

УДК 541.135.27

## ВЛИЯНИЕ АНИОНА НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В ДИЭТИЛКАРБОНАТЕ

Е.С.Юрина, В.М.Овсянников, Т.М.Варламова, Е.И.Хомяков\*

*Саратовский государственный университет, Россия*

*\*Саратовский государственный аграрный университет, Россия*

Поступила в редакцию 22.11.2000 г.

Методом изотермического насыщения, а также денсиметрии и кондуктометрии проведено политермическое ( $-20 + 60^{\circ}\text{C}$ ) изучение физико-химических свойств растворов ряда литиевых солей в диэтилкарбонате (ДЭК). Определены составы твердых фаз насыщенных растворов  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  в ДЭК. Растворимость кристаллосольватов  $\text{LiBF}_4 \cdot \text{ДЭК}$  и  $\text{LiPF}_6 \cdot 2\text{ДЭК}$  увеличивается с температурой, в то время как растворимость  $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{ДЭК}$  имеет экстремальный характер. Температурный коэффициент растворимости  $\text{LiClO}_4$  ( $\text{LiPF}_6$ ) и  $\text{LiBF}_4$  положительный и отрицательный соответственно. Плотность всех изучаемых систем линейно меняется как с увеличением концентрации соли, так и с повышением температуры. Удельная электропроводность систем увеличивается с повышением концентрации соли в интервале 0,25 – 2,25 моль/л. В этом же концентрационном интервале зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации носит экстремальный характер, что типично для подобных систем. В исследуемых концентрационном и температурном интервалах по величине электропроводности соли можно расположить в следующий ряд:  $\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- \gg \text{BF}_4^-$ .

A physicochemical study was made on solutions of a number of lithium salts in diethyl carbonate (DEC) within  $-20 + 60^{\circ}\text{C}$  by means of isothermal saturation, densimetry, and conductometry. The solid phase composition in saturated solutions for  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ , and  $\text{LiClO}_4$  in DEC were determined. The solubility of the crystal solvates  $\text{LiBF}_4 \cdot \text{DEC}$  and  $\text{LiPF}_6 \cdot 2\text{DEC}$  increases with temperature while the temperature dependence of the  $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{DEC}$  goes through an extremum. The temperature solubility coefficient of  $\text{LiClO}_4$  ( $\text{LiPF}_6$ ) is positive while that of  $\text{LiBF}_4$  is negative. The density of each system under study is a linear function of both temperature and concentration. The conductivity of each system rises when the salt concentration varies from 0.25 to 2.25 M. The composition dependence of equivalent conductivity has an extremum, which is typical for systems of such a kind. At any temperature and concentration, the salts can be arranged according to their conductivity:  $\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- \gg \text{BF}_4^-$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Химические источники тока с литиевым анодом получают все большее распространение в мировой и отечественной практике. В связи с этим исследование ряда литиевых солей (перхлората, тетрафторбората, гексафторфосфата) в широко распространенных растворителях (пропиленкарбонате, ацетонитриле, тетрагидрофуране и др.) достаточно многочисленны [1-3]. В настоящее время основные усилия исследователей сконцентрированы на создании нового типа литиевых источников – литий-ионных аккумуляторов. Это, в свою очередь, вызывает необходимость изучения физико-химических свойств электролитных систем на основе малоизученных растворителей, одним из которых является диэтилкарбонат (ДЭК). В настоящей работе проведено политермическое изучение растворимости, плотности и электропроводности систем  $\text{LiX}$ –ДЭК, где  $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ . Подобные сведения в литературе отсутствуют.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Диэтилкарбонат марки “ч” подвергали ректификации при атмосферном давлении на колонке насадочного типа. Для работы отбирали фракцию, кипящую при  $126,1$ – $126,3^{\circ}\text{C}$ . Изготовление препарата

перхлората лития описано в работе [4]. Тетрафторборат лития предоставлен лабораторией В.Н.Плахотника (Украина), а гексафторфосфат лития – Сибирским химическим комбинатом. Все операции подготовки исходных веществ и приготовления растворов проводились в сухом боксе с пентаоксидом фосфора.

Растворимость солей лития в ДЭК определяли двумя методами: визуально-политермическим и методом изотермического насыщения в герметичном сосуде, конструкция которого была разработана на кафедре неорганической химии Саратовского государственного университета [5]. Относительная погрешность определения растворимости составила  $\pm 0,1\%$ . Составы равновесных твердых фаз определяли химическим анализом. Содержание тетрафторбората, гексафторфосфата и перхлората лития в насыщенном растворе рассчитывали по безводному остатку после испарения растворителя из пробы.

Определение плотности проводили пикнометрически с применением стеклянных пикнометров, калиброванных по бидистиллированной воде. Относительная погрешность измерений не превышала  $0,003\%$ .

Измерения электропроводности выполняли в стеклянных ячейках с гладкими платиновыми электродами с использованием моста переменного тока

P5021 в интервале температур 10-50°C. Перед измерениями ячейки калибровали по стандартному раствору хлорида калия (0.02н.) при каждой из рассматриваемых температур. Искомую удельную электропроводность растворов  $\chi$  рассчитывали из уравнения  $\chi = C_p/R_s$ , где  $C_p$  – емкость,  $R_s$  – проводимость. Последующий расчет молярной электропроводности растворов  $\lambda$  осуществляли по формуле:  $\lambda = \chi / C$ , где  $C$  – концентрация электролита, моль/л. Следует отметить, что растворы электролитов были приготовлены при 25°C и расчет молярной электропроводности при других температурах производили с учетом температурной зависимости концентрации. Предельная погрешность выполненных измерений не превышала 0,15%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных по растворимости  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  и  $\text{LiClO}_4$  в диэтилкарбонате и анализа состава твердых фаз насыщенных растворов построены диаграммы растворимости двойных систем  $\text{LiX} - \text{ДЭК}$  (рис.1-3). Изученные системы характеризуются различным взаимодействием компонентов соль – неводный растворитель [6]. В системах  $\text{LiBF}_4$  ( $\text{LiPF}_6$ ) – ДЭК в исследованном интервале температур образуются твердые фазы состава – соль и кристаллосольваты  $\text{LiBF}_4 \cdot \text{ДЭК}$  и  $\text{LiPF}_6 \cdot 2\text{ДЭК}$  соответственно. В этих системах осуществляется перитектический процесс: кристаллосольваты плавятся инконгруэнтно при 36,5°C ( $\text{LiBF}_4$ -ДЭК) и 27,1°C ( $\text{LiPF}_6$ -2ДЭК) по фазовой реакции

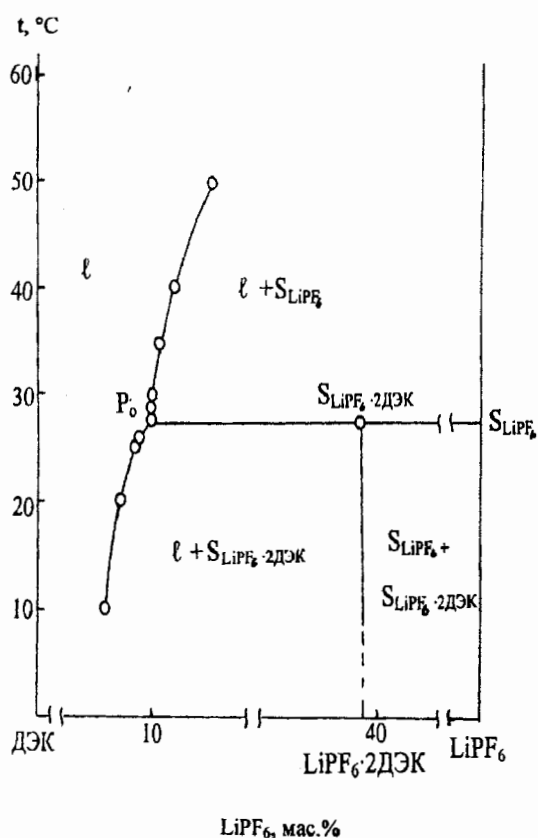
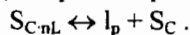


Рис.2. Диаграмма растворимости компонентов двойной системы  $\text{LiPF}_6$ – ДЭК

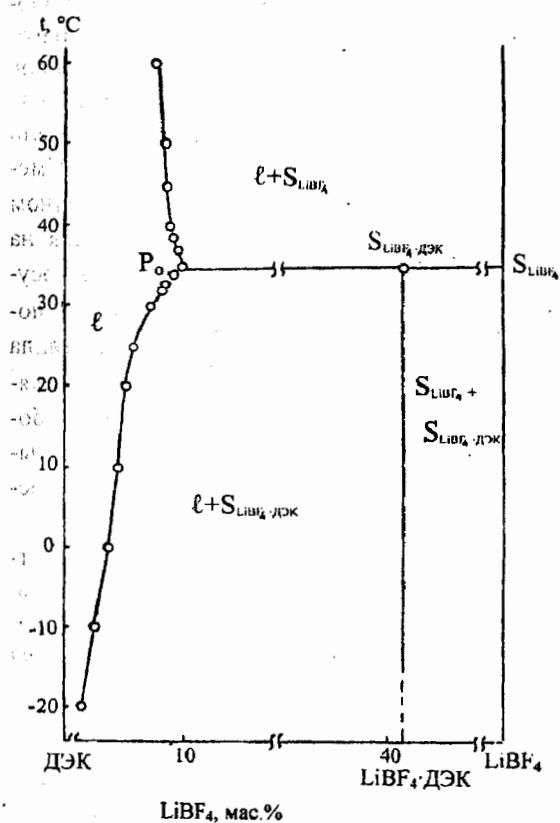


Рис. 1. Диаграмма растворимости компонентов двойной системы  $\text{LiBF}_4$  – ДЭК

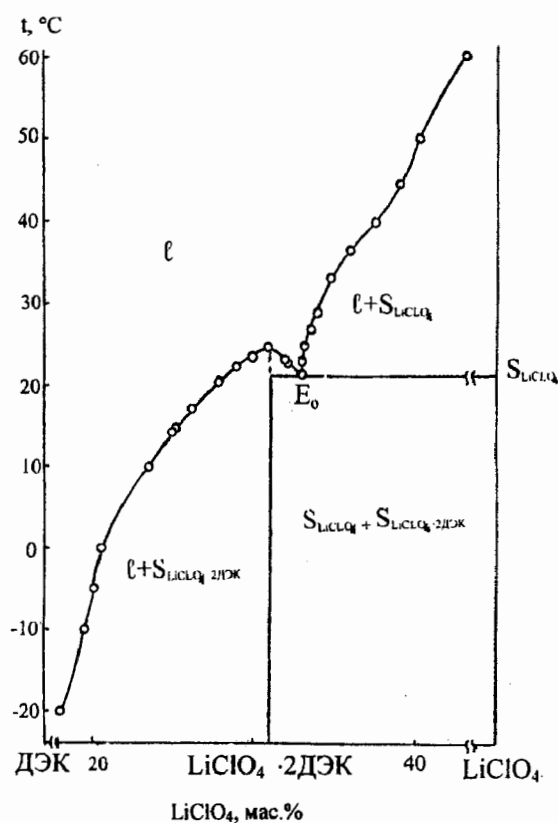


Рис. 3. Диаграмма растворимости компонентов двойной системы  $\text{LiClO}_4$  – ДЭК

Таблица 1

Плотность растворов системы LiBF<sub>4</sub> – ДЭК

С, моль/л	Температура, К				
	283	293	303	313	323
0,10	0,9928	0,9807	0,9686	0,9567	0,9465
0,25	0,9996	0,9876	0,9758	0,9652	0,9549
0,50	1,0125	1,0022	0,9907	0,9798	0,9693
0,75	1,0269	1,0147	1,0045	0,9932	0,9823
1,00	1,0417	1,0299	1,0185	1,0070	0,9966
1,25	1,0538	1,0421	1,0308	1,0202	1,0099
1,50	1,0681	1,0572	1,0454	1,0361	1,0255
1,75	1,0827	1,0695	1,0598	1,0492	1,0380

Таблица 2

Плотность растворов системы LiClO<sub>4</sub> – ДЭК

С, моль/л	Температура, К				
	283	293	303	313	323
0,10	0,9937	0,9811	0,9687	0,9572	0,9462
0,25	1,0032	0,9906	0,9788	0,9687	0,9576
0,50	1,0202	1,0096	0,9982	0,9881	0,9761
0,75	1,0371	1,0242	1,0144	1,0036	0,9923
1,00	1,0550	1,0429	1,0307	1,0203	1,0101
1,25	1,0701	1,0587	1,0471	1,0375	1,0264
1,50	1,0856	1,0758	1,0648	1,0538	1,0440
1,75	1,1001	1,0886	1,0790	1,0685	1,0586
2,00	1,1156	1,1037	1,0926	1,0828	1,0729
2,25	1,1375	1,1275	1,1150	1,1075	1,0962

Таблица 3

Плотность растворов системы LiPF<sub>6</sub> – ДЭК

С, моль/л	Температура, К				
	283	293	303	313	323
0,10	0,9947	0,9820	0,9698	0,9584	0,9474
0,25	1,0093	0,9968	0,9863	0,9751	0,9636
0,50	1,0350	1,0245	1,0115	1,0017	0,9900
0,75	1,0640	1,0511	1,0417	1,0306	1,0199
1,00	1,0863	1,0737	1,0629	1,0521	1,0417
1,25	1,1103	1,1005	1,0891	1,0790	1,0676
1,50	1,1391	1,1263	1,1167	1,1066	1,0964

Растворимость кристаллосольватов увеличивается с повышением температуры. Температурный коэффициент растворимости LiBF<sub>4</sub> в ДЭК отрицательный, а LiPF<sub>6</sub> – положительный.

В системе LiClO<sub>4</sub> – ДЭК при одних температурах твердой фазой насыщенных растворов является соль, а при других – кристаллосольват состава LiClO<sub>4</sub> · 2ДЭК, плавящийся конгруэнтно при 24,8<sup>0</sup>С. Температурный коэффициент растворимости LiClO<sub>4</sub> в ДЭК положительный. Зависимость растворимости кристаллосольвата от температуры носит экстремальный характер: его температурный коэффициент растворимости в точке максимума меняет знак.

Составы кристаллосольватов подтверждали результатами химического и термогравиметрического анализов, а их индивидуальность доказывали рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим анализами.

Все двойные системы имеют достаточно широкое поле гомогенно-жидкого состояния, что позволяет надеяться на получение электролитных систем с высокой проводимостью.

В табл. 1-3 представлены данные о плотности изученных систем с концентрациями солей от 0,1 до 2,25 моль/л в интервале температур 10-50<sup>0</sup>С. Из экспериментальных данных следует, что при всех температурах в изученных системах зависимость плотности от концентрации качественно имеет один и тот же характер – увеличение концентрации солей ведет к возрастанию значений плотности растворов. С увеличением абсолютной температуры Т в двойных системах соль лития – ДЭК величина плотности ρ убывает. Данная зависимость ρ<sub>T</sub> – f(T) носит линейный характер и аппроксимируется уравнением вида ρ<sub>T</sub> = А+ВТ. На рис.4 представлены зависимости удельной электропроводности χ литиевых солей в ДЭК от концентрации соли. Подобные зависимости для большинства растворимых в органических растворителях солей имеют вид кривых с максимумом. Положение максимума зависит от физико-химических свойств растворителя и температуры. Для растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью, к которым и относится ДЭК, можно предположить, что максимум электропроводности будет находиться в области концентраций ≈ 2 М. Последнее подтверждается для LiClO<sub>4</sub> при 10<sup>0</sup>С. При повышении температуры максимум электропроводности смещается в более концентрированную область. Поэтому на кривых, отвечающих температуре 20-50<sup>0</sup>С, в исследованном концентрационном интервале соли максимум не наблюдается. Так как растворимость LiPF<sub>6</sub> и LiBF<sub>4</sub> в ДЭК значительно ниже, чем LiClO<sub>4</sub>, то максимум электропроводности для этих солей при изученных температурах не достигается.

Известно, что растворы LiBF<sub>4</sub> в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью склонны к пересыщению [7]. Этот факт нашел подтверждение в данной работе. Для измерения электропроводности

авторам удавалось приготовить растворы с концентрацией соли выше 1 М, что лежит за пределами ее растворимости. Поэтому электропроводность тетрафторбората лития в ДЭК при концентрациях 1–3,75 М относится к метастабильному состоянию и отмечена на рис.4 пунктиром.

На рис.5 показана зависимость эквивалентной электропроводности растворов литиевых солей в ДЭК от √С. Для растворителей с низкой величиной диэлектрической проницаемости подобные

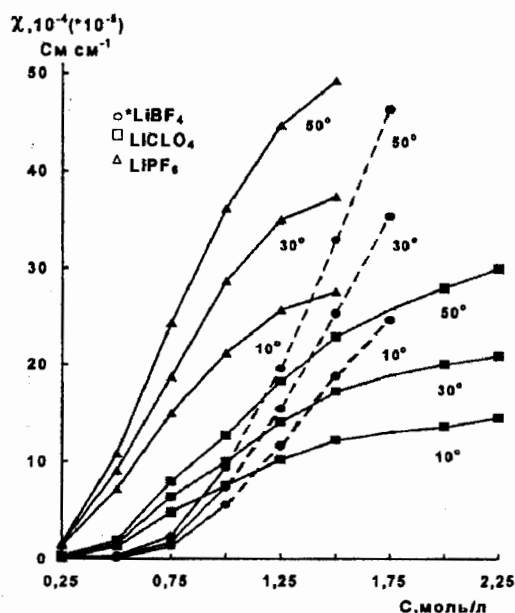


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности литиевых солей в ДЭК от концентрации

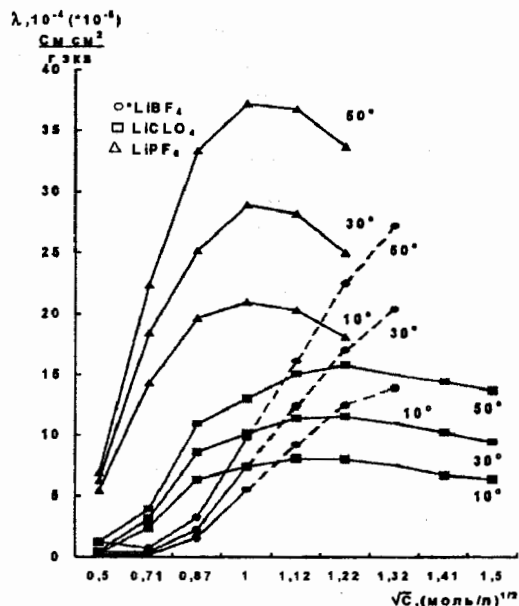


Рис.5 Зависимость эквивалентной электропроводности литиевых солей в ДЭК от  $\sqrt{C}$

зависимости имеют сложный вид с несколькими экстремумами. Обычно в области малых концентраций соли  $C < 0,2$  моль/л наблюдается глубокий минимум. Поскольку концентрации растворов, применяемых авторами, превышают данное значение, то эта часть кривой отсутствует. Видно, что при увеличении концентрации эквивалентная электропроводность монотонно возрастает, достигая максимума в области концентрированных растворов. Резкое снижение эквивалентной электропроводности в области больших разбавлений связывают с протеканием процессов ассоциации в растворе и образованием ионных двойников. Возрастание же электропроводности обусловлено образованием в растворе большого количества заряженных частиц, что приводит к резкому увеличению эквивалентной электропроводности, иногда на несколько порядков. И, наконец, снижение эквивалентной электропроводности в области концентрированных растворов связывают с увеличением вязкости. Таким образом, полученные авторами зависимости электропроводности литиевых солей от концен-

трации качественно согласуются с имеющимися в литературе сведениями для систем подобного рода. Кроме того, анализ полученных данных показывает, что в исследованных концентрационном и температурном интервалах по величине электропроводности соли можно расположить в следующий ряд:  $PF_6 > ClO_4 \gg BF_4$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковтун Ю.В., Гончарова И.В., Плахотник В.Н. // Вопросы химии и химической технологии. 1998. № 1. С.12.
2. Синегубова С.И., Демахин А.Г. // 7-я Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов: Тез. докл. Апатиты, 1988. С.184.
3. Тихонов К.И., Иванова В.А., Равдель Б.А. // Журнал прикладной химии. 1977. Т.50, вып.1. С.49.
4. Ильин К.К., Демахин А.Г. // Журн. неорг. химии. 1989. Т.34, № 3. С.780.
5. Ильин К.К., Варламова Т.М., Воробьев А.Ф. // Журн. орг. химии. 1988. Т.58, № 8. С.1729.
6. Варламова Т.М., Овсянников В.М., Юрина Е.С. // Журн. орг. химии. 2000. Т.70, вып. 4. С.548.
7. Плахотник В.Н., Тоямаш Н.Ф., Мишустин А.И. и др. // Координационная химия. 1987. Т.13, № 4. С.447.