

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ  
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

СУХА Олена Михайлівна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛЯРИЗУЮЧОГО ВПЛИВУ ІОНУ  $Li^+$  НА  
АНІОН ГЕКСАФТОРОФОСФАТУ

02.00.01 - Неорганічна хімія

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ-1996

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00739459 (.)

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ  
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

СУХА Олена Михайлівна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛЯРИЗУЮЧОГО ВПЛИВУ ІОНУ  $Li^+$  НА  
АНІОН ГЕКСАФТОРОФОСФАТУ

02.00.01 - Неорганічна хімія

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ-1996

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Дніпропетровському державному технічному університеті залізничного транспорту.

Науковий керівник - доктор хімічних наук, професор  
ПЛАХОТНИК В.М.

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук  
Гельмбольдт В.О.  
- кандидат хімічних наук, доцент  
Нейковський С.І.

Провідна організація - Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського,  
м. Київ

Захист відбудеться " 13 " червня 1996 р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 03.05.04. в Українському державному хіміко-технологічному університеті, за адресою: 320640, МСП, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Українського державного хіміко-технологічного університету, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий " 8 " листопада 1996 р.  
ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук

*Молчанова*

Молчанова Н.Р.

### Загальна характеристика роботи

#### Актуальність проблеми.

Комплексні фториди літію у 70-80 роки висунулися у ряд перспективних матеріалів у зв'язку з використанням їх в сучасних перетворювачах і накопичувачах енергії. Це в першу чергу стосується до гексафторофосфату літію, електроліти, на основі якого дозволяють добиватися високих показників роботи літієвих батарей, у тому числі, питомої потужності та здібності до циклування.

Разом з тим,  $\text{LiPF}_6$  відрізняється невисокою стійкістю. Висока енергія зв'язку  $\text{Li-F}$  і малий радіус катіону  $\text{Li}^+$  роблять сильний поляризуєчий вплив на аніон гексафторофосфату, викликаючи його дестабілізацію. Врахування цього впливу необхідно при виборі умов синтезу солі, прогнозуванні найважливіших фізико-хімічних властивостей, у тому числі, термодинамічної і кінетичної стійкості, поведінки у розчинах і т.п.

Проблема врахування впливу зовнішньосферних катіонів на фторацидокомплекси є однією з ключових для хімії і технології неорганічних фторидів. Вирішення її має не тільки теоретичне, а й практичне значення. На жаль, знань у цій галузі недостатньо, вони накопичуються в основному, шляхом експерименту і не мають наукової основи. У зв'язку з цим пошук основних, домінуючих факторів, вплив яких обумовлює взаємозв'язок між фундаментальними характеристиками внутрішньої будови комплексних фторидів і зовнішніми виявами цих характеристик - фізико-хімічною поведінкою сполук - є однією із найактуальніших завдань хімії фтору і координаційної хімії.

Робота виконувалась згідно з планами Наукових Рад

національних Академій Наук України і Росії з неорганічної хімії, та відповідно з Державною програмою ДКНТ України (проекти 6871, 3.182, 4.4/301 на 1992-1996 р.). Фінансувалась Державним фондом фундаментальних досліджень України.

Мета роботи. Кількісне дослідження поляризуючого впливу іону літію на аніон гексафторофосфату і наслідків цього впливу на хід процесу гідролізу  $\text{PF}_6^-$  у присутності  $\text{Li}^+$ , на термодинаміку і кінетику термолізу  $\text{LiPF}_6$ , поведінку комплексу в апротонних середовищах, тощо.

Наукова новизна. Вперше виконано розрахунок електронної і просторової структури іонної пари, утвореної іоном літію та аніоном гексафторофосфату. На основі змінювання енергій зв'язку та ефективних зарядів складено прогноз фізико-хімічних властивостей  $\text{LiPF}_6$ .

Запропоновано механізм реакції лужного гідролізу  $\text{PF}_6^-$  в присутності  $\text{Li}^+$ . Показано, що вирішальний вплив на кінетику процесу робить послаблення зв'язку P-F в іонній парі ( $\text{LiPF}_5$ ).

Вперше на кількісному рівні вивчено термоліз гексафторофосфату літію з визначенням термодинамічних і кінетичних характеристик процесу.

Практична цінність. Одержані результати дозволяють оцінювати поляризуючий вплив катіонів на фторацидокомплекси, що дає можливість прогнозувати їх фізико-хімічну поведінку, а також сприяє розробці раціональних методів синтезу.

Дані про міжчасткову взаємодію у розчинах  $\text{LiPF}_6$  в апротонних розчинниках є важливою ланкою оптимізації складу електролітів для літієвих джерел струму. Один із елект-

ролітів успішно випробуваний у літєвому елементі з твердим катодом на основі діоксиду марганцю.

Методи дослідження. В роботі використані методи компонентного аналізу фторофосфорних систем, денсиметрії, кондуктометрії, вискозиметрії, дериватографії, кінетичні методи, а також вимірювання швидкостей спин-решіткової релаксації ядер літію-7.

При виконанні розрахунків електронної і просторової структури, розв'язанні рівнянь метематичної моделі, а також для розшифровки механізмів реакцій використані спеціальні програми і ЕОМ.

На запис вносятся:

- кількісні дані про розподіл електронної щільності при взаємодії іону  $\text{Li}^+$  з аніоном гексафторофосфату;

- ефекти поляризуючого впливу  $\text{Li}^+$  на  $\text{PF}_6^-$  (каталіз процесу гідролізу, зміщення рівноваги розпаду у водних розчинах, зниження термостійкості тощо);

- особливості фізико-хімічної поведінки розчинів  $\text{LiPF}_6$  у апротонних середовищах різної полярності.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались на конференціях: на II Всесоюзній конференції "Хімія та використання неводних розчинів" (Харків, 1989 р.); на V Всесоюзній Нараді "Проблеми сольватації та комплексоутворення у розчинах", (Іваново, 1991 р.); на III Нараді країн СНД з літєвих джерел струму (Єкатеринбург, 1994 р.); на I Українському електрохімічному з'їзді НАН України, (Київ, 1995 р.); на 35-м конгресі "IUPAC" (Турція, Стамбул, 1995 р.); на 11 Європейському симпозиумі з хімії фтору (Словенія, Любляна,

1995 р.).

Публікації: За темою дисертації опубліковано 10 наукових праць.

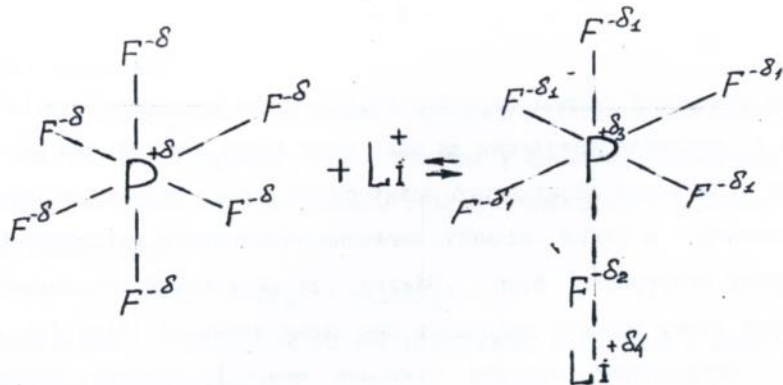
Структура та обсяг. Дисертація складається з 2 розділів, викладена на 260 сторінках машинописного тексту, що включає 84 рисунки та 75 таблиць.

Основний зміст роботи

1. Розрахунки електронної і просторової структури системи  $Li^+ \dots PF_6^-$

Розрахунки виконувались з використанням програми GAUSSIAN-80. Енергетичні характеристики екстремальних точок уточнювались з урахуванням електронної кореляції за методом Міллера-Пессета третього порядку. На рис. 1 показані зміни енергії зв'язку, ефективних зарядів і рівноважних міжатомних відстаней при утворенні іонної пари  $\{LiPF_5\}$  шляхом взаємодії іону літію і аніону гексафторофосфату. На рис. 2 показаний розподіл електронної щільності в іонній парі  $\{LiPF_5\}$ .

Зближення часток призводить до зміни структури вихідного октаедру, зміненню ефективних зарядів і міжатомних відстаней. Симетричні картини розподілу електронної щільності і електростатичного потенціалу, характерні для вихідного аніону, суттєво змінюються при наближенні іонів  $Li^+$ . Відбувається перетікання електронної щільності на катіон і зменшення донорної здатності мосткового атому фтору, і послаблення його зв'язку з центральним атомом. Так, у вихідному аніоні гексафторофосфату енергія зв'язку атома P(V) з лігандами складає 135,4 кДж/моль, а відстань фосфор-фтор 1,74 Å.



$\Delta E(p-F) = 32,4$ ккал/моль	$\Delta E(p-F) = 21$ ккал/моль	$R(p-F) = 1,85$ Å
$R(p-F) = 1,74$ Å	$\Delta E(p-F_1) = 16$ ккал/моль	$R(p-F_1) = 2,23$ Å
$-\delta = -0,502$	$\Delta E(Li-F_1) = 188$ ккал/моль	$R(Li-F_1) = 1,71$ Å
$+\delta = 2,012$	$-\delta_1 = -0,463$	$+\delta_3 = 2,033$
	$-\delta_2 = -0,323$	$+\delta_4 = 0,605$

Рис. 1. Змінення енергій зв'язку, ефективних зарядів, міжтомних відстаней у вихідному гексафторо-комплексі і іонній парі  $(LiPF_6)$

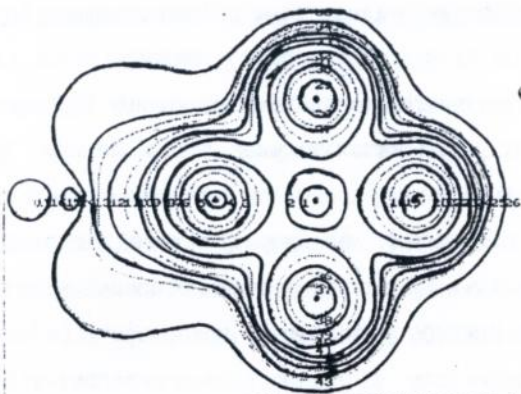


Рис. 2. Розподіл електронної щільності в іонній парі  $(LiPF_6)$

При утворенні іонної пари  $\{LiPF_5\}$ , велика спорідненість  $Li^+$  до F викликає появлення зв'язку іону літію з містковим фтором і зниженню ефективного позитивного заряду  $Li^+$  майже наполовину, а також значного зниження ефективного негативного заряду мосткового фтору. Цікаво, що ефективний позитивний заряд атому фосфору змінюється при цьому незначно (біля 1%).

Установлено значення зниження енергії зв'язку атому фосфору з мостковим лігандом і взаємозв'язане з цим збільшення відстані між цими частками до 2,23 Å. Зменшення енергії зв'язку вдвічі (до 67,7 кДж/моль) є свідченням достатньо глибоких деформацій електронної структури фторацидокомплексу і дозволяє припустити наявність достатньо відчутних ефектів впливу  $Li^+$  на фізико-хімічну поведінку гексафторофосфату. В той же час, незначна зміна ефективного заряду атому P(V) не повинна викликати зміни в доступності його орбіталей для атаки нуклеофільними реагентами.

## 2. Дослідження впливу іону $Li^+$ на кінетику лужного гідролізу $PF_6^-$ - аніону.

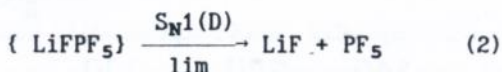
Одним із виявів поляризуючого впливу  $Li^+$  на аніон  $PF_6^-$  може бути катіонний каталіз реакції заміщення лігандів у внутрішній сфері комплексу. Для перевірки цього припущення і одержання кількісних характеристик нами поставлено декілька серій дослідів по вивченню рідиннофазової кінетики лужного гідролізу гексафторофосфату в присутності  $Li^+$ . У зв'язку з високою стійкістю  $PF_6^-$  досліді проведені у спеціальній герметичній апаратурі, в інтервалі температур 150-210°C при іонній силі  $\mu=1,05$  і в умовах практично постійної концент-

рації іонів  $\text{Li}^+$ .

Припущений механізм безпосереднього каталітичного впливу літію на гідроліз  $\text{PF}_6^-$  полягає у швидкому оборотному приєднанні іонів  $\text{Li}^+$  до аніонів гексафторофосфату з утворенням іонних пар:



і подальшим їх розпадом по дисоціативному механізмі в швидкіснолімітуючій стадії:



За умови зміщення рівноваги (1) вліво кінетичне рівняння спрощується і достатньо точно може бути описано рівнянням реакції псевдопершого порядку

$$-dZ/dt = (k_1 + K_{Li}[\text{Li}^+])Z, \quad (3)$$

де  $Z$  - доля нерозкладеного субстрату,

$k_1$  і  $K_{Li}$  - константа швидкості акватації  $\text{PF}_6^-$  і константа каталізу відповідно.

На рис. 3 представлена типова серія кінетичних кривих для одної із досліджуваних температур. У всій дослідженій області температур і концентрацій каталізатора, лужний гідроліз  $\text{PF}_6^-$  у присутності хлориду літію добре описується рівнянням (3). Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих зберігають лінійність у широких інтервалах ступенів розкладу, що є одним із підтверджень вибраного механізму процесу. Другим підтвердженням механізму є лінійність залежності спостережуваної константи швидкості від концентрації іонів літію.

Температурні залежності  $k_1$  і  $K_{Li}$  добре описуються

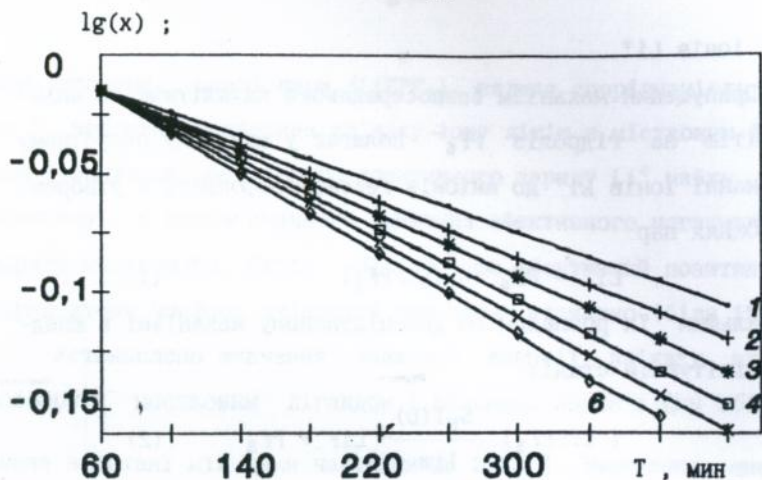


Рис. 3. Залежність логарифму ступеня нерозкладеного  $\text{PF}_6^-$  від часу при  $t=150^\circ\text{C}$  і концентраціях  $[\text{Li}^+]$  моль/л: 1 - 0; 2 - 0,1; 3 - 0,2; 4 - 0,3; 5 - 0,4; 6 - 0,5.

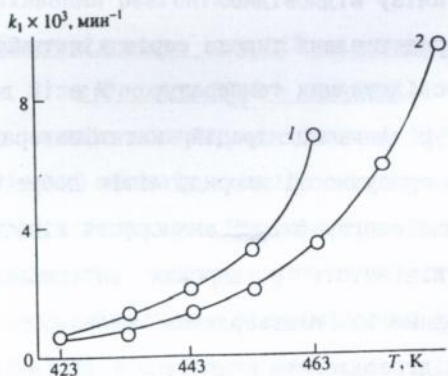


Рис. 4. Залежність  $k_1$  від температури при  $\mu=0,12$  (1) і  $\mu=1,05$  (2)

рівняннями Арреніуса. Із них знайдено: для некаталітичного процесу  $E_a = 145 \pm 1,4$  кДж/моль;  $\Delta S^\ddagger = -68,5 \pm 3,1$  Дж/град·моль; для каталітичного процесу  $E_a = 141,2 \pm 2$  кДж/моль;

$\Delta S^\ddagger = -66,5 \pm 2,1$  Дж/град·моль. Величини енергій активації дуже близькі (їх довірительні інтервали практично перекриваються). Отже, при формуванні перехідного стану відбувається практично повна компенсація енергетичних витрат, необхідних для руйнування гідратних оболонок при утворенні іонних пар, виграшом енергії за рахунок послаблення зв'язку P-F.

Співставлення активаційних параметрів досліджуваної системи ( $\text{Li}^+ - \text{PF}_6^-$ ) з системою ( $\text{Li}^+ - \text{AsF}_6^-$ ) показує, що каталітична активність іонів  $\text{Li}^+$  знаходиться в симбатній залежності від величини радіусів іонів  $\text{PF}_6^-$  і  $\text{AsF}_6^-$  і дорівнює  $1,7 \div 2,4$  і  $2,4 \div 3,8$  відповідно.

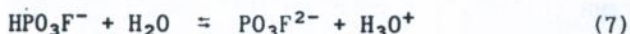
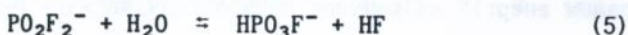
Певно, цей факт зв'язаний з наявністю деякого вкладу процесів дегідратації аніону в енергетику утворення іонних пар і є побічним свідченням того, що прискорений розпад іонної пари настає при наявності безпосереднього контакту  $\text{Li}^+$  з  $\text{PF}_6^-$ .

На рис. 4 показані температурні залежності констант швидкостей некаталітичного гідролізу при різних іонних силах 0,12 (крива 1) і 1,05 (крива 2). В області температур  $150 \div 160^\circ\text{C}$  вплив іонної сили невеликий і дорівнює хибам дослідів. При подальшому підвищенні температури, різниця величин констант швидкостей збільшується. Очевидно, при температурах понад  $160^\circ\text{C}$  відбувається значне послаблення сольватуючих властивостей розчинника і кількість молекул води, які

здатні формувати перехідне становище, стає незначною.

### 3. Вплив іонів $Li^+$ на рівновагу гідролізу $PF_6^-$ .

Було встановлено, що іони  $Li^+$  роблять вплив на рівновагу гідролізу  $PF_6^-$  - аніону. Реакції гідролізу включають стадії утворення дифторофосфат-аніону, частково депротонованої монофторофосфорної кислоти, аніону дигідрофосфату і фториду водню. Домінуючими є рівноваги:



При введенні іонів  $Li^+$  додається процес утворення  $LiF$ :



який зміщує рівновагу розпаду гексафторофосфату вправо. Крім того, накопичення іонів  $H_3O^+$  збільшує швидкість процесу. Показано, що введення солі літію призводить до зростання рівноважних ступенів гідролізу гексафторофосфат-аніону. Цей ефект прогресує по мірі збільшення концентрації  $Li^+$ . Швидкість гідролізу зростає при збільшенні концентрації солі літію.

Таким чином, іони літію впливають як на рівновагу, так і на швидкість гідролізу. Цей вплив може бути зумовленим дією двох факторів - безпосередньою дією зовнішньосферного катіону на кінетику гідролізу  $PF_6^-$  (первинний каталітичний ефект) та збільшенням кислотності розчину за рахунок протікання процесу (8) і дією протонного каталізу (вторинний каталітичний ефект).

#### 4. Термічна стійкість гексафторофосфату літію.

Досліджували вплив іону  $\text{Li}^+$  на термічну стійкість  $\text{LiPF}_6$  методом термогравіметрії. На рис. 5 показана характерна термогравіграма процесу термолізу комплексу. На кривих зафіксовано два ендоефекти. Перший, при  $340+380$  К, ми віднесли до виділення вологи. Другий, основний ендоефект при  $430+500$  К, безперечно, пов'язаний з розривом донорно-акцепторного зв'язку, виділенням газообразного пентафториду фосфору і утворенням фториду літію. Це узгоджується з кривою зміни маси.

Використовуючи як еталон високочисту щавелеву кислоту, за методом Берга визначена ентальпія термолізу. Вона складає  $\approx 50$  кДж/моль, що знаходиться в одній області з величиною енергії зв'язку фосфор-фтор в іонній парі  $\{\text{LiPF}_5\}$ .

Визначення передбачного механізму терморозпаду і розрахунок відповідних кінетичних характеристик виконані з використанням різних механізмів гетерогенних процесів. Найбільш відповідає експериментальним даним (коефіцієнт кореляції більше 99%) механізм, лімітуючою стадією якого є хімічне перетворення на межі розподілу фаз  $\text{PF}_5$  і  $\text{LiF}$ . При цьому енергія активації процесу термолізу складає  $190,4$  кДж/моль.

Суттєва різниця термодинамічних і кінетичних параметрів термолізу пояснюється, вірогідно, тим, що найбільш повільною стадією є хімічне перетворення, тобто розрив зв'язку P-F і перехід значної маси в газову фазу (маса  $\text{PF}_5$  в 5 раз більше, ніж маса  $\text{LiF}$ , який залишається в твердій фазі), що призводить до кінетичного гальмування.

Одержані дані показують також принципову можливість виділення вологи із  $\text{LiPF}_6$  (рис. 5) і свідчать про труднощі

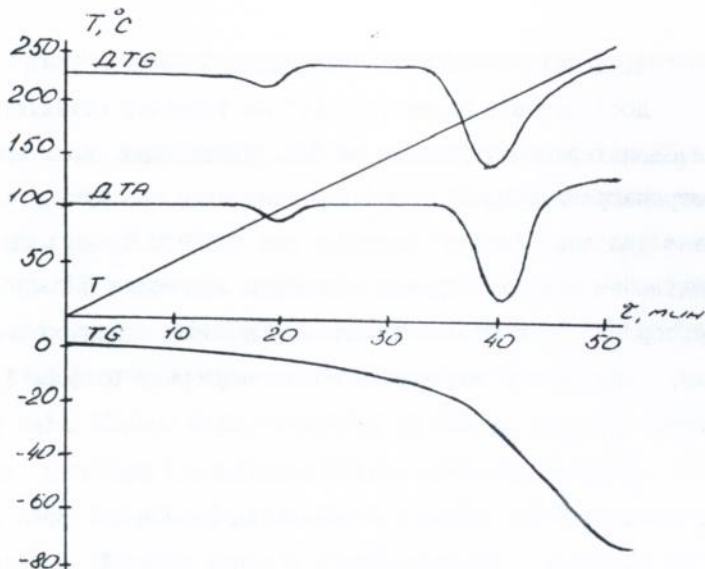


Рис. 5. Термогравіграма термолізу  $\text{LiPF}_6$

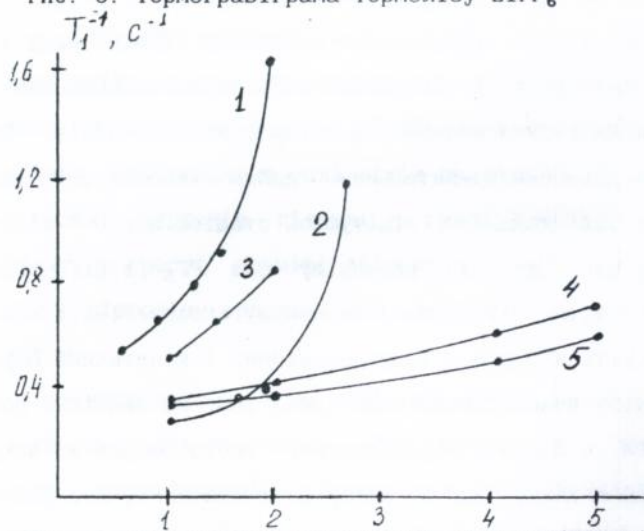


Рис. 7. Залежність швидкостей спин-решіткової релаксації ядер  $\text{Li-7}$  від концентрації в різних розчинниках: 1 - ПК; 2 - ГБЛ; 3 - ДМЕ; 4 - ТГФ;

5 - MeTГФ

синтезу  $\text{LiPF}_6$  прямою сушкою кристалогідрату.

5. Дослідження фізико-хімічних властивостей розчинів

$\text{LiPF}_6$  в апротонних диполярних розчинниках

Як сказано вище, розчини гексафторофосфату літію в диполярних апротонних розчинниках використовуються в літєвих акумуляторах. Міжчасткова взаємодія в таких системах включає процес катіон-аніонної асоціації з утворенням іонних пар  $\{\text{LiPF}_5\}$ , що впливає на їх фізико-хімічні властивості, в першу чергу на здатність до транспорту зарядів. Нами вивчені фізико-хімічні властивості бінарних систем, які включають гексафторофосфат літію і ряд апротонних розчинників: пропіленкарбонат (ПК), гамабутиролактон (ГБЛ), 1,2-диметоксіетан (ДМЕ), тетрагідрофуран (ТГФ), 2-метілтетрагідрофуран (MeТГФ), диглім (ДГ). Одержані результати свідчать про принципову різницю в поведінці  $\text{LiPF}_6$  в розчинниках різної полярності.

В полярних структурованих середовищах залежності питомої і еквівалентної електропровідностей від концентрації і температури мають характер класичний для провідників другого роду. У той же час, в розчинниках з невисокою діелектричною проникністю (приблизно 7 і менше) ізотерми електропровідності проходять через 2 екстремуми, при цьому провідність збільшується на порядок і більше. Якісно аналогічна ситуація має місце і для інших фторокомплексів - бору і миш'яку (рис. 6). В більшості розчинників з невисокою проникністю спостерігається ще одне незвичайне для провідників другого роду, явище - зворотний температурний коефіцієнт електропровідності. Цей ефект проявляється в певній, характерній для кожної системи області концентрацій. Вірогідно, в середови-

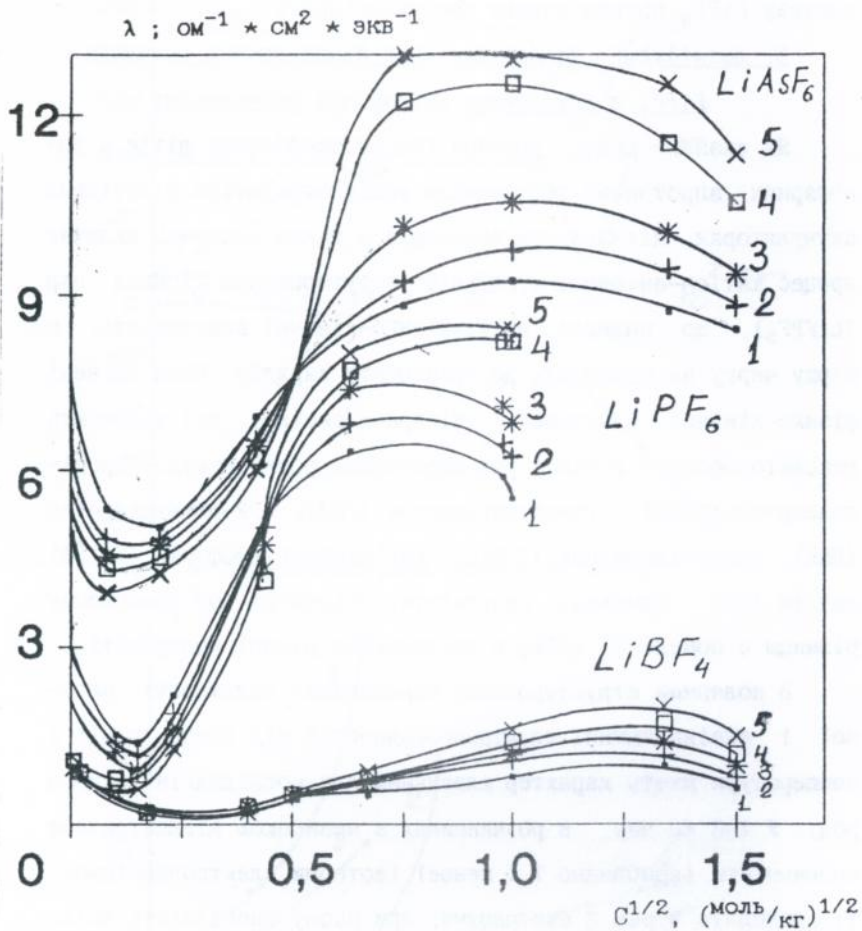


Рис. 6. Залежність еквівалентної електропровідності розчинів фторокомплексів літію в ТГФ від концентрації при різних температурах, °С:  
 1 - (-20); 2 - (0); 3 - (+25); 4 - (+40);  
 5 - (+50)

щах з невисокою полярністю розчинника міжчасткова взаємодія не обмежена звичайною катіон-аніонною асоціацією, а включає утворення складних олігомерних структур, які складаються із катіонів, аніонів, асоціатів, молекул розчинника. Наявність таких структур і їх відносна стійкість значно впливають на транспорт зарядів.

На рис. 7 показані концентраційні залежності швидкостей релаксацій ядер літію-7 в розчинах  $\text{LiPF}_6$  у різних апротонних середовищах. В досліджуваному діапазоні параметрів, ріст концентрацій, який сприяє асоціації, призводить до збільшення градієнту електричного поля навколо ядер літію-7 і росту швидкостей релаксації. Разом з тим, виразної кореляції між іонізуючою здатністю розчинників і швидкістю релаксації не спостерігається. Очевидно, тут має місце вплив додаткових факторів - хелатних ефектів, якщо молекули розчинників здатні до бідентантної координації (наприклад, ДМЕ), а також різні симетрія і твердість багатоцентрових структур, які відбиваються на градієнті електричного поля навколо ядер літію.

6. Результати випробовувань електролітів на основі  $\text{LiPF}_6$  в джерелат струму.

Проведені випробовування літієвих елементів типорозміру R6. Електролітом був 0,5 М розчин  $\text{LiPF}_6$  в ДМЕ. Для приготування використовувалась маса на основі діоксиду марганцю, модифікованого оксидом вісмуту. Електрохімічні випробування виконувались в ГНДЛ Українського державного хіміко-технологічного університету. Циклування проводили в гальваностатичному режимі на потенціостаті ПІ-501 при однаковій щіль-

ності розрядного і зарядного струмів  $i = 0,8 \text{ мА/см}^2$ . Встановлено, що джерела характеризуються високою напругою розімкненого ланцюга ( $\approx 3,6 \text{ В}$ ), достатньо високою питомою енергоемкістю, а також здатністю до циклування. Порівнюючи з аналогічним елементом на базі електроліту із розчину  $\text{LiClO}_4$  в ПК-1,2-ДМЕ можна зробити висновок, що при однакових умовах ті джерела, в яких використовується  $\text{LiPF}_6$  характеризуються більш високою місткістю і робочою напругою.

#### Висновки.

1. Проведено розрахунки електронної та просторової структури аніону гексафторофосфату  $\text{PF}_6^-$  та його іонної пари з катионом літію  $\{\text{LiPF}_6\}$ . Встановлено наявність глибокої деформації електронної структури фторацидокомплексу під впливом  $\text{Li}^+$ , у тому числі, значна зміна ефективного заряду на мостиковому атомі фтору і зменшення енергії його зв'язку з центральним атомом.

Одержані результати, нарівні з фактом малої зміни ефективного заряду фосфору, дозволяють прогнозувати особливе положення  $\text{LiPF}_6$  в ряді гексафторофосфатів лужних металів при незмінному механізмі заміни ліганда в швидкіснолімітуючій стадії.

2. Вивчено вплив іонів  $\text{Li}^+$  на рівновагу і кінетику активації аніону гексафторофосфату. Введення солей літію призводить до систематичного збільшення швидкості процесу, а також до зміщення рівноваги в сторону продуктів розпаду аніону. Цей вплив узгоджується з оцінкою рівноважних ступенів перетворення згідно з математичними моделями і встановлює наявність як первинного, так і вторинного каталітич-

них ефектів.

3. На основі результатів квантово-хімічних розрахунків висловлені припущення про механізм лужного гідролізу  $\text{PF}_6^-$  з участю іонів  $\text{Li}^+$ , який полягає в утворенні іонних пар  $\{\text{LiPF}_6\}$  і їх розпаду по дисоціативному механізму в стадії, яка визначає швидкість. Експериментальні дані, одержані в лужних середовищах в інтервалі концентрацій  $\text{Li}^+$  від 0 до 0,5 М і температур 150–210°C, підтверджують механізм процесу і дозволяють з достатньою точністю розрахувати константи швидкості, каталізу і активаційні параметри паралельних реакцій активації та каталітичного гідролізу.

4. Співставлення енергій і ентропій активації процесу розпаду аніону  $\text{PF}_6^-$  з аналогічними фторацидокомплексами в присутності поляризованих зовнішньосферних катіонів дозволяє установити наявність компенсації енергетичних витрат на зруйнування гідратних оболонок виграшом енергії за рахунок послаблення зв'язку фосфор-фтор при формуванні перехідного стану у присутності  $\text{Li}^+$ . З використанням цих даних, а також дослідів при різних іонних силах, проведена орієнтована оцінка температурної межі послаблення сольватуючого впливу води на хід процесу гідролізу аніону  $\text{PF}_6^-$ .

5. Термогравіметричним методом в інертному середовищі, при різних швидкостях нагрівання, проведені дослідження термодинаміки і кінетики термолізу високочистого гексафторофосфату літію. За методом Берга розрахована ентальпія розпаду  $\text{LiPF}_6$  на фторид літію і пентафторид фосфору ( $\Delta H_{298}^\circ = 50$  кДж/моль). Найбільш вірогідно, що швидкістьлімітуючою стадією термолізу є розрив хімічного зв'язку P-F на межі поділу

фаз. Велика висота активаційного бар'єру ( $E=190,4$  кДж/моль) пов'язана, певно, з високою міцністю зв'язку P-F і із значними змінами маси в момент відщеплення молекули  $PF_5$ .

6. Вивчені фізико-хімічні властивості (електропровідність, щільність, в'язкість) розчинів гексафторофосфату літію в апротонних розчинниках (ПК, ГБЛ, 1,2-ДМЕ, ТГФ і 2-МеТГФ в широкому інтервалі концентрацій і температур.) Показаний суттєвий вплив діелектричної сталої розчинників. В полярних структурованих середовищах, в умовах обмеження міжчасткової взаємодії катіон-аніонною асоціацією реалізується класичний механізм транспорту зарядів і переважне значення набуває в'язкість середовища.

7. В середовищах з невисокою полярністю спостерігається двоекстремальний хід ізотерм еквівалентної електропровідності. В більшості випадків проявляється незвичайний для провідників другого роду зворотний температурний коефіцієнт провідності. Сформульована гіпотеза про утворення в таких розчинах більш складних структур, які включають іони, асоціати та молекули розчинників.

8. З використанням методу вимірювання швидкостей спінеріткової релаксації ядер літію показано зростання градієнту електричного поля навколо останніх при збільшенні концентрації розчинів, що обумовлено утворенням іонних пар  $\{LiPF_5\}$ . Відсутність чітких кореляцій між швидкостями релаксації і іонізуючою здатністю розчинників є наслідком стеричних затруднень при утворенні сольватних оболонки іонів або ускладненням міжчасткової взаємодії в системах.

9. Показана принципова можливість використання дослід-

жуваних розчинів як електролітів для літєвих джерел струму, які можна перезаряджати, з катодами на основі диоксиду марганцю, модифікованого оксидом вісмуту.

Основний зміст дисертації опубліковано в таких роботах:

1. Влияние ионных радиусов солей на электропроводность растворов комплексных фторидов в апротонных средах / Плахотник В.Н., Шамахова Н.Н., Чаукина Л.В., Сухая Е.М. // Химия и применение неводных растворов: Матер. II Всес. конф. - Харьков, - 1989. - Т.1. - С.151.

2. Влияние природы соразтворителя на процессы комплексообразования в системах  $Li_3F_x$  - апротонная среда / Чаукина Л.В., Шамахова Н.Н., Плахотник В.Н., Ковтун Ю.В., Сухая Е.М. // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Матер. V Всес. сов. - Иваново, - 1991. - С.177.

3. Электролиты на основе гексафторофосфатов щелочных металлов и их использование в литиевых ХИТ / Сухая Е.М., Плахотник В.Н., Шамахова Н.Н. и др. // Литиевые источники тока: Матер. III Сов. стран СНГ. - Екатеринбург, - 1994. - С.44.

4. Плахотник В.Н., Сухая Е.М. Кинетика и механизм гидролиза гексафторофосфата в присутствии ионов  $Li^+$  // Коорд. химия. -1995. - Т.21. - N2. -С.105-107.

5. Ионная ассоциация в растворах солей лития в 4-бутиролактоне / Мишустин А.И., Плахотник В.Н., Плахотник А.В., Сухая Е.М. // Журнал физич. химии. - 1995. - Т.69. - N4. - С.756-758.

6. Плахотник В.Н., Сухая Е.М., Чаукина Л.В. Физико-химические свойства электролитов для химических источников то-

ка и суперконденсаторов // I Украинский электрохимический съезд НАН Украины, Киев, 1995. - С.168.

7. Kinetics and mechanism of ligand substitution in fluorocomplexes of p-elements / V.N. Plakhotnik, Ye.M. Sukhaya, L.A. Yaryshkina V.M. Pinchuk // 35<sup>th</sup> IUPAC Congress, Istanbul, Turkey, 1995. - P.344.

8. Complex fluorides of alkali metals and their solutions in aprotic media as advanced materials for modern transformers and capacitors of energy / V.N. Plakhotnik, A.I. Mishustin, Ye.M. Sukhaya et. al. // 35<sup>th</sup> IUPAC Congress, Istanbul, Turkey, 1995. - P.1258.

9. Плахотник В.Н., Сухая Е.М., Мишустин А.И. Ассоциация ионов в растворах  $\text{LiPF}_6$  в пропиленкарбонате и гаммабутиролактоне // Журнал неорганической химии. - 1995. - Т.40. - N10. - С.1742-1744.

10. Thermodynamic and kinetic stability of the fluorine-acid complexes of III-V groups / V.N. Plakhotnik, L.A. Yaryshkina, Yu.V. Kokunov, Ye.M. Sukhaya // 11<sup>th</sup> European Symposium on Fluorine Chemistry, Abstracts Bled, Slovenia, 1995. - P.174.

#### Аннотация

СУХАЯ Е.М. Исследование поляризующего влияния ионов  $\text{Li}^+$  на анион гексафторофосфата.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия, Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1996 г.

На основании расчетов пространственной и электронной

структуры аниона  $\text{PF}_6^-$  и его ионной пары с катионом лития  $\{\text{LiPF}_5\}$  установлено значительное поляризующее влияние  $\text{Li}^+$ , приводящее к ослаблению связи мостикового атома фтора с центральным атомом. Получен ряд экспериментальных доказательств этого влияния (равновесие и кинетика гидролиза, термодинамика и кинетика термического распада, протекание процессов катион-анионной ассоциации в апротонных средах) и проведено их количественное изучение. Показано существенное влияние диэлектрической постоянной и вязкости растворителей на межчастичное взаимодействие в системах  $\text{LiPF}_6$ -апротонная среда, а также на способность растворов к транспорту зарядов.

Summary

SUKHAYA Ye.M. Investigation of polarizing effect of the  $\text{Li}^+$  ion on the hexafluorophosphat anion.

The dissertation is submitted of a scientific degree of the Candidate of chemical sciences in a speciality 02.00.01-inorganic chemistry, Ukrainian Chemical Technology University, Dniepropetrovsk, 1996.

On the basis of geometric and electronic structure calculations for the  $\text{PF}_6^-$  anion and its ion pair with the lithium cation  $\{\text{LiPF}_5\}$  a considerable polarizing effect of  $\text{Li}^+$ , leading to weakening the bond of the fluorine bridge atom with central atom, has been determined. A number of experimental evidences of such an influence (i.e., hydrolysis balance and kinetics, thermodynamics and kinetics of thermal decomposition, proceeding the cation-anion association processes in aprotic media) has been obtained, and their quantitative study has been carried out. An essential influence

of the solvent dielectric constants and viscosities on interparticle interaction in the systems 'LiPF<sub>6</sub> - aprotic mixture of solvents' as well as on the capacity of solvents to charge transfer has been demonstrated.

Ключові слова: гексафторофосфат, фторацидокомплекси, поляризуєчий вплив, кінетика, термоліз.



Сдано в набор 07.03.96г. Подписано к печати 08.03.96г. Формат  
60x84/16. Бумага офсет. Объем 1 п. л. Тираж 80 экз. Заказ 12

ООО фирма "СЕРВИС". Адрес: 320005 г. Днепропетровска,  
пр. Гагарина, 21

46 87 38

AB 34.791