

УДК 541.135.27

ПЛОТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ LiClO_4 , LiBF_4 И LiPF_6 В СМЕСЯХ ДИЭТИЛКАРБОНАТ – ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ

Е.С.Юрина, Т.М.Варламова, В.М.Овсянников

Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 16.04.03 г.

Методом денсиметрии и кондуктометрии проведено изучение физико-химических свойств тройных систем LiX – диэтилкарбонат (ДЭК) – пропиленкарбонат (ПК) в интервале 10–50°C при концентрации солей 0.1–2.25 моль/л (где $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- , PF_6^- ; состав растворителя 25:75, 50:50, 75:25 мас.% соответственно). В двойной системе ДЭК – ПК установлено образование межмолекулярного ассоциата состава 1:1. Плотность электролитных растворов линейно меняется как с увеличением концентрации соли, так и с повышением температуры. Концентрационная зависимость удельной электропроводности (κ) носит экстремальный характер. Максимум κ находится в области концентрации солей 0.75–1.25 моль/л в зависимости от состава смешанного растворителя. Температурный коэффициент электропроводности для всех солей незначительно возрастает по мере увеличения содержания ПК. В исследуемых концентрационном и температурном интервалах по величине электропроводности соли можно расположить в следующий ряд: $\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- >> \text{BF}_4^-$.

The method of a densimetry and conductometry was study of physico-chemical properties of triple systems LiX – DEC – PC in an interval 10–50°C with salt concentrate 0.1–2.25 M (where $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- , PF_6^- ; a ratio of weights of solvents changed 25:75, 50:50, 75:25 mas.% accordingly). In a double system diethyl carbonate (DEC) – propylene carbonate (PC) was found formation of an intermolecular associate of a structure 1:1. Density electrolyte of solutions linearly varies both with increase of concentration of salt, and with temperature rise. The concentration dependence of electrical conductivity (κ) has extreme nature. The maximum is in the field of salt content 0.75–1.25M depending on a structure of a binary solvent. The temperature coefficient of electrical conductivity for all salts a little bit increases in process of increase of the contents of the PC. At any concentration and temperature, the salt can be arrange according to their conductivity: $\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- >> \text{BF}_4^-$.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время на рынок литиевых источников тока активно внедряется новый тип изделий – литий-ионные аккумуляторы (Li-ИА) [1, 2]. Идея создания подобного типа химических источников тока (ХИТ) очень быстро нашла практическое воплощение [3], в связи с чем многие вопросы теоретического и прикладного характера остались вне рамок глубокого анализа. Последнее является актуальным, поскольку Li-ИА обладают существенными конструктивными особенностями (отсутствие металлического литиевого анода), а также отличными от традиционных литиевых ХИТ принципами функционирования. В этом плане одна из основных задач, способствующих подбору эффективных проводящих сред для оптимизации эксплуатационных свойств литий-ионных аккумуляторов, – разработка принципов создания электролитных систем с необходимым набором электрохимических и физико-химических свойств.

Наиболее часто в качестве компонента жидкой проводящей среды в литиевых ХИТ используется пропиленкарбонат ввиду его высокой химической и электрохимической стабильности [4, 5]. Однако большая вязкость полученных растворов ограничивает возможность практического применения ПК. Поэтому для обеспечения оптимальных физико-химических свойств электролитных систем используют смешанные растворители на основе высокополярных соединений в сочетании с низкополярными,

обладающими малой вязкостью [6, 7]. В случае Li-ИА в качестве такого соразтворителя предлагается диэтилкарбонат. Настоящая работа является продолжением ранее проведенных исследований [8, 9] и включает в себя изучение плотности двойной системы ДЭК – ПК, электропроводности и плотности систем LiX – ДЭК – ПК в интервале 10–50°C при концентрации солей 0.1–2.25 моль/л (где $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- , PF_6^- ; состав растворителя 25:75, 50:50, 75:25 мас.% соответственно).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пропиленкарбонат квалификации “хч” после предварительной вакуумной перегонки выдерживали над свежепрокаленным оксидом кальция в течение 12 часов. Осушенный растворитель перегоняли в колонке (ч.т.т. 20) в токе азота при остаточном давлении 9 мм рт.ст. В процессе ректификации отбирали фракцию, кипящую при 110°C. Перегнанный ПК сушили в течение 3–4 суток над цеолитами типа NaA. Содержание влаги в растворах, определенное по методу Фишера, не превышало 0.005%. Препарат перхлората лития (LiClO_4) готовили по схеме, приведенной в работе [10]. Тетрафторборат лития (LiBF_4), предоставленный лабораторией В.Н.Плахотника (Украина), и гексафторфосфат лития (LiPF_6), предоставленный Сибирским химическим комбинатом, использовались без дополнительной подготовки. Показатели качества солей, а также методика

подготовки ДЭК приведены в [11]. Все операции по очистке исходных веществ и приготовлению растворов осуществляли в сухой атмосфере бокса над пентаоксидом фосфора. Измерения плотности и электропроводности проводили по методикам, описанным ранее [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность смесей ДЭК–ПК исследована во всем интервале концентраций компонентов при 10–50°C (табл.1). При переходе от ДЭК к ПК значения плотности увеличиваются, причем во всей области смешанных составов наблюдается незначительное отклонение от прямолинейной зависимости. Изотермы монотонно выпуклы к оси состава. С увеличением температуры значения плотности уменьшаются.

Таблица 1

Значения плотности растворов
в зависимости от состава бинарной смеси ДЭК–ПК, г/см³

ПК, м.д.	Температура, °С				
	10	20	30	40	50
1.000	1.2157	1.2025	1.1938	1.1838	1.1726
0.912	1.1896	1.1783	1.1682	1.1581	1.1461
0.822	1.1645	1.1537	1.1433	1.1331	1.1227
0.730	1.1406	1.1289	1.1181	1.1068	1.0977
0.634	1.1164	1.1051	1.0940	1.0843	1.0736
0.536	1.0914	1.0824	1.0711	1.0608	1.0506
0.435	1.0704	1.0594	1.0489	1.0381	1.0281
0.332	1.0473	1.0385	1.0264	1.0157	1.0067
0.224	1.0267	1.0158	1.0043	0.9945	0.9837
0.114	1.0027	0.9957	0.9839	0.9732	0.9623
0.000	0.9864	0.9750	0.9638	0.9527	0.9415

Большое значение в изучении объемных свойств растворов имеют дифференциальные величины, такие как молярный объем (V_m) и избыточный молярный объем (V^E_m), которые вычисляют на основании экспериментальных данных по формулам:

$$V_m = [X \cdot M_{ПК} + (1 - X) \cdot M_{ДЭК}] / \rho,$$

$$V^E_m = V_m - [X \cdot V_{ПК} + (1 - X) \cdot V_{ДЭК}],$$

где $M_{ПК}$, $M_{ДЭК}$ и $V_{ПК}$, $V_{ДЭК}$ – молярные массы и молярные объемы ПК и ДЭК соответственно, X – молярная доля ПК; ρ – плотность системы.

На рис.1 приведены зависимости V_m и V^E_m от состава смешанного растворителя при 20°C. Вид зависимости V^E_m позволяет судить о наличии взаимодействия в изучаемой системе. Значения V^E_m отрицательны во всей области состава. Это свидетельствует о том, что процесс образования растворов сопровождается сжатием. Величина сжатия составляет в экстремальной области 0.6%. Рост температу-

ры не оказывает заметного воздействия на положение экстремума. Проведенное исследование показало, что при взаимодействии ДЭК с ПК происходит образование межмолекулярного ассоциата состава 1:1. Анализ значений физико-химических констант выбранных растворителей позволяет предположить наличие в изучаемой системе диполь-дипольного взаимодействия, глубина которого с увеличением температуры возрастает.

Результаты экспериментальных данных по плотности смесей тройных систем LiX – ДЭК – ПК показали, что ρ линейно зависит от концентрации соли и температуры (табл.2, рис.2). С увеличением температуры величины плотности убывают. Обнаружено, что основной вклад в значения плотности растворов электролитов вносит плотность бинарного растворителя, а именно: увеличение массового

Таблица 2

Значения плотности растворов литиевых солей
в смешанном растворителе ДЭК–ПК при 20°C, г/см³

С _{соли} , моль/л	25 мас.% ДЭК – 75 мас.% ПК			50 мас.% ДЭК – 50 мас.% ПК			75 мас.% ДЭК – 25 мас.% ПК		
	LiBF ₄	LiPF ₆	LiClO ₄	LiBF ₄	LiPF ₆	LiClO ₄	LiBF ₄	LiPF ₆	LiClO ₄
0.10	1.1473	1.1550	1.1472	1.0931	1.0906	1.0874	1.0337	1.0351	1.0336
0.25	1.1568	1.1683	1.1577	1.0979	1.1050	1.0937	1.0407	1.0506	1.0426
0.50	1.1672	1.1904	1.1692	1.1105	1.1246	1.1064	1.0552	1.0743	1.0573
0.75	1.1791	1.2097	1.1789	1.1232	1.1429	1.1203	1.0684	1.0964	1.0731
1.00	1.1818	1.2304	1.1888	1.1331	1.1665	1.1439	1.0812	1.1225	1.0870
1.25	1.2050	1.2529	1.1983	1.1477	1.1871	1.1499	1.0955	1.1450	1.1010
1.50	1.2121	1.2755	1.2038	1.1588	1.2132	1.1649	1.1052	1.1676	1.1146
1.75	1.2213		1.2221	1.1722		1.1786	1.1193		1.1320
2.00			1.2388			1.1912			
2.25			1.2508			1.2072			

содержания ПК в смесях приводит к возрастанию свойства. Известно, что плотность – свойство, чувствительное к взаимодействию ионов соли с растворителем. В случае систем, содержащих соли с большими анионами, характер взаимодействия будет обуславливаться радиусом и зарядом катиона металла и природой растворителя. Это должно приводить к тому, что растворы различных литиевых солей в одном и том же растворителе будут иметь близкие значения плотности. Действительно, это подтверждается для изученных систем. В области малых концентраций значения плотности растворов очень близки для всех солей в выбранных составах бинарного растворителя. С увеличением концентрации электролита величины плотности растворов тетрафторбората и перхлората лития плавно возрастают, в то время как для системы на основе гексафторфосфата лития наблюдается резкое увеличение свойства.

**Плотность и электропроводность растворов LiClO_4 , LiBF_4 и LiPF_6
в смесях диэтилкарбонат – пропиленкарбонат**

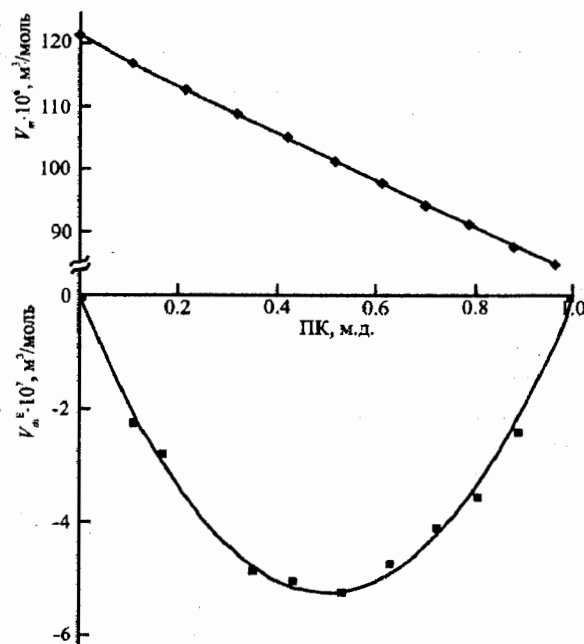


Рис.1. Зависимость молярного и избыточного молярного объема от состава смешанного растворителя ДЭК–ПК

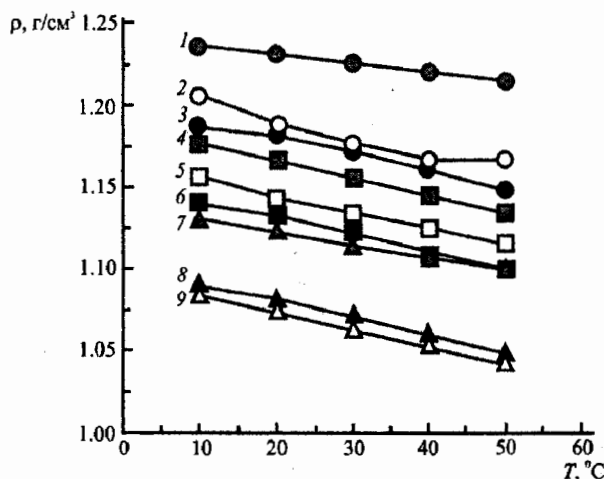
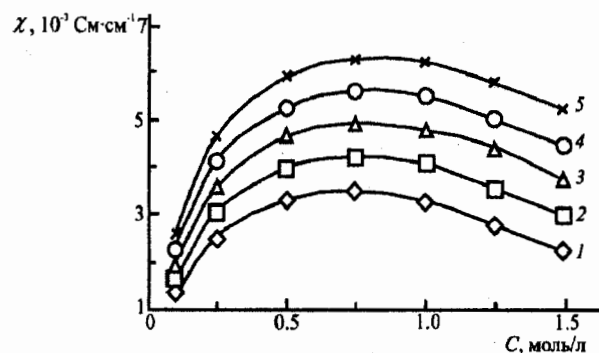
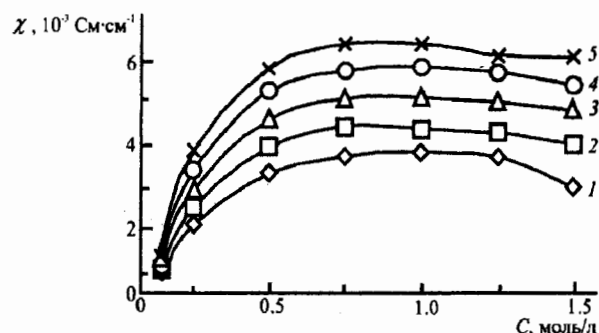


Рис.2. Зависимость плотности 1М электролитных растворов от температуры: 25 мас.% ДЭК – 75 мас.% ПК: 1 – LiPF_6 , 2 – LiClO_4 , 3 – LiBF_4 ; 50 мас.% ДЭК – 50 мас.% ПК: 4 – LiPF_6 , 5 – LiClO_4 , 6 – LiBF_4 ; 75 мас.% ДЭК – 25 мас.% ПК: 7 – LiPF_6 , 8 – LiBF_4 , 9 – LiClO_4

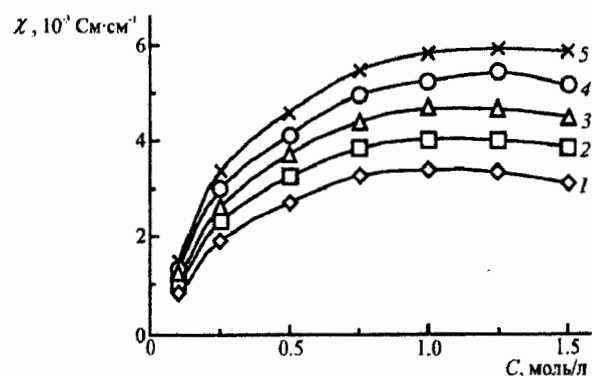
На основании экспериментальных данных построены зависимости удельной (рис.3–5) и эквивалентной электропроводности от концентрации соли, состава смешанного растворителя и температуры. Изменение удельной электропроводности изученных систем от концентрации соли носит экстремальный характер. Максимум удельной электропроводности во всех изученных системах находится в области концентраций солей 0.75–1.25 моль/л в зависимости от состава смешанного растворителя; увеличение массового содержания ДЭК приводит



а



б



в

Рис.3. Политермическая зависимость удельной электропроводности растворов системы LiPF_6 –ДЭК–ПК от концентрации соли: а – 25 мас.% ДЭК – 75 мас.% ПК, б – 50 мас.% ДЭК – 50 мас.% ПК, в – 75 мас.% ДЭК – 25 мас.% ПК; 1 – 10°C, 2 – 20°C, 3 – 30°C, 4 – 40°C, 5 – 50°C

к смещению максимума электропроводности в область более концентрированных растворов. Подобное смещение характерно для растворителей с низким значением диэлектрической проницаемости, к которым относится ДЭК. В качестве примера на рис.3 представлена зависимость удельной электропроводности системы LiPF_6 –ДЭК–ПК от концентрации соли. Вид изотерм для других систем аналогичен.

Зависимость удельной электропроводности растворов литиевых солей в бинарном растворителе

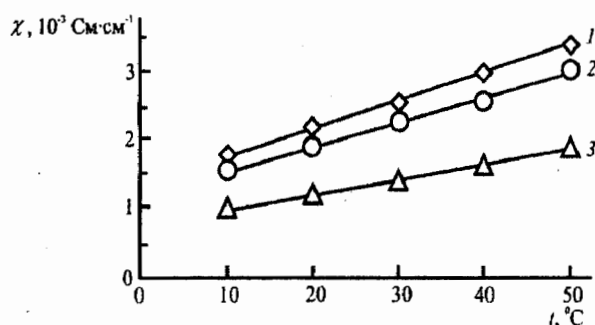


Рис.4. Зависимость удельной электропроводности 1М растворов системы LiBF_4 -ДЭК-ПК от температуры: 1 - 25 мас.% ДЭК - 75 мас.% ПК, 2 - 50 мас.% ДЭК - 50 мас.% ПК, 3 - 75 мас.% ДЭК - 25 мас.% ПК

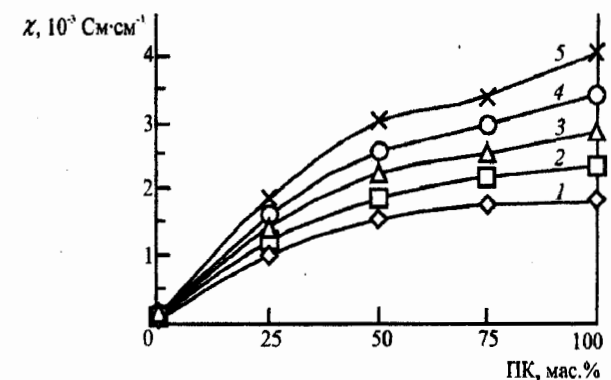
от температуры линейна. Температурный коэффициент электропроводности незначительно возрастает по мере увеличения содержания ПК в смешанном растворителе для всех солей. На рис.4 приведена температурная зависимость удельной электропроводности одномолярных растворов LiBF_4 в смесях ДЭК-ПК.

В системах LiX - ДЭК-ПК наблюдается классический характер хода изотерм эквивалентной электропроводности (λ), характерный для проводников второго рода [12]. Существенное снижение λ с ростом концентрации электролита свидетельствует об усилении катион-анионной ассоциации и увеличении вязкости растворов.

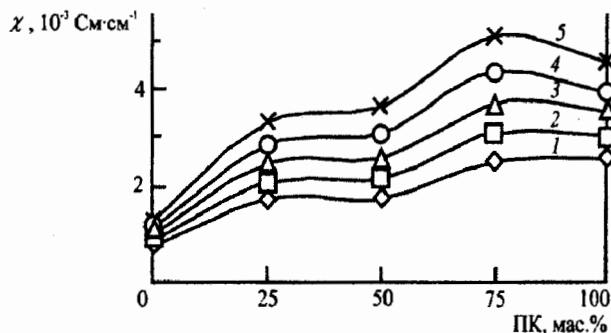
На рис.5 представлены зависимости удельной электропроводности одномолярных растворов LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 от состава смешанного растворителя ДЭК-ПК. Для системы LiBF_4 -ДЭК-ПК происходит увеличение абсолютных значений удельной электропроводности с ростом температуры и массового содержания ПК. Следует отметить, что электропроводность растворов LiClO_4 , LiPF_6 в бинарных смесях растворителей выше электропроводности растворов этих солей в каждом из компонентов смеси. Предположительно это можно связать с тем, что в результате смешения двух растворителей соотношение диэлектрической проницаемости и вязкости становится более оптимальным, чем для каждого растворителя в отдельности. Уменьшение радиуса аниона при переходе от PF_6^- к ClO_4^- и BF_4^- [13] приводит к существенному снижению проводимости для индивидуальных растворителей, а также их смесей. Наиболее простой подход к объяснению результатов подобного рода основан на представлениях об образовании ионных пар [14]. Образование ассоциатов в растворе может происходить разным способом. Из литературы известно [13], что для перхлората и тетрафторбората лития в большинстве растворителей является характерным образование контактных ионных пар $\text{Li}^+\text{-A}$, в то время как для гексафторфосфата лития, размер аниона которого значительно больше, предпочтительнее образование разделенных растворителем ионных пар типа $\text{Li}^+\text{...S...PF}_6^-$. Увеличение радиуса сольватированного иона PF_6^- по сравнению с BF_4^- , ClO_4^- и ослабление ассоциации с ионом Li^+ приводит к росту проводимости этой соли в бинарном растворителе ДЭК-ПК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

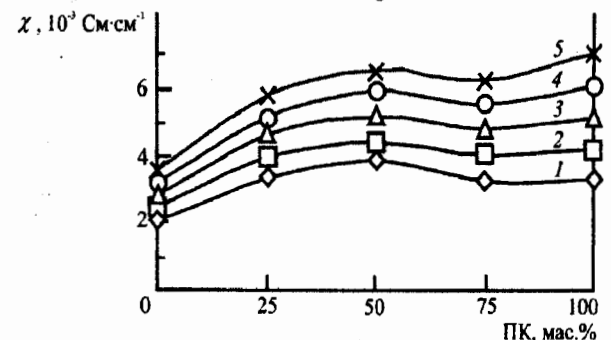
Проведенные исследования показали, что наилучшей проводимостью обладают 1М растворы рассматриваемых солей в смесях ДЭК-ПК с содержанием первого компонента 50-75 мас.%. При этом во всем концентрационном и температурном интервалах по величине электропроводности соли можно



a



б



в

Рис.5. Зависимость удельной электропроводности 1М растворов литиевых солей (а - LiBF_4 ; б - LiClO_4 ; в - LiPF_6) от состава смешанного растворителя ДЭК-ПК: 1 - 10°C, 2 - 20°C, 3 - 30°C, 4 - 40°C, 5 - 50°C

Плотность и электропроводность растворов LiClO_4 , LiBF_4 и LiPF_6
в смесях диэтилкарбонат – пропиленкарбонат

расположить в следующий ряд: $\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- \gg \text{BF}_4^-$.
Учитывая незначительные различия в величинах плотности растворов, можно ожидать слабое влияние состава растворителя и используемых солей на удельные объемные характеристики литиевых ХИТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Megahed S., Ebner W. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.155.
2. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: ИПК «Платина», 2002.
3. Yoshio Nishi // J. Power Sources. 2001. V.100. P.101.
4. Fujimoto H. et al. // J. Power Sources. 2001. V.93. P.224.
5. Katayama N., Kawamura T., Baba Y., Yamaki J. // J. Power Sources. 2002. V.109. P.321.
6. Izutsu K., Nakamura T., Miyoshi K., Kurita K. // Electrochim. Acta. 1996. V.41. №16. P.2523.
7. Moutouzas G. et al. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.830.
8. Юрина Е.С., Овсянников В.М., Варламова Т.М., Хмяков Е.И. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1, № 1, 2. С.69.
9. Юрина Е.С., Варламова Т.М., Овсянников В.М. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы VII Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2002. С.182.
10. Овсянников В.М., Демахин А.Г., Жуков А.Г., Живайкин В.М. // Журн. прикл. химии. 1991. Т.64. С.801.
11. Овсянников В.М., Варламова Т.М., Юрина Е.С. // Химические науки-99: Сб. науч. тр. Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 1999. Вып.1. С.95.
12. Плехотник В.Н., Товмаш Н.Ф., Ковтун Ю.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т.292, № 6. С.1426.
13. Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1993.
14. Шеварц М. // Успехи химии. 1970. Т.39, №7. С.1260.