

УДК 544.65

КОРРОЗИЯ ТОКОВЫВОДОВ И ПРОБЛЕМА ДИАГНОСТИКИ ФТОРУГЛЕРОДНО-ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. А. Фатеев¹, Е. К. Тусеева², А. М. Скундин²

¹ООО «НПО «Медисток»»

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

E-mail: askundin@mail.ru, cardio_saf@mtu-net.ru;

Поступила в редакцию 04.10.10 г.

Исследовано коррозионное поведение ниобиевых токовыводов фторуглеродно-литиевого элемента в чистом электролите и в условиях контакта токовыводов с положительным электродом в том же электролите, а также поведение ниобиевого вывода стеклянного изолятора непосредственно в самом фторуглеродно-литиевом элементе. Показано, что контакт ниобия с фторуглеродным катодом приводит к ужесточению коррозионных условий и к возможной депассивации ниобия. Хранение источника тока длительное время при повышенной температуре приводит к полному растворению ниобиевого вывода. Обнаружена корреляция между НРЦ элементов и интенсивностью коррозии ниобиевого токовывода.

Ключевые слова: фторуглеродно-литиевый элемент, ниобий, коррозия, токовывод.

Corrosion behavior of niobium current leads of fluorocarbon-lithium cells are studied. Polarization measurements at plain niobium leads and at such leads in a contact with fluorocarbon cathode in an electrolyte of fluorocarbon-lithium cell were carried out. Besides, behavior of niobium lead directly in a feedthrough of real cells was studied. The contact of niobium with fluorocarbon cathode is shown to result in toughening of corrosion conditions and in possible niobium depassivation. Long-term cells storage at elevated temperature was shown to result in complete corrosion dissolution of niobium leads. Certain correlation between cell's OCV and corrosion intensity was obtained.

Key words: fluorocarbon-lithium cell, niobium, corrosion, current lead.

ВВЕДЕНИЕ

В современных фторуглеродно-литиевых элементах, в частности, в элементах, используемых в электрокардиостимуляторах и других имплантируемых медицинских устройствах, применяются стеклянные изоляторы с токовыводом из ниобия. Выбор этого материала для токовывода был недостаточно обоснован. Токовыводы из ниобия широко использовались в элементах для кардиостимуляторов, основанных на литий-иодной электрохимической системе с твёрдым электролитом. Ясно, что условия работы токовывода в элементе с твёрдым электролитом и не очень высоким напряжением существенно отличаются от условий работы во фторуглеродно-литиевом элементе с жидким электролитом. В патентах [1, 2] ниобий (наряду со многими другими металлами) упоминается в качестве материала токовывода в электрохимических устройствах с жидким органическим электролитом.

Источники тока для электрокардиостимуляторов работают при номинальной нагрузке порядка 10–20 мкА, что соответствует примерно С/100000. Срок сохраняемости этих источников тока должен быть не менее 2 лет, таким образом, срок службы должен быть 10–12 лет. Конструкция рассматриваемых фторуглеродно-литиевых элементов предусматривает сварное соединение ниобиевого токовывода

с титановым токоотводом, непосредственно контактирующим с активным веществом положительного электрода — фторуглеродом (CF_x)_n [3, 4] (рис. 1). Было обнаружено, что в некоторых случаях во время пассивного хранения источников тока ниобиевые токовыводы подвергались коррозии, что приводило к выходу элементов из строя.

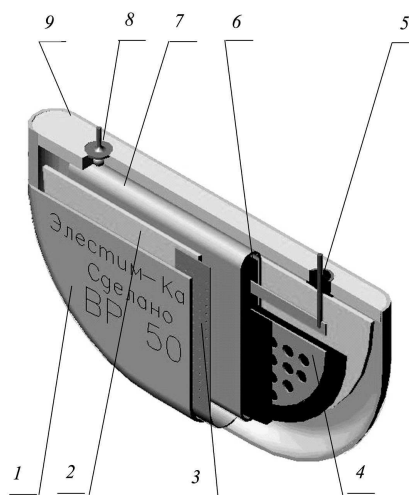


Рис. 1. Источник тока ВР-5056: 1 — корпус; 2 — отрицательный литиевый электрод; 3 — никелевый токоотвод; 4 — титановый токосъем; 5 — стеклянный изолятор с положительным выводом; 6 — положительный фторуглеродный электрод; 7 — полипропиленовый сепаратор; 8 — заправочное отверстие с заглушкой токовыводом; 9 — крышка

Настоящая работа посвящена более детальному исследованию процессов коррозии ниобия в условиях, имитирующих работу катода фторуглеродно-литиевого элемента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты с регистрацией поляризационных кривых проводили с использованием трёхэлектродной электрохимической ячейки, схема которой приведена на рис. 2. Ячейка имела фторопластовый корпус с цилиндрическими вкладышами, в которых выполнены прямоугольные пазы, куда вставлялся пакет, состоящий из обёрнутого сепаратором исследуемого (рабочего) электрода и пары литиевых вспомогательных электродов. В цилиндрическом вкладыше, кроме того, имелось специальное отверстие, соединённое каналом с пазом для электродного пакета. В это отверстие помещался литиевый стержень, обёрнутый сепаратором и служащий электродом сравнения. Ячейка герметизировалась с помощью фланцевых крышек с уплотнением из резины. После сборки ячейки её заполняли электролитом через отверстие в крышке. Количество электролита, как правило, составляло около 1 мл. Крышку закрывали винтовой пробкой, имеющей конусообразное уплотнение. Все операции по сборке ячейки и заполнению электролитом проводились в перчаточном боксе с контролируемой инертной атмосферой. В качестве электролита использовался стандартный электролит фторуглеродно-литиевых элементов — 1М раствор LiBF_4 в γ -бутиролактоне с содержанием влаги менее 0.01%.

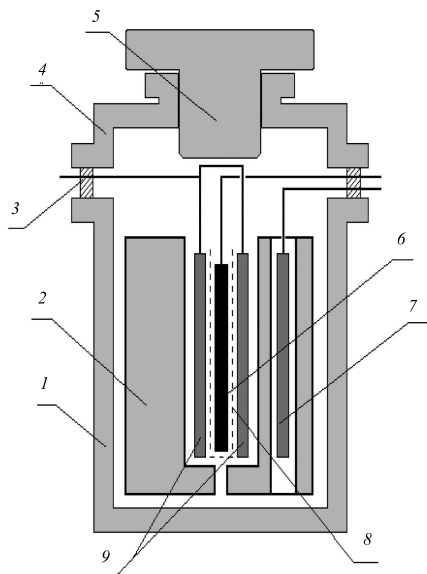


Рис. 2. Схема фторопластовой ячейки: 1 — корпус; 2 — вкладыш; 3 — резиновая прокладка; 4 — крышка; 5 — винтовая пробка; 6 — рабочий электрод; 7 — электрод сравнения; 8 — сепаратор; 9 — вспомогательные электроды

Для оценки влияния контакта с фторуглеродом на коррозионное поведение ниобия предварительно расплюснутую ниобиевую проволоку приваривали с помощью точечной сварки к токоподводу фторуглеродного катода. Именно такой образец служил исследуемым электродом.

Поляризационные кривые регистрировались с использованием потенциостата ПИ-50.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стационарный потенциал собственно ниобиевого электрода, измеренный в исследуемом электролите, составлял 1.7 В относительно литиевого электрода в том же растворе и оставался практически неизменным в течение 15–20 минут. На поляризационных кривых в интервале потенциалов от 1.7 до 3.2 В при температурах 20 и 40°C регистрировался фоновый ток неопределённой природы, не превышающий $\pm 0.5 \text{ мкА/см}^2$.

Микроскопическое исследование поверхности образца ниобиевого электрода после коррозионных испытаний и демонтажа ячейки не выявило признаков локальной коррозии ниобиевого электрода. Что касается общей (равномерной) коррозии, то для коррозии ниобия коррозионный ток 1 мкА/см^2 соответствует скорости растворения около 7 мкм/г .

Таким образом, в условиях многократной анодной и катодной поляризации электрода в широком интервале потенциалов заметная коррозия ниобия в электролите фторуглеродно-литиевого элемента не наблюдается. Такая коррозионная стойкость ниобия, несомненно, связана с тем, что его поверхность покрыта прочной пассивной плёнкой (состоящей в основном из Nb_2O_5). По всей видимости, эта плёнка устойчива в электролите, содержащем анионы BF_4^- .

Непосредственный контакт ниобиевого электрода с активным веществом положительного электрода — фторуглеродом, кардинально изменяет его электрохимическое поведение. Стационарный потенциал ниобия в контакте с фторуглеродным катодом в электролите фторуглеродно-литиевого элемента составлял примерно 3.3 В относительно литиевого электрода и оставался практически неизменным в течение продолжительного времени. Поляризационные кривые регистрировались в интервале потенциалов от 3.2 до 4.0 В при комнатной температуре (около 20°C) и при температуре 40°C.

Стационарные поляризационные кривые ниобиевого электрода приведены на рис. 3. На рис. 4 те же кривые приведены в полулогарифмических координатах.

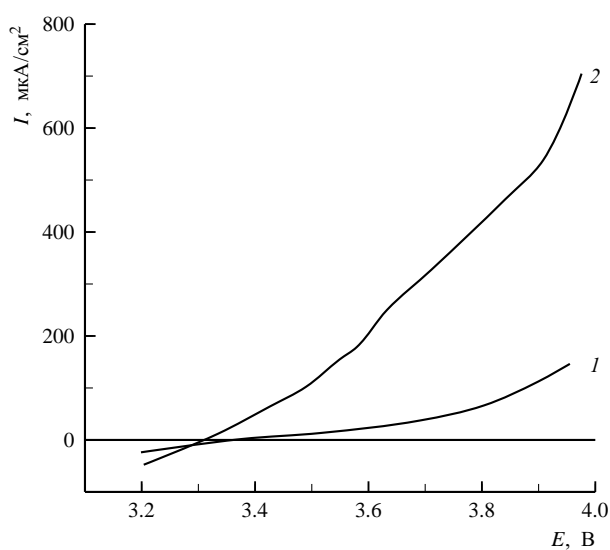
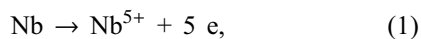


Рис. 3. Стационарные поляризационные кривые на ниобиевом электроде в контакте с фторуглеродом при температурах 20°C (1) и 40°C (2)

Прежде всего, следует отметить значительный анодный ток на ниобиевом электроде, находящемся в контакте с фторуглеродом. При достаточной поляризации плотность тока составляет десятки доли мА/см². Во-вторых, существенным является сильная температурная зависимость анодного тока.

На анодных поляризационных кривых можно выделить два тафелевских участка. Первый участок (при относительно малых поляризациях) характеризуется наклоном примерно 0.18 В при обеих температурах. Наклон второго участка составляет около 0.44 В при температуре 20°C и около 0.54 В при температуре 40°C.

Можно предположить, что контакт с фторуглеродом приводит к депассивации ниобия, т. е. к разрушению его оксидной плёнки. Скорее всего, при таком контакте возможна первичная трансформация Nb₂O₅ в NbO₂F, который не обладает достаточной электронной проводимостью и не оказывает защитного действия. На депассивированной поверхности ниобия вполне возможно протекание анодного процесса



приводящего, в конце концов, к образованию галогенидных продуктов коррозии, главным образом NbF₅. Поскольку исследование поверхности ниобия после испытаний не выявило видимых продуктов коррозии, можно предположить, что они растворяются в бутиролактонном электролите.

Рост анодных токов с повышением температуры соответствует довольно высоким значениям кажущейся энергии активации. Энергия активации

анодного процесса W , вычисленная из первого тафелевского участка по формуле

$$W = 2.3R(\Delta \lg i / \Delta(1/T)), \quad (2)$$

составила около 85 кДж/моль.

Вероятно, столь высокое значение кажущейся энергии активации отражает не столько температурную зависимость скорости процесса (1), сколько процесс депассивации и разрыхления поверхности ниобия. В пользу этого говорит тот факт, что при последовательной регистрации анодных поляризационных кривых на ниобиевом электроде, находящемся в контакте с фторуглеродом, анодная плотность тока заметно увеличивалась.

Так как скорость коррозии ниобия в описанных условиях определяется, главным образом, скоростью его депассивации под воздействием фторуглерода, коррозия ниобия в реальных условиях может протекать с непредсказуемой скоростью.

Можно предполагать, что в условиях разомкнутой цепи (при хранении элементов с ниобиевым токовыводом), т. е. при потенциале около 3.3–3.5 В, работает короткозамкнутая пара, в которой ниобий является анодом, а фторуглерод — катодом. На основании данных рис. 4, можно ожидать, что плотность коррозионного тока в такой системе будет от 1 до 100 мкА/см². Такой коррозионный ток соответствует уже заметному разрушению: равномерной коррозии со скоростью 7–700 мкм/г. При работе элемента, когда потенциал электрода близок к значению 2.9 В, скорость коррозии будет на 1–2 порядка меньше, т. е. от 1 до 10 мкм/г. (В патенте [1] приводятся данные о маловероятной скорости коррозии ниобиевого токовывода в аналогичных условиях — около 0.005 мкм/г при температуре 37°C. Эти данные получены из поляризационных измерений, а скорость коррозии 0.005 мкм/г соответствует плотности коррозионного тока около 0.001 мкА/см²). Следует заметить, что если свежизготовленный элемент сразу оказывается под нагрузкой, например, монтируется в кардиостимулятор, где его напряжение остаётся на уровне 2.9–3.0 В, то коррозия ниобия существенно замедляется как при обычной, так и при повышенной температуре в течение длительного времени. Если же хранению подвергается источник тока с ниобиевым выводом без нагрузки, то после 20 дней хранения при температуре 70°C ниобиевый вывод практически полностью исчезает, а на поверхности литиевого электрода, напротив того места, где был ниобий, наблюдается тёмный осадок, что было подтверждено рентгеноспектральным анализом осаждённого ниобия. Появление в растворе ионов Nb⁵⁺, более электроположительных, чем ионы Li⁺, приводит к следующим сопряжённым реакциям:

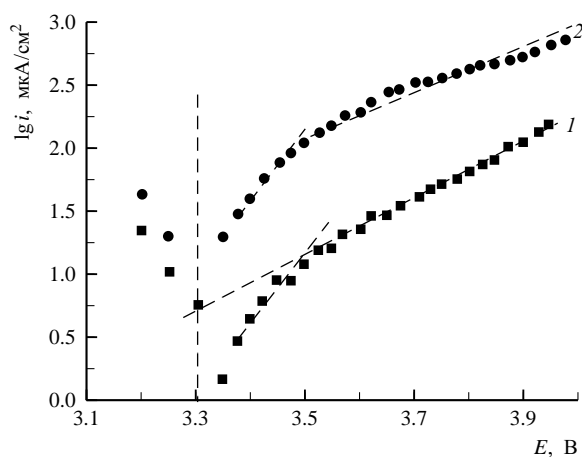
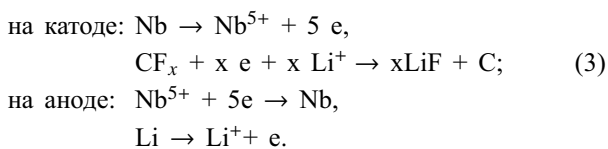


Рис. 4. Те же кривые в полулогарифмических координатах



В результате этого имеет место саморазряд источника тока с частичной потерей ёмкости.

При анализе элементов, изготовленных в июле 2009 года и находящихся на складском хранении, было выявлено, что скорость коррозии ниобиевых токовыводов в разных элементах отличалась очень

сильно. Можно предполагать, что разброс в скорости коррозии токовыводов в разных элементах связан с небольшими различиями в содержании следов воды в электролите в разных элементах. Было замечено, что с увеличением срока хранения (а также температуры хранения) резко возрастает величина внутреннего сопротивления источника тока (до нескольких кОм против нескольких десятков Ом после изготовления источника тока). Коррозия ниобия начинается в «оголённых» от оксидной плёнки местах контактной сварки ниобия с титаном, что приводит к росту переходного сопротивления в этом месте. Также была отмечена однозначная корреляция между интенсивностью коррозии токовывода и стационарным потенциалом положительного электрода (т. е. НРЦ элемента, поскольку потенциал положительного электрода отсчитывается от литиевого электрода сравнения). При малой скорости коррозии ниобия НРЦ элементов превышало 3.35 В. При достаточно интенсивной коррозии, приводящей к разрушению места точечной сварки между ниобиевым токовыводом и титановым токоотводом положительного электрода, НРЦ элементов было заметно ниже. Эта корреляция хорошо иллюстрируется на рис. 5, где приведены фотографии мест сварки ниобий–титан из разобранных элементов после хранения.

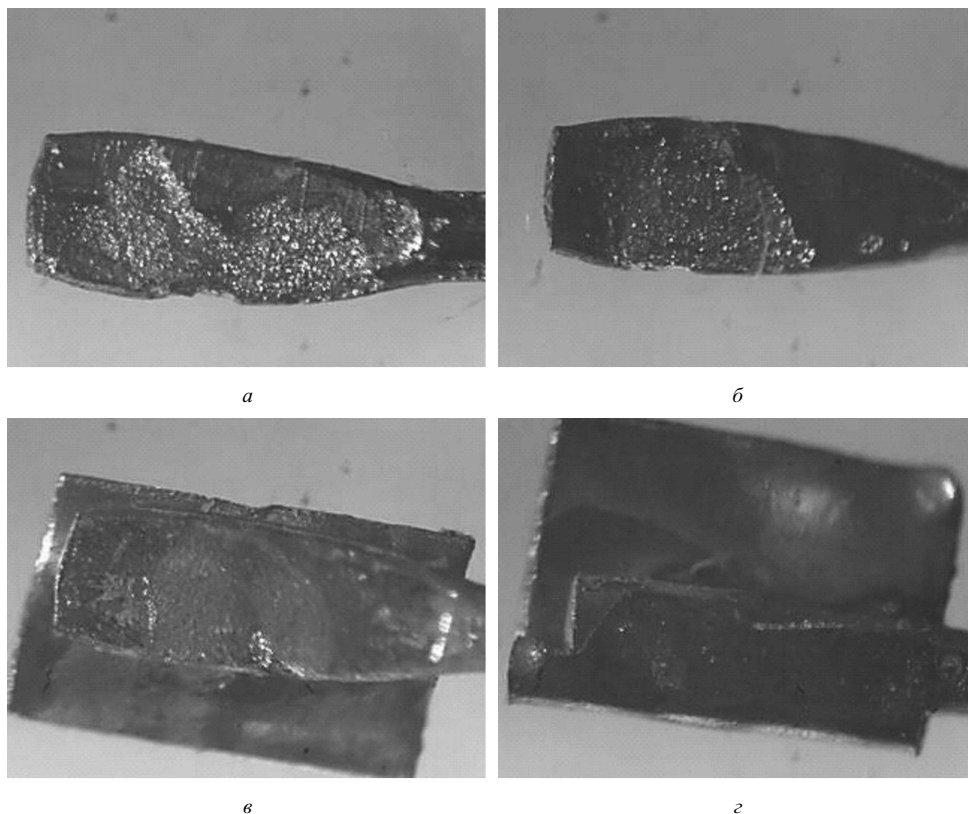


Рис. 5. Фото места сварки в элементе с НРЦ 3.275 В (а), 3.310 В (б), 3.382 В (в), 3.498 В (г). Сварка полностью отсутствует (а, б), сварка держится хорошо (в, г)

Обнаруженная корреляция между НРЦ элементов и интенсивностью коррозии ниобиевого токовывода позволяет рекомендовать метод измерения НРЦ в качестве критерия отбраковки элементов при их хранении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения скорости коррозии ниобия в электролите фторуглеродно-литиевого элемента, а также скорости коррозии ниобия в контакте с положительным электродом в том же электролите. Показано, что контакт ниобия с фторуглеродным катодом приводит к ужесточению кор-

розионных условий и к возможной депассивации ниобия. Обнаружена корреляция между НРЦ элементов и интенсивностью коррозии ниобиевого токовывода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 5306581 US. C03C 8/24 (20060101). Battery with weldable feedthrough.
2. Pat. 5811206 US. H01M 2/06 (20060101). Feedthrough pin insulator, assembly and method for electrochemical cell.
3. Пат. 33 000 И1 РФ. МПК⁷ А61F 2/70 Источник тока для имплантируемых медицинских приборов.
4. *Фатеев С.А., Рынсков Е.В., Ясюкевич Д.О.* // Вестн. РАЕН. 2007. Т. 7, № 3. С. 33–36.