

УДК: 544.6.018,547.47

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАТРИЯ С ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДОМ КАК ПРИЧИНА НЕСТАБИЛЬНОСТИ В РАБОТЕ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

© 2020 г. М. Д. Веденяпина^{a,*}, Т. Л. Кулова^{b,**}, Ю. О. Кудряшова^{b,c,***}, А. М. Скундин^{b,****},
О. Р. Малышев^{a,*****}, Л. М. Глухов^{a,*****}

^aРоссийская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

^bРоссийская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

^cНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

**e-mail: tkulova@mail.ru

***e-mail: yulia.kudryashova@mail.ru

****e-mail: askundin@mail.ru

*****e-mail: enantiomers69@gmail.com

*****e-mail: elektron77@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2019 г.

После доработки 05.07.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Присутствие диметилацетамида (ДМАА) в составе электролитов натрий-ионного аккумулятора разрушает пассивную пленку на электродах и приводит к протеканию ряда реакций, не связанных с электрохимическим процессом, что нужно учитывать при создании таких аккумуляторов. Введение ДМАА в состав электролита аккумулятора сильно увеличивает проводимость полимерной мембраны, разделяющей катодное и анодное пространство, но при этом установлено, что в присутствии металлического натрия безводный ДМАА подвергается самоконденсации по схеме конденсации Кляйзена с протеканием последующих реакций. Для объяснения причин электрохимической нестабильности растворов перхлората натрия в смешанных растворителях, содержащих ДМАА, проведены измерения методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: диметилацетамид, металлический натрий, продукты взаимодействия, натрий-ионный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0044453720060308

В работе [1] при исследовании возможности создания низкотемпературных аккумуляторов с отрицательным электродом из металлического натрия и с электролитом на основе модифицированной мембраны “нафион” оценена электрохимическая стабильность растворов перхлората натрия в смешанных органических растворителях. Исследованы растворы в бинарных смесях этиленкарбонат (ЭК)–диметилацетамид (ДМАА), ЭК–пропиленкарбонат (ПК) и ЭК–тетрагидрофуран (ТГФ), трехкомпонентных смесях ЭК–диэтилкарбонат (ДЭК)–ДМАА и ПК–ДМАА–ТГФ и в четырехкомпонентной смеси ЭК–ПК–ТГФ–ДМАА. Интерес к смесям, содержащим ДМАА, обусловлен тем обстоятельством, что еще ранее было установлено, что растворы солей натрия в таких смесях характеризуются повышенной электропроводностью [2]. Кроме того, в литературе

были сообщения о том, что добавки ДМАА в стандартный электролит литий-ионного аккумулятора – раствор LiPF_6 в смеси ЭК–ДЭК–диметилкарбонат оказывает стабилизирующее действие при повышенных температурах [3]. Однако в [1] было обнаружено, что все растворы, содержащие ДМАА, обладают пониженной электрохимической стабильностью и окисляются при относительно невысоких анодных потенциалах.

Сделано предположение, что компонентом, подвергающимся электроокислению, является ДМАА. Отмечено также, что склонность ДМАА к электроокислению зависит от качественного состава смеси, и наиболее устойчивым является раствор в четырехкомпонентном растворителе. Кроме того, при исследовании растворов перхлората натрия в смешанных растворителях было отмечено еще одно явление. При погружении ме-

таллического натрия в раствор NaClO_4 в смеси ПК–ДМАА–ТГФ начиналось изменение окраски раствора: он становился красным, затем красно-бурым и интенсивность окраски со временем увеличивалась. При этом возрастала вязкость раствора, пока он не осмолялся до полного затвердевания.

При взаимодействии натрия с другими ДМАА-содержащими растворами наблюдались такие же явления, но с гораздо меньшими скоростями. Высказано предположение о комплексобразовании при взаимодействии натрия с ДМАА [4–6]. Более интенсивное взаимодействие натрия с раствором NaClO_4 в смеси ПК–ДМАА–ТГФ по сравнению с другими растворами объяснялось тем обстоятельством, что во всех остальных растворах присутствовал этиленкарбонат. Известно, что при контакте натрия (так же, как и лития) с растворами солей в алкилкарбонатах на его поверхности мгновенно образуется пассивная пленка, получившая название *sold electrolyte interphase* (SEI). Эта пленка обладает проводимостью по ионам щелочного металла, и ее свойства зависят от природы алкилкарбоната. (Именно воздействием ДМАА на такую пленку авторы [3] объясняют стабилизирующий эффект). Вероятно, в растворах, содержащих ЭК, образуется тонкая, плотная и практически беспористая (бездефектная) пленка. Довольно быстро она прекращает (или кардинально тормозит) доступ растворителя к поверхности натрия. В растворах, содержащих только ПК, образуется рыхлая пористая SEI, не защищающая поверхность натрия от взаимодействия с раствором. Настоящая работа посвящена более подробному изучению взаимодействия металлического натрия с ДМАА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования взаимодействия натрия (Sigma-Aldrich) с ДМАА (Sigma-Aldrich, anhydrous, 99.8%) и идентификации продуктов этого взаимодействия образцы натрия массой около 1 г помещали в герметичную емкость с чистым ДМАА и выдерживали в течение определенного

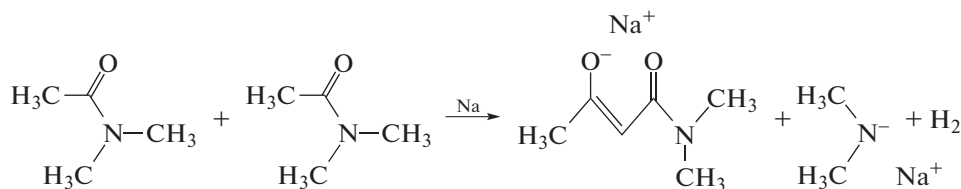
времени. Все эти операции проводили в перчаточном боксе (ЗАО “Спектроскопические системы”, Россия) с контролируемой атмосферой аргона. Содержание кислорода и паров воды в боксе не превышало 10 ppm. После взаимодействия натрия с ДМАА непрореагировавшие остатки натрия извлекали из жидкости, помещали ее в герметичный сосуд и направляли на исследования методами ИК-спектроскопии. ИК-спектры НПВО (ATR) образцов измеряли на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS50 (встроенная приставка НПВО, кристалл – алмаз) с разрешением 4 см^{-1} и количеством сканирований 32.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сразу после контакта натрия с ДМАА (первоначально ДМАА был бесцветный) цвет растворителя начинал меняться и спустя 1 ч ДМАА приобрел желто-коричневую окраску. Увеличение времени взаимодействия натрия с ДММА приводило к изменению окраски вплоть до коричневого цвета.

На рис. 1 приведены ИК-спектры, снятые в чистом ДМАА (рис. 1а) и в ДМАА после контакта с металлическим натрием в течение 1 ч (рис. 1б).

Полоса 3528 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям ОН-групп молекул воды комплекса ДМАА· H_2O . В спектре чистого ДМАА эта полоса очень слабая, а после контакта с металлическим натрием исчезает вовсе. Полосы в области от 3010 до 2820 см^{-1} относятся к валентным асимметричным и симметричным колебаниям С–Н-связей в $(\text{C})\text{CH}_3$ - и $\text{N}(\text{CH}_3)$ -группах. Видно, что после контакта ДМАА с натрием в спектре образца в этой области появляются новые полосы, однозначное отнесение которых проблематично. Особенно сильно изменяется участок ИК-спектра в области от 1632 до 470 см^{-1} , что свидетельствует об интенсивном образовании новых соединений. Можно предполагать, что в присутствии металлического натрия ДМАА подвергается самоконденсации по схеме конденсации Кляйзена [7–10]:



Продукты такой конденсации сами по себе довольно реакционноспособны и могут участвовать

в дальнейших превращениях, что и объясняет значительное усложнение ИК-спектров.

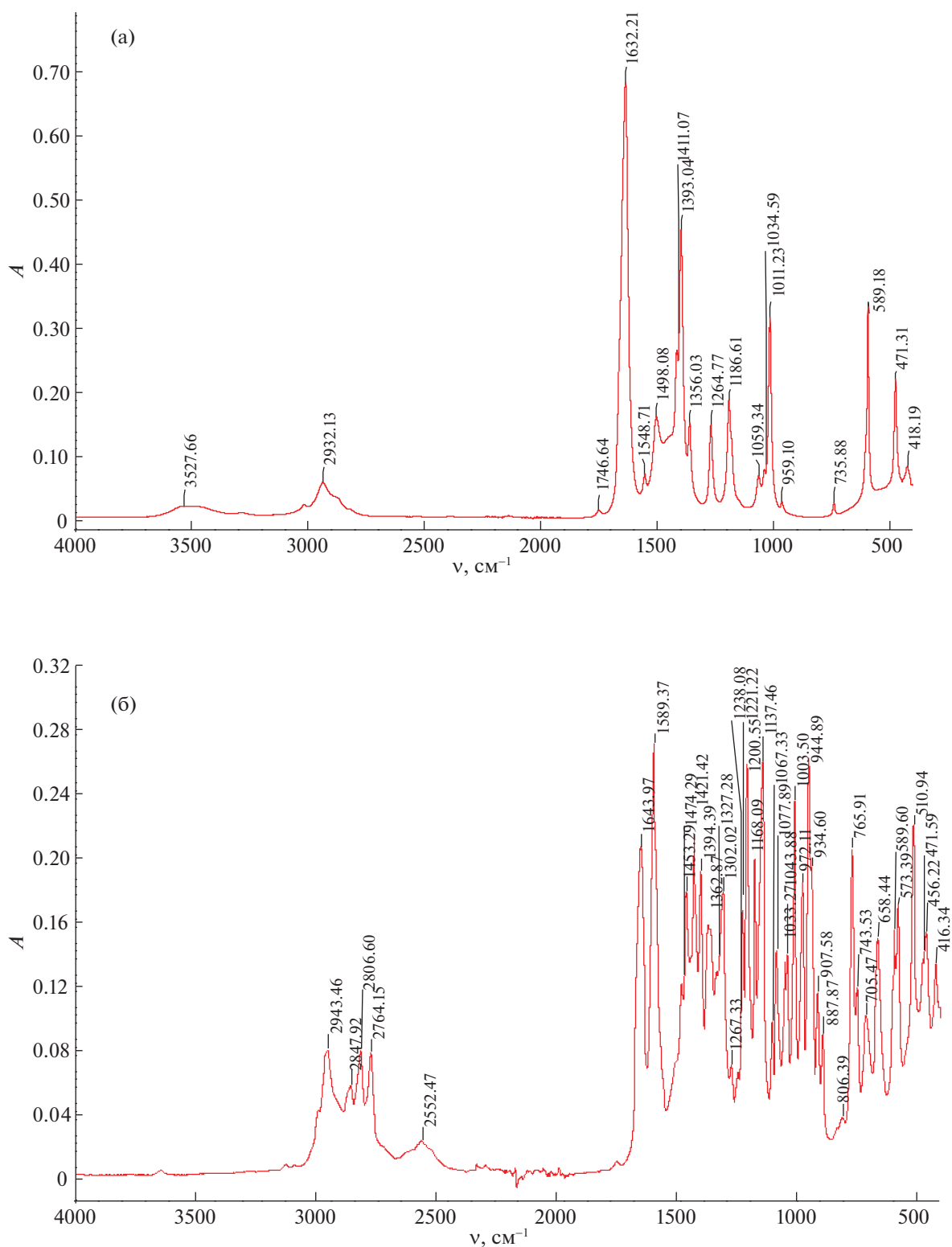
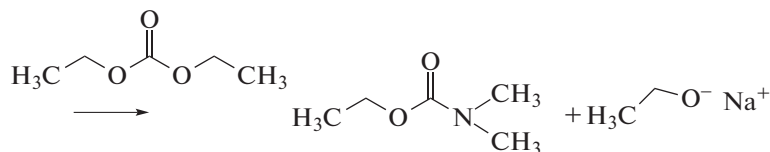


Рис. 1. ИК-спектры НПВО (ATR) N,N-диметилацетамида (а) и N,N-диметилацетамида после контакта с металлическим натрием (б).

В системах, содержащих алкиленкарбонаты или алкилкарбонаты, возможна аналогичная конденсация ДМАА с этиленкарбонатом или с пропиленкарбонатом:



На основании изменения ИК-спектров ДМАА при его контакте с металлическим натрием сделан вывод о возможном протекании его самоконденсации по схеме конденсации Кляйзена с возможным протеканием последующих реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kulova T.L., Skundin A.M., Chekannikov A. et al. // Batteries. 2018. V. 4. Article № 61. <https://doi.org/10.3390/batteries4040061>*
2. *Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L. et al. // Solid State Ionics. 2018. V. 324. P. 28.*
3. *Xu M., Hao L., Liu Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 6085.*
4. *Roux B., Karplus M. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 4856.*
5. *Roux B., Karplus M. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 3250.*
6. *Klassen J.S., Anderson S.G., Blades A.T. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 14218.*
7. *Tundo P., Musolino M., Aricò F. // Green Chem. 2017. <https://doi.org/10.1039/C7GC01764B>*
8. *Babudri F., Ciminale F., Nunno L. et al. // Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 557.*
9. *Babudri F., Nunno L., Florio S. // J. Heteroc. Chem. 1981. V. 18. P.1273.*
10. *Hoffmann R.V., Huizenga D.J. // J. Organ. Chem. 1991. V. 56. P. 6435.*