

РОЗЧИННІСТЬ ГЕКСАФТОРОФОСФАТУ ЛІТІУ В ПРОПІЛЕНКАРБОНАТІ ТА ГАММАБУТИРОЛАКТОНІ

Ізотермічним методом досліджено розчинність гексафторофосфату літію в пропіленкарбонаті (ПК) та гаммабутиролактоні (ГБЛ) у температурному інтервалі від -40 до $+60$ °С. З систем вилучено та ідентифіковано сольвати складу 1:1.

Серед комплексних фторидів лужних металів гексафторофосфат літію є одним з найбільш перспективних компонентів у складі електролітів для літєвих батарей [1—4]. Пошук нових шляхів отримання, встановлення меж гомогенності таких електролітів висуває завдання вивчення фазових рівноваг у системах, що містять LiPF_6 та апротонні дипольярні розчинники (АДР). Невисока гідролітична і термічна стабільність солі є, мабуть, головною причиною обмеженості відомостей в області, яка розглядається [5—7]. Нами вивчена розчинність в системах LiPF_6 — пропіленкарбонат (ПК) та LiPF_6 — гаммабутиролактон (ГБЛ) в області температур практичної експлуатації електролітів.

Використано зразки гексафторофосфату літію, отриманого в нашій лабораторії, які вміщали 99.7—99.8 % основної речовини, до 0.2 % дифторофосфату літію і не більш 0.05 % фториду літію [8]. Пропіленкарбонат і гаммабутиролактон марок "ч. д. а." додатково очищували кип'ятінням із свіжопрожареним оксидом кальцію, декантували та піддавали вакуумній перегонці (1—3 мм. рт. ст.) в атмосфері газоподібного азоту в температурному інтервалі 85—88 °С для ПК і 75—78 °С для ГБЛ. Після очищення розчинники містили не більше 0.003—0.004 % води (за Фішером). LiPF_6 зберігали в герметичних тефлонових ємностях, розчинники — у запаяних, захищених від світла ампулах. Збереження препаратів, усі операції щодо приготування розчинів, а також експерименти проводили в сухих боксах над P_2O_5 в атмосфері азоту, який попередньо ретельно осушували.

Фазові рівноваги вивчали методом ізотермічного насичення, криоскопії та рентгенографії в температурному інтервалі від -40 до $+60$ °С у фторопластовій або скляній апаратурі. Відсутність перешкод при використанні скляного посуду було підтверджено результатами спеціальних контрольних дослідів. Точність вимірювання температури складає ± 0.1 °С в області позитивних температур і ± 0.2 °С в області негативних температур. Її підтримували за допомогою термокамер "ТК-1", які поміщали в сухі бокси. Вважаючи на наявність у використаному зразку LiPF_6 незначної кількості дифторофосфату літію (~0.2 %), намагалися обмежити кількість донної фази (не більше 10 % від

загального обсягу розчину). Вихід на рівновагу тривав декілька годин при періодичному перемішуванні та контролювався з напрямків як розчинення, так і кристалізації твердих фаз. Проби рідких фаз відбирали піпетками з фільтруючим тампоном і вносили в платинові тиглі, які поміщали в герметичні тефлонові бокси. Після зважування проби упарювали до повного видалення рідкої фази та прожарювали при $t = 600$ °С до постійної маси. Окремими дослідями було показано, що пірогідроліз LiPF_6 за цих умов практично не протікає, єдиною ваговою формою виступає фторид літію. Склад донних фаз визначали за допомогою хімічних аналізів і рентгенографії. У всіх зразках виконані аналізи на вміст загального літію, гексафторофосфату, дифторофосфату, фториду літію, води. Вміст загального літію визначали шляхом переводу зразків у LiF за умов, описаних вище. Гексафторофосфат осаджували в формі солі нітрону і зважували по загальновідомим методикам [9]. Для визначення вмісту фториду літію наважку зразка ~1 г розчиняли в ~10 мл води, фільтрували, осад відмивали холодним спиртом, потім ефіром, висушували до постійної маси та зважували. Для визначення вмісту дифторофосфату застосовували розроблений нами кінетичний метод [10]. Рентгенограми знімали на дифрактометрі "Дрон-2.0" в Со-випромінюванні в герметичних кварцевих кюветах, що заповнювались зразками продуктів у сухих боксах [11].

У табл. 1 і 2 наведені умови дослідів та вміст рідких і твердих фаз у досліджених системах. На рис. 1 зображені відповідні політерми розчинності. З метою коректності порівнянь на всіх рисунках політерми побудовані в координатах мольних співвідношень солей і розчинників (q). Вид політерм свідчить про складний характер фазових рівноваг і про зміну складу донних фаз. Поряд із гексафторофосфатом літію в певних температурних інтервалах кристалізуються сольвати складу 1:1, а при $t < -26.1$ °С у системі LiPF_6 —ГБЛ нами зафіксовано нестійкий кристалосольват $\text{LiPF}_6 \cdot 1.5\text{ГБЛ}$. При збільшенні температури у системі LiPF_6 —ПК на ділянці від -39.7 до -18.5 °С розчинність суттєво (у декілька разів) зростає, що свідчить про значний за розміром ендотермічний ефект розчинення сольвату $\text{LiPF}_6 \cdot \text{ПК}$. Останній інконгруентно плавиться

Таблиця 1

Розчинність LiPF_6 у пропіленкарбонаті

$t, ^\circ\text{C}$	Вміст LiPF_6 в рідкій фазі		Склад твердої фази
	% (мас.)	ПК, моль/моль	
-39.7	8.48	0.0622	$\text{LiPF}_6 \cdot \text{ПК}$
-34.1	12.51	0.0961	"
-31.8	16.42	0.1320	"
-26.1	21.07	0.1794	"
-21.0	29.19	0.2770	"
-18.5	31.48	0.3087	$\text{LiPF}_6 \cdot \text{ПК} + \text{LiPF}_6$
-16.7	31.32	0.3064	LiPF_6
-10.2	30.35	0.2928	"
-8.1	28.71	0.2706	"
+0.5	26.79	0.2459	"
+12.6	23.92	0.2113	"
+23.1	22.52	0.1953	"
+30.6	20.78	0.1763	"
+37.9	20.04	0.1684	"
+48.0	18.05	0.1480	"
+56.8	16.03	0.1283	"

Таблиця 2

Розчинність LiPF_6 у гаммабутиролактоні

$t, ^\circ\text{C}$	Вміст LiPF_6 в рідкій фазі		Склад твердої фази
	% (мас.)	ГБЛ, моль/моль	
-39.7	22.01	0.1599	$\text{LiPF}_6 \cdot 1.5 \text{ ГБЛ}$
-31.8	24.05	0.1794	"
-26.1	26.48	0.2041	$\text{LiPF}_6 \cdot 1.5 \text{ ГБЛ} + \text{LiPF}_6 \cdot \text{ГБЛ}$
-16.7	27.51	0.2151	$\text{LiPF}_6 \cdot \text{ГБЛ}$
-8.1	28.64	0.2274	"
+0.5	29.79	0.2405	"
+12.6	29.03	0.2318	"
+23.1	28.04	0.2208	"
+30.6	29.61	0.2384	"
+34.5	35.02	0.3054	"
+36.7	37.04	0.3334	$\text{LiPF}_6 \cdot \text{ГБЛ} + \text{LiPF}_6$
+38.1	36.51	0.3259	LiPF_6
+40.0	35.73	0.3151	"
+48.1	33.15	0.2810	"
+56.8	30.01	0.2430	"

при $t = -18.5 ^\circ\text{C}$, пізніше на ділянці від -18.5 до $+56.8 ^\circ\text{C}$ в якості донної фази виступає гексафторофосфат літію. На цій ділянці при збільшенні температури розчинність знижується від 31.48 до 16.03 %, тобто розчинення LiPF_6 у ПК супроводжується виділенням тепла. Різкий злам політерми в точці інконгруентного плавлення свідчить про значне розходження теплот приєднання першої та наступних молекул ПК до гексафторофосфату літію. Аналогічний злам у точці інконгруентного плавлення присутній також на політермі системи $\text{LiPF}_6\text{—ГБЛ}$ ($t = 36.7 ^\circ\text{C}$; $c = 37.04$ %). При цьому вища розчинність солі при однакових температурах, більш виражена температурна залежність розчинності та вища температура інконгруентного плавлення

$\text{LiPF}_6 \cdot \text{ГБЛ}$ свідчать на користь енергійнішої сольватації гексафторофосфату літію молекулами гаммабутиролактону в порівнянні з пропіленкарбонатом. Точки інконгруентного плавлення кристалосольватів визначені нами також шляхом плавлення в капілярах і складають $-18.2 ^\circ\text{C}$ для $\text{LiPF}_6 \cdot \text{ПК}$, $+36.4 ^\circ\text{C}$ для $\text{LiPF}_6 \cdot \text{ГБЛ}$, що добре узгоджується з даними ізотермічного методу. Цікаво, що в нашому випадку сольватуюча здатність апротонних розчинників знаходиться в антибатній залежності з іонізуючою — діелектрична стала розчинника та корегована електропровідність LiPF_6 у випадку ПК перевищує аналогічні значення для ГБЛ [12]. Мабуть, значна асоціація іонів, складність міжчасткової взаємодії в концентрованих розчинах солей в апротонних середовищах не дозволяють використовувати для цих випадків класичні моделі іонної сольватації.

Про значну роль сольватаційних ефектів при розчиненні комплексних фторидів в апротонних середовищах свідчить також порівняння розчинності різних солей у досліджених розчинниках [13—15]. Незважаючи на збільшення енергії кристалічних ґраток у ряду $\text{KPF}_6 \rightarrow \text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiBF}_4$, розчинність солей зростає в тому ж напрямку як для ПК (рис. 2, а), так і для ГБЛ (рис. 2, б). Єдиним зареєстрованим випадком переважного впливу енергії кристалічних ґраток є вища розчинність сольвату $\text{LiPF}_6 \cdot \text{ПК}$ на ділянці від -18.5 до $-24.0 ^\circ\text{C}$ у порівнянні з $\text{LiPF}_6 \cdot \text{ГБЛ}$. Можливо, що наявність

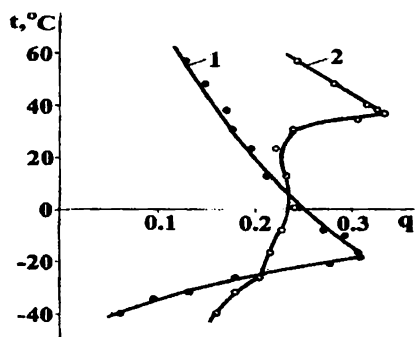


Рис. 1. Фазові рівноваги гексафторофосфату літію в пропіленкарбонаті та гаммабутиролактоні: 1 — $\text{LiPF}_6\text{—ПК}$; 2 — $\text{LiPF}_6\text{—ГБЛ}$.

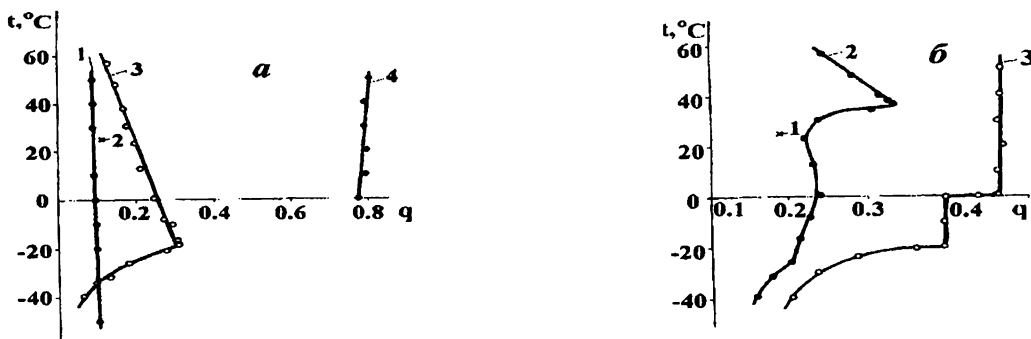


Рис. 2. Політерми розчинності комплексних фторидів лужних металів у пропіленкарбонаті (а): 1 — KPF_6 —ПК за даними [13]; 2 — KPF_6 —ПК; 3 — $LiPF_6$ —ПК; 4 — $LiBF_4$ —ПК за даними [14] і у гаммабутиролактоні (б): 1 — KPF_6 —ГБЛ; 2 — $LiPF_6$ —ГБЛ; 3 — $LiBF_4$ —ГБЛ за даними [15].

у кристалічній ґратці $LiPF_6 \cdot ПК$ більш об'ємних молекул пропіленкарбонату, в порівнянні з гаммабутиролактоном, спричиняє значне ослаблення зв'язків і полегшує перехід сольвату в рідку фазу. Це підтверджується також більш низькою температурою плавлення сольвату $LiPF_6 \cdot ПК$ у порівнянні з $LiPF_6 \cdot ГБЛ$.

РЕЗЮМЕ. Изотермическим методом исследована растворимость гексафторофосфата лития в пропиленкарбонате (ПК) и гаммабутиролактоне (ГБЛ) в температурном интервале от -40 до $+60$ °С. Из систем выделены и идентифицированы сольваты состава 1:1.

SUMMARY. Solubility of lithium hexafluorophosphate in propylene carbonate (PC) and γ -butyrolactone (GBL) has been studied by isothermic method in the temperature range from -40 to $+60$ °С. Solvates of composition 1:1 have been separated from the system and identified.

1. Croce F., D'Aprano A., Nanjundiah C., Koch V. R. et al // J. Electrochem. Soc. -1996. -143, № 1 -P. 154—159.
2. Naoi K., Mori M., Shinagawa Y. // Ibid. -1996. -143, № 8. -P. 2517—2522.
3. Заявка 1281676 Японії, МКІ⁴ НОІМ 6/16 / С. Кеніті (Японія), № 61-111934. -Опубл. 13.11.89.

4. Matsuda Y., Morita M., Suetsugu K. // J. Chem. Soc. Jap. -1988. -№ 8. -P. 1459—1464.
5. Чаукина Л. В., Плахотник В. Н., Шамахова Н. Н., Ковтун Ю. В. // Журн. неорган. химии. -1992. -36, № 9. -С. 1994—1996.
6. Goncharova I. V., Plakhotnik V. N. // 12th European Symp. on Fluorine Chem. -Berlin, Germany. -1998. -P. B30.
7. Гончарова И. В., Ковтун Ю. В., Плахотник В. Н. // Тез. докл. V Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах". -Санкт-Петербург. -1998. -С. 73.
8. Пат. України № 23556 А, МПК⁶ С01В 25/455 / В. М. Плахотник, Ю. В. Ковтун, І. В. Гончарова. -№ 97073736. -Опубл. 02.06.98.
9. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебранд и др. -М.: Химия, 1966. -С. 867.
10. Plakhotnik V. N., Goncharova I. V., Yeryomenko E. // 12th European Symp. on Fluorine Chem. -Berlin, Germany. -1998. -P. P11-18.
11. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скапов Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. -М.: Металлургия, 1970.
12. Плахотник В. Н., Сухая Е. М., Мишустин А. И. // Журн. неорган. химии. -1995. -40, № 10. -С. 1742—1744.
13. Брагин Н. И., Авдеев В. П., Шпак И. Е., Кузнецова Л. М. // Сб. Саратовского ун-та. -Саратов, 1977, № 5. -С. 142—148.
14. Ковтун Ю. В., Плахотник В. Н. // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных металлов. -Апатиты. -1988. -С. 181.
15. Плахотник В. Н., Ковтун Ю. В., Тульчинский В. Б. // Журн. неорган. химии. -1986. -31, № 10. -С. 2687—2690.

Дніпропетровський державний технічний університет залізничного транспорту

Надійшла 25.12.98