

ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЯ В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Исследовано взаимодействие лития с органическими растворителями различной природы и смесями на их основе. Показано, что эффект введения второго компонента в раствор определяется, прежде всего, разностью их донорно-акцепторных свойств, которые определяются как взаимодействие металла с раствором и как растворимость коррозионных отложений на поверхности металла.

Интерес к изучению поведения щелочных металлов вызван как теоретической стороной дела, так и практической необходимостью, остро встающей в таких областях, как электроосаждение и преобразование химической энергии.

Трудности, возникающие при решении этих задач, связаны, прежде всего, с высокой активностью щелочных металлов, что приводит к техническому усложнению эксперимента и сужает круг растворителей, пригодных для работы с ними.

Поэтому первым вопросом, который встает при исследовании электрохимического поведения щелочных металлов, является вопрос об их химическом поведении в среде органического растворителя.

Взаимодействие щелочного металла с растворителем приводит либо к разложению растворителя, либо к растворению в нем металла с образованием раствора сольватированных электронов [1-3].

Подавляющее большинство координирующихся растворителей разлагается под действием щелочных металлов, хотя иногда протеканию такого процесса препятствует образование поверхностной защитной пленки – продукта взаимодействия металла с растворителем [4]. Можно найти много работ по поведению щелочных металлов в индивидуальных растворителях. Например, в пропиленкарбонате [5], тионилхлориде [6], γ -бутиролактоне [7], нитрометане [8], диметилформамиде [9], этиленкарбонате [10], тетрагидрофуране [11], ацетонитриле [4], уксусном ангидриде [4], гексаметилфосфорамиде [12], аммиаке [2], метиламине [3], диметоксиэтаноле [13] и многих эфирах. Однако мы не обнаружили данных по поведению щелочных металлов в смесях органических растворителей, за исключением тех случаев, когда концентрация второго компонента мала.

Данная работа посвящена изучению поведения лития в органических растворителях и бинарных смесях на их основе в широкой области концентрации, а также влиянию некоторых апротонных кислот на устойчивость системы литий - неводная жидкая фаза.

Контроль за поведением лития в среде органического растворителя осуществлялся визуально, потенциометрически и по изменению электропроводности жидкой фазы в процессе коррозии.

Все опыты проведены в условиях сухого бокса в атмосфере аргона, с тщательно очищенными растворителями.

По характеру поведения лития в растворителях их условно можно разделить на три группы.

К первой группе относятся растворители, в которых происходит растворение металла, иногда с выделением газообразных продуктов и разогревом. При этом растворы окрашиваются, и возрастает их электропроводность, достигая величины $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Это такие растворители, как ДМФА, хлороформ, пиридин, хлорбензол, ацетилацетон, ацетонитрил, ацетон, метилэтилкетон.

В растворителях второй группы на поверхности лития образуется наблюдаемая визуально поверхностная пленка, не растворяющаяся в данном растворителе.

Так, например, черная пленка образуется при выдерживании лития в течение месяца в нитрометане, диметилсульфоксиде, нитробензоле, диэтиловом эфире.

В растворителях третьей группы, таких как четыреххлористый углерод, бензол, диоксан и диэтиламин литий, сохраняется длительное время без видимого изменения состояние поверхности. Свойства жидкой фазы не меняются. Примеры этих групп растворителей представлены в таб. 1.

Таблица 1

Поведение некоторых индивидуальных растворителей по отношению к литию

№ п/	Состав раствора	Состояние электрода во времени (сутки)	Конечная электропроводн	Наблюдения
------	-----------------	--	-------------------------	------------

п	(мольный)	1	3	60	ость ($\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$)	
1.	Ацетон	Гель на поверхности	Гель		$6 \cdot 10^{-5}$	Гелеобразование с поверхности.
2.	Ацетилацетон	Разрушен			$2 \cdot 10^{-5}$	Разогрев, образование белого творожистого осадка.
3.	Ацетонитрил	Разрушен			$4 \cdot 10^{-4}$	Гелеобразование (хлопья), раствор окрашивается в желтый цвет.
4.	Ру	Разрушен			10^{-6}	Разрушение с образованием черного осадка и коричневого раствора.
5.	CCl_4	Без изменения			$<10^{-6}$	Никаких изменений
6.	Диэтиловый эфир	Потемнение поверхности			$<10^{-6}$	Заметного взаимодействия нет.
7.	Бензол	Без изменения			$<10^{-6}$	Никаких изменений

При исследовании смесей органических растворителей выяснилось, что поведение лития в бинарной смеси не зависит от того, устойчив он или неустойчив в каждом компоненте в отдельности (таб. 2).

Таблица 2

Поведение лития в смешанных растворителях

№ п/п	Состав раствора (мольный)	Состояние электрода во времени (сутки)			Конечная электропроводность ($\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$)	Наблюдения
		1	3	7		
1.	ДМСО + NM (1:1)	Разрушен	-	-	$3 \cdot 10^{-3}$	Бурная реакция, газовыделение, разогрев, окрашивание раствора в красный цвет.
2.	NM + ДЭА (1:1)	Без изменений			$\approx 10^{-6}$	
3.	ДМФА+ДЭА (1:1)	Кусок геля			$5 \cdot 10^{-5}$	Гелеобразование от электрода, раствор желтеет.
4.	Ру + ДЭА (1:1)	Хлопьеобразный комок			10^{-5}	С поверхности Li образуются желтые хлопья, раствор коричневый.
5.	NM+ДМФА (1:100)	Кусок геля			$5 \cdot 10^{-4}$	Гелеобразование от электрода с образованием оранжевого раствора.
6.	NM+ДМФА (1:1)	Черная поверхность			$5 \cdot 10^{-4}$	Газовыделение, сначала бурная реакция, потом замедление, по мере потускнения поверхности.
7.	NM+ацетон (1:1)	Белый творожистый осадок			$2 \cdot 10^{-4}$	Поверхность чернеет, раствор желтеет.
8.	ДМСО+ацетон (1:1)	Растворился	Гелеобразование	Гель красного	$4 \cdot 10^{-3}$	Выделение газа, окрашивание раствора в красный

				цвета		цвет.
9.	Ру + ацетон (1:1)	Кусок геля в растворе			$2 \cdot 10^{-5}$	Гелеобразование с поверхности.
10.	Ру + ацетилацетон	Белый творожистый осадок			10^{-4}	Хлопьеобразование, раствор окрашивается в оранжевый цвет.
11.	AN + ацетон (1:1)	Разрушен			$2 \cdot 10^{-4}$	Газовыделение, сплошное гелеобразование.
12.	Ацетилацетон + ДМСО (1:1)	Разрушен			10^{-3}	Li разрушается с образованием белого осадка и желтовато раствора.
13.	NM + ацетилацетон (1:1)	Разрушен			10^{-3}	Образуются белый творожистый осадок и желтый раствор.
14.	Ру +нафталин (нас.)	Разрушен			10^{-4}	Li растворяется с образованием темно-синего раствора.
15.	Ру + NH ₄ Cl (нас.)	Разрушен			10^{-3}	Li растворяется, раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет.
16.	AN + CCl ₄ (1:1)	Разрушен				Хлопьеобразование с поверхности, газовыделение, оранжевый раствор.
17.	AN + CCl ₄ (10:1)	Разрушен				Бурное газовыделение, разогрев, окрашивание раствора в красный цвет.
18.	Ацетон +ДМФА	Растворился				Разогрев, гелеобразование по всему объему.
19.	NM + CCl ₄ (1:1)	Без изменений				Раствор не изменяется.

Так, например, скорость взаимодействия диметилформаида и ацетона с литием увеличивается при разведении их бензолом или диэтиловым эфиром, в которых литий устойчив.

Особенно резкое возрастание скорости растворения металла в сравнении с чистыми компонентами наблюдается в системах ДМСО – NM, ДМСО – Ацетон и Ацетон – ДМФА.

С другой стороны, в некоторых смесях наблюдается и обратное явление, когда скорость взаимодействия металла с жидкой фазой много меньше скорости взаимодействия его с каждым компонентом в отдельности (ДМФА+ДЭА, NB+Ру).

Из таблицы 2 следует, что усиление скорости разрушения металла коррелирует с увеличением разности кислотно-основных свойств, взятых для смеси компонентов. Это характерно для всех сильных оснований (Ру, ДМСО, ДМФА), при добавлении к которым кислых компонентов (NM, ацетон, нафталин, хлорид аммония, четыреххлористый углерод) происходит интенсивное ускорение реакции, а использование стабилизирующего электрон нафталина и аммонийных солей приводит к появлению признаков сольватированного электрона в растворе (синий цвет, высокая проводимость раствора).

При этом устойчивость системы в значительной степени зависит от состава раствора (таб. 3). Добавление апротонной кислоты к устойчивой системе, как правило, сужает границы устойчивости металла в органической фазе. Так, растворение галогенидов кальция в диметилсульфоксиде приводит к заметному снижению стабильности данной системы по отношению к литию, причем более сильная апротонная кислота оказывает более сильное влияние

на устойчивость.

Таблица 3

Поведение лития в смесях в зависимости от концентрации компонентов

№ п/п	Состав раствора (мольный)	Состояние электрода во времени (сутки)			Наблюдения
		1	3	60	
1.	NM + Py (1:100)	растворился			На пов. – коричневая пленка, которая, растворяясь, окрашивает р-р в коричневый цвет.
2.	NM + Py (1:10)	Рыхлая пленка на поверхности			
3.	NM + Py (1:5)	Поверхность разъедена			Раствор желтеет
4.	NM + Py (1:2)	Без изменений		Без изменений	Раствор слегка желтеет к 20 суткам
5.	NM + Py (1:1)	Без изменений		Без изменений	Раствор светло-оранжевый
6.	NM + Py (2:1)	Без изменений		Без изменений	Раствор желтоватый
7.	NM + Py (5:1)	Без изменений		Без изменений	Раствор желтеет
8.	NM + Py (10:1)	Поверхность потемнела			Раствор желтеет
9.	AN + NM (10:1)	Без изменений	Почернел с I торца	Почернение с торцов	Раствор не изменяется
10.	AN + NM (5:1)	Без изменений		Без изменений	Раствор не изменяется
11.	AN + NM (2:1)	Без изменений		Почернел с торца (-ов)	Раствор не изменяется
12.	AN + NM (1:1)	Почернел на срезе	Почернел на срезе	Почернение	Раствор не изменяется
13.	AN + NM (1:2)	Темная поверхн.	Черная поверхн. ость	Полностью черная пов.	Раствор не изменяется
14.	AN + NM (1:5)	Пов.почернела	Черная поверхн. ость	Черная поверхность	Раствор не изменяется
15.	AN + NM (1:100)	Желтоватые хлопья на пов.	разрушен	-	Раствор пожелтел
16.	AN + NB (1:10)	Без изменений			Раствор не изменяется
17.	AN + NB (1:5)	Без изменений			Раствор не изменяется
18.	AN + NB (1:2)	Без изменений			Раствор не изменяется
19.	AN + NB (1:1)	Разрушен			Раствор окрашивается в темно-коричневый цвет.
20.	AN + NB (2:1)	Разрушен			Раствор окрашивается в темно-красный цвет.

21.	AN + NB (5:1)	Разрушен			Раствор окрашивается в малиновый цвет.
22.	AN + NB (10:1)	Разрушен			Раствор окрашивается в малиновый цвет.
23.	AN + NM (10:1) LiCl (нас.)	Разрушен			Желтый раствор
24.	AN + NM (8:1) LiCl (нас.)	Без изменений	Слегка пожелтел	Желтеет	Раствор желтеет
25.	AN + NM (6:1) LiCl (нас.)	Без изменений		Без изменений	Раствор желтеет
26.	AN + NM (4:1) LiCl (нас.)	Без изменений		Без изменений	Раствор желтеет
27.	AN + NM (2:1) LiCl (нас.)	Без изменений	Почернение	Черный	Раствор желтеет
28.	NB + Py (1:10)	Разрушен			Раствор окрашивается в коричневый цвет.
29.	NB + Py (1:5)	Разрушен			Темно-коричневый раствор (красноватый).
30.	NB + Py (1:2)	Почернел	Разрушен		Красный цвет раствора.
31.	NB + Py (1:1)	Почернел	Разрушен		Темно-коричневый раствор.
32.	NB + Py (2:1)	Черные хлопья на поверхности	Разрушен		Красный раствор.
33.	NB + Py (5:1)	Почернение на срезе	Разрушение с торцов, хлопья.	Разрушен	Раствор не изменяется.
34.	NB + Py (10:1)	Без изменений			Раствор не изменяется.

В таблице 3 представлены данные по устойчивости лития в смесях разной концентрации, из которых видно, что существуют области оптимального соотношения, в которых скорость разрушения минимальна по визуальным наблюдениям, хотя здесь необходимо отметить, что контроль проводился только по состоянию электрода, но не раствора. Регулируя состав раствора и выбирая соответствующую пару растворителей по их донорно-акцепторным свойствам, можно определить оптимальную область для использования на практике.

Полученные результаты дают возможность подобрать смесь органических растворителей, стабильную по отношению к литию для использования её в литиевых электрохимических преобразователях энергии.

Литература

1. Dey J.L. Alkali metal anions // Sci.Amer. - 1977. V.273, № 1. - P. 92-105.
2. Томпсон Д. Электроны в жидком аммиаке. - М.: Наука, 1979. - С. 142.
3. Demortier A., Backer M., Lepoutre G. Constantes association dans les solutions metal-ammoniac diluees // J.Chim-phys. et Phys.-chim. biol. - 1972. - V. 69. - № 3. - P. 380-388.
4. Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Поваров Ю.М., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым электродом. – Красноярск, 1983. - С. 14-26.
5. Nazri G., Muller R. Effect of residual water in propylene carbonate on films formed on

lithium // J.Electrochem.Soc. - 1985. - V. 132. - № 9. - P. 2054-2057.

6. Басов В.П., Карапетян Ю.А., Крысенко А.Д., Чувашкин А.И. Радиохимическое исследование процессов адсорбции на электродах ХИТ с литиевым анодом // Электрохимия. - 1985. - Т. 21. - № 4. - С. 558-560.

7. Dousek F.P., Jansta J./Electrochemical systems for galvanic cells in organic aprotic solvents. V. Electrochemical behaviour of gamma-butyrolacton // J.Electroanal.Chem. - 1976. - V. 74. - № 2. - P. 195-203.

8. Поваров Ю.М., Бекетаева Л.А., Астахов И.И., Суриков В.В., Мошнев О., Пурешева Б. Исследование пассивации лития в растворах двуокиси серы и в нитрометане электрохимическим и электронно-микроскопическими методами // Электрохимия. - 1982. - Т. 18. - № 9. - С. 1160-1169.

9. Пат. 2030722 Россия, МПК {6} G 01 L 9/18. N 4916880/10; Заявл. 25.01.91; Опубл. 10.03.95, Бюл. N 7.

10. Aurbach D., Daroux M., Faguy P.W., Yeager E./Identification of surface films formed on lithium in propylene carbonate solutions // J.Electrochem.Soc.- 1987. - V. 134. - № 7. - P. 1611-1620.

11. Koch V.R. Reactions of tetrahydrofuran and lithium hexafluoride roar senate with lithium// J.Electrochem.Soc. - 1979. - V. 126. - № 2. - P. 181-187.

12. Алпатова Н.М., Кришталик Л.И. Электрохимическая генерация сольватированных электронов // Итоги науки и техники, сер. элект рохимическая.- Т.15. - М.: ВИНТИ, 1979. -С. 135.

13. Aurbach Dh., Daroux M.L., Faguy P.W., Yeager E./Identification of surface films formed on lithium in dimethoxyethane and tetrahydrofuran solutions // J.Electrochem.Soc. - 1988. - V. 135. - № 8. - P. 1863-1871.