

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського

ДІАМАНТ ВІКТОР АНАТОЛІЙОВИЧ



УДК 544.6.018+544.35

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ  
*БІС*(ОКСАЛАТО)БОРАТІВ ТА *БІС*(САЛЦИЛАТО)БОРАТІВ ЛУЖНИХ  
МЕТАЛІВ ТА АМОНІЮ**

02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 2020

## Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України.

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

**Каздобін Костянтин Олександрович**, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Решетняк Олександр Володимирович**, Львівський національний університет імені Івана Франка МОН України, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії

доктор хімічних наук, професор  
**Тарасенко Юрій Олександрович**, Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, завідувач лабораторії електрохімії наноматеріалів.

Захист відбудеться “01” жовтня 2020 р. о 10<sup>00</sup>—годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, пр. Палладіна, 32/34 (конференц-зал).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, пр. Палладіна, 32/34, або на сайті Інституту за посиланням <http://www.ionc.kiev.ua/>

Автореферат розісланий “27” липня 2020 року

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради

кандидат хімічних наук



Г.Г. Яремчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Сучасна техніка потребує нових портативних джерел струму з високими ємностями та рівнем безпеки. Електроліт є важливою складовою хімічного джерела струму (ХДС) та визначає його електропровідність, енергоємність, здатність до циклування й тривалість збереження електродів у робочому стані. В більшості випадків електролітні системи використовуються у вигляді розчинів солей. Найчастіше при розробці ХДС визначаються лише загальні вимоги до електроліту: широкий діапазон потенціалів електрохімічної стійкості, висока електропровідність, розчинність солі (для рідких електролітів), низька в'язкість рідкого розчину. Але, поряд з цим, недостатньо уваги приділяється вивченню взаємодії в системі сіль-розчинник, а саме будові електроліту та умовам формування властивостей, які з'являються під дією розчинника та визначають здатність рідких розчинів солей до довготривалої роботи з різними катодними та анодними матеріалами в широкій області потенціалів та температур. Вивчення вказаних властивостей важливо для зниження сили струму саморозрядження і можливості використання ХДС у різних кліматичних умовах. Наразі в цьому напрямку особлива увага приділяється електролітам на основі неводних розчинів хелатоборатів, оскільки вони можуть утворювати на поверхні катодних та анодних матеріалів тверді плівки, які захищають електроди ХДС від деструкції в умовах електрохімічної реакції та сприяють їх тривалому зберіганню в робочому стані. До того ж розчини цих солей мають високу термічну, радіаційну та гідролітичну стійкість, що робить їх вигідною альтернативою традиційним розчинам гексафторфосфатів та тетрафторборатів, які сьогодні широко застосовуються у виробництві літій- та натрій-йонних джерел струму. Формування цих властивостей зумовлено, насамперед, будовою розчинів цих сполук, яка має здатність до кон'югації електронів складових електроліту зі  $sp^2$ -гібридизованими орбіталями вуглецевих шарів електродної композиції та зберігає електрохімічну активність іонів одновалентних лужних металів ( $Li^+$  та  $Na^+$ ), що сприяє тривалому циклуванню електродів. Проте використання графіту як компонента електродної композиції значно обмежує вибір розчинників для хелатоборатів, тому що упорядкована структура графіту чутлива до коінтеркаляції більшості органічних розчинників, що призводить до зниження ефективності роботи електрохімічної системи через руйнування електродів та розкладання деяких нестійких компонентів електроліту. Тому актуальним завданням на сьогоднішній день є вивчення фізико-хімічних властивостей нових неводних розчинів на основі *bis*(оксалато)боратів (МВОВ) і *bis*(саліцилато)боратів (МБСВ) лужних металів та амонію, встановлення впливу умов синтезу солі з прекурсорів на фізико-хімічні та електрохімічні властивостей електролітних систем на їх основі залежно від концентрації солі та природи розчинника.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано згідно з планами науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної ім. В.І. Вернадського НАН України «Розробка електрохімічних систем з малою перенапругою катодних та анодних процесів та високоекономічних електролізерів для одержання водню високої чистоти», № Держреєстрації 0110U001650 (2012 – 2014 р.) та «Синтез і фізико-хімічні властивості неорганічних

електрокаталізаторних систем на основі карбіду вольфраму, модифікованого металами Ib (Cu, Ag), IVb (Ti, Zr, Hf) та Vb (V, Nb, Ta) підгруп, для альтернативної електрохімічної енергетики», № Держреєстрації 0110U001650 (2015 – 2017 р.).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи було встановлення впливу хімічного складу розчинів та природи аніона *bis*(оксалато)боратів і *bis*(саліцилато)боратів лужних металів і амонію на фізико-хімічні властивості їх неводних розчинів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- Синтезувати *bis*(саліцилато)борати та *bis*(оксалато)борати лужних металів і амонію з використанням двох методів: мікрохвильового та класичного термічного, визначити чистоту зразків солей, їх термічну стабільність і хімічну природу домішок.

- Визначити фізико-хімічні властивості (розчинність, ступінь електролітичної дисоціації, в'язкість, енергію активації в'язкої течії та електропровідність) неводних розчинів *bis*(саліцилато)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів і амонію від радіусу катіона, структури аніона та хімічної природи розчинника.

- Встановити електрохімічні властивості отриманих розчинів електролітів та їх залежність від природи розчинника, структури аніона і температури.

- Порівняти електрохімічні властивості електролітів на основі *bis*(саліцилато)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів у літій- та натрій-іонних акумуляторах.

*Об'єкт дослідження:* фізико-хімічні властивості неводних розчинів на основі *bis*(оксалато)боратів та *bis*(саліцилато)боратів лужних металів та амонію.

*Предмет дослідження:* електроліти на основі розчинів солей лужних металів і заміщеного амонію з бороцентованими комплексними аніонами (*bis*(оксалато)борат та *bis*(саліцилато)борат) в апротонних диполярних розчинниках (АДР).

**Методи дослідження:** хімічний аналіз – для визначення ступеня чистоти вихідних реактивів (оксалатної, боратної та саліцилової кислот), застосованих для синтезу солей на їх основі; ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  і  $^1\text{H}$  – для ідентифікації синтезованих сполук та перевірки їх на вміст основних домішок; ІЧ-спектроскопія – для додаткової ідентифікації сполук та виявлення координаційного зв'язку між аніоном солі та розчинником; рентгенофазовий аналіз – для визначення фазового складу оксалатоборатів лужних металів та нерозчинних домішок; термогравіметрія – для визначення термічної стійкості та домішкового складу зразків; віскозиметрія – для визначення в'язкості та здатності електролітів до адгезії на електродних матеріалах; циклічна вольтамперометрія (ЦВА) – для визначення області робочих потенціалів отриманих електролітів; заряд-розрядні випробування в макетних елементах живлення з оксидними катодними матеріалами – для визначення експлуатаційних властивостей електролітів у ХДС; спектроскопія електрохімічного імпедансу (СЕІ) – для визначення електропровідності розчинів та вірогідних шляхів транспорту заряду.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Визначено параметри, зокрема радіус катіона лужного металу, природу аніона солі та хімічну будову розчинника,

що впливають на фізико-хімічні та електрохімічні властивості розчинів. Встановлено, що несиметричний йон *bis*(саліцилато)борату призводить до кращої розчинності та вищої термічної стійкості солей порівняно з солями *bis*(оксалато)боратів. Зміна розчинника впливає не тільки на зміну транспортних властивостей, а й на зміну механізму провідності в електроліті.

Експериментально з'ясовано, що синтез *bis*(саліцилато)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів і амонію під дією надвисокочастотного випромінювання відбувається швидше і з меншими енерговитратами, ніж за термічного нагрівання.

Показано, що зі збільшенням радіусу катіона термічна стійкість у ряду *bis*(саліцилато)боратів зростає в порядку: LiBSB (325 °C) > NaBSB (330 °C) > KBSB (340 °C).

Встановлено, що розчини отриманих солей є сильними електролітами, ступінь електролітичної дисоціації в АДР складає 92 – 99 %.

Методами ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B, ІЧ, СЕІ доведено, що різна будова розчинів солей MBSB і MBOB зумовлена низькою симетрією йона BSB<sup>-</sup> та його здатністю до утворення лабільного сольватного комплексу із розчинником.

На підставі проведеного порівняльного дослідження вперше показано можливість використання розчинів *bis*(оксалато)боратів і *bis*(саліцилато)боратів в АДР у літій- та натрій-іонних акумуляторах з високим терміном експлуатації за температур 30 – 60 °C.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено новий електроліт на основі розчину *bis*(саліцилато)борату натрію в оксолан-2-оні з термічною стійкістю вищою ніж для розчинів на основі NaPF<sub>6</sub> та здатністю до циклування з незмінною ємністю 85 мА•год/г протягом 10 циклів (за швидкості розрядження C/10, з катодом на основі NaCrO<sub>2</sub> (модифікованого титаном), який може бути запропонований для використання в натрій-іонних акумуляторах.

**Особистий внесок здобувача.** Всі експериментальні дані одержано безпосередньо автором. Постановку цілей та завдань дослідження, аналіз та узагальнення результатів, формулювання наукових положень та висновків, написання статей здійснено спільно з науковим керівником д.х.н. К.О. Каздобіним та за участі д.х.н. К. Д. Першиної. Дослідження щодо синтезу солей MBOB та MBSB лужних металів та амонію було започатковано у Міжвідомчому відділенні електрохімічної енергетики НАН України під керівництвом члена - кореспондента НАН України, д.х.н. В.Д. Присяжного. Дисертант особисто систематизував літературні дані, виконав синтез солей, приготування електролітів, проаналізував дані ЯМР, ІЧ- та УФ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, узагальнив одержані експериментальні дані, дослідив електрохімічну активність компонентів, в'язкість розчинів солей MBOB та MBSB лужних металів та амонію в АДР у широкому температурно-концентраційному діапазоні. ЯМР-спектроскопічні дослідження проведено спільно з к.х.н. Трачевським В.В. (Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України). Рентгеноструктурні та ІЧ-спектроскопічні дослідження проведено на обладнанні КНУ ім Т.Г. Шевченка спільно з к.х.н. Ліціс О.О. Вольтамперні дослідження проведено спільно з к.х.н. Потапенком О.В. (Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України).

Термогравіметричні дослідження проведено спільно з к.х.н. Железною Л.І. (Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України). Тестування макетів ХДС проведено спільно з к.х.н. Мальованим С.М. (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи представлено та обговорено на наукових конференціях молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 2014, 2015, 2017, 2019 ); 2<sup>nd</sup> ISE Satellite meeting “Promising materials and processes in Applied Electrochemistry”: Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD), Kiev, May 17, 2017.

**Публікації.** Основний зміст роботи викладено у 9 публікаціях, серед яких 6 статей у фахових виданнях (3 статті в міжнародній наукометричній базі Scopus), 3 тези доповідей на вітчизняних та міжнародній конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, огляду літературних даних (розділ 1), основного змісту роботи (розділи 2 – 5), загальних висновків та переліку використаних джерел. Матеріали дисертації викладено на 149 сторінках машинописного тексту, який містить 36 таблиць, 59 рисунки і бібліографію зі 173 джерел.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** детально обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено її мету, сформульовано основні задачі, які необхідно вирішити для досягнення мети, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

**У першому розділі** проаналізовано літературні дані стосовно фізико-хімічних властивостей основних типів електролітів та впливу будови солі на формування електропровідних властивостей її розчинів. Розглянуто основні методи синтезу хелатоборатів та сучасні вимоги до розчинів електролітів ХДС. Визначено основні умови формування електропровідності та її взаємозв'язок з іншими фізико-хімічними властивостями електролітів та їх будовою. Описано методи дослідження розчинів електролітів. На підставі аналізу літературних даних сформульовано мету та основні задачі роботи, обґрунтовано вибір предмету і об'єкта дослідження.

**У другому розділі** наведено перелік використаних реактивів, методики синтезу та очищення хелатоборатних солей лужних металів та заміщеного амонію, а також контролю чистоти зразків. За розробленими методиками синтезовано солі, до складу яких входять катіони  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Me_4N^+$ ,  $Et_4N^+$ ,  $Bu_4N^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  та аніони *bis*(оксалато)борату і *bis*(саліцилато)борату. Описано обладнання, методи й розрахункові методики для встановлення будови, компонентного і фазового складу синтезованих солей та отриманих електролітів шляхом розчинення солей в ацетонітрилі (AN), диметилформаїді (DMFA), диметилацетаїді (DMAA), пропіленкарбонаті (PC), етиленкарбонаті/диметилкарбонаті (ЕК/DMК), моноглімі (MG), метилпропіоаміді (MPA), N-метил-ацетаїді (N-MAA), диметилсульфооксиді (DMSO), вимірювання кінематичної в'язкості та електропровідності отриманих електролітів. Наведено методики дослідження електрохімічних властивостей методами ЦВА, спектроскопії електрохімічного імпедансу (CEI), Описано процедуру збирання макетів хімічних джерел струму в

типорозмірі 2016, за якою зібрано понад 50 елементів дискової конструкції.

У третьому розділі проаналізовано вплив умов синтезу на фізико-хімічні властивості, чистоту і склад отриманих солей. Методом ЯМР встановлено будову чистих *bis*(оксалато)боратів, *bis*(саліцилато)боратів, кількісний та якісний вміст домішок у кінцевому продукті синтезу та вплив розчинника на будову електроліту. Наведено результати фізико-хімічних досліджень отриманих солей (рентгенофазовий аналіз та ІЧ-спектрометрія). Результати дали змогу визначити оптимальні умови синтезу солей (мікрохвильове випромінювання потужністю 350 Вт і частотою 2450 МГц), встановити залежність складу домішок синтезованих сполук від природи та радіусу катіона та вплив розчинника на хімічну будову електролітів на основі синтезованих солей (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність кількісного і якісного складу домішок від радіусу катіона лужного металу

Метал	Йонний радіус, E, за Шенноном	Домішки	Кількість, % мольних
Li	0,92	HBO <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~3-6
Na	1,18	NaBO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~5
K	1,45	KB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~5
Rb	1,56	Rb <sub>2</sub> B <sub>18</sub> O <sub>28</sub>	~ 3
Cs	1,68	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	~ 3

Встановлено, що у випадку BOB<sup>-</sup> кількісний вміст домішок зменшується зі зростанням йонного радіусу катіона лужного металу (Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> ≈ Cs<sup>+</sup>). У випадку йонів Rb<sup>+</sup> та Cs<sup>+</sup> кількісний вміст домішок не змінюється, а лише змінюється якісний. У разі MBSB такої залежності не спостерігалось.

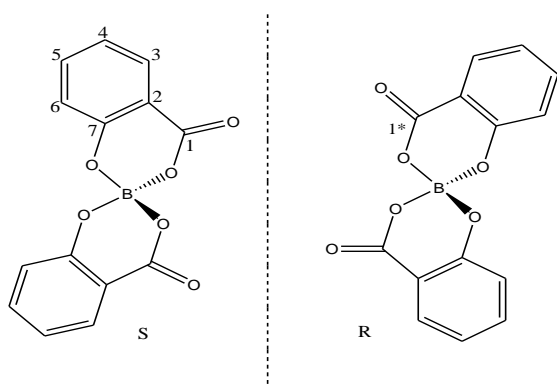
Для ідентифікації синтезованих сполук було застосовано спектроскопію ЯМР <sup>13</sup>C і <sup>11</sup>B. Згідно з отриманими результатами для *bis*(оксалато)борату літію (LiBOB), на обох ядрах спостерігаються синглетні сигнали. Із зростанням радіусу катіона хімічні зсуви на ядрах <sup>13</sup>C і <sup>11</sup>B зростають (табл. 2). А для *bis*(саліцилато)борату літію (LiBSB) реєструється також синглет, але в сильнішому полі – 11,5 м. ч. В ЯМР <sup>13</sup>C спектрах BOB<sup>-</sup> для всіх сполук спостерігається один сигнал для всіх атомів карбону. На відміну від сполук з MBOB, спектр <sup>13</sup>C ЯМР для сполук лужних металів з аніоном MBSB містить не один сигнал, а сім: 6 для атомів карбону бензольного кільця (162, 131, 132, 121, 118 м.ч.) і 2 для двох нерівноцінних карбоксильних груп (172 та 167 м.ч.).

В результаті дослідження впливу розчинника на структурні зміни в розчинах солей BOB<sup>-</sup> та BSB<sup>-</sup> було встановлено, що для солей BOB<sup>-</sup> розщеплення не фіксується, а для BSB<sup>-</sup> спостерігається розщеплення сигналу карбоксильних груп у розчиннику DMFA. Натомість у DMAA для Me<sub>4</sub>NBSB сигнал <sup>13</sup>C COO-груп фіксується як нерозщеплений.

Інтенсивність ЯМР сигналу для солей та розчинів  $\text{BOB}^-$  лужних металів

МВОВ	$^{13}\text{C}$ -ЯМР у DMSO, м.ч.	$^{11}\text{B}$ -ЯМР, м.ч.
$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	157,4	- 7,1
$\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	158,22	- 7,1
$\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	159,41	- 7,1
$\text{RbB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	159,47	- 7,1
$\text{CsB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	159,52	- 7,1

Таке нерівноцінне положення сигналів карбоксильних груп у спектрах

Рисунок 1 – Можливі конфігурації йона *bis*(саліцилато)борату.

ЯМР сполук  $\text{MBSB}$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Me}$ ) пов'язане з різною взаємною орієнтацією карбоксилатних залишків саліцилатової кислоти в координаційній сфері бору, що може свідчити про існування R та S конфігурацій йона *bis*(саліцилато)борату, залежно від природи розчинника (табл.3, рис. 1).

Таблиця 3

Віднесення сигналів  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) в ЯМР спектрах сполук з аніоном  $\text{BSB}$  (м.ч.) у різних розчинниках

$\text{LiBSB}$ (DMAA)	$\text{NaBSB}$ (DMAA)	$\text{Me}_4\text{NBSB}$ (DMFA)	$\text{Me}_4\text{NBSB}$ (DMAA)	Віднесення сигналів $^{13}\text{C}$ у фрагментах
166,92	167	172,917	171,5	$\text{C}^1=\text{O}$
162,35	162,35	162,35	162,35	$\text{C}^{1*}=\text{O}$
137,12	137,12	137,12	137,12	$\text{C}^7, \text{O}$
132	132	132	132	$\text{C}^3, \text{C}^6$
131,98	131,98	131,98	131,98	
121,17	121,17	121,17	121,17	$\text{C}^4, \text{C}^5$
120,68	120,68	120,68	120,68	
118,53	118,53	118,53	118,53	$\text{C}^2-\text{C}$

Експеримент зі змінням часу затримки між радіочастотними імпульсами ЯМР досліджень розчинів  $\text{LiBOB}$  та  $\text{LiBSB}$  у різних розчинниках від 2 с до 15 с засвідчив зростання інтенсивності піків карбоксильної групи залишків саліцилатової



кислоти майже удвічі, тривалість релаксації в межах дослідженого інтервалу становить від 2 с до 15 с, що є додатковим доказом можливості змінення конформації йона саліцилатоборату в разі заміни розчинника (рис.1).

Порівняльним аналізом ІЧ-спектрів розчинів LiBSB в ацетаміді та N-метилацетаміді з ІЧ-спектрами твердих зразків та чистих розчинників встановлено можливість утворення відповідних сольвато-комплексних сполук.

У спектрах розчинів MBSB літію в ацетаміді та метилацетаміді смуги валентних коливань розчинників (C=O), (CO), (CN) та  $\delta(\text{NH}_2)$  (1670, 1626, 1395 відповідно) ацетаміду та метилацетаміду перекриваються з  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  та  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , тому зафіксувати їх не є можливим. Але в цих спектрах чітко ідентифікуються смуги  $\nu(\text{C}-\text{N})$   $\nu$  і  $\delta(\text{NH}_2)/(\text{NH})$  при 1140, 1040, 3350, 3200  $\text{cm}^{-1}$  відповідно, що вказує на утворення координаційного зв'язку атома В з  $(\text{NH}_2)(\text{NH})$ -групою розчинника. В цьому випадку їх положення зазнають зміщення на  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$  відносно аналогічних смуг у спектрах чистих розчинників. Підвищення частоти C-N коливань та зниження енергії  $\text{NH}_2(\text{NH})$ -коливань зумовлено саме координацією молекули ацетаміду (метилацетаміду) через атом азоту аміно-(іміно)-групи. На

Таблиця 4

ІЧ-спектри *біс*(саліцилато)боратів лужних металів в розчинах

Коливання	Характеристичні частоти, $\text{cm}^{-1}$	
	LiBSB•5AA	LiBSB•3N-MAA
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1667 пл. 1621	1664 1614 1567
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1474 1391 1328	1467 1413 1370 1338
$\nu_{\text{as}}(\text{B-O})/\text{BO}_4$	1264 дублет 1244	1265 1244
$\nu_{\text{s}}(\text{B-O})/\text{BO}_4$	763 754	768
$\nu(\text{C-H})$	2797 2587 2537 2474	2944 2810 2733 2637 дуб. 2587
$\nu(\text{C-N})$	1140 1077	1153 1140 пл. 1084 пл. 1041
$\nu(\text{NH}_2)/(\text{NH})$	3356	3350 тр.
$\delta(\text{NH}_2)/(\text{NH})$	3226	3203

користь утворення зв'язку атома бору з аміно-групами АА (МАО) вказує і наявність в ІЧ-спектрах смуги валентних коливань зв'язку С-Н в області 2900-2400  $\text{см}^{-1}$ . Це поглинання є одним з критеріїв ідентифікації утворення координаційного зв'язку М-Н у комплексах. У порівнянні зі спектрами АА та МАО в ІЧ-спектрах розчинів LiBSB смуга валентних коливань зв'язку С-Н сильно розщеплена, що також характерне для координованих атомів азоту. Крім того, мультиплетність  $\nu(\text{C-H})$  може свідчити про наявність в комплексах розгалуженої мережі внутрішньо- і міжмолекулярних водневих зв'язків, яка характерна для комплексів первинних амінів з сильною тенденцією до асоціації через утворення міжмолекулярних водневих зв'язків типу  $\text{NH}\cdots\text{O}$  (табл. 4)

Експериментально встановлено значення розчинності солей в апротонних диполярних розчинниках. Доведено, що розчинність *bis*(оксалато)боратів натрію, калію, рубідію та цезію є помітною лише в амідних розчинниках та DMSO (табл. 5): для солей натрію – на рівні 0,4 М/кг, а для солей калію, рубідію та цезію – 0,20-0,25 М/кг. Саліцилатоборати розчиняються набагато

Таблиця 5

Розчинність LiBOB і LiBSB, NaBSB та KBSB в амідних розчинниках та DMSO. Одиниці – моль солі : моль розчинника або молярність

Розчинник	LiBOB	LiBSB	NaBSB	KBSB
Карбамід	-	1:10	1:10	1:10
Ацетамід	1:4	1 : 5	1:10	1:10
DMSO	~ 1	~ 1	~ 1,1	~ 1,1
DMFA	~ 1	1 М (20°C) 4 М (110°C)	~ 4 М (1:2,92)	~ 3,94 М (1:3,3)
N-метил-ацетамід	~ 1 М (1:13)	1:3 (4 М(20°C))	~ 2,3 М (1:5,62)	0,69 М
N-метил-пропіоамід	~ 1 М (1:10,7)	Не визн.	~ 1,2 М (1:9,7)	Не визн.
PC	0,364 М	1 М	-	0,73 М

краще за *bis*(оксалато)борати за підвищених температур. *Bis*(саліцилато)борати літію, натрію та калію розчинні в амідних розчинниках до концентрації 1 моль солі на 3 молі розчинника, також вони розчиняються і в інших апротонних розчинниках у кількості від 0,5 М/кг до 1 М/кг. Тому вони є більш перспективними для використання в ХДС, особливо за підвищених температур. Встановлено, що ступінь електролітичної дисоціації солей MBSB лужних металів становить 93-97 %, що свідчить про утворення сильних електролітів. У *bis*(оксалато)боратів ступінь дисоціації солей в тих же розчинниках нижчий ( $80 \pm 2\%$ ), але їх також можна віднести до сильних.

У *четвертому розділі* розглянуто зв'язок термічної стабільності MBSB та BOB лужних металів і амонію з електрохімічними властивостями їх розчинів в апротонних диполярних розчинниках, залежність термічної стійкості вихідних солей та їх розчинів в апротонних розчинниках (від 30  $^{\circ}\text{C}$  до 60  $^{\circ}\text{C}$ ), в'язкості та

електропровідності електролітів на основі солей, що містять катіони  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$   $Me_4N^+$  із бороцентрованим комплексним аніоном, від складу розчинника та будови розчину електроліту, залежно від хімічної природи аніона.

За результатами термічного аналізу отриманих солей встановлено, що термічна стійкість *bis*(саліцилато)боратів дещо вища, ніж відповідних *bis*(оксалато)боратів, та існує закономірність її зростання в ряду LiBSB (325 °C) > NaBSB (330 °C) > KBSB (340 °C), тобто існує залежність від йонного радіусу катіона. Зі збільшенням йонного радіусу катіона термічна стійкість солі зменшується. Але йон тетраметиламонію не підпадає під цю залежність, обидві тетраметиламонійні солі мають меншу термічну стійкість порівняно з подібними солями лужних металів і починають руйнуватися за температур  $\sim 200$  °C. За результатами аналізу даних термічної деструкції *bis*(саліцилато)борату тетраметиламонію ( $Me_4NBSB$ ) встановлено, що термічний розклад пов'язаний з багатостадійним окисненням і має складний характер.

Експериментально встановлено, що для розчину в пропіленкарбонаті (PC) калієвої солі за однакових концентрацій (0,5 М/кг) в'язкість менша, ніж для літєвої солі, що зумовлено меншою сольватацією катіона калію (рис. 2а). Зі зміною розчинника на ДМФА для натрієвої та калієвої солей за однакової концентрації (0,5 М/кг) значення в'язкості в широкому температурному діапазоні практично співпадають (рис. 2б). За однакової концентрації *bis*(саліцилато)борату тетраметиламонію в'язкість розчинів корелює з в'язкістю розчинників. В'язкість розчинів солей в PC і AN також корелює з в'язкістю чистих розчинників, а значення в'язкості у близьких за хімічною природою ДМФА і ДМАА в області температур вище 20 °C співпадають (рис. 2в).

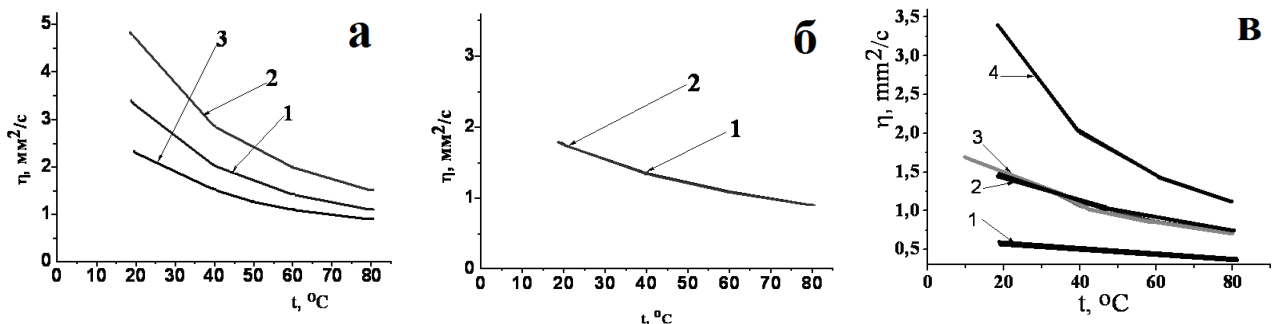


Рисунок 2 – Залежність в'язкості розчинів солей лужних металів та тетраметиламонію від температури та концентрації:

а – 0,4 М/кг KBSB в PC (1), 0,5 М/кг LiBSB в PC (2) і EK/DMK (3);

б – 0,5 М/кг KBSB в DMFA (1) та 0,5 М/кг NaBSB в DMFA (2);

в – 0,5 М/кг  $Me_4NBSB$  в AN (1), DMFA (2), DMAA(3), PC (4).

Детальним вивченням змінення в'язкості в ряду солей лужних металів і тетраметиламонію встановлено її зменшення в такій послідовності:  $Li^+ > Na^+ \sim K^+ > Me_4N^+$ , що зумовлено різними ефектами сольватації катіонів лужних металів та йона тетраметиламонію, які впливають на будову сольватного шару.

Оскільки динамічна в'язкість визначається взаємодією між компонентами

розчину електроліту й залежить від концентрації та температури, то з отриманих значень було обчислено енергія активації в'язкої течії за рівнянням Арреніуса-Френкеля-Ейрінга (АФЕ) (табл. 6).

Згідно з рівнянню АФЕ, для стану в'язкої течії та хімічних реакцій спільним є перехід з одного елементарного рівноважного стану в другий, в обох цих елементарних актах спостерігається додання потенціального бар'єру. Потенціальні бар'єри пов'язані з наявністю дифузійних явищ та течією рідини, тобто залежність змінення в'язкості від температури визначає кількість вірогідних переходів молекулярно-кінетичних одиниць через потенціальний бар'єр.

Таблиця 6

## Енергія активації в'язкої течії електролітів

електроліт	Е акт. кДж/моль	електроліт	Е акт. кДж/моль	електроліт	Е акт. кДж/моль
DMAA Me <sub>4</sub> NBSB		0,5 М/кг Me <sub>4</sub> NBSB		PC 0,5 М/кг	
0,25 М/кг	9,63	AN	6,42	LiBSB (EK/DMK )	13,58
0,5 М/кг	15,49	PC	9,63	LiBSB	16,22
0,75 М/кг	10,13	DMAA	10,13	Me <sub>4</sub> NBSB	9,63
		DMFA	9,63	KBSB (0,4 М/кг)	15,70

Тобто текучість рідини обумовлена наявністю в ній вільного об'єму. В цьому випадку можливо розглядати структури, що утворюються сіллю та розчинником як кооперативні структури (аморфні або кристалічні), які характеризуються різними значеннями енергії активації в'язкої течії та пов'язані зі зростанням електропровідності.

Аналізом потрібних діаграм встановлено (рис. 3а, 3б), що підвищення електропровідності з підвищенням температури з максимумом у діапазоні (43-45) °С спостерігається майже у всіх досліджуваних системах, що відповідає уявленню про наявність кристалоподібної структури в полімерних системах. Але ці залежності не пояснюють відхилення від лінійності змінення в'язкості та виникнення областей з аномально високими значеннями енергії активації в певному діапазоні концентрацій солі Me<sub>4</sub>NBSB. З урахуванням здатності іона саліцилатоборату до конфірмаційних змін можна припустити, що змінення енергії активації в'язкої течії електролітів залежить не тільки від сольватного радіусу катіона, але й від взаємодії розчинника з аніоном солі з утворенням сольватованого комплексу. Таким чином, енергія активації більше залежить від складу розчинника, ніж від природи катіона в ряду Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>.

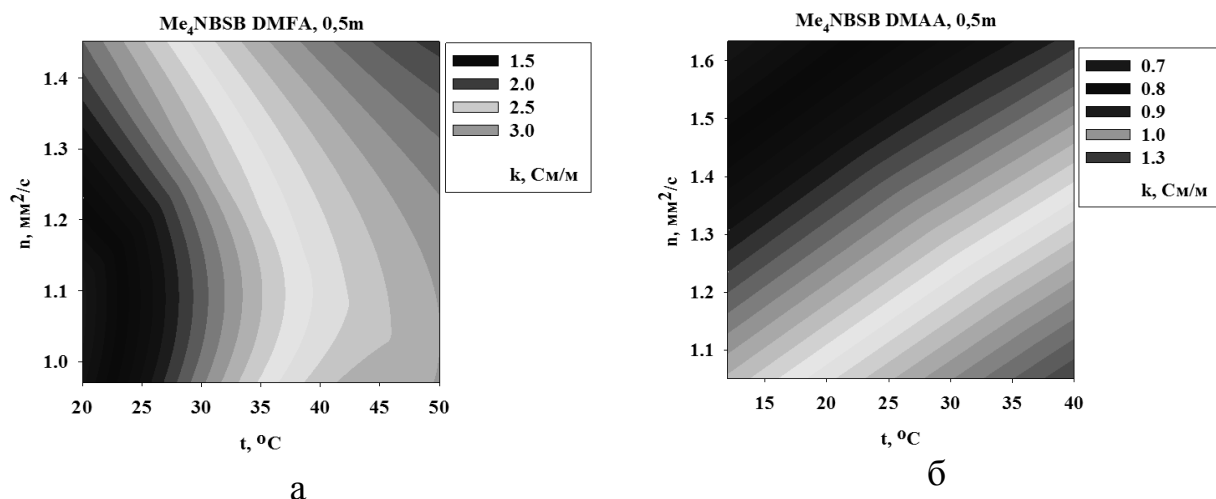


Рисунок 3 – Потрійна діаграма температура – в'язкість – електропровідність : а –  $\text{Me}_4\text{NBSB}$  0,5 М/кг DMFA, б –  $\text{Me}_4\text{NBSB}$  0,5 М/кг DMAA.

Проведені експерименти продемонстрували залежність електропровідності систем від природи розчинника. В ряду  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Me}_4\text{N}^+$  зменшення в'язкості корелює зі зменшенням ефекту сольватації катіона. Але залежність енергії активації в'язкої течії від електропровідності має лінійний характер, що свідчить про наявність аморфно-кристалічної структури у цих розчинах. Хоча великі органічні катіони практично не сольвнуються, але все ж можлива взаємодія їх із розчинником з утворенням лабільного сольватованого комплексу солі та розчинника у випадку аніона, який має несиметричну будову.

Вимірюванням електропровідності неводних розчинів MBSB і BOB<sup>-</sup> солей літію в різних розчинниках за різних температур встановлено, що несиметричний аніон стабілізує електропровідність електроліту в широкому температурному діапазоні, а симетричний аніон збільшує електропровідність у два рази в тому ж температурному діапазоні (рис. 4), що підтверджує температурну стабільність електролітів на основі MBSB.

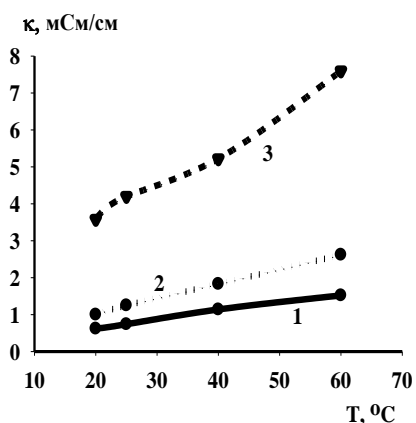


Рисунок 4 – Значення електропровідності 0,6 М/кг розчинів LiBSB в PC (1) і EK-DMK (2) та LiBOB в EK-DMK(3).

Вимірюваннями електропровідності електроліту на основі NaBSB –  $\gamma$ -оксолан-2-он (OXN) встановлено, що найвища електропровідність характерна для розчинів у діапазоні концентрацій (0,25-0,75) моль/л (рис. 5a). Температурна залежність ємності щільної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) від його

дифузної частини показала, що за температури понад 20 °С спостерігається збільшення дифузної області ПЕШ на межі розподілу Pt-електрод/розчин, значення якої має максимум у діапазоні температур (40-50) °С (рис. 5б).

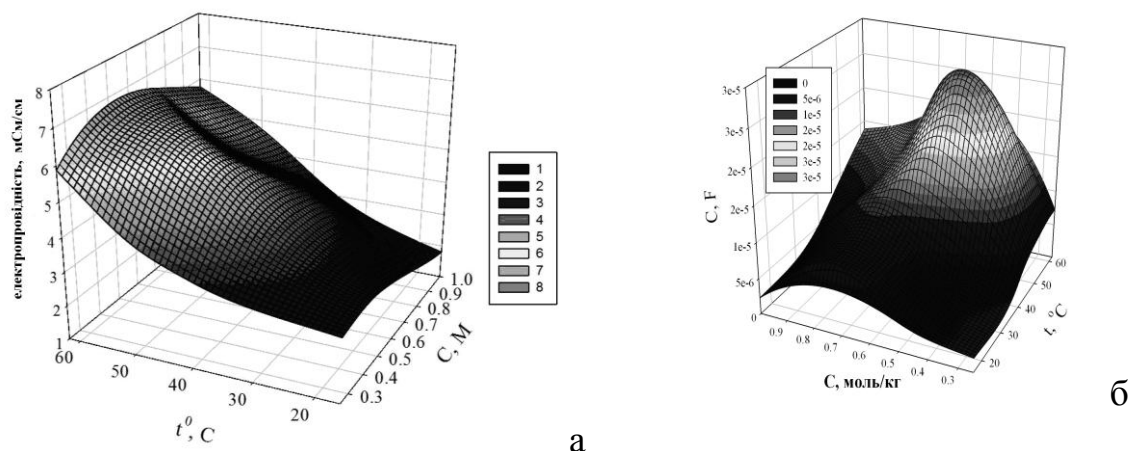


Рисунок 5 – Залежність від температури і концентрації : а – електропровідності в системі NaBSB – OXN, б – ємності ПЕШ системи NaBSB – OXN.

Тобто у певному діапазоні температур можливе підвищення ємності електроліту за рахунок збільшення дифузної області ПЕШ. Подальшим аналізом спектрів імпедансу цих електролітів підтверджено існування області, яка має максимальну електропровідність та характеризується кутом нахилу 45° спектрів у

Таблиця 7

Значення частотних залежностей СЕІ розчинів KBSB у ДМФА за кімнатної температури

Концентрація солі, моль/к	Електроліт	Максимум зсуву фазового кута, °	Частота максимуму зсуву фазового кута, Гц	Кут нахилу спектру, °
0,5	KBSB+ДМФА	80 – 65	$10^3 - 10^{-1}$	30
0,6	KBSB+ДМФА	80	$10^{1,5}$	55
0,77	KBSB+ДМФА	80	$10^2$	45
0,98	KBSB+ДМФА	83	$10^{1,5}$	35
1,7	KBSB+ДМФА	83	$10^{0,3}$	30
3,0	KBSB+ДМФА	80 – 71	$10^3 - 10^{-2}$	55
4,33	KBSB+ДМФА	74 – 63	$10^{1,5} - 10^{-2}$	55
0,5	NaBSB+ДМФА	80	$10^3$	45
0,75	NaBSB+ДМФА	80	$10^2$	45
1,0	NaBSB+ДМФА	80	$10^2$	45
2,0	NaBSB+ДМФА	80 – 71	$10^{1,5} - 10^{-2}$	45

координатах Найквіста в низькочастотному діапазоні (табл. 7). Згідно з теорією СЕІ, такий спектр узгоджується з припущенням об існуванні в електрохімічній системі

дифузійних явищ. При підвищенні температури цей кут знижується, що свідчить про зниження впливу дифузійного перенесення йонів. Але електропровідність при цьому підвищується (рис. 5а). Це схиляє до припущення про існування іншого шляху перенесення йонів, який базується на естафетному механізмі, що корелює з припущенням про існування лабільного сольватного комплексу солі та розчинника.

У розчинах *bis*(саліцилато) боратів натрію, калію та тетраметиламонію за температури 20 °С спостерігали симбатне змінення електропровідності. Отже, за температур не вище за 60 °С в електролітній системі виникає впорядкована структура, що забезпечує оптимальні умови для підвищення провідності за рахунок реалізації естафетного транспорту. Далі, з підвищенням температури, структура електроліту руйнується, що призводить до зменшення провідності та підвищення дифузійної компоненти.

У п'ятому розділі наведено результати електрохімічних випробувань електролітів, оцінено їх електрохімічну стабільність та здатність до використання в ХДС. За результатами електрохімічного випробування встановлено, що

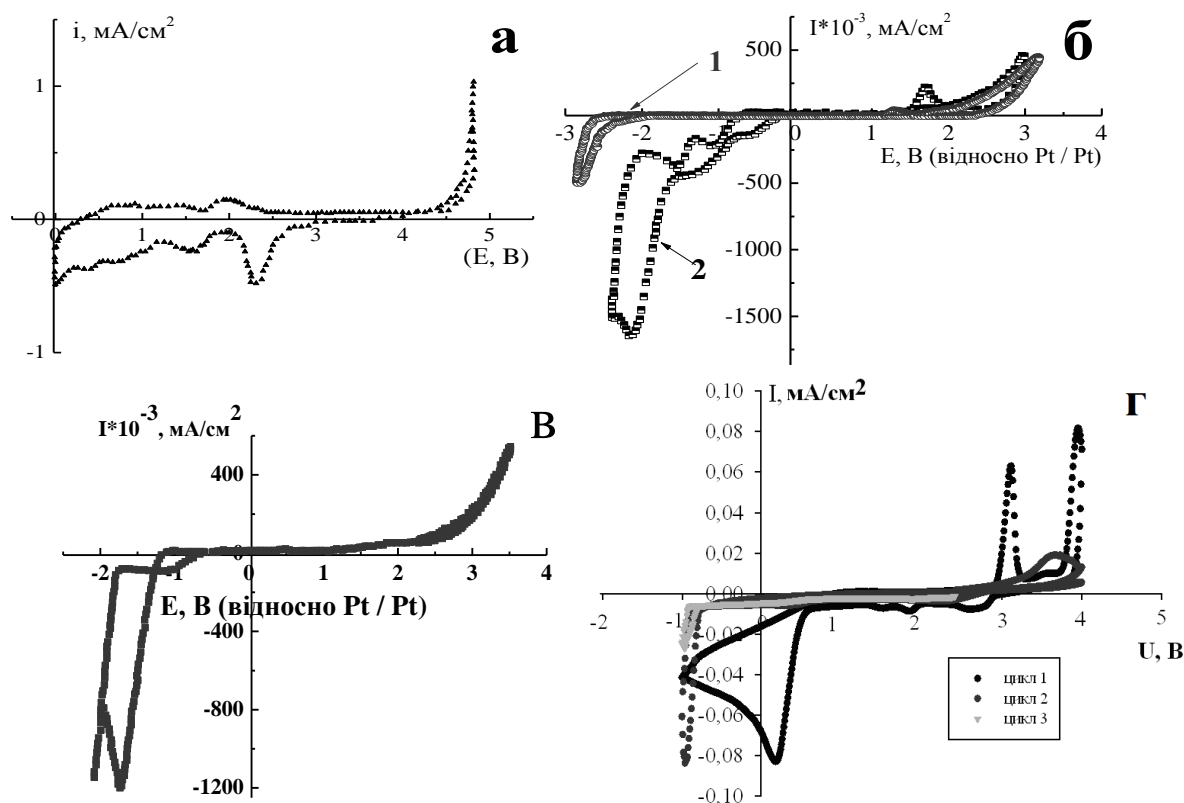


Рисунок 6 – Область потенціалів електрохімічної стабільності розчинів електролітів: а – LiBOB 0,5 М/кг в ЕК/ДМК; б – порівняння фонові кривої NaBSB: 1М N-ММА до і після висушування цеолітами: 1 – NaBSB, 1М N-ММА після висушування, 2 – NaBSB, 1М N-ММА; в – NaBSB, 0,4 М МРА; г – NaBSB, 0,25 М/кг ОХН.

електролітові на основі *bis*(оксалато)борату літію в ЕК/ДМК (рис. 6а) притаманний діапазон потенціалів електрохімічної стабільності (ДПЕС), значення якого характерне для таких електролітичних систем (4,5 В). Розчин NaBSB у

метилпропіоаміді (МРА), який вважається перспективним для використання у натрій-іонних акумуляторах, після висушування над сорбентами з каркасною структурою, демонструє вікно електрохімічної активності понад 4 В (рис. 6б), що є близьким до теоретично очікуваного. Внаслідок природно високої гідрофобності та хімічної стійкості МРА в атмосферних умовах, відповідний розчин NaBSB одразу після приготування характеризується значенням ДПЕС близько 3 В (рис. 6в).

У розглянутих системах відновлення натрію відбувається в області потенціалів близько мінус 2 В. На першому циклі вольтамперної кривої NaBSB в розчині 0,25 М/кг ОХН (рис. 6г) ідентифікується пік відновлення за потенціалів нижче за 1 В, характерний для всіх хелатоборатів, який зникає вже з другого циклу. Проявлення сигналів за потенціалів 3,1 В та ближче до 3,9 В, які зникають на другому циклі, як доведено іншими дослідженнями пов'язане з домішками монохелатоборатних комплексів. Загальна область стабільності електрохімічних потенціалів становить понад 4 В. Отже, на першому циклі використання електроліту, за даними ЦВА, спостерігається утворення захисної плівки на електродах, яка стабілізує діяльність ХДС, що підтверджується незмінністю ЦВА у процесі циклування.

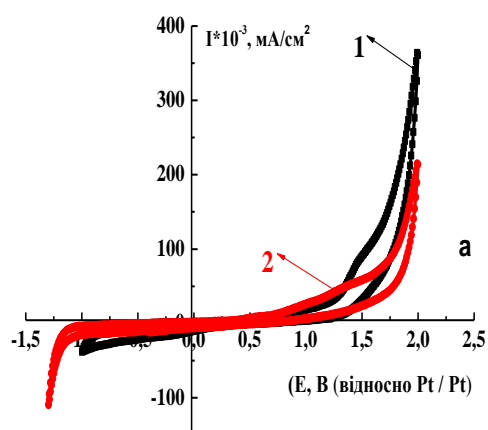
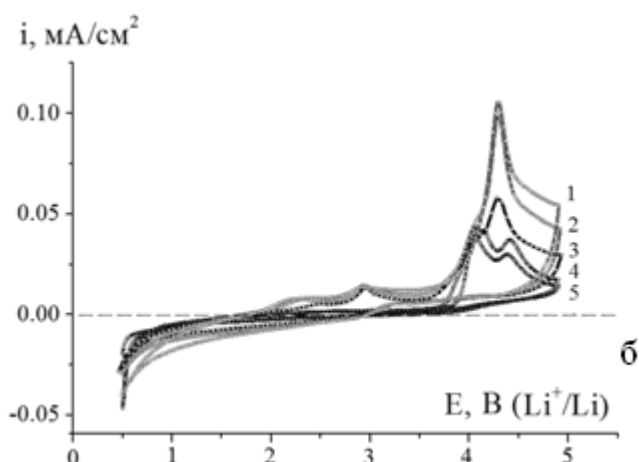


Рисунок 7 – а: ЦВА електроліту 0,6 М  $\text{Me}_4\text{NBSB} : \text{LiBSB}$  (20 : 1) в РС. Швидкість розгортання потенціалу мВ/с : (1) 20, (2) 10, (3) 5, (4) 1, і (5) 0,5;

б: Фонова крива для 0,7 М розчину  $\text{Vu}_4\text{NBOB}$  в АН: 1 – 0,7 М  $\text{Vu}_4\text{NBOB}$  – АН висушений на вакуумі за  $t = 120$  °С; швидкість розгортки потенціалу 5 мВ/с; готовий розчин зберігали над молекулярними ситами; 2 – 0,7 М  $\text{Vu}_4\text{NBOB}$  – АН, викристалізований із розчину у вакуумі за  $t = 60 - 70$  °С; швидкість розгортки потенціалу 5 мВ/с, після повного видалення АН сушінням під вакуумом за  $t = 100$  °С (6 год).



Під час тестування потенційних електролітів для суперконденсаторів (0,6 М  $\text{Me}_4\text{NBSB} : \text{LiBSB}$  (20 : 1) в РС) у системі з літєвим електродом за температури 20



єС встановлено область потенціалів електрохімічного руйнування цього електроліту, яка починається з 4 В (рис. 7а). А значення ДПЕС становило 4 В для ацетонітрильних розчинів *bis*(оксалато)борату тетрабутиламонію ( $\text{Bu}_4\text{NBOB}$ ). (рис. 7б). Результатами випробування електролітів на основі *bis*(саліціло)боратів підтверджено, що їх електрохімічна стабільність достатня для застосування в ХДС. Для LiBSB вона становить 4,3 В. Для NaBSB – на 0,3 В менше, що також задовільне для цього типу ХДС.

Розчини LiBOB в апротонних диполярних розчинниках є стабільними у часі при роботі з такими катодними матеріалами, як манганова шпінель та ванадат літію, відносно металевого літію протягом 50–80 циклів заряд-розряду ( $I_{\text{заряд}} = I_{\text{розряд}} = 0,5 \text{ мА/см}^2$ ). Наразі є уявлення, що така здатність до циклування зумовлена утворенням захисної плівки на металевому літії (рис. 8а та 8б), що є наслідком електрохімічних реакцій за участі *bis*(оксалато)боратного аніона. Тому хелатоборати вважаються протекторами руйнування електродів ХДС.

Макетні зразки натрій-йонного хімічного джерела струму (катод – модифікований титаном  $\text{NaCrO}_2$ , анод – металевий натрій, електроліт – 1 М розчин NaBSB в OXN) продемонстрували в межах п'яти циклів стабільність за швидкості розрядження C/10 (рис. 9а). Тут вибір 1 М розчину NaBSB в OXN продиктовано саме мінімальним значенням дифузної частини ПЕШ.

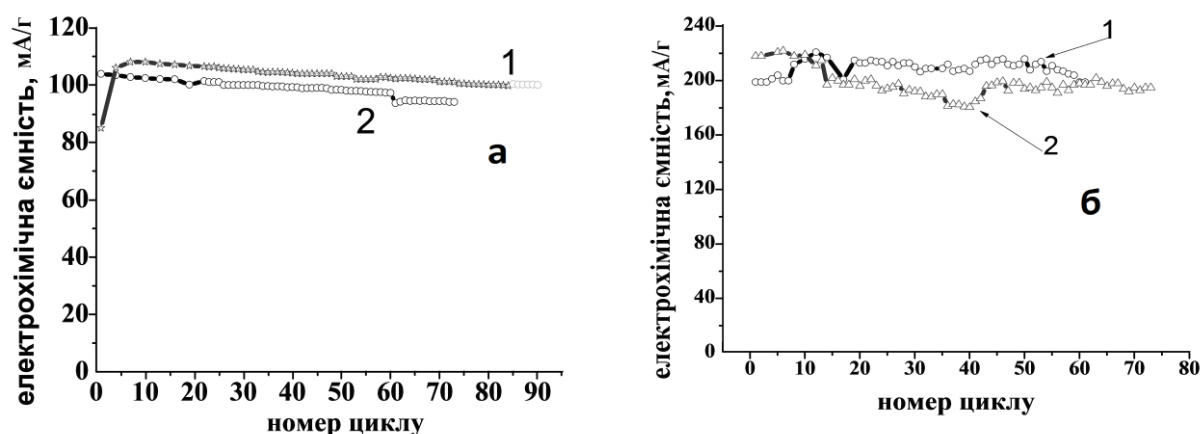


Рисунок 8 – Результати випробування макетних елементів літій-іонних джерел струму з катодним матеріалом та електролітом у змішаних розчинниках (мольне співвідношення):

а –  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  0,4 М LiBOB: 1 – (ЕК/DMK):PC (1:1); 2 – (ЕК/DMK):MG (1:1);

б –  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  0,8 М LiBOB: 1 – PC:MG(1:3); 2 – PC:MG(1:1).

Заряд-розрядні характеристики елемента демонструють стабільність в інтервалі 10 циклів (рис. 9а) для потенціалу 3,65 В відносно  $\text{Na/Na}^+$ . Зі зростанням швидкості заряд-розряду електрохімічна ємність елемента незначно спадає за швидкості C/3 (рис. 9б). Значне зменшення ємності за потенціалу 3,9 В пов'язане з нестійкістю катодного матеріалу в цій області.

Таким чином, досліджені розчини електролітів на основі *bis*(оксалато)боратів та *bis*(саліцилато)боратів лужних металів і тетраметиламонію в АДР задовольняють стандартним вимогам для використання їх у ХДС.

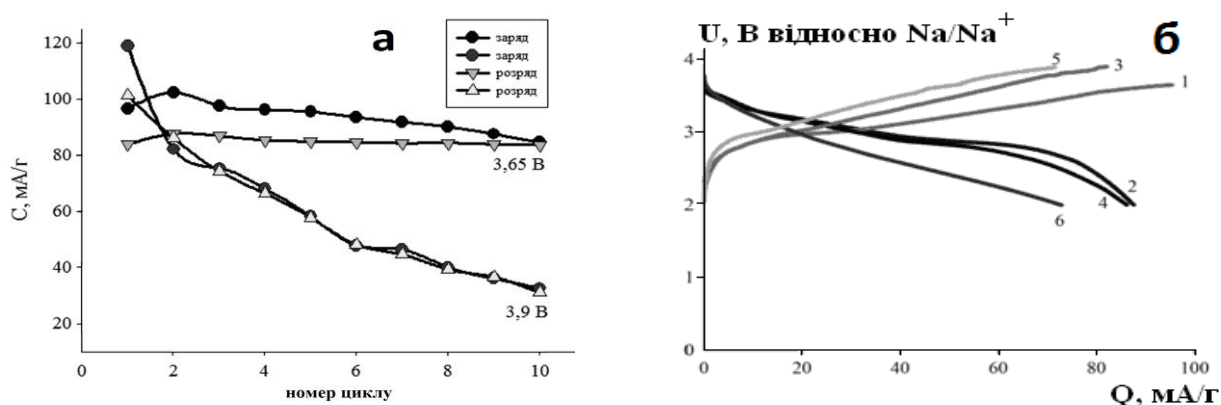


Рисунок 9 – Розряд-зарядні криві  $\text{NaCrO}_2$  (модифікований Ti):

а – за потенціалів 3,65 В і 3,9 В відносно  $\text{Na}/\text{Na}^+$  (швидкість  $C/10$ );

б – за різних швидкостей:  $C/10$ ,  $C/7$ ,  $C/3$  на першому циклі. (1 – заряд  $C/10$ , 2 – розряд  $C/10$ , 3 – заряд  $C/7$ , 4 – розряд  $C/7$ , 5 – заряд  $C/3$ , 6 – розряд  $C/3$ ).

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішено науково-практичну задачу щодо встановлення впливу хімічного складу розчинів та природи аніона *bis*(оксалато)боратів і *bis*(саліцилато)боратів лужних металів і амонію на фізико-хімічні властивості їх неводних розчинів. Вперше:

1. Продемонстровано, що синтез солей під дією надвисокочастотного випромінювання проходить швидше і за меншого споживання енергії, ніж за термічного нагрівання. Досліджено вплив природи катіона ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) та аніона *bis*(саліцилато)боратів та *bis*(оксалато)боратів на склад домішок в синтезованих солях та встановлено закономірності формування їх якісного та кількісного складу від природи катіону за використання мікрохвильового методу для синтезу цих солей. У випадку ВОВ кількісний склад домішок зменшується зі зростанням йонного радіусу катіона лужного металу ( $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ \approx \text{Cs}^+$ ). У випадку йонів  $\text{Rb}^+$  та  $\text{Cs}^+$  кількісний склад домішок не змінюється, а змінюється їх якісний склад. У разі МБСВ-аніона такої залежності не спостерігалось.

2. ЯМР та ІЧ дослідженнями встановлено схильність аніона МБСВ до утворення координаційного зв'язку атома бору з  $(\text{NH}_2)(\text{NH})$ -групою розчинника, що сприяє появі сольватних комплексів солі та розчинника. Наявність такого комплексу змінює фізико-хімічні та електрохімічні властивості електроліту.

3. Виявлено, що розчинність *bis*(саліцилато)боратів в АДР не залежить від радіусу катіона лужного металу, а у *bis*(оксалато)боратів зменшується із зростанням радіусу катіона. Розчинність ВОВ натрію, калію, рубідію та цезію є помітною лише в амідних розчинниках та DMSO: для солей натрію – на рівні 0,4 М/кг, а для солей калію, рубідію та цезію – (0,20-0,25) М/кг. Солі МБСВ лужних металів розчиняються набагато краще за МВОВ, що пов'язано з хімічною будовою аніону. Низькосиметричний іон *bis*(саліцилато)борату краще взаємодіє з АДР, ніж високосиметричний *bis*(оксалато)борат-іон.

4. Встановлено, що розчини отриманих солей є сильними електролітами,

ступінь електролітичної дисоціації в АДР складає 92 – 99 %.

5. Показано, що термічна стійкість *bis*(саліцилато)боратів вища, ніж відповідних *bis*(оксалато)боратів, та залежить від йонного радіусу катіона в такому порядку: LiBSB (325 °C) > NaBSB (330 °C) > KBSB (340 °C). Термічна стійкість солей натрію та літію перебуває у близьких температурних діапазонах, а з подальшим збільшенням радіусу катіона зменшується. Солі MBSB та MBOB з йоном тетраметиламонію мають меншу термічну стійкість порівняно з подібними солями лужних металів.

6. Встановлено, що в'язкість та електропровідність неводних розчинів *bis*(саліцилато)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів залежать не тільки від будови аніона солі, але й від природи розчинника, що впливає на будову самого розчину та його транспортні властивості. Методами <sup>13</sup>C ЯМР, ІЧ та СЕІ доведено, що зміна будови розчину MBSB електроліту відносно розчину BOB відбувається за рахунок низької симетрії йона MBSB та його здатності до утворення лабільного квазікомплексу з розчинником, який може стабілізуватися під впливом зовнішнього електричного поля та брати участь у додатковому транспортуванні зарядів.

7. Показано, що утворення захисної плівки на оксидних електродах з використанням розчинів *bis*(оксалато)боратів і *bis*(саліцилато)боратів відбувається за потенціалів понад 1,75 В відносно платинового електрода на першому циклі, що забезпечує область стабільності електрохімічного потенціалу (3,0-4,5) В у температурному інтервалі від 30 °C до 60 °C.

8. Розроблено новий електроліт на основі розчину *bis*(саліцилато)борату натрію в АДР для натрій-іонних акумуляторів з термічною стійкістю вищою ніж для NaPF<sub>6</sub> та здатністю до циклування з незмінною ємністю 85 mA•год/г (за швидкості розрядження C/10, з катодом на основі NaCrO<sub>2</sub> (модифікований титаном)) та літій-іонних акумуляторів із незмінною ємністю 100 mA•год/г (за швидкості розрядження C/10, з катодом LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) і 210 mA•год/г (за швидкості розрядження C/10, з катодом LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>).

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. **Diamant V. A.** Electrochemical properties of Sodium bis [salicylato (2 -)] - borate -γ -butyrolactone Electrolytes in Sodium Battery / **V. A. Diamant**, S. M. Malovanyu, K. D. Pershina, K. A. Kazdobin. // Materials Today: Proceedings. – 2019. – №6. – P. 86–94. (*Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпендансних спектрів, розшифровка ЯМР <sup>13</sup>C та <sup>11</sup>B, участь у обговоренні результатів та написанні статті*).

2. **Diamant V. A.** Synthesis of Alkali Metal Bis(salicylato)borates by Microwave Method / **V. A. Diamant**, K. D. Pershina, V. V. Trachevskii, K. A. Kazdobin // Surface Engineering & Applied Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52, № 2. – P. 212–216. DOI: 10.3103/S1068375516020046 (*Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, розшифровка ІЧ-спектрів, ЯМР <sup>13</sup>C та <sup>11</sup>B, термогравіметричного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні статті*).

3. **Диамант В. А.** Физико – хімічні властивості тетраметиламоній бис(саліцило)бората / **В. А. Диамант**, К. Д. Першина, В. В. Трачевський, К. А. Каздобин // *Журнал прикладної хімії*. – 2015. – Т. 88, № 6. – С. 901–907. (Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР  $^{13}\text{C}$  та  $^{11}\text{B}$ , термогравіметричного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

4. **Диамант В. А.** Микроволнової синтез бис(оксалато)боратів щелочних металів / **В. А. Диамант**, В. В. Трачевський, К. А. Каздобин. // *Укр. хім. журнал*. – 2015. – Т. 81, №4. – Р. 179–183. (Особистий внесок здобувача: синтез препаратів, очистка, розшифровка ІЧ-спектрів, ЯМР  $^{13}\text{C}$  та  $^{11}\text{B}$ , рентгенофазового аналізу, ТГА, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

5. **Диамант В. А.** Синтез і електрохімічні характеристики композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  в електроліті на основі  $\text{LiBOB}$  / А. В. Потапенко, Э. В. Панов, **В. А. Диамант**. // *Укр. хім. журнал*. – 2014. – Т. 80, № 7. – С. 52–56. (Особистий внесок здобувача: синтез  $\text{LiBOB}$ , участь у обговоренні результатів та написанні статті)

6. **Diamant V. A.** Specialties of the structure and conductivity of the non -aqueous electrolytes based on alkali metal bis(salicyl) borates and bis (oxalato) borates / [**V. A. Diamant**, V. V. Trachevskii, K. D. Pershina et all.] // *Ukrainian Chemistry Journal*. – 2019 . – Vol. 85, №3. – Р. 49–55. (Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР  $^{13}\text{C}$  та  $^{11}\text{B}$ , участь у обговоренні результатів та написанні статті)

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. **Диамант В. А.** Фізико-хімічні властивості тетраметиламоній бис(саліцилато)борату / **В. А. Диамант** // Матер. конф. молодих учених ІЗНХ НАН України (м. Київ, 16 –17 листопада 2017р.). – Київ. – 2017. – С. 27–28. (Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпедансних спектрів та циклічної вольт-амперометрії, розшифровка ЯМР  $^{13}\text{C}$  та  $^{11}\text{B}$ )

8. **Diamant V. A.** Conductivity and viscosity of tetramethylammonium bis(salicylato)borate in solutions of aprotic dipolar solvents / **V. A. Diamant**, E. D. Pershina, K. A. Kazdobin. // 3<sup>rd</sup> ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (Kiev, May, 2017). – Kiev. – 2017. – Р. 61–65. (Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР  $^{13}\text{C}$  та  $^{11}\text{B}$ , вимірювання вязкості)

9. **Диамант В. А.** Електроліти на основі бис(оксалато)боратів та бис(саліцилато)боратів лужних металів та заміщеного амонію, отримання та транспортні властивості / **В. А. Диамант** // Матер. наук. конф. молодих учених ІЗНХ НАН України (м. Київ, 30 листопада 2019р.). – Київ. – 2019. – С.8. (Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР  $^{13}\text{C}$  та  $^{11}\text{B}$ , вимірювання вязкості та циклічної вольт-амперометрії)

## АНОТАЦІЯ

**Діамант В. А. Фізико-хімічні властивості неводних розчинів *bis*(оксалато)боратів та *bis*(саліцилато)боратів лужних металів та амонію.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2020.

Визначено вплив умов синтезу, складу розчинника та температури на будову і транспортні властивості електролітів на основі *bis*(оксалато)боратів та *bis*(саліцилато)боратів лужних металів та йону амонію. Відпрацьовано методики їх синтезу, очистки, вивчено фізико-хімічні властивості, досліджено електрохімічні характеристики та особливості транспорту йонів в електролітних системах *bis*(хелато)борат лужного металу і тетраметиламонія – розчинник. За результатами досліджень компонентів електролітів встановлено вплив ряду факторів на фізико-хімічні та електрохімічні властивості електролітних систем на їх основі. ЯМР та ІЧ дослідженнями встановлено схильність *bis*(саліцилато)борат аніону до утворення координаційного зв'язку атома бору з (NH<sub>2</sub>)(NH)-групою розчинника, що сприяє появі сольватних комплексів солі та розчинника та є основою зміни фізико-хімічних та електрохімічних властивостей електроліту. Встановлено, що будова аніону впливає на розчинність, термічну стійкість та електролітичну дисоціацію цих солей в апротонних диполярних розчинниках. Низькосиметричний іон *bis*(саліцилато)борату краще взаємодіє з АДР, ніж високосиметричний *bis*(оксалато)борат-іон. На основі співставлення динамічної в'язкості та провідності у системах Me<sub>4</sub>NBSB – 0,5 М DMAA та Me<sub>4</sub>NBSB – 0,5 М DMFA показано вплив розчинника на формування транспортних властивостей електролітів на основі *bis*(саліцилато)боратів одновалентних катіонів (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>). Експериментально доведено, що збільшення концентрації солі та розчинника збільшує удвічі електропровідність електролітів в діапазоні температур від 30 °С до 80 °С без зміни діапазону потенціалів електрохімічної стабільності (4,0-4,3 В). Провідність *bis*(саліцилато)борату тетраметиламонію в ацетонітрилі становить 2,34 мСм/см за концентрації 0,75 М/кг. Виміряні значення електропровідності: *bis*(саліцилато)борату натрію в OXN (0,5 М/кг) – 3,5 мСм/см, *bis*(саліцилато)борату літію (0,6 М/кг) в ЕК/ДМК – 1,25 мСм/см, *bis*(оксалато)борату літію (0,6 М/кг) в ЕК/ДМК – 4,2 мСм/см. Діапазон потенціалів електрохімічної стабільності для *bis*(саліцилато)боратів лужних металів і тетраметиламонію (Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) та *bis*(оксалато)боратів становить понад 4 В, що свідчить про перспективність їх для застосування в ХДС. Розроблено новий електроліт для натрій-іонного акумулятора – розчин NaBSB в оксолан-2-он (OXN).

*Ключові слова:* неводний розчин, *bis*(оксалато)борат, *bis*(саліцилато)борат, лужний метал, апротонний диполярний розчинник, електроліт, хімічне джерело струму

## ANNOTATION

**Diamant V. A. Physicochemical properties of non-aqueous solutions of *bis*(oxalate)borates and *bis*(salicylato)borates of alkali metals and ammonium.** Manuscript.

Thesis for a candidate degree in chemical sciences by speciality 02.00.04 Physical Chemistry. - Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 2020.

The influence on the structure and transport properties of electrolytes based on *bis*(oxalate) borates and *bis*(salicylo) borates of alkali metals and ammonium ion of the synthesis conditions, solvent composition and temperature was determined. The methods of their synthesis, purification, the physicochemical properties, the electrochemical characteristics and the features of ion transport in the electrolytic systems of *bis*(chelate) borate of alkali metal and tetramethylammonium - solvent are investigated. According to the results of studies of electrolyte components, the influence of several factors on the physicochemical and electrochemical properties of electrolyte systems based on them has been established. NMR and IR studies have shown the tendency of *bis*(salicylo)borate anion to form the coordination bond of a boron atom with a (NH<sub>2</sub>) (NH) -group of solvent, which promotes the appearance of solvate complexes of salt and solvent and makes the basis for changing the physicochemical and electrochemical properties of the electrolyte. Anion structure has been found to affect the solubility, thermal stability and electrolytic dissociation of these salts in aprotic dipolar solvents. The *bis*(salicylo)borate ion with low symmetry interacts better with ADR than *bis*(oxalato)borate ion with the high symmetry. The influence of solvent on the formation of transport properties of electrolytes based on *bis*(salicylo)borates of monovalent cations (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) was detected due to the comparison of dynamic viscosity and conductivity in Me<sub>4</sub>NBSB systems - 0.5 M DMAA and Me<sub>4</sub>NBSB - 0.5 M DMFA. The increasing of the salt concentration in solvent changing the electroconductivity of electrolytes twice in the temperature range 30°C to 80°C without changing of the range of electrochemical stability potentials (4.0-4.3 V) was experimentally proved. The conductivity of tetramethylammonium *bis*(salicylo)borate in acetonitrile is 2.34 mSm/cm at a concentration of 0.75 mol/kg. Conductivity values were measured: of the sodium *bis*(salicylo)borate in OXN (0.5 mol / kg) - 3.5 mS/cm, of the lithium *bis*(salicylo)borate (0.6 mol / kg) in EK / DMK - 1.25 mS/cm, of the lithium *bis*(oxalate) borate (0.6 mol / kg) in EK / DMK - 4.2 mS/cm. The range of electrochemical stability potentials for alkali metal and tetramethylammonium *bis*(salicylo)borates and *bis*(oxalate)borates (Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) is more than 4 V, which indicates their potential for use in energy storages. New electrolyte for sodium ion battery - NaBSB solution in oxolane-2-one (OXN) was developed.

*Keywords:* non-aqueous solution, *bis*(oxalato)borate, *bis*(salicylo)borate, alkali metal, aprotic dipolar solvent, electrolyte, chemical current source

## АНОТАЦИЯ

**Диамант В. А. Физико-химические свойства неводных растворов бис(оксалато)боратов и бис(салицилато)боратов щелочных металлов и аммония.**

— На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2020.

Определено влияние условий синтеза, состава растворителя и температуры на строение и транспортные свойства электролитов на основе бис(оксалато)боратов и бис(салицило)боратов щелочных металлов и иона аммония. Разработаны методики их синтеза, очистки, изучены физико-химические свойства, исследованы электрохимические характеристики и особенности транспорта ионов в электролитных системах бис(хелато)борат щелочного металла и тетраметиламмония - растворитель. По результатам исследований компонентов электролитов установлено влияние ряда факторов на физико-химические и электрохимические свойства электролитных систем на их основе. ЯМР и ИК исследованиями установлена склонность бис(салицило)борат аниона к образованию координационной связи атома бора с  $(\text{NH}_2)(\text{NH})$ -группой растворителя, который способствует появлению сольватных комплексов соли и растворителя и является основой изменения физико-химических и электрохимических свойств электролита. Установлено, что строение аниона влияет на растворимость, термическую стойкость и степень электролитической диссоциации в апротонных диполярных растворителях. Низкосимметричный ион бис(салицило)бората сильнее взаимодействует с АДР, чем высокосимметричный бис(оксалато)борат-ион. На основе сопоставления динамической вязкости и проводимости в системах  $\text{Me}_4\text{NBSB}$  - 0,5 М DMAA и  $\text{Me}_4\text{NBSB}$  - 0,5 М DMFA показано влияние растворителя на транспортные свойства электролитов на основе бис(салицило)боратов одновалентных катионов (K, Na, Li,  $\text{Me}_4\text{N}$ ). Экспериментально доказано, что увеличение концентрации соли и растворителя увеличивает в два раза электропроводность электролитов в диапазоне температур 30 °С до 80 °С без изменения диапазона потенциалов электрохимической стабильности (4,0 - 4,3 В). Проводимость бис(салицило)бората тетраметиламмония в ацетонитриле составляет 2,34 мСм/см при концентрации 0,75 М/кг. Измерены значения электропроводности: бис(салицило)бората натрия в OXN (0,5 М/кг); – 3,5 мСм/см, бис(салицило)бората лития (0,6 М/кг) в ЕК/DMK – 1,25 мСм/см, бис(оксалато)бората лития (0,6 М/кг) в ЕК/DMK – 4,2 мСм/см. Диапазон потенциалов. Диапазон потенциалов электрохимической стабильности для бис(салицило)боратов щелочных металлов и тетраметиламмония (Na, Li,  $\text{Me}_4\text{N}$ ) и бис(оксалато)боратов составляет свыше 4 В, что свидетельствует о перспективности их применения в ХДС. Разработан новый электролит для натрий-ионного аккумулятора – раствор NaBSB в оксолан-2-он (OXN).

*Ключевые слова:* неводный раствор, бис(оксалато)борат, бис(салицило)борат, щелочной металл, апротонный диполярный растворитель, электролит, химический источник тока.