до разрушения удавалось пропустить $Q_{\text{ср}}^n \sim 290$ Кл электричества, на катоде выделяется $3 \cdot 10^{-3}$ молей лития. Сопоставление количества ионов лития, содержащихся в объеме стекла с количеством лития, выделившимся на катоде, также свидетельствует о возможности более чем 10-кратной замены ионов лития в объеме стекла.

Влияние предварительной подготовки поверхности стекол к проведению электролиза на количество электричества, вызывающее разрушение образцов, свидетельствует о заметном участии адсорбированных поверхностью каких-то примесных веществ. Наибольшее влияние, по-видимому, играет «вода». В [8] приведен ряд публикаций, в которых рассматривается влияние «примесной воды» (всегда содержащейся в объеме оксидных стекол) на их физико-химические свойства. Показано, что содержание «примесной воды» возрастает в ряду стекол на основе $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$ и P_2O_5 , а сведения об электрических свойствах фосфатных стекол малочисленны и плохо согласуются между собой, что, по-видимому, обусловлено различиями в методике синтеза стекол и экспериментальными трудностями количественного определения «примесного водорода». Так, например, изменение температуры синтеза стекла $\text{Ca}(\text{PO}_3)_3$ с 1000 до 1400 °С сопровождается падением содержания H_2O с $9,5 \cdot 10^{-2}$ до $5,5 \cdot 10^{-2}$ мас. % [2]. Характер удаления воды при нагревании измельченных на воздухе и монолитных стекол заметно различается, особенно в низкотемпературной области. Удаление воды в области 110–130 °С и 340–360 °С мало зависит от состава стекла, а последняя область близка к температуре размягчения стекла и зависит от его состава (рис. 1). Высокотемпературная ветвь кривой ДТБ практически не отличается от аналогичной кривой монолитного стекла. Слабое влияние природы щелочноземельных металлов на удаление воды в области температур до T_g позволяет

предположить, что удаляется вода, сорбированная на активных центрах поверхности, которые образуются при механическом разрушении фосфатных фрагментов структуры. На поверхности образцов образуются фрагменты $\equiv\text{P}-\text{O}^-\dots\text{H}^+$, которые интенсивно сорбируют молекулы воды из атмосферы. Необходимо отметить, что содержание «примесной воды» зависит от методики синтеза и, например, по данным [7], содержание «примесной воды» в $\text{Ba}(\text{PO}_3)_3$ достигает ~ 3 мас. %, а по данным [2], только $6,9 \cdot 10^{-2}$ мас. %. Кроме того, на поверхности стекол, подвергнутых механической обработке, содержится большое количество воды (в $2 \div 10$ раз) в виде поверхностных гидроксильных групп и сорбированных на них молекул атмосферной влаги. Именно эта вода может быть удалена с поверхности путем ее соответствующей обработки, что позволяет исключить влияние поверхностной влаги на процессы электролиза.

Заклучение

Проведен электролиз стекол состава $25,0\text{Li}_2\text{O} \cdot 41,7\text{LiF} \cdot 8,3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25,0\text{P}_2\text{O}_5$ (% мол.) с использованием активных анодов. Показано, что как в гальваностатическом, так и в потенциостатическом режимах электролиза возможна многократная замена ионов лития, находящихся в объеме стекла на ионы из активного анода, так как числа переноса ионов лития практически равны единице (0,995). Рассмотрено влияние подготовки поверхности образцов к электролизу и влияние воды, адсорбированной на этой поверхности.

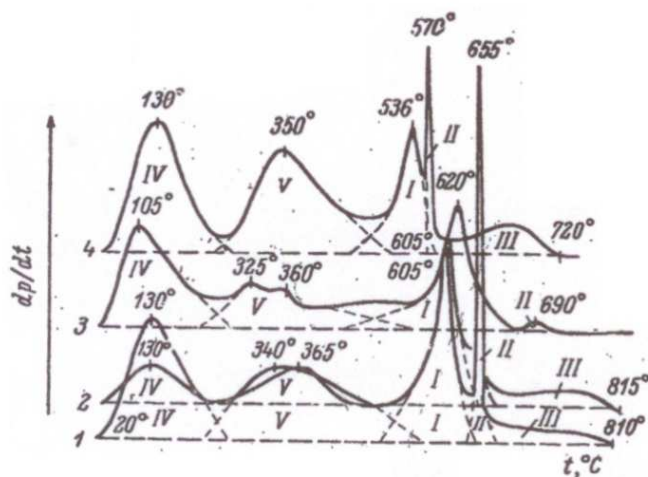


Рисунок 1. Кривые измельченных стеклообразных метафосфатов щелочноземельных металлов [2]:

1, 2 – $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

(1 – запись после хранения растертого образца на воздухе; 2 – запись сразу после растирания);

3 – $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$;

4 – $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

Список литературы

1. Крийт М.Е. Устойчивость натриевофосфатных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ к электролизу // *Фундаментальные исследования*. - 2013. - № 4. - С. 868-872.
2. Плышевский С.В., Макадун В.Н., Кузьменков М.И. О состоянии воды в стеклообразных метафосфатах щелочноземельных металлов // *Физ. и хим. стекла*. - 1975. - Т. 1. - № 3. - С. 279 – 284.
3. Пронкин А.А. К вопросу о числе переноса ионов натрия в алюмосиликатных стеклах // *Журн. прикл. химии*. - 1964. - Т. 37. - № 4. - С. 887-888.
4. Пронкин А.А., Евстропьев К.К. Об ионной проводимости щелочных алюмооксифторофосфатных стекол // *ФТТ*. - 1978. - Т. 20. - № 5. - С. 1524-1526.
5. Соколов И.А., Крийт М.Е., Пронкин А.А., Нараев В.Н. Электрические свойства и структура стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. - 2012. - № 15. - С. 32-36.
6. Эйтель В. Физическая химия силикатов. - М. : Изд-во ИЛ. - 1962. - 1055 с.
7. Namikawa H., Asahara Y. Electrical conduction and dielectric relaxation in $\text{BaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ glasses and their dependence on water content // *J. Amer. Assoc. Japan*. - 1966. – V. 74. - № 6. - P. 205 – 212.
8. Sciglass: Database and Information System. Version 7.0. Premium Edition. Newton: ITC. 2008. <http://www.sciglass.info>.

Рецензенты:

Ивахнюк Г.К., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой инженерной защиты окружающей среды Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург.

Демидов А.И., д.х.н., профессор кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, г. Санкт-Петербург.