

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДІАМАНТ ВІКТОР АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 544.6.018+544.35

ДИСЕРТАЦІЯ

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

02.00.04 – фізична хімія

10 – природничі науки, 102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук.
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результа-
тів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Діамант В. А.

Науковий керівник: Каздобін Костянтин Олександрович, доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

Київ – 2020

АНОТАЦІЯ

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 Фізична хімія (10.102 – хімія). – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2020.

На сьогоднішній день велику кількість робіт присвячено дослідженню синтезу нових солей для електролітних систем та їх випробуванню в хімічних джерелах струму. Проте в літературі мало інформації стосовно вивчення будови та фізико-хімічних властивостей неводних розчинів, впливу умов синтезу солей з прекурсорів та природи розчинника на електрохімічні показники кінцевих електролітних систем, їх термічну стійкість та можливість зберігати електроди в робочому стані тривалий час. А інформація щодо впливу вищеописаних характеристик і закономірностей у неводних розчинах на основі *bis*(оксалато)боратів та *bis*(саліцилато)боратів лужних металів та заміщеного амонію відсутня.

У відповідності до основної ідеї роботи на формування кінцевих фізико-хімічних та електрохімічних властивостей електролітів значний вплив має не тільки катіон солі а й аніон, який відповідає за взаємодію з розчинником, шляхи та спосіб перенесення зарядів та формує основні властивості електроліту.

Метою роботи є встановлення взаємозв'язків між складом неводних розчинів *bis*(саліцило)боратів (BSB) та *bis*(оксалато)боратів (BOB) лужних металів і заміщеного амонію в апротонних диполярних розчинниках (АДР), хімічною природою розчинника, аніону солі та їх фізико-хімічними властивостями.

Для дослідження неводних розчинів BSB та BOB лужних металів і заміщеного амонію в АДР було використано мікрохвильовий синтез солей і застосовано ряд фізико-хімічних та електрохімічних методів дослідження. 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*(саліцило)борату. Описано обладнання, методи й розрахункові методики для встановлення будови, ком-

понентного і фазового складу синтезованих солей та отриманих електролітів шляхом розчинення солей в ацетонітрилі (AN), диметилформаміді (DMFA), диметилацетаміді (DMAA), пропіленкарбонаті (PC), етиленкарбонаті/диметилкарбонаті (ЕК/DMK), моноглімі (MG), N–метилпропіламіді (MPA), N–метилацетаміді (N–MAA), вимірювання кінематичної в'язкості та електропровідності отриманих електролітів. Наведено методики дослідження електрохімічних властивостей методами ЦВА, спектроскопії електрохімічного імпедансу (CEI), описано процедуру складання макетів хімічних джерел струму в типорозмірі 2016, за якою зібрано понад 50 елементів дискової конструкції.

Проведено аналіз впливу умов синтезу на фізико-хімічні властивості, чистоту і склад отриманих солей. Методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР) встановлено будову чистих солей *bis*(оксалато)боратів, *bis*(саліцилато)боратів, кількісний і якісний вміст домішок у кінцевому продукті синтезу та вплив розчинника на будову електроліту. Наведено результати фізико-хімічних досліджень отриманих солей (рентгенофазовий та термогравіаметричний аналіз, ІЧ-спектрометрія). Результати дали змогу визначити оптимальні умови синтезу солей (мікрохвильова піч за потужності 350 Вт і частоти 2450 МГц), склад електролітів та встановити залежність складу домішок і термічної стійкості синтезованих сполук від природи та радіусу сольватованого катіона. За результатами термічного аналізу отриманих речовин показано, що термічна стійкість *bis*(саліцилато)боратів дещо вища, ніж відповідних *bis*(оксалато)боратів та існує закономірність її зростання в ряду $\text{LiBSB} (325\text{ }^\circ\text{C}) \gg \text{NaBSB} (330\text{ }^\circ\text{C}) > \text{KBSB} (340\text{ }^\circ\text{C})$, тобто залежність від радіусу сольватованого катіона. За результатами аналізу даних термічної деструкції *bis*(саліцило)боратів тетраметиламонію (Me_4NBSB) встановлено, що термічний розклад має складний характер і пов'язаний з багатостадійним окисненням.

Методами ЯМР на ядрах ^{13}C і ^{11}B та рентгенофазовим аналізом встановлено, що залежність якісного та кількісного складу домішок від природи катіону. Використання цих методів для розчинів встановило вплив аніона солі на взаємодію з розчинником, яка пов'язана з існуванням різної взаємної орієнтації в координаційній сфері хелатного циклу залишку саліцилової кислоти і характеризує здатність іона саліцилоборату до конфірмаційних змін, тобто свідчить про можливість

існуванням R - та S - конфігурацій іона *bis*(саліцило)борту залежно від природи розчинника. Це впливає на такі фізико-хімічні властивості як: розчинність, в'язкість та термічну стійкість розчинів.

Вперше встановлено, що розчинність *bis*(саліцило)боратів в АДР не залежить від радіусу катіону лужного металу, а у *bis*(оксалато)боратів зменшується із зростанням радіуса катіону. Розчинність солей BOB натрію, калію, рубідію та цезію є помітною лише в амідних розчинниках та DMSO: для солей натрію – на рівні 0,4 моль/кг, а для калію, рубідію та цезію – 0,20–0,25 моль/кг. Соли BSB лужних металів розчиняються набагато краще за BOB. Низькосиметричний іон *bis*(саліцило)бората краще взаємодіє з АДР ніж високосиметричний *bis*(оксалато)борат іон.

Встановлено, що в'язкість та електрохімічні властивості неводних розчинів *bis*(саліцило)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів залежать не тільки від будови аніона солі, але й от природи розчинника, що змінює будову самого розчину та його транспортні властивості. Методами ^{13}C ЯМР, ІЧ, СЕІ, та гравіметрії доведено, що зміна будови розчину BSB електроліту відносно розчину BOB відбувається за рахунок низької симетрії йону BSB^- та його здатності до утворення лабільного комплексу із розчинником. Детальним вивченням змінення в'язкості в ряду солей лужних металів і тетраметиламонію встановлено її зменшення в такій послідовності: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ \sim \text{K}^+ > \text{Me}_4\text{N}^+$, що зумовлено різними ефектами сольватації катіонів лужних металів та йону тетраметиламонію, які впливають на будову сольватного шару. За результатами проведених досліджень встановлено, що енергія активації вязкої течії більше залежить від зміни розчинника, ніж від зміни катіона в ряду Na^+ , K^+ , Me_4N^+ . В разі застосування розчинника менш полярного з меншим донорним числом також проявляється сильна залежність енергії активації від природи розчинника для солей літію.

На підставі співставлення фізико-хімічних властивостей (в'язкості температурної залежності та електропровідності) розчинів тетраметиламоній *bis*(саліцило)борату в пропіленкарбонаті встановлено взаємозв'язок між константами асоціації, діелектричною проникністю неводних розчинників та електропровідністю електролітів на основі солей, до складу яких входять бор центровані

комплексні аніони, що вказує на виникнення впорядкованої структури електроліту, яка забезпечує оптимальні умови для підвищення провідності додатково за рахунок реалізації естафетного транспорту іонів.

Вперше встановлено діапазон потенціалів та умови утворення захисної плівки на оксидних електродах за використанням розчинів *bis*(оксалато)боратів і *bis*(саліцило)боратів в АДР, які дозволяють підвищити термін працездатності літій- та натрій-іонних акумуляторів в широкому інтервалі температур (від -10 до + 60°C). Наведені результати електрохімічних випробувань електролітів, оцінено їх електрохімічну стабільність та здатність до використання в ХДС. За результатами електрохімічного випробування встановлено, що електроліту на основі *bis*(оксалато)борату літію в ЕК/DMK притаманний діапазон потенціалів електрохімічної стабільності (ДПЕС), значення якого характерне для даних електролітичних систем (4,5 В). Розчин NaBSB в МРА, який вважається перспективними для використання у натрій-іонних акумуляторах, після висушування над сорбентами з каркасною структурою, демонструє вікно електрохімічної активності понад 4 В, 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.

Вперше розроблено новий електроліт на основі розчину *bis*(саліцило)борату натрію в АДР для натрій -іонних акумуляторів з покращеною термічною стійкістю та здатністю до циклування із незмінною ємністю 85 мА•год/г (за швидкості розрядження C/10, NaCrO₂ (модифікований титаном)) та літій -іонних акумуляторів із незмінною ємністю 100 мА•год/г (за швидкості розрядження C/10, LiMn₂O₄) і 210 мА•год/г (за швидкості розрядження C/10, LiV₃O₈).

В роботі вирішено науково -практичне завдання щодо встановлення взаємозв'язків між складом неводних розчинів *bis*(саліцило)боратів (BSB) та *bis*(оксалато)боратів (BOB) лужних металів і заміщеного амонію в апротонних диполярних розчинниках (АДР), хімічною природою розчинника, будовою розчинів, їх фізико-хімічними та електрохімічними властивостями та доведено, що для отримання електроліту із заданими властивостями треба враховувати відповідні

характеристики як борвмісного компонента солі, так і розчинника, а також можливість міжмолекулярної взаємодії в утвореній системі. Заміна розчинника може суттєво вплинути на оптимальну концентрацію солі й транспортні функції кінцевого електроліту.

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

SUMMARY

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 the degree of a candidate of chemical sciences in the speciality 02.00.04 – Physical Chemistry (10.102 – chemistry). - Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences. Kyiv, 2020.

Up to nowadays most of the publications are devoted to the synthesis of new salts for electrolyte systems and their testing in the chemical current sources. Very few of them however are focused specifically on the structure and physicochemical properties of non-aqueous solutions, the influence of salt synthesis conditions from precursors and the compound nature of the solvent on electrochemical parameters of finite electrolyte systems, their thermal stability and the ability to maintain electrodes in functional conditions for a long time. Non-aqueous solutions based on *bis*(oxalato)borates and *bis*(salicylo)borates of alkali metals and substituted ammonium have not yet been studied in this way.

According to the main idea of the work, the formation of the final physicochemical and electrochemical properties of electrolytes is significantly influenced not only by the salt cation but rather by cation and anion, with the anion being responsible for the interaction with the solvent, the basic properties of the electrolyte and the ways and methods of the charge transfer.

The aim of this work is to establish the relationships between the composition of non-aqueous solutions of *bis*(salicylo)borate (BSB) and *bis*(oxalato)borate (BOB) of alkali metals and substituted ammonium in aprotic dipolar solvents (ADS) and the compound nature of solvent, anion salts and their physicochemical properties.

Microwave salt synthesis and several physicochemical and electrochemical methods were used to study non-aqueous solutions of BSB and BOB of alkali metals and substituted ammonium in ADS. The developed methods were used to synthesize the salts containing K^+ , Na^+ , Li^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Bu_4N^+ , Rb^+ , Cs^+ cations and bis(oxalato)borate and bis(salicylo)borate anions. The equipment is listed, methods and computational techniques used in our search are described to establish the structure, component and phase composition of synthesized salts and electrolytes obtained by dissolving the salts in acetonitrile (AN), dimethylformamide (DMFA), dimethylacetamide (DMAA), propylencarbonate (PC), ethylencarbonate/dimethylcarbonate (EK/DMC), monogem (MG), N-methylpropylamide (MPA), N-methylacetamide (N-MAA). The respective measurements of kinematic viscosity and electrical conductivity of the resulting electrolytes accompany the work. The methods designed to study electrochemical properties with CVA means and the spectroscopy of electrochemical impedance (EIS) are described. The building procedure of models of chemical current sources in the 2016 size containing more than 50 elements of disc design is provided.

The influence of synthesis conditions on physical and chemical properties, purity and composition of the obtained salts is analyzed. The structure of pure salts of bis(oxalato)borates and bis(salicylo)borates as well as quantitative and qualitative content of impurities in the final product of synthesis and the effect of the solvent on the structure of the electrolyte were identified by the magnetic resonance (NMR) method. The results of physicochemical studies of the obtained salts (thermogravimetry and x-ray phase analysis, IR spectrometry) are given. The results allowed us to determine the optimal conditions for the salts synthesis (microwave oven at a 350 W power and 2450 MHz frequency) and the composition of the electrolyte, in addition they let us determine how the nature and solvating radius of the cation influence the impurities composition and the thermal stability of the synthesized compounds. The results of thermal analysis of the obtained salts has shown the thermal stability of bis(salicylo)borates is a bit high-

er than the one of bis(oxalato)borate which let us suggest the following growth order: LiBSB (325 °C) > NaBSB (330 °C) > KBSB (340 °C), that is, the dependence on the solvating cation radius. The results obtained in data analysis of tetramethylammonium (Me₄NBSB) bis(salicylo)borate thermal degradation suggests that thermal decomposition is a complex process associated with the multistage oxidation.

¹³C and ¹¹B NMR methods and x-ray phase analysis have established the dependence of the qualitative and quantitative composition of impurities from the nature of the cation. The methods helped us to establish the role of the salt anion in the interaction with the solvent associated with the different mutual orientation in the coordination sphere of the chelate cycle balance of salicylic acid and characterizes the confirmation change ability of the salicyloborate ion namely it indicates the possibility of R - and S - configurations of the bis(salicylo)borate ion to be dependent on the solvent nature. This affects physical and chemical properties: solubility, viscosity and thermal stability of solutions.

For the first time we have demonstrated that the solubility of *bis*(salicylo)borate in ADS does not depend on the radius of the alkali metal cation and bis(oxalato)borate solubility decreases with increasing radius of the cation. Solubility of sodium, potassium, rubidium and cesium BOB salts can be observed only in amide solvents and DMSO: at 0.4 mol/kg level for sodium salts and at 0.20-0.25 mol/kg level for potassium, rubidium and cesium salts. BSB salts of alkali metals dissolve way easier than BOB salts. Low-symmetric *bis*(salicylo)borate ion better interacts with ADS than high-symmetric *bis*(oxalato)borate ion.

We found that the viscosity and electrochemical properties of non-aqueous solutions of *bis*(salicylo)borates and bis(oxalato)borates of alkali metals depend not only on the anion salt structure but also on the solvent nature changing the structure of the solution and its transport properties. ¹³C NMR, IR, SEI, and gravimetry methods have proved that the change in the structure of the electrolyte solution BSB relative to BOB solution occurs due to the low symmetry of the BSB ion and its ability to form a labile complex with the solvent. The elaborated study on viscosity change in series of alkali metals salts and tetramethylammonium let us order them in the following direction : Li⁺ > Na⁺ ~ K⁺ > Me₄N⁺ according to the difference in solvation effects of alkali metal

cations and tetramethylammonium ion influencing the structure of the solvate layer. The obtained results have shown the activation energy of the viscous flow depends more on the solvent change than on the cation change in the series Na^+ , K^+ , Me_4N^+ . In the case when a less polar solvent with a smaller donor number was used a strong dependence between the activation energy and the nature of the solvent was observed for lithium salts.

Based on the comparison of physicochemical properties (viscosity, temperature dependence and electrical conductivity) of the tetramethylammonium *bis*(salicylo)borate solutions in propylene carbonate we have established the relationship between binding constants, relative permittivity of non-aqueous solvents and electrical conductance of electrolytes based on boron complex anions salts. This proves the emergence of ordered electrolyte structure providing the optimal conditions to enhance the further conductivity due to the implementation of relay ions transport.

For the first time the range of potentials and conditions needed to form the protective film on the oxide electrodes in solutions of *bis*(oxalato)borate and *bis*(salicylo)borates in ADS were shown. This allows to prolong the exploitation time of the lithium - and sodium - ion batteries over a wide temperature range (from - 10 and up to 60 °C). The results of electrochemical testing of electrolytes, evaluation of their electrochemical stability and their potential to be used in chemical current sources are given. The electrochemical tests concluded that the electrochemical stability potentials (DPES) of the based on *bis*(oxalato)lithium borate in EK/DMK electrolyte range around the value typical for these electrochemical systems (4.5 V). The promising for use in sodium-ion batteries NaBSB solution in MPA demonstrates a close to the theoretically expected window of electrochemical activity over 4 V, after being dried over sorbents with a frame structure. Given the naturally high hydrophobicity and chemical resistance of MPA in atmospheric conditions, the corresponding NaBSB solution is characterized by a value of DPES around 3 V immediately after the preparation.

A new electrolyte was developed based on a solution of *bis*(salicylo)sodium borate in ADS for sodium-ion batteries with improved thermal stability and the ability to cycle with a constant capacity of 85 mAh•h/h (at C/10 discharge rate) NaCrO_2 (modified with titanium)) and lithium-ion batteries with the constant capacity of 100 mAh•h/h (dis-

charge rate C/10, LiMn_2O_4) and 210 mAh•h/h (C/10 discharge rate, LiV_3O_8).

The work seeks to understand the relationships between the composition of non-aqueous solutions of *bis*(salicylo)borates (BSB) and *bis*(oxalato)borates of alkali metals and substituted ammonium aprotic dipolar solvents (ADS), compound nature of solvent, structure of solutions, their physicochemical and electrochemical properties. We prove that in order to obtain an electrolyte with the desired properties the relevant characteristics have to be considered as for boroncontaining salt component as well for a solvent without neglecting the possibility of intermolecular interactions inside the system. Solvent replacement can significantly affect the optimal salt concentration and transport functions of the final electrolyte.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА 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 імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР ^{13}C та ^{11}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. (*Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, розшифровка ІЧ -спектрів, ЯМР ^{13}C та ^{11}B , термогравіметричного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні статті*).

3. **Диамант В. А.** Физико-химические свойства тетраметиламмоний бис(салицило)бората/ **В. А. Диамант**, К. Д. Першина, В. В. Трачевский, К. А. Каздобин // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 6.– С. 901–907. (*Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР ^{13}C та ^{11}B , термогравіметричного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні статті*)

4. **Диамант В. А.** Микроволновой синтез бис(оксалато)боратов щелочных металлов / **В. А. Диамант**, В. В. Трачевский, К. А. Каздобин. // Укр. хим. журнал. – 2015. – Т. 81, №4. – Р. 179–183. (*Особистий внесок здобувача: синтез препаратів, очистка, розшифровка ІЧ-спектрів, ЯМР ^{13}C та ^{11}B , рентгенофазового аналізу, ТГА, участь у обговоренні результатів та написанні статті*)

5. **Диамант В. А.** Синтез и электрохимические характеристики композита LiFePO_4/C в электролите на основе LiBOB / А. В. Потапенко, Э. В. Панов, **В. А. Диамант**. // Укр. хим. журнал. – 2014. – Т. 80, № 7. – С. 52–56. (*Особистий внесок здобувача: синтез 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 al.] // *Ukrainian Chemistry Journal*. – 2019 . – Vol. 85, №3. – Р. 49–55. (*Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР ^{13}C та ^{11}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}C та ^{11}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. // 3rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (Kiev, May, 2017). – Kiev. – 2017. – P. 61–65. (*Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР ^{13}C та ^{11}B , вимірювання вязкості*)

9. **Діамант В. А.** Електроліти на основі біс(оксалато)боратів та біс(саліцилато)боратів лужних металів та заміщеного амонію, отримання та транспортні властивості / **В. А. Діамант** // 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}C та ^{11}B , вимірювання вязкості та циклічної вольт –амперометрії*)

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	10
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	17
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	25
1.1. Розчини електролітів для хімічних джерел струму	25
1.1.1. Вплив розчинника на будову та фізико-хімічні властивості електролітів	25
1.1.2. Координаційні сполуки бору із бідентатними лігандами	27
1.1.3. Методи і основні прийоми синтезу хелатоборатів	27
1.1.4. Методи очищення солей	29
1.1.5. Особливості мікрохвильового методу синтезу	30
1.1.6. Вплив будови хелатоборатів лужних металів та амонію на температуру плавлення	32
1.1.7. Типи електролітних систем для хімічних джерел струму	33
1.2. Електроліти в хімічних джерелах струму і накопичувачах енергії	35
1.2.1. Функції електролітів в електрохімічних джерелах струму	35
1.2.2. Фізико-хімічні та електрохімічні властивості електролітів в іоністорах	36
1.2.3. Фізико-хімічні та електрохімічні властивості електролітів для ХДС	37
1.3. Методи дослідження властивості електролітів	39
1.3.1. Електрохімічний імпеданс літій -іонного акумулятора	40
1.3.2. Вольтамперометрія розчинів електролітів	43
1.3.3. Денсимоетричні та амперметричні вимірювання для оцінювання іонної електропровідності електролітів	46
1.3.4. Застосування хелатоборатів одновалентних катіонів в хімічних джерелах струму і суперконденсаторах	48

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1. ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ	52
ДОСЛІДЖЕННЯ	

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ 54

2.1. Синтез солей одновалентних катіонів (K^+ , Na^+ , Li^+ Me_4N^+) із бороцентричним комплексним аніоном	54
2.2. Очищення синтезованих солей та солей для електролітів	56
2.3. Контроль чистоти синтезованих зразків	56
2.3.1. Фазовий склад синтезованих зразків	56
2.3.2. Термогравіметричні дослідження синтезованих зразків	57
2.3.3. ЯМР аналіз синтезованих зразків та домішок	57
2.3.4. ІЧ - спектроскопія	58
2.4. Визначення розчинності солей в неводних розчинниках	58
2.5. Віскозиметрія електролітів	58
2.6. Зв'язок в'язкості електролітів з електропровідністю	59
2.7. Електрохімічні властивості електролітів	60
2.7.1. Вольтамперометрія електролітів	60
2.7.2. Виготовлення елементів для електрохімічних випробувань	61
2.8. Метод спектроскопії електрохімічного імпедансу для дослідження електрохімічних властивостей електролітів	62
2.8.1. Моделювання еквівалентних електрохімічних схем	62
2.8.2. Вимірювання спектрів електрохімічного імпедансу	65
2.9. Визначення ступеню дисоціації розчинів BSB	67
2.10. Термостатування вимірювальних комірок	67
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	67

РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІС(ОКСАЛАТО)БОРАТІВ, БІС(САЛІЦИЛАТО)БОРАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ І ЗАМІЩЕНОГО АМОНІЮ 68

3.1. Дослідження <i>біс</i> (саліцило)боратів та <i>біс</i> (оксалато)боратів лужних металів методом ЯМР ^{13}C , ^{11}B і 7Li .	69
---	----

3.2. Вплив розчинника на структурні зміни в солях <i>біс</i> (саліцилато)боратів та <i>біс</i> (оксалато)боратів лужних металів та амонію.	71
3.3. Рентгенофазовий аналіз	73
3.3.1. Склад отриманих сполук в результаті цілеспрямованого синтезу літій <i>біс</i> (оксалато)бората	73
3.3.2. Склад отриманих сполук в результаті цілеспрямованого синтезу <i>біс</i> (оксалато)боратів лужних металів (МВОВ, де М=Na, K, Rb, Cs)	75
3.4. ІЧ-спектроскопія <i>біс</i> (оксалато)боратів та <i>біс</i> (саліцилато)боратів одновалентних катіонів лужних металів	79
3.5. Розчинність МВОВ (М=Li, Na, K, Rb, Cs, Me ₄ N, Et ₄ N, Bu ₄ N) і МBSB (М=Li, Na, K) в деяких апротонних диполярних розчинниках	82
3.6. Здатність до дисоціації розчинів BSB в апротонних диполярних розчинниках	84
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	84
РОЗДІЛ 4. ЗВ'ЯЗОК ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ СОЛЕЙ BSB ТА ВОВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ І АМОНІЮ З ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ЇХ РОЗЧИНІВ В АПРОТОННИХ ДИПОЛЯРНИХ РОЗЧИННИКАХ	86
4.1. Термічна стійкість МВОВ (М=Li, Na, K, Rb, Cs, Me ₄ N, Et ₄ N, Bu ₄ N) і МBSB (М=Li, Na, K, Me ₄ N)	86
4.1.1. Термічна стійкість <i>біс</i> (оксалато)боратів лужних металів	86
4.1.2. Термічна стабільність МВОВ (М = Me ₄ N, Et ₄ N, Bu ₄ N)	90
4.1.3. Термічна стійкість МBSB (М=Li, Na, K)	92
4.1.4. Термічна стабільність Me ₄ NBSB	95
4.2. Залежність в'язкості та електропровідності розчинів від температури	97
4.3. Особливості транспорту йонів в розчинах BSB та ВОВ лужних металів і амонію в апротонних диполярних розчинниках	104

4.4. Імпеданс електролітів на основі неводних розчинів BSB та BOB лужних металів і амонію в апротонних диполярних розчинниках	105
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	114
РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ <i>БІС</i>(САЛЦИЛО)БОРАТИ ТА <i>БІС</i>(ОКСАЛАТО)БОРАТИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ТА АМОНІЮ–АПРОТОННИЙ РОЗЧИННИК—ОКСИДНИЙ ЕЛЕКТРОД	116
5.1. Електрохімічна стійкість розчинів електролітів	116
5.2. Макети літій -іонних акумуляторів з електролітом на основі LiBOB	123
5.3. Макет натрій -іонних акумуляторів з електролітом на основі NaBSB в OZO	125
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	128
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	130
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132
ДОДАТОК А	150
ДОДАТОК Б	152
ДОДАТОК В	155
ДОДАТОК Г	159
ДОДАТОК Д	161
ДОДАТОК Е	170

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- LiBOB – літій *bis*(оксалато)борат;
 NaBOB – натрій *bis*(оксалато)борат;
 KBOB – калій *bis*(оксалато)борат;
 RbBOB – рубідій *bis*(оксалато)борат;
 CsBOB – цезій *bis*(оксалато)борат;
 TMABOB – тетраметиламоній *bis*(оксалато)борат;
 Me₄NBSB – тетраметиламоній *bis*(саліцилато)борат;
 Et₄NBOB – тетраетиламоній *bis*(оксалато)борат;
 Bu₄NB(C₂O₄)₂ – тетрабутиламоній *bis*(оксалато)борат;
 LiBSB – літій *bis*(саліцилато)борат;
 NaBSB – натрій *bis*(саліцилато)борат;
 KBSB – калій *bis*(саліцилато)борат;
 АДР – апротонний диполярний розчинник;
 LBCB – літій *bis*[кроконато]борат;
 LCSB – літій [кроконато саліцилато]борат;
 LBSB – літій [саліцилато]борат;
 LBVB – літій *bis*[1,2-бензендіолато(2-)-O,O']борат;
 LBDOB – літій [1,2-бензендіолато(2-)-O,O-оксалато]борат;
 F₃LBVB – літій *bis*[3-флуоро-1,2-бензендіолато(2-)-O,O']борат;
 F₃LBDOB – літій [3-флуоро-1,2-бензендіолато(2-)-O,O' оксалато]борат;
 LiP(C₂O₄)₃ – літій тріс(оксалато)фосфат;
 LiTBP – літій тріс[1,2-бензендіолато(2-)-O,O']фосфат;
 LBPB – літій *bis*[2,3-пірідіндіолато(2-)-O,O']борат;
 LiFSB – літій *bis*[5-флуоро-2-olato-1-бензенсульфонато(2-)-O,O']борат(1-);
 F₄LBDOB – літій *bis*[тетрафлуоро-1,2-бензендіолато(2-)-O,O']борат;
 LNBDB – літій *bis*[2,3-нафталіндіолато(2-)-O,O']борат(1);
 LBBDB – літій *bis*[2,2'-біфенілдіолато(2-)-O,O']борат;
 LiLOB – літій *bis*(лактато оксалато)борат;

LiBLB – літію *bis*(лактато)борат;
LiMOB – літію *bis*(малонато)борат;
PC – пропіленкарбонат;
EC – етиленкарбонат;
AN – ацетонітрил;
GBL – гаммабутиролактон;
DME – 1,2 –діметоксиетан;
DMSO – Диметилсульфооксид;
DMFA – Диметилформаїд;
DMAA – Диметилацетаїд;
N –MAA – метилацетаїд;
N –MPA – метилпропіоамїд;
OZO – оксолан–2–он;
MBV – мікрохвильове високочастотне випромїнювання;
НВЧ – надвисокочастотний;
ТГМ – термогравїметричний аналіз;
ТГ – термогравїметричний;
ДТА – диференціальний термічний аналіз;
DTG – диференціальна термічна гравїметрія;
 R_A – радіус аніона;
 R_K – радіус катїона;
R – вуглеводневий радикал;
 C_{DL} – ємність подвійного шару;
 R_S – активний опір;
 Z_{ER} – імпеданс електродної реакції;
 C_{SL} – ємність поверхневого шару;
 R_{SL} – активний опір поверхневого шару;
 $C_{ME/SL}$ – ємність між поверхневим шаром та металом;
 $R_{SL,e}$ – активний електронний опір поверхневого шару;
 $R_{SL,ion}$ – активний іонний опір поверхневого шару;
 $C_{SL/SOL}$ – ємність між поверхневим шаром та електролітом;

R_{SOL} – активний опір власне електроліту;

W – елемент Варбурга(поняття використовується в спектроскопії імпедансу)

m – молярність, концентрація виражена в моль/кг.

ВСТУП

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 розробленні 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-іонних 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 призво-

дить до зниження ефективності роботи електрохімічної системи через руйнування електродів та розкладання деяких нестійких компонентів електроліту. Тому вивчення фізико-хімічних властивостей нових неводних розчинів на основі *bis*(оксалато)боратів (MBOB) і *bis*(саліцилато)боратів (MBSB) 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, є актуальним завданням.

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 карбїду 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 бороцентрованими 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}C , ^{11}B і ^1H – 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 іон *bis*(саліцилато)борату зумовлює кращу розчинність та термічну стійкість 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 *bis*(саліцилато)боратів зростає в такому 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 ^{13}C , ^{11}B , ІЧ, СЕІ доведено, що різна будова розчинів солей MBSB і MBOB зумовлена низькою симетрією йона BSB^- 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, що дає перевагу перед LiPF_6 та NaPF_6 які є найбільш розповсюджені електроліти.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено новий електроліт на основі розчину *bis*(саліцилато)борату натрію в оксолан–2–оні з термічною стійкістю вищою ніж для NaPF_6 та здатністю до циклування з незмінною ємністю 85 мА•год/г протягом 10 циклів (за швидкості розрядження C/10, з катодом на основі NaCrO_2 (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 MeBOB та MBSB лужних металів та амонію було започатковано у Міжвідомчому відділенні елект-

рохімічної 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 MeBOB 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. Желєзноюю Л.І. (Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України). Апробацію 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); 2nd 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.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Розчини електролітів для хімічних джерел струму

Дослідження розчинів електролітів та теорія їх будови є предметом пильної уваги дослідників протягом останніх двох століть [1], оскільки вони забезпечують умови транспорту іонів та формування типу провідності. Виникнення іонної провідності залежить від структури та складу електроліту, які формують його фізико-хімічні та електрохімічні властивості [2]. Особливим є вплив природи розчинника, та його взаємодія з сольовим компонентом розчину.

1.1.1. Вплив розчинника на будову та фізико-хімічні властивості електролітів

Загальною фізико-хімічною властивістю розчинів електролітів є ступінь дисоціації, який визначає формування провідного середовища. Але й досі існують обмеження. Обмеженість уявлень розподілу електролітів по ступеню дисоціації на сильні і слабкі було виявлено на початку систематичних досліджень іонних процесів в неводних розчинниках (П. Вальден, Ч. Краус, Р. Фуосс, Н. А. Ізмайлов) [1]. Дійсно, виявилось, що багато електролітів, націло дисоційованих у воді (хлороводень, азотна і хлорна кислота, багато солей), виявляються слабкими в неводних розчинниках, де їх поведінка підпадає під закон діючих мас. Таким чином, що сила електроліту (як властивість дисоціювати на іони) обумовлена також і властивістю розчинника. Тому сучасних теоріях електроліти поділяються на істинні (іонофори) та псевдоелектроліти (іоногени). Іонофори – це сполуки, які вже у конденсованому стані існують в іонній формі. Це неорганічні солі (NaCl , K_2SO_4), та органічні, такі, як $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pic}$. Іоногени утворюють (генерують) іони лише при контакті із розчинником. До іоногенів відносять водні розчини оцтової, бензойної кислот, хлороводню та інші [1]. Таким чином, розчинник є невід'ємною складо-

вою такого електроліту, а його хімічні та фізичні властивості мають великий вплив на подальші зміни фізико-хімічних властивостей електролітної системи.

Сьогодні існує декілька класифікацій розчинників. По перше, розчинники розподіляють за їх хімічною будовою [3]:

- молекулярні рідини (молекулярні розтопи, що мають лише ковалентні зв'язки)
- іонні рідини (розтопи солей, тільки іонні зв'язки)
- атомні рідини (низькоплавкі метали, мають металевий зв'язок)

По друге, на основі їх фізичних властивостей [3]:

- низькокиплячі (температура кипіння до 100 °С)
- висококиплячі (температура кипіння понад 150 °С)
- і з проміжною температурою кипіння (більше 100 °С, але менше 150°С)

Розчинники також поділяються на полярні і неполярні, протонні (водні) і апротонні (неводні). Відповідно можна виділити чотири типи: протонні полярні і протонні слабополярні, апротонні полярні і апротонні неполярні [3, 4].

Активно вивчається в останні десятиліття такий клас електролітів, як іонні рідини. Вони поділяються на протонні, апротонні і цвіттер-іонні (аніон і катіон містяться в межах однієї молекули) [5]. Найбільш перспективні для застосування в хімічних джерелах струму є апротонні іонні рідини дякуючи низькому тиску пари над розчинником [6, 7, 8], широкій області рідкого стану, широкому вікну робочих потенціалів електрохімічної стійкості, низькій точці плавлення, помірній електропровідності $\approx 0.1\text{--}18 \text{ мСм/см}^2$ [9], а також гідрофобній природі і стійкості до спалахування[5, 10]. До недоліків іонних рідин можна віднести високу в'язкість [9] та поверхневий натяг, що призводить до поганої когезії з електродами. Проте ці недоліки не стримують їх широкого застосування в ядерній електроенергетиці як рідкі носії ядерного палива [7], в реакціях полімеризації як ініціатори [8], як складові електролітів для суперконденсаторів [9, 11–16] та літій -іонних акумуляторів [9].

Найбільш відомі представники цього класу сполук є різні солі заміщеного імідазолінієвого та пірролідінієвого катіонів і солі тетраалкіламонійного катіону [9]. Також маються роботи по використанню таких катіонів як: триалкілсульфо-

нія, тетраалкілфосфонія, алкілпірідинія, N –алкілтіазолінія, N,N –діалкілтріазолінія, N,N –діалкілоксазолінія і N,N –діалкілпіразолінія [6] (дод. Б рис. Б.1) у і солей для електролітних систем.

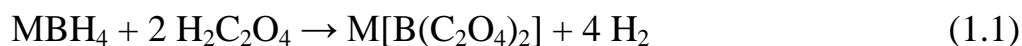
1.1.2. Координаційні сполуки бору із бідентатними лігандами

Останнім часом поширюється використання хелатоборатів лужних металів для електролітів літій-іонних джерел струму у якості домішок для зменшення руйнування електродів та забезпечення вибухобезпеки [9]. Це пов'язано з тим, що бор має два координаційних числа 3 та 4, а з бідентатними лігандами можливе значне різноманіття в координації і навіть формування координаційних полімерів (дод. Б табл. Б.1). Так, при наявності координаційного числа 4, сполуки бору мають схильність до полімеризації, що відповідно впливає на їх електрохімічні та фізичні властивості. В зовнішній сфері таких сполук можуть координуватися молекули розчинника або нейтральні молекули, наприклад $H[B(OC_5H_{11})_4] \cdot 4C_5H_5N$ [18]. На утворення таких комплексів та домішок, які впливають на кінцеві фізико-хімічні властивості електроліту суттєво впливає метод синтезу.

1.1.3. Методи і основні прийоми синтезу хелатоборатів

Більшість хелатоборатів одновалентних катіонів синтезуються однаковими методами і в схожих умовах.

Реакція обміну боргідриду з безводною оксалатною кислотою, де М – катіон лужного металу:



Недоліком цього способу є побічна реакція для оксалатної кислоти, а саме взаємодія оксалат-іону з гідридом і відновленням до етиленгліколю [19].

Можливо також проведення синтезу у водному розчині. При цьому компоненти вносять у воду в будь-якій послідовності і упарюють розчин при перемішуванні, переважно за зменшеного тиску. Після видалення основної маси води утворюється твердий продукт, який сушать при температурі 100–180 °С і зниженим

тиском (наприклад, 10 мбар). Окрім води, як реакційне середовище підходять також спирт та інші полярні органічні розчинники [19]. Вихідними речовинами можуть слугувати гідроксид металу чи карбонату металу з борною кислотою або оксидом бору і оксалатна кислота, наприклад:



Варіанти проведення цієї реакції: спочатку здійснюють взаємодію двох чи трьох вихідних компонентів, а потім синтезують кінцевий продукт:



У подальшому зручними вихідними компонентами можуть слугувати MHC_2O_4 або MBO_2 [19].

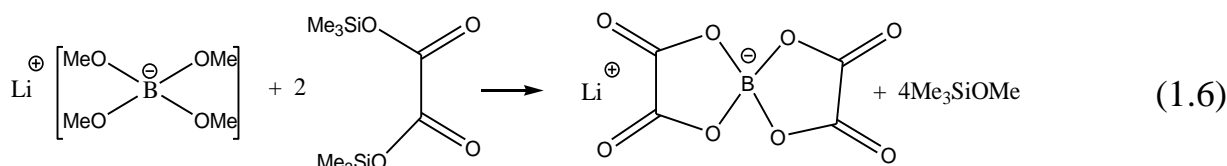
Реакція обміну з вихідними речовинами (1.3, 1.4) відбувається переважно таким чином, що вихідні компоненти диспергуються у відповідному середовищі (наприклад, у толуолі, ксилолі, метилциклогексані, перфторованому вуглеводні з більш як 6-ма атомами вуглецю) з наступним азеотропним видаленням води [19–21].

Також продукт можна отримати твердофазним методом, змішуючи стандартні вихідні речовини. Отриману суміш зневоднюють при температурі 180–200 °C та пониженому тиску [6, 19].

Відома реакція обміну літій алкоксиду та естеру борної кислоти з безводною оксалатною кислотою в розчиннику, наприклад у спирті [19].



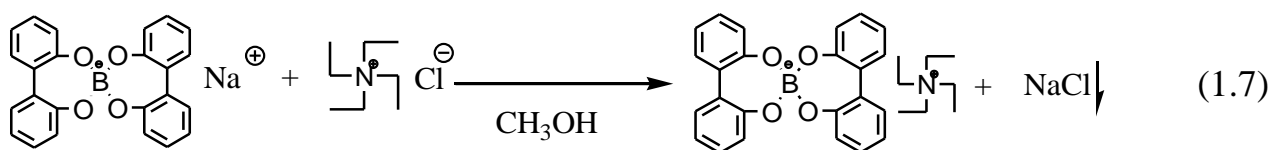
А також реакція обміну літій тетраметанолоборату з ди(триметилсіліл)оксалатом [21–23].



Реакція нейтралізації попередньо синтезованої $\text{H}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ однією із основних сполук літію типу LiOH , Li_2CO_3 , LiH чи LiOCH_3 [19].

Синтез змішаних чистих хелатоборатних солей ускладнюється тією обставиною, що вихідна бороксидна сировина, наприклад борна кислота або оксид бо-

ру, і два різні комплексні ліганди L1 і L2 у мольному співвідношенні 1:1:1 утворюють не лише вказану змішану комплексну сіль, але також моносполуки. Для подолання цього недоліку до способу виготовлення було внесено корективи, а саме застосування нестехіометричних співвідношень, додаючи хелатну сполуку в кількості не більше ніж 20 % мол. відносно оксалатної кислоти. Мольне співвідношення застосованих речовин (борна сполука/суміш оксалатної кислоти і хелатної сполуки/літієва сполука) виглядає як 1:2:1, причому суміш оксалатної кислоти і хелатної сполуки містить максимум 20 % мол. хелатної сполуки. При цьому L2 – це, наприклад, дикарбонова кислота (не оксалатна кислота), гідрооксикарбонова кислота або саліцилова кислота (яка також максимум двократно може бути заміщена). В результаті проведення цього процесу утворюється суміш, яка містить щонайменше 80 % мол. LiBOB, а також щонайбільше 20 % мол. змішаної літійборної солі. В результаті такого змішаного синтезу не утворюються в помітних кількостях гомокомплексні сполуки [19].



У випадку синтезу хелатоборатів із органічними катіонами можливо додатково ще два підходи до синтезу: коли іонну рідину не можливо добути реакцією нейтралізації гідрооксиду тетраалкільного катіону з відповідною кислотою, бо остання не стійка у вільному стані, в [24] запропонований новий універсальний метод. Він полягає в змішуванні концентрованого розчину гідрооксиду тетраалкільного катіону з амонійною сіллю відповідного аніона. При кип'ятінні ми отримуємо у залишку бажану іонну рідину і газоподібні продукти реакції.

1.1.4. Методи очищення солей

Для очистки отриманих продуктів пропонують перекристалізацію з метанолу [24] або відмивати від домішок дихлоретаном [8] чи іншим неводним розчинником [11]. Практикується також підхід – іонообмінна реакція галогеніду тетраалкіламонію з хелатоборатом натрію (1.7) [11].

1.1.5. Особливості мікрохвильового методу синтезу

На відміну від традиційних методів, при мікрохвильову випроміненні нагрівання проходить з середини досить рівномірно по всьому об'єму зразка. Порівняно з традиційними методами нагрівання, мікрохвильове випромінювання має наступні переваги для синтезу матеріалів:

- швидкість нагрівання (подачі енергії) набагато більше ніж у випадку традиційних джерел [25–32],

- енергія мікрохвильового випромінювання вводиться в хімічний реактор дистанційно без прямого контакту джерела енергії з реагуючими речовинами [25, 28],

- дає миттєве (або дуже швидке) нагрівання у всьому об'ємі без теплових втрат на стінках посудини і ефекту теплової дифузії [25, 26, 29, 32],

- можливо здійснити селективне нагрівання, оскільки матеріал реакційного посуду та різні реактиви не однаково взаємодіють з мікрохвильовим випромінюванням [25, 26, 29],

- наявність ефекту перегрівання, який можна зобразити як запізніле кипіння перегрітої рідини [25, 27].

Вказані явища методу призводять до зростання швидкості хімічних процесів в декілька раз (а іноді на 1–2 порядки), збільшення виходу цільового продукту і це все при значно менших енергозатратах порівняно з традиційним термічним методом нагрівання [26, 27, 28, 29].

Мікрохвильове нагрівання відбувається за рахунок двох процесів – втрат на електропровідність, коли в діелектрику чи реакційній суміші присутні вільні іони, які рухаючись в напрямі силових ліній поля зіштовхуються із зустрічними молекулами перетворюють електричну енергію в теплову, а також релаксаційних втрат. Релаксаційні втрати пов'язані з орієнтацією диполів молекул в напрямі силових ліній поля. Оскільки поле змінює свою орієнтацію десятки а той сотні раз на секунду то відповідні коливання диполів, які намагаються слідувати за полем, долають опір інших молекул зіштовхуючись з ними, призводить до підвищення

температури [25–31]. Таким чином, нагрівання відбувається одночасно по всьому об'єму речовини з врахування глибини проникнення мікрохвильового випромінювання. Вказаний вид поляризації має найбільший вплив на процес мікрохвильового нагрівання, оскільки час релаксації діелектричної поляризації має той же порядок, що і період коливань електромагнітного поля мікрохвильового діапазону. Крім діелектричної (орієнтаційної) поляризації при накладанні високочастотного електричного поля розрізняють атомну, електронну і структурну види поляризації [31]. Атомна поляризація обумовлена зміщенням електронів відносно атома, електронна – зміщенням атомів відносно один одного. Внесок цих складових в сумарне діелектричне нагрівання незначний, оскільки час релаксації даних видів поляризації менше періода коливання мікрохвильового випромінювання [31]. Структурна поляризація (ефект Максвелла–Вагнера) виникає на межі розділу неоднорідних середовищ [30, 31].

Усі матеріали можна поділити на три категорії на основі взаємодії їх з мікрохвильовим випромінюванням:

– матеріали що відбивають мікрохвильове випромінювання (МВВ), типові представники метали і їх сплави;

– матеріали які є прозорими для мікрохвиль, наприклад плавлений кварц, деякі сорти скла і кераміки, тефлон, з них як правило роблять реакційний посуд;

– матеріали що адсорбують мікрохвилі утворюють найважливіший клас для мікрохвильового синтезу і включає водні розчини, полярні розчинники та інше [25, 26, 28]. Величина $\text{tg}S$ (тангенс кута діелектричних втрат або коефіцієнт розсіювання) є зручним параметром для порівняння здатності різних матеріалів трансформувати мікрохвильову енергію в тепло при даній частоті випромінювання і температурі [27]. Матеріали, що мають дуже малий $\text{tg}S$, практично не нагріваються при мікрохвильовому опроміненні і належать до другої групи.

В залежності від діелектричних властивостей реакційної системи та її агрегатного стану виділяють чотири основні методи проведення мікрохвильового синтезу:

1. Синтез в умовах підвищеного тиску.
2. Синтез під атмосферним тиском.

3. Синтез із використанням носіїв (силікагель, монтморилоніт).

4. Метод активатора. Суть методу полягає у використанні активатора, який виступає активним приймачем мікрохвиль. Застосовують для нагрівання реакційних сумішей, що складаються з неполярних реагентів [26, 28].

На сьогоднішній день остаточно не вирішено питання про те чи існує нетермічний мікрохвильовий ефект [25, 26, 27]. Але на теперішньому етапі досліджень у мікрохвильовій хімії більшість дослідників прийшли до висновку, що МВВ не впливає на шляхи протікання реакцій, склад продуктів і енергію активації. І тільки велика частота і ефективність зіткнень реагуючих молекул при об'ємному тепловому ефекті і відсутності температурних градієнтів в реакційній суміші є причинами пришвидшення реакцій у відкритій мікрохвильовій системі [27, 28].

1.1.6. Вплив будови хелатоборатів лужних металів та амонію на температуру плавлення

Одною із найважливіших властивостей для апротонної іонної рідини є температура плавлення. Аналіз впливу стеричних факторів розчинів хелатоборатів, впливу будови солі та наявності схильності до утворення ізомерів, (тому що від неї залежить термічна стійкість кінцевого електроліту) на температуру плавлення тетраалкіламонійних солей дозволив встановити головні чинники, що впливають на температуру плавлення: радіуси катіону (R_K) та аніону (R_A), симетрія катіону та співвідношення радіусу аніону солі до радіусу катіону [5, 14, 15].

Закономірності впливу катіону і аніону на температуру плавлення:

1. Зниження симетрії катіону суттєво впливає на енергію решітки і це обумовлює зниження температури плавлення (дод. Б табл. Б.2) Із збільшенням розміру катіону при незмінному заряді температура плавлення тетраалкіламонійної солі падає, що пов'язано із зменшенням поляризуючої дії катіону та зменшенням кулонівської сили притягання з аніоном. Відповідно зменшується енергія ґратки.

2. Зростанням відношення R_A/R_K (рис. 1.1). Також зменшення $E_{\text{ґратки}}$ що призводить до зменшення температури плавлення тетраалкіламонійної солі.

3. Введення додаткових функціональних груп у вуглеводневі ланки катіону тетраалкіламонію також сприяє значному пониженню температури плавлення тетраалкіламонійних солей (дод. Б табл. Б.3). У випадку коли катіон та аніон будуть великі, але $R_A/R_K = 1$ спостерігається підвищення температури плавлення. Таким чином умова за якої температура плавлення зменшується для тетраалкіламонійних солей відповідає наступній залежності $R_A/R_K < 1 < R_A/R_K$

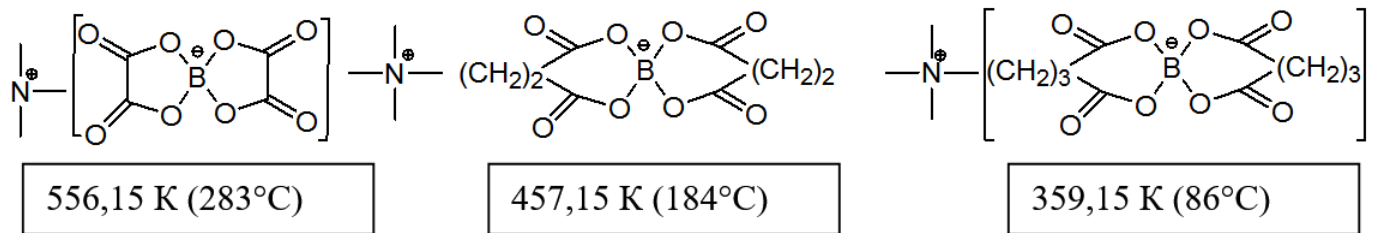


Рисунок 1.1 – Зміна температури плавлення тетраалкіламонійної солі зі зростанням відношення R_A/R_K .

4. З ростом молекулярної маси співвідношення радіусів, розгалуженість радикалу чи асиметрія будови катіона нівелюється. Наприклад температура плавлення тетраалкіламонійної солі з однаковим аніоном зменшується при зміні радикалу в тетраалкіламонійному катіоні від метилу до октилу, а починаючи з нонілу починає зростати [7].

5. Зменшення симетрії аніону в меншій мірі але все ж таки помітно впливає на температуру плавлення тетраалкіламонійної солі.

В таблиці дод. Б табл. Б.4 проілюстровано зменшення температури плавлення в залежності від зростання розміру аніону так і при зменшенні його симетрії.

Таким чином, вивчення впливу будови та симетрії іонів *bis*(хелато)боратів лужних металів та амонію на зміну температури плавлення є завданням, що полегшить прогнозування електрохімічних властивостей електролітичних систем на їх основі.

1.1.7. Типи електролітичних систем для хімічних джерел струму

Існує два основних типи електролітів: тверді та рідкі [1]. Тверді електроліти поділяються згідно структури на кристалічні та аморфні (склоподібні) полімерні. В кристалічних та аморфних електролітах транспорт відбувається за рахунок катіонної або аніонної підґратки. Для них існує температура переходу в суперіонний стан (фіксується різка зміна іонної провідності по катіону/аніону) коли половина іонної решітки «розплавляється» [1]. Полімерні електроліти займають проміжне положення між рідкими та твердими електролітами наприклад, для літій -іонних акумуляторів, найчастіше являють собою розчин типових літєвих солей LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, і LiSO_3CF_3 в

Таблиця 1.1 – Порівняння властивостей рідких та полімерних електролітів в хімічних джерелах струму

Властивість	Рідкі електроліти	Полімерні електроліти
Електропровідність	Висока іонна провідність (Et_4NBF_4 в ацетонітрилі 60 мСм/см [33], типовий електроліт для літій-іонної батареї 10 мСм/см [34])	Низька іонна провідність ($10^{-4} - 10^{-7}$ мСм/см)[35]
Енергетична потужність	Низька та середня потужність	Середня та висока потужність
Безпека	Протікає, бо рідкий або через газоутворення	Не протікає
Дизайн/упаковка	Твердий захисний корпус	Тонкий, гнучкий просторово ефективний, моделюється під блістерну упаковку

простих і складних поліефірних полімерах, наприклад в полісилоксанах. Сьогодні використання полімерних електролітів поширюється в хімічних ХДС. В таблиці 1.1 нижче подані для порівняння основні характеристики рідких електролітів (іонних рідин, розчини солей в неводних розчинниках) і полімерних електролітів.

Кристалічні та склоподібні тверді електроліти мають ті самі переваги для літєвих джерел струму, що і полімерні електроліти, за виключенням одного – вони крихкі. Поки що провідність кристалічних та склоподібних твердих матеріалів

також поступається рідким електролітам і складає за кімнатної температури величину порядку $10^{-4} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [36]. Найбільше досліджуються ортофосфат літій Li_3PO_4 , літій-заміщений титанат лантану $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Em}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ (де Em – катіонна вакансія). Наприклад, отримують нестехіометричні фази систем $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_3\text{VO}_4$ в $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ [36].

Жоден тип електроліту, рідкий, твердий чи полімерний не отримав рішучої переваги над іншими. Рідкі електроліти, створені на основі концентрованих розчинів, можуть висихати і давати сольову плівку, що створює незручності при герметизації елементів. До того ж, вони потребують особливі умови для роботи – мізерно низький рівень вологості повітря. Окрім цього рідкі електроліти на основі неводних розчинів мають термін придатності. Рідкі електроліти потребують значних затрат вартості і ваги корпусу на міцну конструкцію герметичної упаковки. Пошкодження корпусу призводить до виходу з ладу елементу, оскільки контакт із вологою повітря робить електроліт невідповідним до виконуваного завдання. Полімерний електроліт позбавлений частини недоліків рідкого. Він не потребує масивного корпусу, механічно стійкіший, але має ті ж недоліки, як і в рідкому по відношенню до контакту із вологістю повітря. Твердий електроліт позбавлений усіх недоліків рідкого і частково полімерного, але має поки власний недолік – низька іонна провідність.

Враховуючи це, необхідним є вивчення впливу розчинників та температурних факторів на формування типу провідності та створення умов для підвищення іонної провідності в електролітних системах на основі *bis*(хелато)боратів.

1.2. Електроліти в хімічних джерелах струму і накопичувачах енергії

1.2.1. Функції електролітів в електрохімічних джерелах струму

Основні функції електролітів в хімічних джерелах струму – це перенос заряду. Провідність формується за допомогою іонної складової і за відсутності електронної складової в електроліті, яка сприяє саморозряду елементу. Основні вимоги для електролітів у всіх трьох випадках такі:

- висока іонна провідність;
- вікно електрохімічної стійкості не менше 4,5 В на платиновому електроді
- температурний діапазон електрохімічного вікна рідкого стану від -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$;
- відсутність корозійної активності по відношенню до конструкційних матеріалів (алюмінієві та мідні струмознімачі, сталевий корпус, тощо) [37].

Деякі особливості вимог є й для суперконденсаторів. Його електрохімічна ємність залежить від кількості зарядів, тому він потребує дуже концентрованих електролітів і використання іонної рідини. Область електрохімічної стійкості електроліту на платині в 4,5 В звужується при заміні робочого матеріалу на поруватий вуглець до 2,5 В. Тому для електроліту, що може бути застосований у суперконденсаторі падають, наприклад, такі характеристики: вікно електрохімічної стійкості не менше 2,5 В при розчинності – 0,9 М і більше [20, 21].

1.2.2. Фізико-хімічні та електрохімічні властивості електролітів в суперконденсаторах

Як правило, для приготування електролітів застосовують такі загальноприйняті розчинники, як ацетонітрил, пропіленкарбонат та інші карбонатні розчинники і їх суміші [38, стор. 23–24]. Промислове та лабораторне впровадження мають розчини тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі. Останній заряджають до потенціалу в 2,5 В [38, стор. 23–24], [30], [11, 12, 39]. Ця сіль має високу електрохімічну (на вуглеці ~ 2.8 В) [11] та термічну стійкість (320°C) [12]. Але вона дорога у виробництві та ще й значною мірою токсична. Також фторовмісний аніон при гідролізі із слідами води дає HF, яка може призвести до корозії корпусу і струмознімача. Тому актуальним є пошук дешевих, простіших у виготовленні й екологічно не шкідливих аналогів цієї солі.

Також відомі електроліти на основі іонних рідин [5, 14, 16] та полімерних електролітів [5]. Вони створюють низький тиск парів, що значно спрощує стадію зборки джерела струму та забезпечує пожежну безпеку.

1.2.3. Фізико-хімічні та електрохімічні властивості електролітів для хімічних джерел струму

Електроліт в ХДС є основним способом транспорту іонів до електродів. Для первинних джерел струму в умовах наявності незворотних електродних реакцій характерно обмеження ступеню експлуатаційної надійності. Тому вимоги до електролітів спрощені та не змінюються протягом останніх десятиліть [40]. Здатність до циклування відрізняє вторинні від первинних джерел струму. Для вторинних джерел струму потрібна більш висока електрохімічна (робочий діапазон потенціалів) та термічна (робочий діапазон температур) стійкість для забезпечення високого робочого ресурсу. Сучасні електроліти мають досить високі значення робочого діапазону потенціалів (3,5 – 5,1 В) [41–48], а сольові компоненти мають значну термічну стійкість (100 – 400 °С) [41–48] (таблиця 1.2 та 1.3).

Сьогодні у високопотужних та термічностійких вторинних джерелах струму використовують перекиси літію, що мають певні експлуатаційні проблеми.

Так розчини LiClO_4 в органічних розчинниках схильні до вибуху під час експлуатації [41]. LiAsF_6 і продукти, що утворюються при його розкладі є токсичними. LiAsF_6 і LiBF_4 , LiPF_6 чутливі до гідролізу, продукти якого PF_5 , BF_3 і AsF_5 ініціюють полімеризацію розчинників.

Таблиця 1.2 – Склад та властивості комерційних та лабораторних електролітів для вторинних джерел струму

Сольовий компонент	T, °C	Електрохімічна стійкість (розчинник в якому виміряна)	Літературне джерело
LiClO_4	400°C	5,1 В (пропіленкарбонат)	[41, 42],
LiAsF_6	340°C	4,5 В (пропіленкарбонат)	[41, 43]
LiBF_4	293°C	5,0 В (пропіленкарбонат)	[41, 43]
LiPF_6	30°C–117°C	4,5 В (пропіленкарбонат)	[22, 44, 43, 41]
Трифлат літію	300°C	5,1 В	[41], [45], [46 с.]

Сольовий компонент	T, °C	Електрохімічна стійкість (розчинник в якому виміряна)	Літературне джерело
		(сульфолан)	318],
Імід літію	360°C	5,0 В (пропіленкарбонат)	[43], [45], [46 с. 318], [47]
Метанід літію	340°C	4,0 В (тетрагідрофуран)	[47]
LiSO ₃ F	360°C	4,9 В (γ – бутиролактон)	[48]

Таблиця 1.3 – Електропровідність (σ) розчинів солей літію

σ, мСм•см ⁻¹	LiBF ₄	LiPF ₆	LiAsF ₆	LiClO ₄	LiCF ₃ SO ₃	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	Літературне джерело
(1,0 М 25°C) в РС	3,4	5,8	5,7	5,6	1,7	5,1	[41], [43]
(1,0 М 25°C) в ЕК/ДМК	4,9	10,7	11,1	8,4		9,0	[41], [43]
(1,0 М 25°C) в РС/ДМЕ	9,46	15,3	14,8	13,5	6,12	12,6	[43]

Крім того за рахунок цих реакцій утворюється фторид літію, який стимулює створення з циклічним карбонатом блокуючої плівки на електродах [21, 45]. Для названих фторовмісних солей також характерні такі недоліки як: висока вартість, обмежене застосування з катодними матеріалами на основі манганової шпінелі та екологічна небезпечність. Але, незважаючи на вище названі проблеми, LiPF₆ на сьогодні залишається найпоширенішою сіллю для рідких електролітів у літій-іонних акумуляторах з різними катодними та анодними матеріалами [21]. Хоча LiPF₆ починає помітно розкладатися вище 30 °C навіть в електроліті [22, 44, 43, 41].

Також LiSO₃F не розчиняється у розчинниках, які вже тривалий час добре зарекомендували себе для використання у літєвих ХДС. Розчини трифлату літію в неводних розчинниках поступаються іншим системам за величиною електроп-

ровідності. Метанід та імід літію призводять до корозії алюмінієвого струмознімача [41], [45], [49].

Окремо слід згадати про використання електролітів на основі трифторацетату літію. Сіль CF_3COOLi добре розчиняється лише у воді і практично нерозчинна у апротонних диполярних розчинниках (АДР), що традиційно використовують для приготування електролітів в промислових та лабораторних літієвих джерелах струму [46]. Для усунення цих обмежень цю сіль почали додавати до полімерних електролітів [50]. Дослідники [51] і [52] вирішили цю проблему досить оригінальним методом, використавши комплексоутворюючі агенти для аніонів. Комплексоутворення аніонів є набагато більш багатообіцяючим фактором, бо з ним зростає як іонна дисоціація так і рухливість літію. За допомогою боровмісних комплексоутворюючих аніонних агентів вдалося отримати концентровані до 1,2 М розчини CF_3COOLi , $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{Li}$ і навіть LiF (рис. 1.2) [51] і [52].

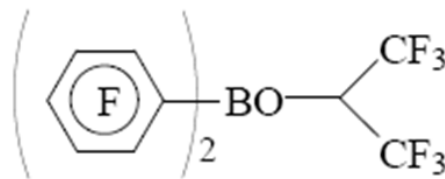


Рисунок 1.2 – Боровмісний комплексоутворюючий аніонний агент [51]

Треба зазначити, що комплексоутворювач вводиться в кількості 1 моль на 1 моль солі. Але все ж такі роботи мають значний науковий інтерес, враховуючи велику хімічну та термічну стійкість CF_3COOLi (170°C) [52] і LiF (більше 1000°C). Електрохімічна стійкість багатокомпонентних електролітів із участю CF_3COOLi та LiF також досить висока і складає близько 5 В в EC/DMS. Але додавання комплексоутворювача значно ускладнює технологічний процес і робить його нерентабельним.

1.3. Методи дослідження електролітів

Існує досить обмежене коло методів дослідження фізико-хімічних та електрохімічних властивостей сучасних електролітів. Насамперед, класичні методи ви-

мірювання густини, скануюча калориметрія, термогравіаметрія та електрохімічні методи: вимірювання електропровідності, циклічна вольтамперометрія та спектроскопія електрохімічного імпедансу [53–56].

1.3.1. Електрохімічний імпеданс літій -іонного акумулятора

Спектроскопія електрохімічного імпедансу (CEI) активно розвивається останнім часом; постійно зростає кількість об'єктів, що нею досліджуються. В даному дослідженні розглядається застосування по відношенню до хімічних джерел струму та їх складових. Спектроскопія електрохімічного імпедансу може досліджувати елемент живлення у повному зборі [57, 58, 59–66], а також окремо електродит [67–70]. Побудова моделей дозволяє краще вивчити механізми провідності рідких [67], полімерних електродитів [69] і колоїдних розчинів [70]. При побудові моделі електродитної системи, визначаючи окремі її елементи, можна додатково визначати такі фізико-хімічні величини як час релаксації системи [68] і коефіцієнт дифузії (обчисливши імпеданс Варбурга). Дуже важливим при дослідженні літійових і натрієвих вторинних джерел струму є вивчення властивостей, умов утворення та функціонування твердої захисної плівки, що утворюється на катодному і анодному матеріалах після першого циклу внаслідок руйнування деякої частини електродиту [57–60, 62–63, 66]. Найбільш зручно (і єдино можливо) проводити дослідження цієї плівки не розкриваючи елемент живлення інтерпретуючи данні отримані спектроскопією електрохімічного імпедансу методом побудови електрохімічної моделі системи з наступним обчисленням значень, що нас цікавлять [59].

Більшість еквівалентних схем, що будуються для пояснення імпедансу літій -іонного акумулятора відповідають одній із трьох наведених схем (рис.1.3) [59]:

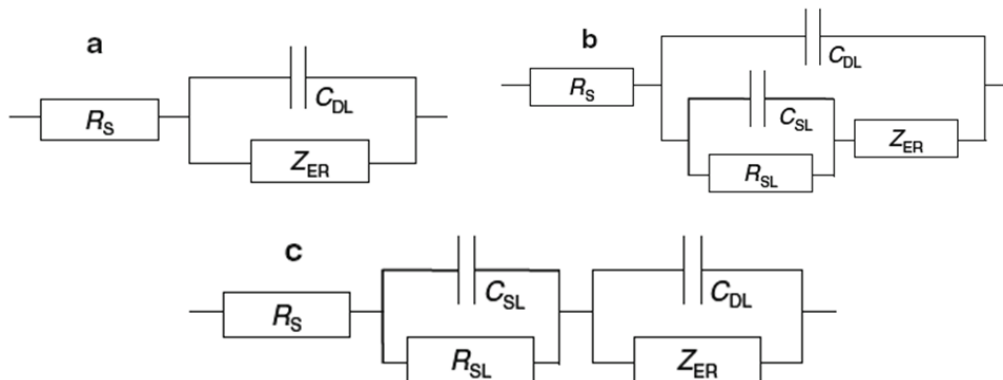


Рисунок 1.3 – Типові еквівалентні схеми літій-іонного акумулятора:

а – типова поширена модель, що не враховує тверду пасиваційну плівку на поверхні електродних мас, b і c – еквівалентні моделі, що враховують тверду пасивуючу плівку на поверхні електродних матеріалів. SL – позначає елементи схеми пов'язані із твердою пасивуючою плівкою

Як правило враховують утворення пасиваційної плівки на поверхні металу струмознімача (або корозійної плівки, найчастіше всього оксидної) і утворення твердої електролітної плівки на поверхні катодного та анодного матеріалу, також враховують утворення подвійного електричного шару [59].

Моделі такого типу наведені в [57] (рис. 1.4). За даними [58], модельні еквівалентні схеми акумулятора до розряду і після може суттєво відрізнитися (рис.1.5). Таке трактування частково збігається із моделлю Войта [71]. Більш обґрунтованою є модель, яка враховує одночасний транспорт в протivotоці електронів і іонів (рис 1.6) [59]. З усіх розглянутих прикладів, до електроліту можна віднести елементи R_{SOL} і ємність подвійного шару $C_{SL/SOL}$. Хоча у формуванні твердої поверхневої плівки та утворення іонної провідності електроліт приймає безпосередню участь.

У випадку полімерного електроліту складеного в комірку по схемі Li | Polymer | Li схема самого електроліту [69] менш складна (рис 1.7)

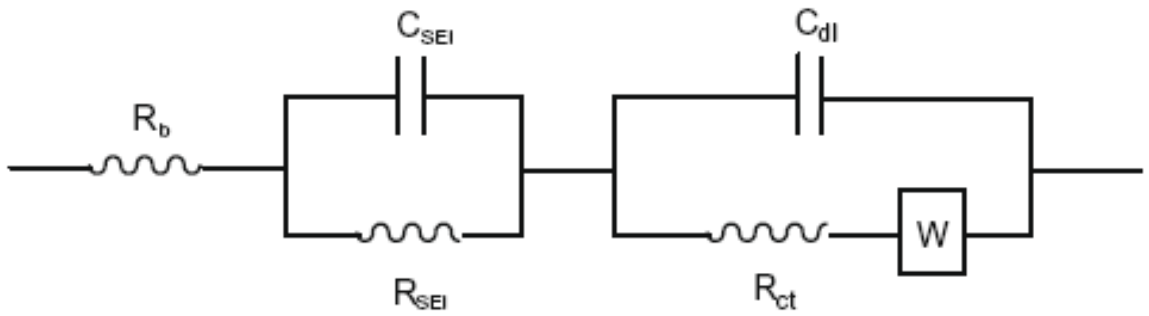


Рисунок 1.4 – Еквівалентна електрична схема акумулятора із врахуванням корозійної плівки на поверхні струмознімача і плівки твердого електроліту на поверхні катодного та анодного матеріалу [57] W – елемент Варбурга

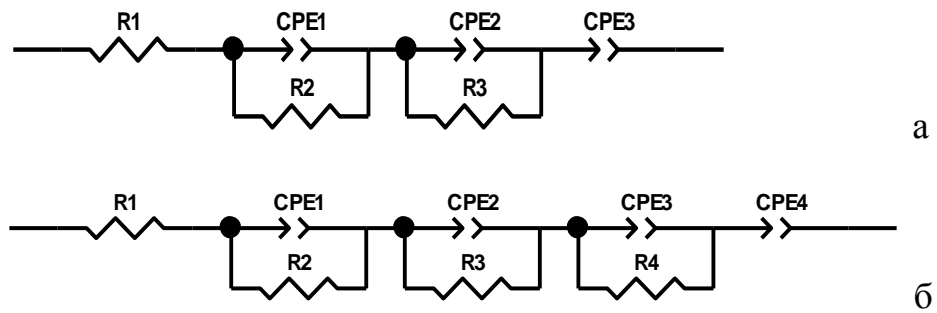


Рисунок 1.5 – Модельні еквівалентні схеми акумулятора до розряду (а) і після (б) [58]

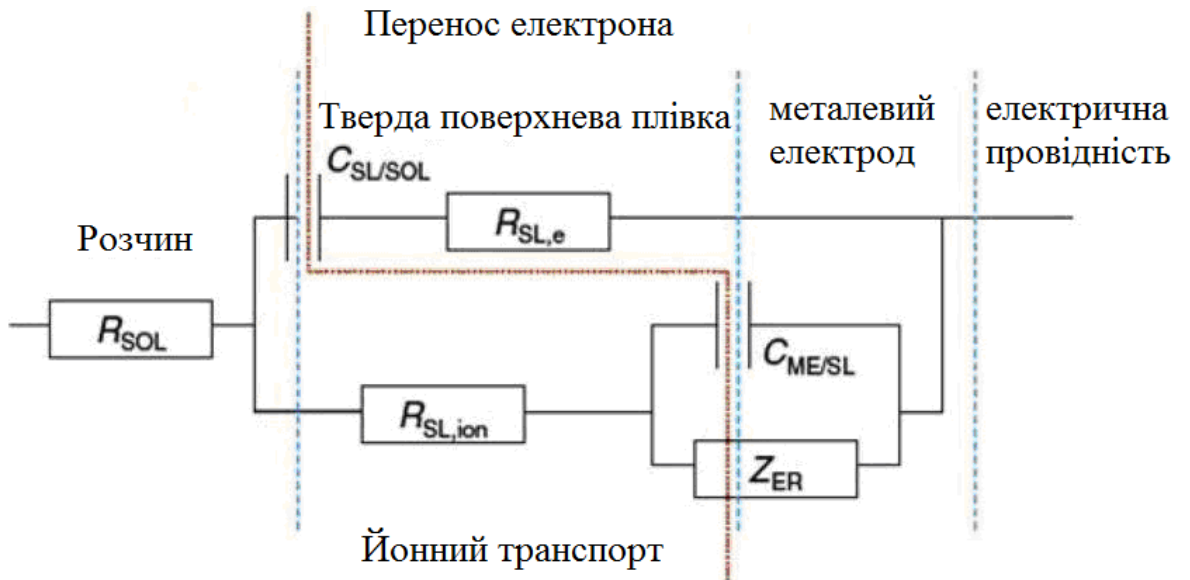


Рисунок 1.6 – Модельна еквівалентна схема літій-іонного акумулятора [59]

Розглянуто також спроби побудови еквівалентних моделей первинних джерел струму(літєвих), натрій -іонного акумулятора, свинцевого, нікель-кадмієвого та нікель–металгідридного акумуляторів, окремих їх електродів [72]. Усі розглянуті моделі потребують перегляду і уточнень.

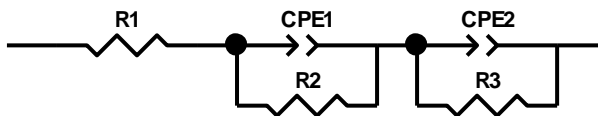


Рисунок 1.7 – Еквівалентна схема полімерного електроліту [58]

Отже, моделювання електролітних систем проводиться епізодично, загальна тенденція – пошук універсальної моделі. Подібний підхід хибний, оскільки не враховує залежності механізму провідності від агрегатного стану електроліту, взаємодії розчиненої солі і розчинника. Таким чином формуються передумови для зміни механізмів провідності.

Окрім моделювання еквівалентних схем, часто використовують прямі вимірювання активної складової імпедансу. Однак при термічних навантаженнях значний вплив має й уявна складова імпедансу, яка залежить не тільки від ємності подвійного електричного шару на поверхні електродів, а також від зміни його будови після хімічних перетворень, що формуються за рахунок дифузії іонів, яка частіше фіксується в низькочастотному діапазоні. Тому використання високочастотного діапазону не завжди є доцільним, тому що саме при частоті вище 10^3 Гц в більшості випадків блокується саме дифузія іонів [73].

1.3.2. Вольтамперометрія розчинів електролітів

За допомогою вольтамперометрії можна досліджувати як загальну електрохімічну стійкість електроліту з визначенням так званого «вікна електрохімічної стійкості» (інтервал потенціалів у якому не відбувається електрохімічних процесів), так електрохімічні реакції за участю окремих компонентів електроліту. Еталонні вольтамперні дослідження проводяться на платинових електродах. Але в реальних системах як електроди і струмознімачі використовують із міді, алюмінію, вуглецевих матеріалів. Тому вольтамперні дослідження проводять й на інших благородних металах – сріблі і золоті, а також на алюмінії, міді і скло вуглеці [74]. На всіх цих



Рисунок 1.8 – Електрохімічна стійкість розчинників

електродах є піки, що пов'язані із сторонніми процесами, як то відновлення кисню відновлення поверхневої оксидної плівки, відновлення/окислення поверхневих груп, тощо [74]. Характерне вікно електрохімічної стійкості для різних класів органічних розчинників з тетраалкіламонієвою (а) і літієвою фоновою сіллю (б) приведені на рис. 1.8. [75]:

Характерними продуктами розкладу розчинників і найбільш популярних у дослідженнях фонових солей як LiClO₄ і LiPF₆ знайдені такі (табл.1.4) [75].

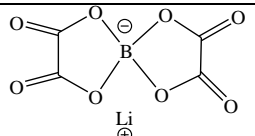
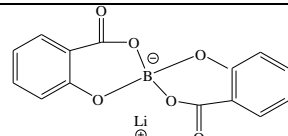
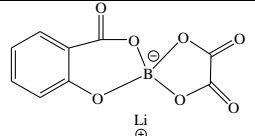
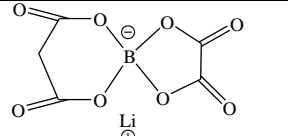
Таблиця 1.4 – Продукти розкладу електролітів

Розчинник та інші компоненти	Можливі продукти відновлення	Межа потенціалів відносно Li/Li ⁺
O ₂	LiO ₂ , Li ₂ O ₂	1,5 – 2 V
H ₂ O	LiOH	1,5 – 1,2 V
HF PF ₅	LiF, Li _x PF _y	1.8 і нижче
етери	ROLi	Нижче 0,5 V
естери	ROCOOLi (карбоксилати)	Нижче 1,2 V
алкілкарбонати	ROCOOLi, ROLi	Нижче 1,5 V
етиленкарбонат	CH ₂ (OCOOLi), CH ₂ =CH ₂	Нижче 1,5 V
пропіленкарбонат	CH ₃ CH(OCOOLi), CH ₂ OCOOLi, CH ₃ CH=CH ₂	Нижче 0,5 V

Розчинник та інші компоненти	Можливі продукти відновлення	Межа потенціалів відносно Li/Li ⁺
диметилкарбонат	CH ₃ OCOOLi, CH ₃ OLi	Нижче 1.2 V
LiClO ₄	LiCl, LiClO _x	Нижче 1 V
LiPF ₆	LiF, Li _x PF _y	Нижче 1 V
LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	LiF, LiCF ₃ , LiSO ₂ CF ₃ , Li ₂ NSO ₂ CF ₃	Нижче 1 V

Різні літій-хелатоборатні солі в залежності від природи ліганду на першому циклі дають пік відновлення, який зникає на наступних циклах (табл.1.5). Цей пік пов'язаний із розкладом солі з утворенням захисної плівки, що має властивості твердого електроліту [76], [77], [78]. Один із можливих механізмів цього процесу зазначений в [78] на прикладі широковідомого літій *bis*(оксалато)борату (дод. Б рис. Б.2). На основі саліцилоборатного аніону було показано вплив електроакцепторного заміщення в ароматичному ядрі на зсув піку відновлення в сторону вищих потенціалів (табл.1.6). Вольтамперометрія – досить чутливий метод, щоб помітити домішки утворені внаслідок гідролізу літій хелатоборату із залишками води.

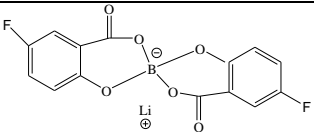
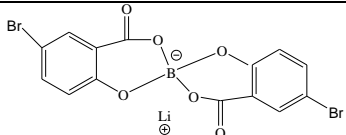
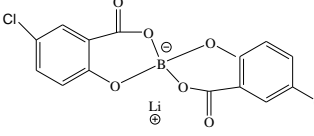
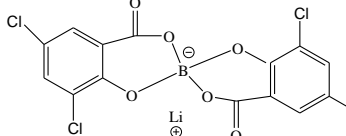
Таблиця 1.5 – Потенціал відновлення на першому циклі літій *bis*(оксалато)борату, *bis*(саліцило, оксалато)борату, *bis*(саліцило)борату та *bis*(метилсаліцило)борату [76]

Сольовий компонент електроліту	Потенціал відновлення на першому циклі відносно Li/Li ⁺ , V	Сольовий компонент електроліту	Потенціал відновлення на першому циклі відносно Li/Li ⁺ , V
	1,71		0,97
	1,02 1,60		0,89

Цей процес був детально досліджений на прикладі літій *bis*(оксалато)борату з поступовим додаванням все більшої кількості води в електроліт і ідентифікацією продуктів гідролізу (дод. Б рис. Б.2) за допомогою методів ІЧ -спектроскопії та H^1 –ЯМР [78].

Вольтамперометрія – досить чутливий метод, щоб помітити домішки утворені внаслідок гідролізу літій хелатоборату із залишками води. Цей процес був детально досліджений на прикладі літій *bis*(оксалато)борату з поступовим додаванням все більшої кількості води в електроліт і ідентифікацією продуктів гідролізу (дод. Б рис. Б.2) за допомогою методів ІЧ -спектроскопії та H^1 –ЯМР [78].

Таблиця 1.6 – Потенціал відновлення на першому циклі літій *bis*(саліцило)борату із заміщенням у ароматичному ядрі на атом галогену [76]

Сольовий компонент електроліту	Потенціал відновлення на першому циклі відносно Li/Li^+ , V	Сольовий компонент електроліту	Потенціал відновлення на першому циклі відносно Li/Li^+ , V
	0,75 1,12 1,45		1,3
	1,3 1,65		1,35

1.3.3. Денситометричні та амперметричні вимірювання для оцінювання іонної електропровідності електролітів

Для дослідження фізико-хімічних властивостей та типу провідності електролітів широко використовуються наступні методи: діелектрометрія, диференціальна скануюча калориметрія, денситометрія, віскозиметрія та комбінована Раманівська спектроскопія [79]. При дослідженні було встановлено здатність до утворення комплексів катіонів металу з компонентами розчинника. Аналіз таких розрахунків дозволяє визначити природу іонної сольватації та приросту носіїв заряду в залежності від концентрації солі. Встановлено різницю між природою провідно-

сті систем на основі літію та натрію, яка залежить від будови та заряду комплексу відповідного металу. У системах на основі Li^+ електроліти утворюють комплекс $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$, натрієві системи, домінуючо утворюють $[\text{Na}(\text{TFSI})_3]^{2-}$ комплекси. Це безпосередньо пов'язано зі зміною густини та провідності електролітів в залежності від концентрації солі металу. Найбільш інформативними є одно часове дослідження термічної поведінки електролітів, іонної провідності та в'язкості з використанням інертних та "реальних" електродів. Такий підхід дозволяє оптимізувати робочі електролітні суміші (сіль та розчинник) щодо стабілізації плівки на поверхні електродів, зниження поляризації та досягнення повної потужності на низькому потенційному плато. Досліджується залежність провідності від густини та складу електролітної системи відносно еталонного зразка.

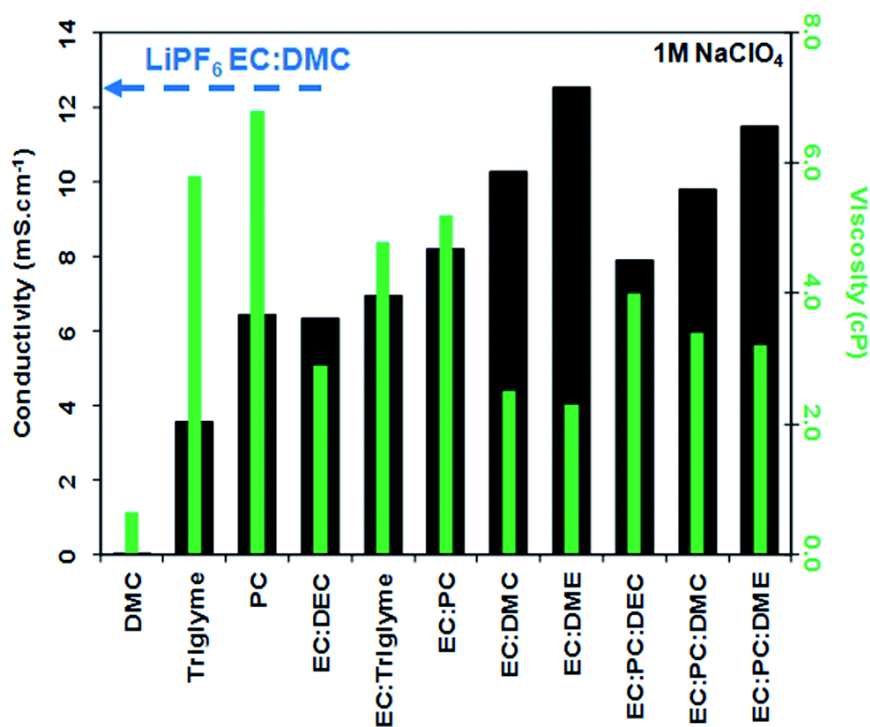


Рисунок 1.9 – Вплив провідності (чорні смуги і осі лівого боку осі) на густину (зелені смуги та правої сторони осі y) електролітів, що складаються з 1 М NaClO_4 , розчинених у різних розчинниках та сумішах розчинників [80]

Таким чином, дослідження термічної залежності провідності від концентрації солі та густини електроліту, діелектричних властивостей розчинників та їх сумішей може бути інструментом для вибору оптимального складу електролітів, що мають високу потужність в широкому діапазоні потенціалів та відрізняються стабільною плівкою на поверхні розподілу електрод – електроліт.

1.3.4. Застосування хелатоборатів одновалентних катіонів в хімічних джерелах струму і суперконденсаторах

Хелатоборати мають високу термічну стійкість, більшу ніж у хелатофосфатів, LiPF_6 і LiBF_4 .

Суміш літій *bis*–(оксалато)борату та іншого літій *bis*–(хелато)борату має важливу особливість, що в разі перевантаження катода починається реакція розкладу, яка сповільнює зростання напруги в комірці. Через це можна запобігти або відповідно зменшити небезпечні побічні реакції катодного матеріалу з компонентами електроліту [20].

Боратні електроліти спричинюють утворення тонкого дуже стабільного літійпровідного шару на вуглецевому аноді літійової батареї, який стабільний за високих температур і тому запобігає небезпечній реакції між зарядженим анодом і електролітом. Цей шар сприяє сумісності з мангановою шпінеллю як катодним матеріалом [20]. Через обумовлене боратною сіллю покращення захисного шару виявляються нові можливості формування електроліту. Можна, наприклад, відмовитись від незручного у використанні етиленкарбонату і замість нього застосувати пропіленкарбонат. Окрім цього, також можливо повністю відмовитись від 1,3–діоксолан–2–он–сполук і замість них застосовувати гама–лактони, наприклад гама–бутиролактон [20].

При огляді досліджених на сьогодні хелатоборатних солей [81–94] можна зробити наступні висновки. В таблиці 1.7 зібрані основні характеристики хелатоборатних та хелатофосфатних комплексних солей літію такі як термічна стабільність, максимальна розчинність і електропровідність, електрохімічна стабільність. Хелатоборати літія утворені фенольними лігандами мають недостатню електрохімічну стійкість та середні значення електропровідності [83–85, 90, 92] і це не вдалося подолати навіть фторуванням фенольних лігандів [83, 85, 86, 91]. Хелатофосфати незважаючи на хорошу електропровідність мають також електрохімічну стійкість що не перевищує 4 В [87, 88] і мають дуже складну процедуру синтезу, що потребує особливих умов. Найкращі результати бачимо на прикладі хелатоборатів із лігандами що містять карбоксильну групу [81, 82, 85, 93, 94]. Лактато, ма

Таблиця 1.7 – Фізико-хімічні властивості хелатоборатів та хелатофосфатів літію

Позначення	Т, °С	Розчинність, моль дм ⁻³	Провідність, мСм•см ⁻¹	Електрохімічна стійкість, В	Літ. Джерело
LBCB	250	0,14(EC+DME)	2,40(EC+DME)	5,5(PC)	[81]
LCSB	328	0,16(EC+DME)	2,89(EC+DME)	5,0(PC)	[81]
LiBSB	350	1,41(EC+DME)	5,08(EC+DME)	4,3(PC)	[81]
LiLOB	–	0,93 mol/kg (DME)	6,52(DME)	5,0(GBL)	[82]
LiBLB	–	0,02 mol/kg(GBL)	0,01(GBL)	>5,0(GBL)	[82]
LBBB	250	0,290(PC+DME)	5,99(PC+DME)	3,6(PC)	[83], [84]
LBDDB	256	0,302(PC+DME)	6,21(PC+DME)	3,7(PC)	[83]
LiBOB	302	0,349(PC+DME)	7,79(PC+DME)	4,5(PC)	[85]
F3LBBB	256	0,283(PC+DME)	6,43(PC+DME)	3,7(PC)	[85] [86]
F3LBDDB	262	0,284(PC+DME)	6,55(PC+DME)	4,0(PC)	[83], [86]
LiP(C ₂ O ₄) ₃	150	20%(PC +1,2 – DME)	9,7(PC +1,2 – DME)	4,0(PC)	[87]
LiTBP	150	0,5(EC +DME)	2.5(EC +DME)	3,7(PC)	[88]; [89]
LBPB	–	–	–	3,95(EC/DMK/ PK=4/4/1)	[90]
LiFSB	–	0,42m (EC+DME)	–	4,6(EC/DMK)	[91]
F4LBDDB	270	0,4 m PC	–	4,0 – 4,1(•12)(PC)	[85]
LNBDDB	280	–	–	3,7(PC)	[85]
LBBDB	270	–	–	4,1(PC)	[92]
LiMOB	273	0,5(GBL) 0,08(PC)	5(GBL)	4,2(PC), 5(GBL)	[93] [94]

лонато та кроконатоборати незважаючи на електрохімічну стійкість близько 5 В мають недостатню розчинність в апротонних диполярних розчинниках та електропровідність. Тому найбільш перспективними залишаються *bis*(оксалато)борат та *bis*(салцилато)борат літію. В обох електропровідність та електрохімічна стій-

кість в апротонних диполярних розчинниках співставна із гексафторфосфатом літію [81, 85].

Недоліком *bis*(оксалато)борату літію порівняно із *bis*(саліцило)боратом – *bis*(оксалато)борат може працювати з багатьма катодними матеріалами, але для анодів існують обмеження. Вони повинні витримувати високі струмові навантаження в зв'язку із високою напругою відновлення на першому циклі. На заводі усе зростаючій потребі в високоємних джерелах струму – висока вартість літієвої сировини, обмеженість її запасів у земній корі. Оскільки літій – досить розсіяний елемент, і його достатньо значні запаси знаходяться лише в Південній Америці, ситуація із постійно зростаючим попитом може викликати спекуляції і нову геополітичну ситуацію в світі.

Багатообіцяючою альтернативою літій-іонним акумуляторам є активний розвиток натрій-іонних акумуляторів. Натрій є надзвичайно поширеним елементом і його сировина в десятки разів дешевша [95–98, 66]. В таблиці 1.8 подано порівняння системи на основі натрію і літію [95]. Також варто зазначити що металевий літій плавиться при 180,5 °С, а металевий натрій при 97,7 °С. Це важливо у разі використання їх як анодних матеріалів. Низька температура плавлення у випадку натрію обмежує діапазон використання натрієвого аноду. Для натрій-іонних акумуляторів застосовані аналогічні катодні та анодні матеріали як у випадку літій-іонних акумуляторів. Але з'ясувалися певні відмінності. Наприклад твердий карбон і скловуглець можуть бути застосовані як аноди, а графіт виявив незадовільні характеристики [95].

Як катодні матеріали використовуються FePO_4 [96–102], стійким виявився NaFeO_2 на відміну від літієвого аналога [103–105], а також NaCrO_2 [106–110]. Як електроліти використовують розчини NaPF_6 і NaClO_4 в карбонатних або глімових розчинниках [95, 96, 66]. У випадку водного електроліту(розчин сульфату натрію) використали як катод і анод відповідно $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ і $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ [111].

Таблиця 1.8 – Порівняння систем на основі натрію і літію

Категорія	Літій	Натрій
Радіус катіона (Å)	0,76	1,06
Атомна густина	6,9 г/моль	23 г/моль
Потенціал відносно Li/Li ⁺	-3,04 В	-2,71 В
вартість карбонату	3850 Євро/т	115 Євро/т
Ємність металу мА/г	3829	1165
Координаційна ґратка	Октаедр і тетраедр	Октаедр і призма

Також важливим моментом є наявність захисної твердої йонопровідної плівки на аноді, що формується внаслідок деструктивної взаємодії із електролітом і запобігає подальшому руйнуванню електроліту [66]. На натрієвому аноді таку плівку зареєстровано при роботі із електролітом NaPF₆ в диглімі і тетраглімі. Для цього електроліту доведена стійка робота протягом 300 циклів із натрієвим анодом [66]. Комбінація NaPF₆ з іншими розчинниками чи інших солей із диглімом і тетраглімом дала значно гірші результати. Також як і у випадку із літійовими системами була зроблена спроба застосувати *bis*(хелато)боратні солі натрію в неводних розчинниках [112]. По аналогії із літійовими іонними акумуляторами вони створюють захисну плівку на поверхні катодних та анодних матеріалів.

Відносно розчинності та електропровідності в неводних розчинниках цей клас сполук дуже слабо досліджений. Відомо тільки, що *bis*(оксалато)борат та *bis*(саліцило)борат натрію добре розчинні в DMFA та DMSO і дуже слабо в ацетонітрилі та карбонатних ефірах, а також данні по електропровідності цих розчинів [112], [113]. Для визначення потенційних можливостей застосування *bis*(хелато)боратів натрію потрібні більш докладні дослідження по розчинності в АДР та електрохімічних властивостей таких електролітів.

В останній час широко почали досліджувати *bis*(хелато)борати четвертинних амонієвих катіонів [7–9, 11, 12, 14, 15, 38, 114]. Вони мають досить високу термічну стійкість (наприклад, Et₄NB(C₂O₄)₂ ~ 220°C) [12], але по електрохімічній стійкості поступаються Et₄NBF₄. Згідно проаналізованих літературних даних еле-

ктрохімічна стійкість *bis*(хелато)боратів четвертинних амонієвих катіонів мало залежить від природи катіона. Наприклад для *bis*(оксалато)боратів, *bis*(2,2'-*bis*феноксі)боратів Et_4N^+ , Me_4N^+ і тетраетиламоній *bis*(1,2-етокси)борату – 2,5 В [11, 12], а для 1-етил-3-метилімідазоліній(оксалато)борат – 2,4 В [38, ст. 91]. До того ж на противагу до Et_4NBF_4 наприклад *bis*(оксалато)борати тетраалкіламонієвих катіонів згідно патенту [19] рекомендовано як протекторну добавку в електроліти для літій-іонних акумуляторів для захисту алюмінієвих струмознімачів та інших металевих частин конструкції акумулятора від корозії.

Також варто зазначити, що саліцилоборати були успішно протестовані як електроліти для алюмінієвих електролітичних конденсаторів [115], а іонні рідини на основі оксалатоборату виявляють стійкість до радіації і можуть бути застосовані в ядерній техніці [7].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1. ПОСТАНОВКА ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз літератури показав, що хелатоборати із бороцентрованим комплексним саліцилоборатним та оксалатоборатним аніонами є сучасними та перспективними компонентами хімічних джерел струму. Тому використання їх в сумішах з розчинниками різної природи як електролітів є актуальним та перспективним завданням. Але для подальшого використання треба вирішити наступні завдання:

- синтезувати *bis*(саліцило)борати та *bis*(оксалато)борати лужних металів і заміщеного амонію, визначити чистоту зразків солей, їх термічну стабільність і хімічну природу домішок.
- Визначити фізико-хімічні властивості неводних розчинів солей BSB та BOB лужних металів і амонію, а саме: дослідити будову розчинів солей в залежності від природи катіону, аніону та розчинника.
- Дослідити зв'язок в'язкості та електропровідності неводних розчинів BSB BOB з радіусом катіону, структурою аніону та хімічною природою розчинника.
- Визначити природу носіїв заряду в електролітних системах на основі

розчинів *bis*(саліцило)боратів (BSB) та *bis*(оксалато)боратів (BOB) лужних металів і заміщеного амонію в АДР,

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

- Провести випробування електролітів на основі *bis*(саліцило)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів в літій- та натрій-іонних акумуляторах.

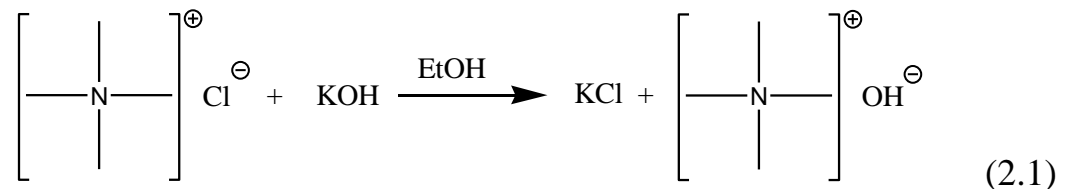
Розділ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для досягнення мети та виконання завдань дослідження необхідно було отримати сольові компоненти розчинів – солі одновалентних катіонів (K^+ , Na^+ , Li^+ , Me_4N^+) із бороцентрованим комплексним аніоном, встановити чистоту вихідних продуктів, ідентифікувати синтезовані сполуки та перевірити їх на вміст основних домішок, встановити їх основні фізико-хімічні та електрохімічні властивості, як у чистому вигляді, так і при взаємодії з розчинниками.

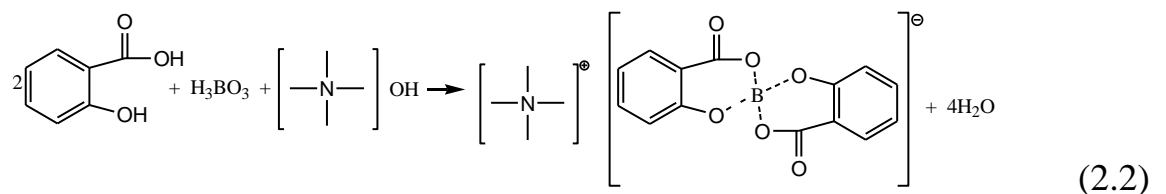
2.1 Синтез солей одновалентних катіонів (K^+ , Na^+ , Li^+ , Me_4N^+) із бороцентрованим комплексним аніоном

Синтез біс(салицилато)борату тетраметиламонію та заміщених саліцилато-боратів із четвертинними амонієвими катіонами проводили обмінним методом у декілька етапів:

1 етап - синтез гідроксиду тетраметиламонію за реакцією



2 етап – синтез кінцевого продукту мікрохвильовим методом [116]:

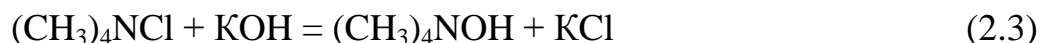


3 етап - відгонка розчинника з наступним термообробленням твердого залишку.

4 етап - очистка синтезованої солі перекристалізацією зневодженої солі в абсолютному ацетонітрилі та ізопропіловому спирті. Сліди розчинника і вологи видаляли вакуумним висушуванням за температури 110°C .

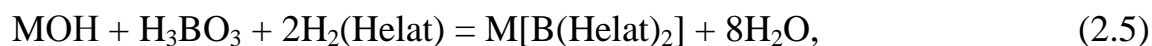
Для синтезу використали реактиви фірми «СИНБІАС»: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 кваліфікації «ч.», NaHCO_3 , NaOH кваліфікації «х.ч.», кислота саліцилова фірми «Химлаборреактив» кваліфікації «фарм.», K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , CsOH , $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ квалі-

фікації «х.ч.». Вміст основної речовини підтверджували титруванням. Тетраметиламоній гідроксид отримали з тетраметиламоній хлориду обмінною реакцією в етиловому спирті з розрахованою кількістю гідроксиду калію:



Розчин відокремили фільтруванням від осаду KCl, відігнали спирт, і залишок спрямували в реакцію у вигляді водного розчину (практично кількісний вихід $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$).

Синтез усіх препаратів здійснювали у дві стадії. Спочатку реагенти змішували у стехіометричних кількостях згідно з одним із двох рівнянь:



де M – одновалентний катіон;

Helat – хелатний залишок: оксалат чи саліцилат.

Вихідні компоненти брали у вигляді концентрованих водних розчинів або сухих речовин із наступним додаванням води і перемішуванням до гомогенізації.

Таблиця 2.1 – Режими висушування отриманих зразків у вакуумі.

Зразок	$\text{M}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, M = Li ⁺ , Na ⁺ ,	$\text{M}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, M = K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	$\text{M}[\text{B}(\text{Sal})_2]$, M = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	$\text{M}[\text{B}(\text{Sal})_2]$, $\text{M}[\text{B}(\text{Ftal})_2]$, M = $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$\text{M}[\text{B}(\text{Sal})_2]$, $\text{M}[\text{B}(\text{Ftal})_2]$, M = $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ Et ₄ N ⁺ , Bu ₄ N ⁺
Час, год.	3	3-4	3	2-4	2-4
T, °C	180-210	170-180	210-240	120	100

Отриманий концентрований розчин висушували протягом (3-4) годин за температури 140 °C до отримання сухої гомогенної субстанції. Другий варіант – опромінення протягом 10 хв. у побутовій мікрохвильовій печі «Daewoo» потужністю 350 Вт. Для синтезу солей тетраетиламонію та тетрабутиламонію застосували м'якші умови. Витримували у мікрохвильовій печі протягом (3-5) хв. або знижували потужність до 150 Вт. Тетраетиламонійна сіль синтезувана за температури 100 °C, а тетрабутиламонійна – не вище за 70 °C.

На другій стадії перемелений порошок досушували у вакуумі. Тривалість процесу і температурний режим залежали від індивідуальної термічної стійкості зразка.

2.2. Очищення синтезованих солей та солей для електролітів

Біс(саліцилато)борати калію та натрію перекристалізовували з ізопропіловим спиртом [117], біс(оксалато)борат літію - з етилацетатом, або методом висолювання з ацетонітрилу толуолом [118], з подальшим висушуванням у вакуумі. Солі лужних металів висушували за температури (160-180) °С протягом (4-6) год., а солі тетраметиламонію - протягом (7-8) год. за температури (100-110) °С. Солі тетраетиламонію і тетрабутиламонію висушували протягом (12-24) год. за температури 90 °С і 70 °С відповідно.

Солі NaBOB, KBOB, RbBOB, CsBOB очистити методом перекристалізації чи висолювання не вдалося внаслідок відсутності зручних розчинників для проведення цих операцій, тому параметри розчинності було визначено з урахуванням того, що домішки малорозчинні.

Сіль LiClO₄ перекристалізували з розчину в дистильованій воді за стандартною методикою. Потім кристали висушували за температури 120 °С протягом близько 6 год. у сушильній шафі й подрібнювали у фарфоровій ступці. Після цього досушували протягом 3 год. у вакуумі за температури 140 °С.

2.3 Контроль чистоти синтезованих зразків

2.3.1 Фазовий склад синтезованих зразків

Фазовий склад синтезованих зразків визначали методом рентгенофазового аналізу. Зразки готували у вигляді добре перемеленого в агатовій ступці порошку. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 випромінюванні Cu K_α лінії анода з Ni-фільтром у відбитому пучку і геометрії зйомки по Бреггу-Брентано [121].

2.3.2 Термогравіметричні дослідження синтезованих зразків

Термоокиснювальну деструкцію зразків досліджували в режимі лінійного нагрівання зі швидкістю 5 °С/хв. в атмосфері повітря в діапазоні температур (20-550) °С на приладі системи Паулік–Паулік–Ердей Q-1500D (Угорщина). Наважка зразка становила 77 мг, чутливість терезів (ТГ) - 1 мг/поділлка. Тигель - відкритий корундовий. Розрахунок вмісту компонента проводили за втратою маси проби в часі.

2.3.3 ЯМР аналіз синтезованих зразків та домішок

ЯМР дослідження проводили по ядрах ^7Li , ^{13}C , ^{11}B за такою методикою: з наважки LiBOB готували 0,5 М розчин в DMSO. ЯМР-спектр ^7Li вимірювали відносно (приймали за нуль) Li_2CO_3 і LiCl у воді. ЯМР-спектр ^{13}C вимірювали відносно (приймали за нуль) CH_3COOH . ЯМР-спектр ^{11}B вимірювали відносно (приймали за нуль) H_3BO_3 (рис.2.1). Для LiBSB,

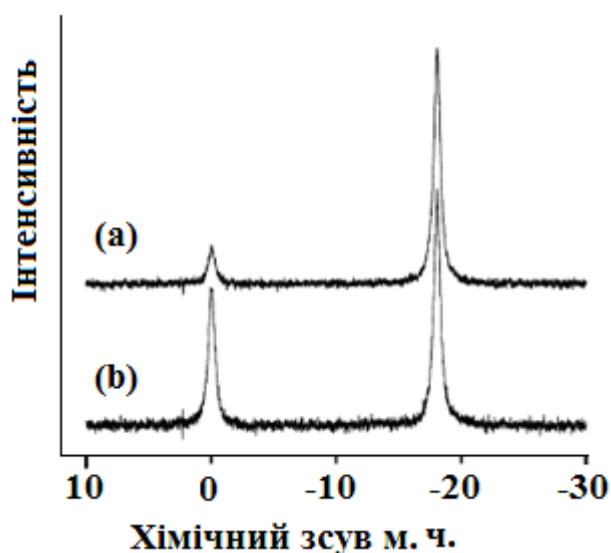


Рисунок 2.1 – Спектр ЯМР ^{11}B H_3BO_3 у воді (a, b) [122].

NaBSB, KBSB, NaBOB, KBOB, RbBOB і CsBOB проводили ЯМР дослідження по ядрах ^{13}C і ^{11}B для насичених розчинів у DMSO. Зйомку проводили на приладі Bruker Ewans ANANCE 400 (MHz) Ultra Shield.

2.3.4 ІЧ- спектроскопія

ІЧ спектри зразків солей знімали на приладі Spectrum BX Perkin Elmer (спектральний діапазон (2-25 мкм, спектральна роздільна здатність 0.8 см^{-1} , співвідношення сигнал-шум 15000/1, діапазон швидкостей сканування - до $1,5 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$). Зразки солей, що містили катіон калію, розтирали з KBr у масовому співвідношенні 1:7 і пресували в таблетки на ручному гідравлічному пресі під тиском 150 атм. Для інших солей використовувалася така ж методика, але підбиралася матриця із відповідним катіоном: NaBr кваліфікації х.ч. (просушений протягом 5 год. за температури $220 \text{ }^\circ\text{C}$), CsBr кваліфікації х. ч. (просушений протягом 5 год. за температури $220 \text{ }^\circ\text{C}$), LiF кваліфікації о.с.ч. (просушений протягом 5 год. за температури $120 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.4 Визначення розчинності солей у неводних розчинниках

Для встановлення розчинності солей використано розчинники кваліфікації «ч». та «ч.д. а» з додатковим доочищенням від води і кислих домішок. Ацетон, диметилсульфоксид (DMSO), ізопропіловий спирт (ІПС), диметилформамід (ДМФА), метилпіролідон, диметилацетамід (DMAA), пропіленкарбонат піддавали осушуванню й очищенню за стандартними методиками [123].

2.5 Віскозиметрія розчинів електролітів

Кінематичну в'язкість вимірювали за допомогою скляних капілярних віскозиметрів (табл.2.2). Основні характеристики пристроїв подано в таблиці 2.2. В'язкість вимірювали після 30 хв після встановлення сталої температури в термостаті. Основна формула для розрахунку:

$$\eta_K = \tau \cdot k, \quad (2.6)$$

де τ – тривалість витікання досліджуваної рідини, с; k – постійна приладу.

Таблиця 2.2 – Робочі характеристики капілярних віскозиметрів

Тип приладу	d капіляра, мм	Номинальне значення постійної, мм ² /с ²	Діапазон вимірювань в'язкості, мм ² /с
Віскозиметр ВПЖ 1-0.34	0,34	0,003	0,6...3
Віскозиметр ВПЖ 1-0.54	0,54	0,01	2...10
Віскозиметр ВПЖ 4-0.62	0,62	0,01	2...10

Також в'язкість можливо виміряти *методом Стокса*. Але він зручний у використанні для дуже в'язких рідин. Для цього кульку радіусом R з металу густиною ρ опускають у циліндр, наповнений рідиною, що вивчається, з густиною $\rho_{\text{рідини}}$ і вимірюють тривалість падіння кульки на проміжку L між мітками на циліндрі. Швидкість руху кульки із прискоренням вільного падіння g

$$\eta = (2/9) \cdot ((\rho - \rho_{\text{рідини}})R^2 g t) / L \quad (2.7)$$

Температурна залежність в'язкості описується рівнянням Нав'є-Стокса [124]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{E}{k(T + T_0)}\right), \quad (2.8)$$

де η - в'язкість електроліту за температури T , η_0 - в'язкість за температури порівняння T_0 ; k – стала Больцмана.

2.6 Зв'язок в'язкості електролітів з електропровідністю

Найпростішим співвідношенням, що пов'язує молярну електропровідність і в'язкість, є правило Вальдена-Писаржевського [124]

$$\lambda_{0i} \eta = \frac{Ze_0 F}{6\pi r_i} = \text{const}, \quad (2.9)$$

де λ_{0i} - еквівалентна електропровідність, η - в'язкість електроліту, Z - заряд, F - стала Фарадея, r_i - йонний радіус.

2.7 Електрохімічні властивості електролітів

Електрохімічні властивості електролітів було встановлено з використанням таких методів: циклічної вольтамперометрії, спектроскопії електрохімічного імпедансу та амперометрії.

2.7.1 Вольтамперометрія електролітів

Для забезпечення циклування електрохімічних комірок використовували модулі виробництва компанії Бустер (Санкт-Петербург, РФ), з реєстрацією отриманих результатів за допомогою комп'ютера та відповідного програмного забезпечення.

Фонові криві всіх електролітів знімали в триелектродній комірці. Швидкість розгортання потенціалу – (5-50) мВ/с. Електрод порівняння використовували в залежно від системи.

Для визначення анодної межі “електрохімічного вікна” для солей літію та натрію як робочий електрод використовували поліровану платину ($S = 0,5 \text{ см}^2$), як допоміжний використовували нікелевий електрод.

В ролі електродів порівняння: для літєвих солей використовували літєвий електрод порівняння відносно Li^+/Li [125-127]; для натрій-іонної системи - натрієвий електрод відносно Na/Na^+ [128-132] або срібний електрод відносно Ag^+/Ag [132-136].

У випадку тетраалкіламонійних солей використовували прив'язку до літєвої шкали відносно Li^+/Li шляхом введення домішки солі літію з однаковим аніоном. Такий варіант виявився зручнішим, аніж використання срібного чи ферроцен-вмісного електрода порівняння, популярних у таких випадках.

Для забезпечення необхідного інтервалу температур упродовж циклування використовували електромеханічний середньотемпературний термостат (Україна), в якому температура підтримувалась з точністю $\pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$.

Всі операції з електрохімічною коміркою проводили в сухому боксі в атмосфері аргону.

2.7.2 Виготовлення елементів для електрохімічних випробувань

Електрохімічні дослідження проводили у 3- та 2-електродних комірках та в елементах дискової конструкції, виготовлених у габаритах 2016 (рис. 2.2).

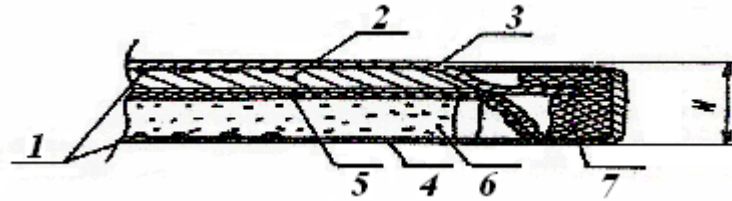


Рисунок 2.2 – Елемент у зборі: 1 - металевий термінал, 2 - електрод негативний (диск літію), 3 - кришка, 4 - корпус, 5 - діафрагма, 6 - електрод позитивний, 7 - ізолюювальне кільце

Катодні маси готували шляхом перемішування сухих компонентів, які складаються з активного катодного матеріалу та електропровідної домішки у вигляді карбонізованої сажі, взятих у наступних співвідношеннях 0,95:0,05 або 0,9:0,1. Після змішування сухих компонентів їх переносили в попередньо підготовлений розчин сумісника. В ролі останнього використовували суспензію поліфторетилену Ф4Д або сополімеру полівінілідендифториду 21216/1001, розчиненому в ацетоні, диметилацетамід, або метилпіролідоні. Концентрація сполучника не перевищувала (5-7) % від загальної маси катодної суміші.

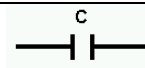

Для розділення катодного та анодного просторів у елементах використовували сепаратор марки Celgar 2400 товщиною 25 мкм або плівку нетканого поліпропілену товщиною 100 мкм. Літійовий анод запресовували на кришку корпусу. Товщину шару літію розраховували виходячи із загальної товщини елемента і товщини катода й сепаратора.

2.8 Спектроскопія електрохімічного імпедансу для дослідження електрохімічних властивостей електролітів

2.8.1 Моделювання еквівалентних електрохімічних схем

Моделювання еквівалентних електрохімічних схем є поширеним методом вивчення механізмів функціонування електрохімічної системи, що базується на порівнянні роботи її частин з відомими електричними елементами (опором, ємністю та індуктивністю). Перелік елементів, застосованих в роботі для моделювання, наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Складові комплексної провідності

Вигляд	Назва	Значення	Функція
	R - Resistor	Опір	Активний опір
	C - Capacitor	Ємність	Реактивний опір (зарядження ПЕШ)
	L - Inductor	Індуктивність	Індуктивність
	CPE - Constant Phase Element	Елемент постійної фази	Характеристика нерівноважності
	Warburg Short Circuit Terminus	Елемент Варбурга	Масоперенос, дифузія

Особливої уваги заслуговує елемент постійної фази (Constant Phase Element, CPE), який є узагальненим і універсальним засобом моделювання імпедансу великого класу електрохімічних систем. У найзагальнішому сенсі поведінку елемента CPE можна розглядати як прояв властивостей фрактальності у просторі частот.

Елемент CPE може відображати як експоненційний розподіл параметрів певної електрохімічної реакції, пов'язаної з подоланням енергетичного бар'єру при

перенесенні заряду і маси, так і імпеданс системи, що має фрактальні структури на поверхні досліджуваного електрода або гетерогенні утворення поблизу нього. Елемент CPE є формальним описом складної системи, що дає лише зовнішню, якісну подобу, не відображаючи фізичної суті явища. В цьому випадку CPE є найпростішою моделлю, яка лише формально апроксимує більш складний розподіл параметрів об'єкта. Ось чому пошуки фізичного сенсу в цих випадках повністю неспроможні. Застосовувати його можна лише на базі комплексного фізико-хімічного опису досліджуваної системи.

Основна відмінна особливість модельних еквівалентних схем пов'язана з розташуванням елемента постійної фази CPE_1 і його трактуванням. Послідовне з'єднання опору R_1 і елемента постійної фази CPE_1 вказує на наявність складної електрохімічної поведінки на межі електрод/електроліт. Це твердження базується на фізичному сенсі цього елемента, ґрунтованого з урахуванням відсутності екіпотенціальності на межі розподілу фаз, яка формує систему шарів у приелектродному просторі з різною провідністю і флуктуацією в часі. В цьому випадку кожна елементарна ланка системи елемента CPE складається з опору, що відображає кінцеву провідність об'ємного шару, і з паралельної ємності, що формує разом з опором часову постійну цього об'ємного шару. Наявність тимчасової постійної дозволяє задавати закони розподілу, що відповідають певним статистичним властивостям досліджуваного неоднорідного об'єкта. Якщо прийняти, що для частоти $\omega \rightarrow 0$ даний шар має кінцевий опір R_1 , то модель представляється за допомогою ланцюга з N ланок (кількість шарів) з T -подібною структурою або елементом CPE-T. За рівномірного розподілу початкового опору R_0 опір горизонтальної гілки такого ланцюга дорівнює

$$r_0 = \frac{R_0}{2N} \quad (2.10)$$

Ускладнення системи розподілу зарядів відповідно до принципу суперпозиції електричних полів неточкових об'єктів призводить до появи складного вертикального елемента CPE-P, що описує імпеданс системи елементів CPE-T, яка враховує поверхневий і об'ємний розподіл зарядів:

$$X_i(j\omega) = \left([Z_{iCPE}(j\omega) - r_0]^{-1} - [Z_{iCPE}(j\omega) + r_0]^{-1} \right) \quad (2.11)$$

У разі змінення хоч одного з наявних компонентів такої системи змінюється значення векторної суми напруженості електричного поля, що зовні проявляється у вигляді зсуву фазового кута на спектрі імпедансу в координатах Боде:

$$\varphi_Z = -\frac{\pi\lambda}{2}, \text{ тоді } \lambda = -\frac{2\varphi_Z}{\pi} \quad (2.12)$$

$$|Z| = \frac{1}{Z_{CPE}\omega^\lambda}, \quad (2.29)$$

За наявності послідовного з'єднання опору R з CPE-елементом загальний імпеданс системи має вигляд:

$$Z = R + \frac{1}{Z_{CPE}}, \quad (2.13)$$

Враховуючи зсув фазового кута і частотний чинник, отримуємо, що повний імпеданс системи в цьому випадку дорівнює:

$$Z = 1 + \frac{1}{RZ_{CPE}j\omega^\lambda}, \quad (2.14)$$

Графічно, у координатах Найквіста, така залежність буде представлена похилою прямою [71] з кутом нахилу $\alpha = \pm \lambda \frac{\pi}{2}$, знак залежить від чисельних значень елементів. Тому така залежність визначатиме, в першу чергу, наявність енергетичних обмежень на шляху руху зарядів, спричинених зміненням їх поверхневого і об'ємного розподілу. Таким чином, лінія похилої в низькочастотній області спектру відбиватиме деякий фізичний процес, безпосередньо не пов'язаний з перебігом власне електрохімічної реакції.

Сума приведених параметрів застосована для опису комплексної провідності матеріалів, що досліджуються.

Вимірювання проводили в двоелектродній комірці. Двоелектродна комірка включає досліджуваній і допоміжний електроди, між якими знаходиться електродоліт. Такі комірки електрично еквівалентні певним електричним ланцюгам - так званим електрохімічним ланцюгам змінного струму. Елементи цих ланцюгів (чи їх сполучення) кількісно описують окремі властивості досліджуваних осередків. Так, при моделюванні останніх, ємність подвійного електричного шару представляють у вигляді ємності, що не залежить від частоти струму (до частот $\sim 10^6$ Гц); опір електродоліту і процес переносу заряду - у вигляді активних опорів; дифузію

реагуючих часток і продуктів реакції - у вигляді електричного ланцюга з опорів і ємностей зі зсувом фаз між струмом і напругою на кут 45° (так званого дифузійного імпедансу, чи імпедансу Варбурга).

Аналізуючи вимірні залежності імпедансу від частоти струму, знаходять відповідні електрохімічні ланцюги змінного струму за допомогою спеціальних електротехнічних методів побудови еквівалентних лінійних електричних ланцюгів (у яких напруга і струм пов'язані лінійною залежністю). З огляду на електричні, термодинамічні й кінетичні параметри електрохімічних комірок, складають і вирішують (із застосуванням ЕОМ) рівняння, що зв'язують вимірювані величини (частота змінного струму, імпеданс) з параметрами елементів електрохімічного ланцюга. Знаходячи останні, визначають властивості подвійного шару, значення струму обміну і коефіцієнт переносу електродних процесів, коефіцієнт дифузії реагуючих часток тощо. Вимірювання імпедансу проводять з прикладенням напруги малої амплітуди (± 5 мВ), у межах якої для електрохімічної комірки характерне лінійне співвідношення між струмом і напругою. Діапазон використовуваних частот - від часток Гц до декількох МГц. Імпеданс електрохімічної комірки дорівнює сумі імпедансів границь: досліджуваний електрод - електроліт, допоміжний електрод - електроліт і опір електроліту. Для визначення імпедансу границі досліджуваний електрод - електроліт звичайно використовують допоміжний електрод з великою поверхнею, щоб його імпедансом можна було знехтувати; у випадку систем із твердими електролітами вимірювання проводять із двома ідентичними електродами. Метод СЕІ широко використовують у дослідженнях складних багатостадійних електродних процесів, для вивчення електрохімічних і фізичних процесів у твердих електролітах, напівпровідниках тощо [71].

2.8.2 Вимірювання спектрів електрохімічного імпедансу

Спектри імпедансу знімали на електрохімічному модулі Autolab 30 PGSTAT301N Metrohm Autolab, оснащеному модулем FRA-2 (Frequency Response Analyzer) в інтервалі (10^{-2} - 10^6) Гц. Управління модулем проводили програмою Autolab 4.9 за амплітудисигналу збурення ± 5 мВ з наступним обробленням у па-

кеті Zview 2.0. Електрохімічні параметри зразків і механізмів електродних реакцій визначали за спектрами імпедансу шляхом побудови модельних еквівалентних схем. Цей метод дуже важливий для визначення структури електроліту, типу провідності й еквівалентної схеми процесів, що проходять в електроліті.

Електропровідність вираховували з результатів вимірювання спектрів електрохімічного імпедансу. Обробленням у пакеті Zview 2.0 з'ясовували активну складову опору. Потім за відомою формулою $S = K/R$ вираховували провідність, застосовуючи значення постійної комірки. Постійну комірки 24,135 (Ом•См)/м розраховано з результатів визначення залежності опору від температури стандартного калібрувального 0,1 н розчину хлориду калію, приготованого з фіксаналу. Будову комірки для вимірювань зображено на рис. 2.3. Комірку з досліджуваним розчином електроліту збирали в сухому боксі й термостатували перед початком вимірювання.

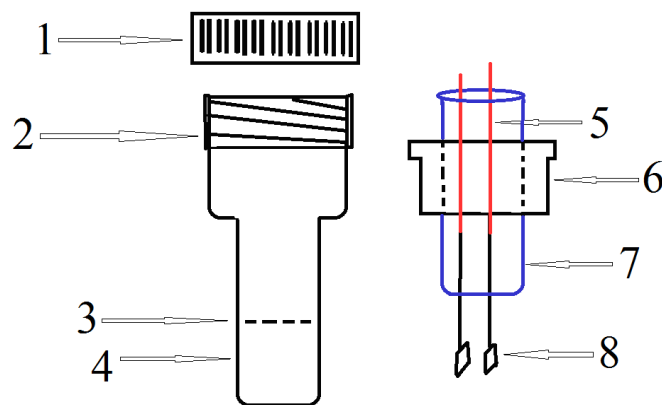


Рисунок 2.3 – комірка для вимірювання електропровідності: 1 - дюралюмінієва прижимна кришка з внутрішньою нарізкою; 2 - наклеєне на епоксидну смолу дюралюмінієве кільце з нарізкою; 3 - рівень електроліту для покриття електродів, об'єм 2 мл; 4 - комірка із скла “пірекс”; 5 - мідні струмознімачі; 6 - тефлонове кільце з бортом; 7 – електроди, впаяні у скляну трубку “пірекс”; 8 - два платинові електроди.

Вимірювання проводили через (20-30) хвилин після встановлення постійної температури. Температуру вимірювали USB-термометром з протоколом 1-WIRE, термодатчик - DS18B20.

2.9 Визначення ступеня дисоціації розчинів *bis*(саліцилато)боратів.

Ступінь дисоціації розчинів BSB в апротонних розчинниках вимірювакв з використанням криоскопічного методу, який дає змогу оцінити кількість йонів у розчині за допомогою ізотонічного коефіцієнта. В ролі розчинника було вибрано метилацетамід який має температуру плавлення (28 ± 1) °C. Вимірювання проводили в термоізолюваному стакані за допомогою ртутного термометра з ціною поділки 0,01 °C, з похибкою вимірювання $\pm 0,001$. Розрахунки ізотонічного коефіцієнта здійснювали з використанням рівняння

$$M = i \cdot K(1000 \cdot m) / (A \cdot \Delta t), \quad (2.15)$$

де M – молекулярна маса речовини; K – криоскопічна стала; m – маса наважки речовини,; A – маса розчинника; i – коефіцієнт іонізації.

2.10 Термостатування вимірювальних комірок

Для забезпечення вимірювання електропровідності та інших вимірювань за температур в інтервалі від мінус 15 °C до 80 °C було використано саморобну нагрівальну комірку і криостат. Температуру саморобної нагрівальної комірки регулювали за допомогою лабораторного автотрансформатора ЛАТР і контролювали USB-термометром на основі мікросхеми Dallas DS18B20 ($\pm 0,5$ °C). Показники знімали після того, як температурні умови не змінювалися протягом 30 хв. Криостат було зібрано на основі елемента Пельтьє TEC-1 12708 (60 Вт, 12 В) і повітряного охолодження (вентилятор на алюмінієвому радіаторі).

Висновок за розділом 2

Використані методи дослідження дали змогу вирішити експериментальні й теоретичні завдання в роботі: здійснити контроль чистоти синтезованих сполук, дослідити фізико-хімічні та електрохімічні властивості отриманих електролітів на основі розчинів *bis*(саліцилато)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів і заміщеного амонію в апротонних диполярних розчинниках (АДР).

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ БІС(ОКСАЛАТО)БОРАТІВ, БІС(САЛІЦИЛАТО)БОРАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ І ЗАМІЩЕНОГО АМОНІЮ В АПРОТОННИХ РОЗЧИННИКАХ

Відомо, що на вибір розчинів електролітів для хімічних джерел струму впливає не тільки на їх здатність до дисоціації [1], але й на такі фізико-хімічні властивості як температура плавлення, ступень гідрофобності, стійкість до спалахування, в'язкість, поверхневий натяг, тощо [5–10], що обумовлюють можливість варіювання у широкому діапазоні робочими потенціалами електрохімічної стійкості створення умов для досягнення електропровідності [9]. На всі ці властивості в першу чергу впливає саме будова солей та присутність домішок [14–15], рівень вмісту яких залежить від умов синтезу [19–21]. Тому детальне вивчення властивостей розчинів синтезованих солей одновалентних катіонів (K^+ , Na^+ , Li^+ Me_4N^+) із BOB^- та BSB^- , якісного та кількісного вмісту домішок в розчинниках різної природи було експериментальним завданням цього розділу.

Спектри ^{13}C ЯМР для аніонів встановили, що аніон *біс*(саліцило)борату (BSB^-) в диметилсульфоксиді (DMSO) характеризується одним сигналом як і у випадку *біс*(оксалато)борату (BOB^-), але значення BSB^- $\delta = -11,5$ м. д. зміщенні в область більш слабкого поля порівняно з $\delta = -7,1$ м. ч. Отримані ^{11}B –ЯМР спектри BSB^- для солей з усіма трьома катіонами мають однакові за значенням лінії, що ідентичні спектру $LiBSB$. *Біс*(оксалато)борат видає у ^{13}C –ЯМР лише синглет при $\delta = 157,36$ м. ч., який відповідає за усі чотири карбоксильні групи, що доводить повну симетричність сполуки. (рис. 3.1, 3.2). Таким чином наявність симетрії аніону стабілізує сольватний комплекс з розчинником, що нівелює вплив катіону на будову розчину.

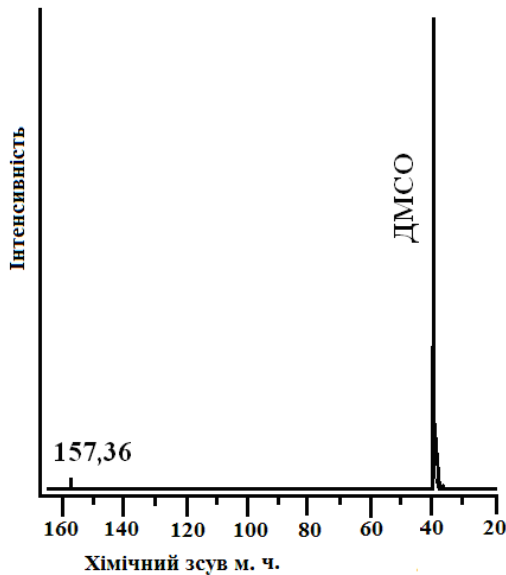


Рисунок 3.1 – Спектр ЯМР ^{13}C LiBOB в DMSO 1 м 20 °С

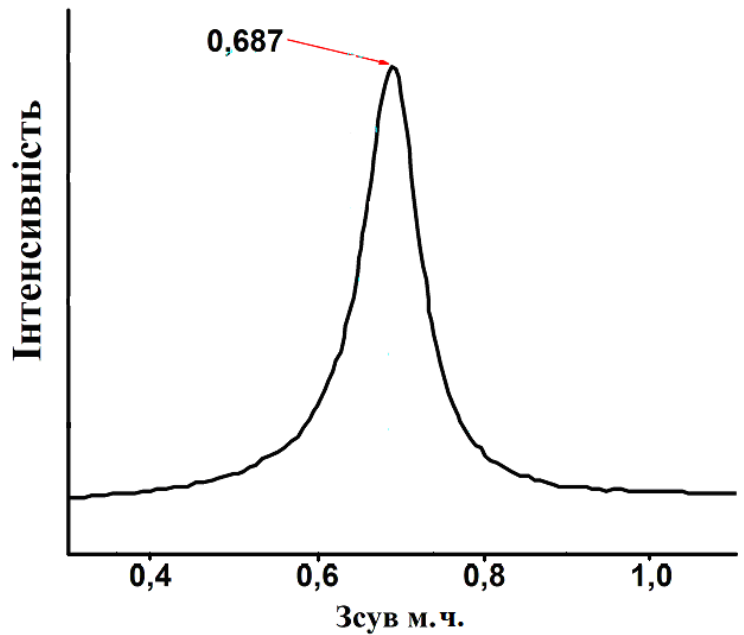


Рисунок 3.2 – Спектри ЯМР ^7Li LiBOB в DMSO 1 м 20 °С

У випадку спектрів ^{11}B –ЯМР, через більшу релаксаційну ефективність атомів водню у складі її молекули, знайдено лише синглетний сигнал *біс*(оксалато)борат –аніона і відсутність навіть слідів вихідної речовини – H_3BO_3 (з синглетними піками при 0 і 18 м. ч. відповідно). Аналіз отриманих спектрів встановив, що склад LiBOB не залежить від методу отримання і форми вихідних компонентів. У всіх випадках спектри ЯМР LiBOB демонстрували синглетний сигнал (рис. 3.1, 3.2). Параметри якого співпадали із наведеними у літературі [7].

3.1. Дослідження *біс*(саліцило)боратів та *біс*(оксалато)боратів лужних металів методом ЯМР ^{13}C , ^{11}B і ^7Li .

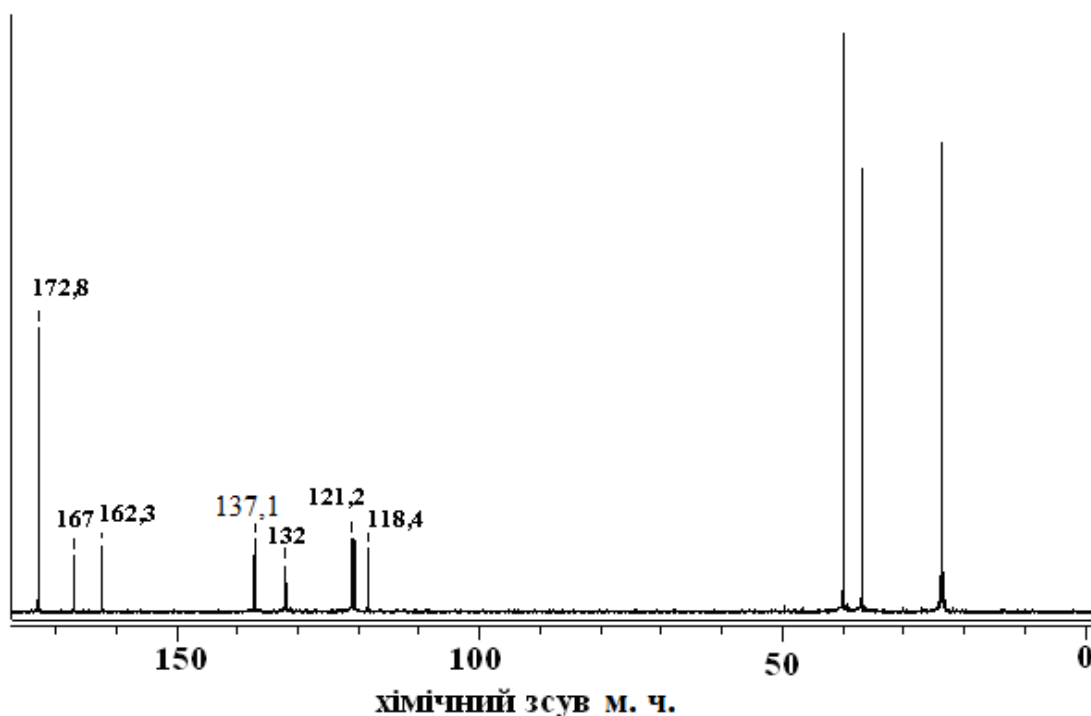
За даними наведеними в таблиці 3.1 можна помітити закономірне незначне зростання значення хімічного зсуву ЯМР сигналів обох ядер при зростанні радіуса катіона. Але з урахуванням похибки вимірювання, яка складає $\pm 0,05$ м. ч., можна стверджувати, що природа катіона практично не впливає на будову розчину. То можна вважати, що враховуючи можливість утворення іонних асоціатів сигнал *біс*(оксалато)борат–аніона має слабку залежність від природи катіона, а отримані розбіжності з літературними даними для різних катіонів знаходяться у межах припустимої похибки вимірювання.

Таблиця 3.1 – ЯМР ^{13}C і ^{11}B біс(оксалато)боратів лужних металів

MeBOB	^{13}C –ЯМР у DMSO, м.ч.		^{11}B –ЯМР, м.ч.	
	Отриманий результат	Літературні данні [7]	Отриманий результат (зовніш. стандарт H_3BO_3)	Літературні данні (зовніш. стандарт $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$) [7]
$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	157,4	158,1 161,8	- 7,1	7,5
$\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	158,22	158	- 7,1	7,9
$\text{KB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	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	–

В ЯМР ^{13}C спектрах BOB для всіх сполук мається один сигнал для всіх атомів карбону.

На відміну від сполук з BOB^- , спектр ^{13}C ЯМР для сполук лужних металів з аніоном BSB^- 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. (рис. 3.3, табл. 3.2).

Рисунок 3.3 – ЯМР спектр ^{13}C NaBSB в DMAA 1 м 20 °C

Таблиця 3.2 – Віднесення сигналів ^{13}C (δ) в ЯМР спектрах сполук з аніоном BSB^- (м.ч.) в різних розчинниках

LiBSB (DMAA)	NaBSB (DMAA)	Me ₄ NBSB (DMFA)	Me ₄ NBSB (DMAA)	Віднесення сиг- налів ^{13}C
166,92	167	172,917	171,5	$\text{C}^1=\text{O}$
162,3	162,3	171,73	171,5	$\text{C}^{1*}=\text{O}$
137,12	137,1	137	137	C^7, O
132 131,98	132 дублет	133,44	133,2	C^3, C^6
121,17 120,68	120,67 121,2 дублет	133,35 133,32	133,2	C^4, C^5
118,4	118,4	–	–	C^2-C

3.2. Вплив розчинника на структурні зміни в солях *біс*(саліцилато)боратів та *біс*(оксалато)боратів лужних металів та амонію.

Для підтвердження впливу аніону солі на будову розчину був проведений експеримент по дослідженню впливу розчинника на структурні зміни розчинів солей BOB та BSB. Були зняті ЯМР спектри їх розчинів в різних розчинниках. Встановлено, що для цих солей спостерігається аналогічне розщеплення сигналу карбоксильних груп у розчиннику DMFA. В той же час у DMAA для Me₄NBSB сигнал ^{13}C COO–груп фіксується як синглетний. Нерівноцінне положення сигналів карбоксильних груп в спектрах ЯМР сполук MBSB (M=Li, Na, Me) пов'язано з різною взаємною орієнтацією карбоксилатних залишків саліцилової кислоти в координаційній сфері B, що може свідчити про існуванням R та S конформерів іону *біс*(саліцило)борату в залежності від розчинника. (рис.3.4).

Експеримент по зміні часу затримки між радіочастотними імпульсами ЯМР досліджень розчинів LiBOB та LiBSB у різних розчинниках із 2 с до 15 с показав зростання інтенсивності піків карбоксильної групи залишків саліцилової кислоти майже вдвічі, час релаксації знаходився в межах дослідженого інтервалу від 2 до 15 с, що є додатковим доказом можливості зміни конформації іону саліцилоборату при зміні розчинника.

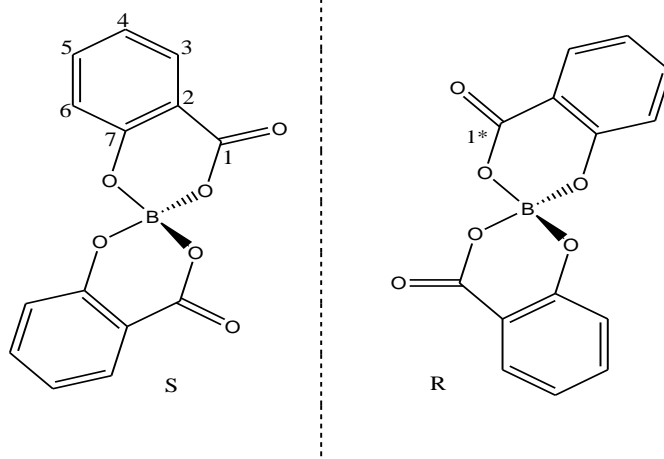


Рисунок 3.4 – Конформації іону *bis*(саліцилато)бората

Дослідження спектру ЯМР ^{13}C розчинів синтезованих зразків *bis*(саліцилато)борату тетраметиламмонію в ацетонітрилі (рис. 3.5) фіксують сигнали атомів вуглецю фрагменту саліцилової кислоти і молекули ацетонітрила. Останній відповідають дві лінії: 118 (C–N група) і 0,3 м. ч. (CH_3 група). Триплет із $\delta=50,62$ м.д. і $J_{\text{C-N}}=4$ Гц відноситься до катіону тетраметиламмонію.

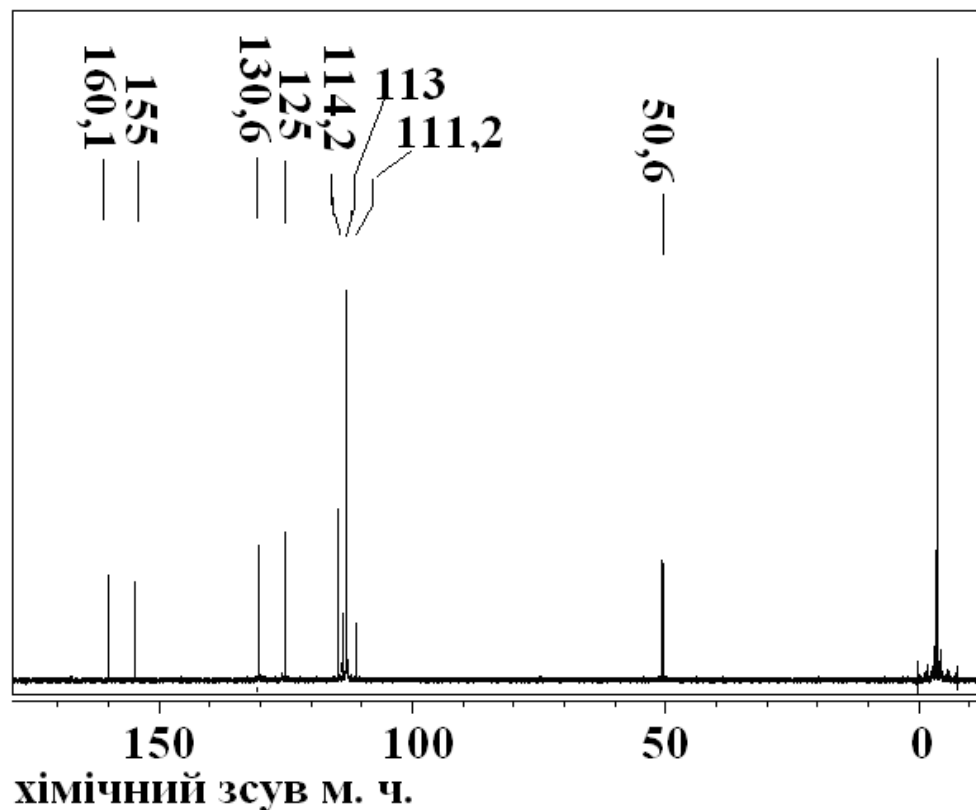


Рисунок 3.5 – Спектр ЯМР ^{13}C *bis*(саліцилато)бората тетраметиламмонія в ацетонітрилі

Нееквівалентність двох сигналів карбоксильних груп обумовлена несиметричністю їх структури, що призводить до появи двох різних хімічних зсувів. Це підвищує можливість цис – транс – конформаційних перетворень за участю хелатного циклу сформованих аніоном саліцилової кислоти та відповідно існуванням двох конформацій іону *bis*(саліцило)бората різної симетрії. Конформаційна лабільність координаційної сфери *bis*(саліцилато)борату натрію при розчиненні у DMAA призвела до зростання інтегральної інтенсивності синглетів карбоксильних груп майже вдвічі порівняно з сигналами атомів вуглецю у фрагментах іншої функціональної належності при варіюванні часу затримки між радіочастотами імпульсами у межах 2 – 15 секунд. Таким чином, асиметрія аніону збільшує вірогідність зміни будови розчину та відхилення катіону солі на його фізико-хімічні властивості.

3.3. Рентгенофазовий аналіз солей BOB та BSB лужних металів та амонію.

Відомо, що присутність побічних продуктів синтезу та їх фізико-хімічні властивості [78] мають пряму залежність від умов синтезу [19–21]. Тому рентгенофазове дослідження компонентного складу побічних продуктів синтезу допомагає встановити вплив умов синтезу, що обумовлюють ці властивості. Основні піки зображені на малюнках відносяться до чистих речовин, сигнали побічних продуктів синтезу підписані.

3.3.1. Склад отриманих сполук в результаті цілеспрямованого синтезу літій *bis*(оксалато)бората

LiBOB, що був отриманий з двохводної оксалатної кислоти термічним нагріванням твердофазної суміші при малій швидкості нагріву (30 °C/год) і подальшою сушкою у вакуумі наблизився до показників найчистішого рентгенівського спектру LiBOB (рис. 3.6 а та рис. 3.7 б). Порівняння рентгенівських спектрів отриманих зразків з спектром взятим із літератури (рис.3.6, 3.7 табл. 3.3) підтвер-

джую попередні висновки, що ці зразки мають незначну кількість домішок та різну хімічну будову, окрім Li_2CO_3 (рис. 3.6, 3,7, табл. 3.3).

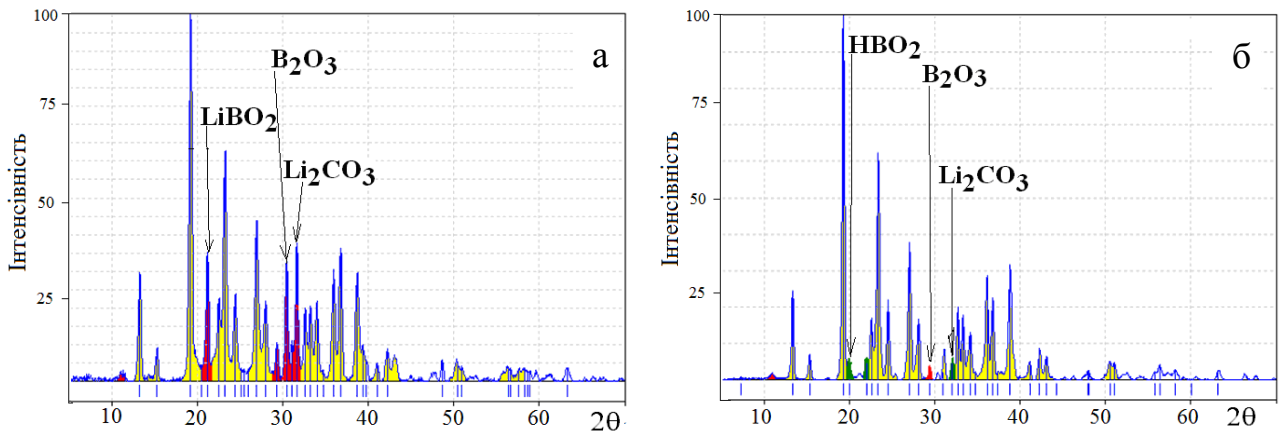


Рисунок 3.6 – Рентгенограма LiBOV з твердофазної суміші: а – при 30 °C/год швидкості нагріву Вихідні компоненти: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Основні домішки: $\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$; б – при 90 °C/год швидкості нагріву. Вихідні компоненти: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Основні домішки: $\text{HBO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$

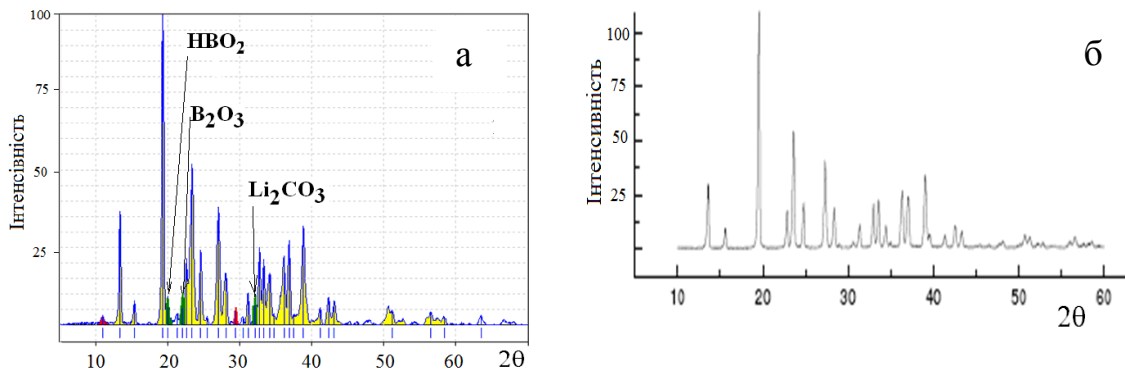


Рисунок 3.7 – Рентгенограма LiBOV з твердофазної суміші; а – вихідні компоненти $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Основні домішки: $\text{HBO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$; б – Порівняльна дифрактограма чистого LiBOV [138]

Використання зневодненої $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ значним чином не вплинуло на кількісний та якісний склад синтезованої солі (рис.3.8). Таким чином, зниження швидкості нагріву та використання кристалогідратів $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ призводить до отримання більш чистішого кінцевого продукту при умові подальшої вакуумної сушки.

Таблиця 3.3 – Віднесення піків основної речовини та домішок LiBOB

Речовина	Значення 2θ	Інтенсивність, %	Літературне джерело
Li_2CO_3	32.2	100	бази даних PDF –WIN 98
LiBO_2	25.4	100	Те саме
LiHC_2O_4	22.05	100	Те саме
HBO_2	19.97	100	Те саме
LiBOB	13.52	37,27	
	15.6	8,79	
	19.51	100,00	
	22.82	16,40	
	23.62	54,45	
	24.87	23,09	
	27.33	41,60	
	28.35	16,40	
	31.49	11,15	
	32.92	22,57	
	33.54	19,68	
	34.34	10,69	
	36	29,22	
	37	25,45	
	39.14	33,98	

3.2.2. Склад отриманих сполук в результаті цілеспрямованого синтезу біс(оксалато)боратів лужних металів (MBOB, де M=Na, K, Rb, Cs)

Рентгенофазовий аналіз досушеного у вакуумі зразку NaBOB, в умовах мікрохвильового синтезу, встановив присутність в кінцевому продукті наступних домішок: HBO_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaBO_2 , NaC_2O_4 (рис. 3.8, табл. 3.4) [113]. Для KBOB за допомогою бази даних рентгенівських спектрів PDF –WIN 98 були виявлені домішкові піки таких речовин, як β – KB_3O_5 та $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Усі зареєстровані піки цих домішок вказані в табл. 3.5 Найбільш помітні відзначені на рис. 3.9

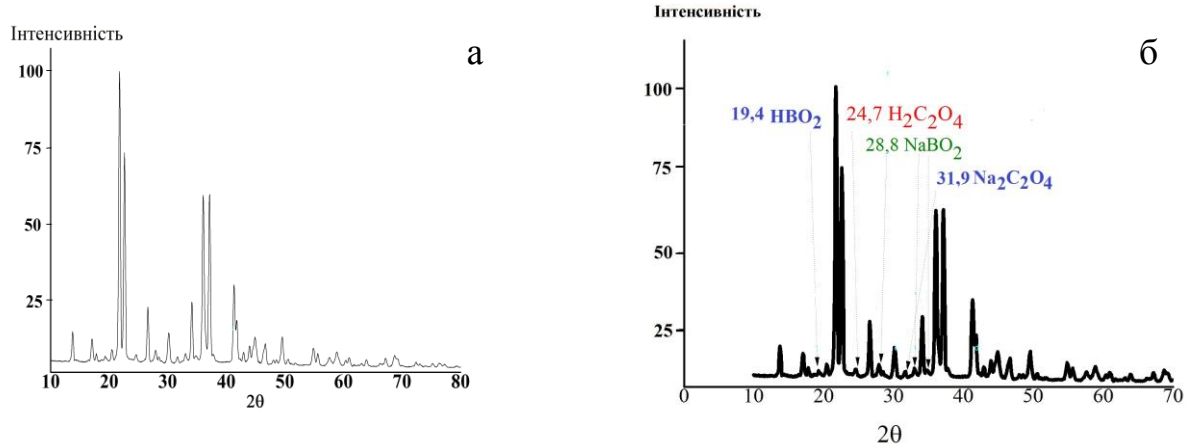


Рисунок 3.8 – Рентгенограма NaBOB НВЧ з вакуумною сушкою; а – еталонний спектр; б – з віднесеними піками домішок

Таблиця 3.4 – Віднесення піків основної речовини та домішок NaBOB

Речовина	Значення 2θ	Інтенсивність, %	Літературне джерело
NaC ₂ O ₄	31.9	100	бази даних PDF –WIN 98
NaBO ₂	28.8	100	бази даних PDF –WIN 98
HBO ₂	20.3	98	бази даних PDF –WIN 98
	28.0	100	
H ₂ C ₂ O ₄	24.7	100	бази даних PDF –WIN 98
NaBOB	13.81	13,49	
	17	10,96	
	21.75	100,00	
	22.6	72,86	
	26.57	20,93	
	30.12	12,55	
	34	23,49	
	36.1	58,94	
	37.12	59,42	
	41.42	29,27	
	44.88	11,18	
49.48	11,88		

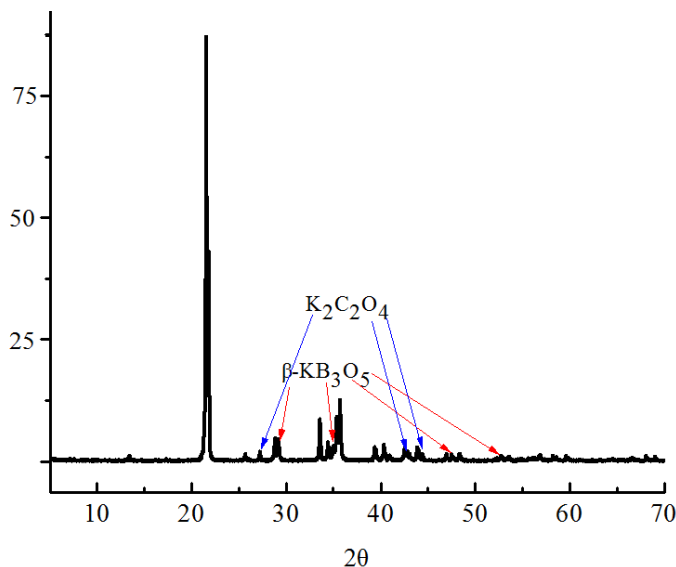


Рисунок 3.9 – Рентгенограма КВОВ

Таблиця 3.5 – Піки домішок в КВОВ

Піки зі спектру КВОВ, що співпали з еталонними		Домішкові речовини	Данні для еталонного спектру з бази даних PDF –WIN 98	
2θ	I		2θ	I
29.15	52.7	β –KB ₃ O ₅	29.103	100
34.95	32.9		34.933	70
22.08	7.7		22.084	10
40.50	8.6		40.406	20
47.52	14.4		47.294	20
52.67	10.4		52.656	30
27.21	22.1	K ₂ C ₂ O ₄	27.443	100
33.69	10.3		33.824	50
42.79	25.4		42.859	50
44.39	21.2		44.406	50

Для RbBOV за допомогою бази даних рентгенівських спектрів PDF –WIN 98 виявлені домішкові піки таких речовин, як α –Rb₂CO₃ та Rb₂B₁₈O₂₈. Усі зареєстровані піки цих домішок вказані в табл. 3.6. Найбільш помітні відзначені на рис. 3.10 а.

Для CsBOV за допомогою бази даних рентгенівських спектрів PDF –WIN 98 був виявлений домішковий пік з кутом 30.11 (2θ) та інтенсивністю 18,3 відносних одиниць, що може бути ідентифікований як пік Cs₂CO₃. Згідно PDF –WIN 98 його найінтенсивніший пік складає 29.898 (2θ) (рис. 3.10 б).

Таблиця 3.6 – Піки домішок в RbBOB

Піки зі спектру RbBOB, що співпали з еталонними		Домішкові речовини	Данні для еталонного спектру з бази даних PDF –WIN 98	
2θ	I		2θ	I
28.70	7.5	α-Rb ₂ CO ₃	28.653	100
30.19	14.4		30.22	100
13.12	26.9	Rb ₂ B ₁₈ O ₂₈	13.183	16
25.08	6.5		25.207	35
26.50	28.2		26.666	100
42.12	12.9		42.192	40

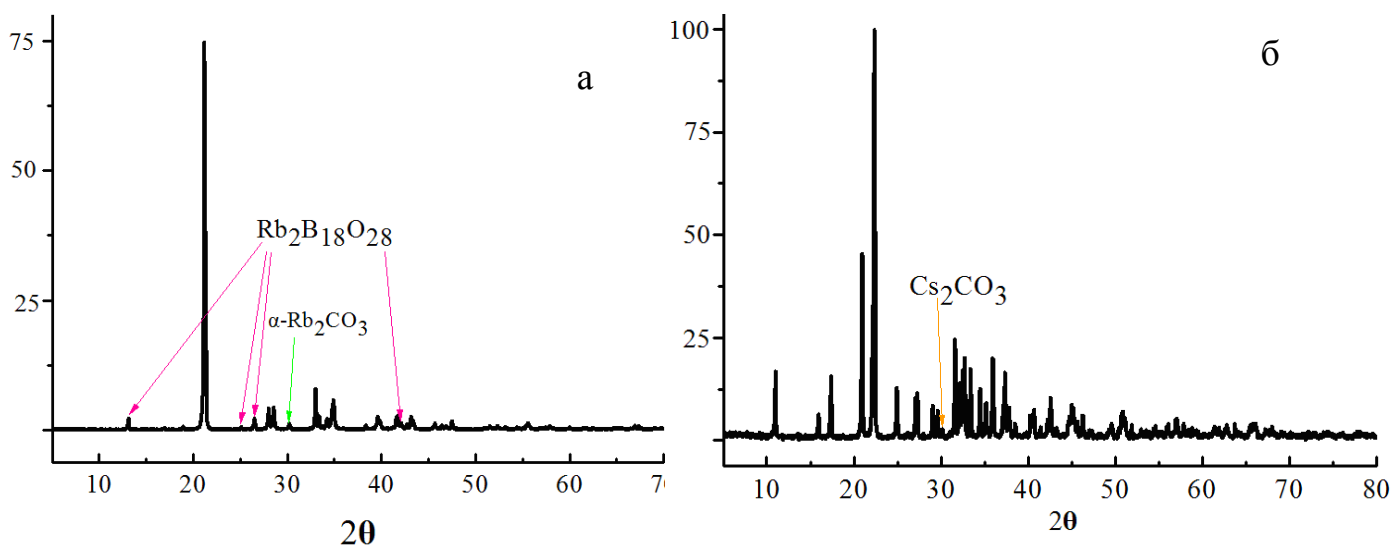


Рисунок 3.10 – Рентгенограма RbBOB (а) CsBOB (б)

Аналіз складу домішок встановив наступну залежність кількісного та якісного складу домішок від сольватованого радіусу катіону $Li^+ > Na^+ > K^+ = Rb^+ > Cs^+$. Виявлена залежність збільшення кількості домішок корелює зі зменшенням радіусу катіону металу. Таким чином, на основі дослідження компонентного складу домішок встановлено особливості синтезу, що обумовлені здатністю до сольватації іону металу.

3.4. ІЧ -спектроскопія *біс*(оксалато)боратів та *біс*(саліцилато)боратів одновалентних катіонів лужних металів

Для підтвердження індивідуальності синтезованих сполук, встановлення способу координації оксалатного та/або саліцилатного лігандів з атом бору та виявлення впливу розчинника на будову солей в розчині було використано метод ІЧ -спектроскопії. ІЧ -спектри *біс*(саліцилато)/*біс*(оксалато)боратів лужних металів знімали згідно методики, наведеної у роз.2. В додатках В і Г наведені ІЧ -спектри отриманих в роботі сполук в твердому стані та в розчинах відповідно, а в табл. 3.7 та 3.8. – положення основних характеристичних смуг коливання в спектрах.

Таблиця 3.7 – Основні коливальні частоти (см^{-1}) в ІЧ-спектрах твердих зразків *біс*(саліцилато)боратів лужних металів

Сполука	Основні смуги поглинання (ν) та їх віднесення, см^{-1}						
	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$	$\nu_{\text{as}}(\text{B}-\text{O})/\text{BO}_4$	$\nu_{\text{s}}(\text{B}-\text{O})/\text{BO}_4$	(B—O)	H_2O
LiBSB	1672 1637 пл. 1614 пл. 1607 пл. 1580 пл.	1472 1388 пл. 1356 пл. 1327	200	1265 дуб. 1244	756 дуб. 746 дуб.	641 дуб., 620 дуб., 527 дуб.	3447
NaBSB	1686 1616 1583	1481 1476 1351 1322 пл.	205	1265 1249 дуб.	752	641,625, 557, 530	3441
KBSB	1679 1616 1581	1478 1358 1316	201	1241	763, 742 дуб.	623, 602, 586, 532	3443
LiBOB	1662 1646 1630	1448 1356 1328	204	1253	779		3393
NaBOB	1670 1623 1603	1452 1330	208	1236	788		3418
KBOB	1646 1571	1441 1310	205	1222	793		3386
CsBOB	1650; 1583	1443 1321	207	1221	791		3443

Найбільш інформативною для встановлення будови комплексів є область 1740–1300 см^{-1} , в якій спостерігаються валентні коливання карбоксильних груп ліганду (додатки В і Г). Так, в ІЧ -спектрах всіх синтезованих *bis*(саліцилато) – або *bis*(оксалато)боратів лужних металів відсутні валентні коливання вільних COOH –груп, які в спектрах саліцилової або оксалатної кислот спостерігаються при $\sim 1720 \text{ см}^{-1}$. Для всіх комплексів зафіксовано смуги поглинання в областях $\sim 1580\text{--}1680$ і $\sim 1320\text{--}1480 \text{ см}^{-1}$, що відносяться відповідно до асиметричних і симетричних валентних коливань карбоксильних груп, які зміщені в область високих частот порівняно з положенням цих смуг у спектрах карбонових кислот ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1650\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1400\text{--}1350 \text{ см}^{-1}$), що вказує на координацію COO^- –груп з атомом бору. Різниця в положенні смуг $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ і $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ ($\Delta\nu$) всіх комплексів становить $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, що свідчить про їх монодентатну координацію. Наявність в низькочастотній області ІЧ – спектрів мультиплетних смуг в діапазоні $530\text{--}640 \text{ см}^{-1}$, що відносяться до валентних коливань зв'язку В–О, підтверджує утворення зв'язку між атомом В та атомами кисню карбоксильних груп лігандів.

Смуги поглинання в області $760\text{--}740$ та $1260\text{--}1240 \text{ см}^{-1}$ відповідно віднесено до симетричних та асиметричних ν коливань зв'язку В–О в тетраедральному BO_4 . Порівняно з частотою цих смуг для H_3BO_3 кислоти ($\nu_{\text{s}}(\text{B}-\text{O})=(834+815) \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{B}-\text{O})=1220 \text{ см}^{-1}$ [139]) в спектрах *bis*(саліцилато)/*bis*(оксалато)боратів лужних металів ці смуги зміщені в низькочастотну ($\nu_{\text{s}}(\text{B}-\text{O})/\text{BO}_4$) і високочастотну ($\nu_{\text{as}}(\text{B}-\text{O})/\text{BO}_4$) область, крім того значно збільшується їх інтенсивність та мультиплетність, що може свідчити про різну довжину зв'язків О–В–О в сполуках.

Для всіх синтезованих сполук інтенсивність та частота коливань характеристичних ν частот приблизно однакова, що свідчить про їх близьку будову.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів розчинів LiBSB в ацетаміді та N – метилацетаміді (табл. 3.7 і 3.8, додатки В і Г) з ІЧ -спектрами твердих зразків та чистих розчинників показав можливість утворення сольватоконкомплексів відповідних сполук [140], [141]. В спектрах розчинів *bis*(саліцилатів)боратів літію смуги валентних коливань ($\text{C}=\text{O}$), (CO). (CN) та $\delta(\text{NH}_2)$ (1670 , 1626 , 1395 відповідно)

ацетаміду та метилацетаміду [142], [143] перекриваються з $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ та $\nu_s(\text{COO}^-)$, тому зафіксувати їх не є можливим.

Таблиця 3.8 – ІЧ-спектри *bis*(саліцило)боратів лужних металів в розчинах

Коливання	Характеристичні частоти, cm^{-1}	
	LiBSB•5AA	LiBSB•3N –MAA
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1667 пл. 1621	1664 1614 1567
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1474 1391 1328	1467 1413 1370 1338
$\nu_{as}(\text{B}-\text{O})/\text{BO}_4$	1264 дублет 1244	1265 1244
$\nu_s(\text{B}-\text{O})/\text{BO}_4$	763 754	768
$\nu(\text{CH})$	2797 2587 2537 2474	2944 2810 2733 2637 дуб. 2587
$\nu(\text{C}-\text{N})$	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

Але в цих спектрах чітко ідентифікується смуги $\nu(\text{C}-\text{N})$ ν та $\delta(\text{NH}_2)/(\text{NH})$ при 1140, 1040 та 3350, 3200 cm^{-1} відповідно, що вказує на утворення координаційного зв'язку атома В з $\text{NH}_2(\text{NH})$ –групою розчинника. Причому їх положення зазнають зміщення на $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ відносно аналогічних смуг в спектрах чистих розчинників. Підвищення частоти $\text{C}-\text{N}$ коливань та зниження енергії $\text{NH}_2(\text{NH})$ – коливань обумовлено саме координацією молекули ацетаміду (метилацетаміду) через атом азоту аміно –(іміно) –групи.

На користь утворення зв'язку атома бору з аміно–групами AA (MAA) вказує і наявність у ІЧ -спектрах смуги валентних коливань зв'язку $\text{C}-\text{N}$ в області 290 – 2400 cm^{-1} . Дане поглинання є одним з критеріїв утворення координаційного

зв'язку M–N в комплексах [144–146]. У порівнянні зі спектрами AA та МАА в ІЧ-спектрах розчинів LiBSB смуга валентних коливань зв'язку C–H сильно розщеплена, що також характерно для координованих атомів азоту. Крім того, мультиплетність $\nu(\text{C}–\text{H})$ може свідчити про наявність в комплексах розгалуженої мережі внутрішньо –і міжмолекулярних водневих зв'язків, оскільки для комплексів первинних амінів характерна сильна тенденція до асоціації шляхом утворення міжмолекулярних водневих зв'язків типу $\text{NH}\cdots\text{O}$.

3.5. Розчинність MBOB (M=Li, Na, K, Rb, Cs, Me₄N, Et₄N, Bu₄N) і MBSB (M=Li, Na, K) в деяких апротонних диполярних розчинниках

Розчинність літій *bic*(оксалато)борату докладно вивчена [74]. В моноглімі він дає 1,36 М розчин, а в диметилсульфоксиді та ацетонітрилі не менше ніж 1 М. *Bic* (оксалато)борати згідно ексерименту починаючи з натрію і до цезію добре розчиняються в диметилсульфооксиді та диметилформаміді та не розчиняються в ацетонітрилі та моноглімі. Також натрієва сіль розчиняється в N-метилпірролідоні [147]. В ряду *bic*(оксалато)боратів мінімум розчинності спостерігається у солі калію(табл. 3.9)

Таблиця 3.9 – Розчинність *bic*(оксалато)боратів лужних металів

АДР Соли	DMSO розчинність моль/л	DMFA розчинність моль/л	N –метилпір –ролідон розчинність моль/л	Ацетамід розчинність моль/л	Евтектика ацетамід 65% мас. Карбамід
NaB(C ₂ O ₄) ₂	~ 1	~ 0.5	~ 0.5	–	–
KB(C ₂ O ₄) ₂	0.208	~ 0.2 – 0.25	~ 0.25	~ 0.1	~ 0.25
RbB(C ₂ O ₄) ₂	0.476	Не визн.	Не визн.	< 0.1	~ 0.25
CsB(C ₂ O ₄) ₂	0.778	Не визн.	Не визн.	< 0.1	~ 0.25

Це пов'язано з тим, що катіон калію має сильнішу поляризуючу дію ніж катіони рубідію і цезію на *bic*(оксалато)боратний аніон, але на відміну від катіонів

літію і натрію(які теж мають велику поляризуючу дію) катіон калію так само як рубідій і цезій слабкіше сольватований в розчині [1].

Щодо LiBSB то його розчинність добре вивчена у роботах [76, 81] та узгоджується з експериментальними даними. *Bis*(саліцило)борати натрію і калію добре розчинні в амідних розчинниках і диметилсульфооксиді (табл. 3.10). В цій же таблиці для порівняння приведені данні по розчинності LiB(C₂O₄)₂. Порівняно з солями BOB солі BSB мають вищу розчинність, що узгоджується з результатами ЯМР та ІЧ-досліджень.

Bis(оксалато)борати інших катіонів лужних металів розчиняються на порядок гірше ніж сіль літію в амідних розчинниках. *Bis*(оксалато)борати тетраалкіламонію добре розчинні в амідних розчинниках. Розчинність досить різко зростає в ряду від тетраметиламонійної солі до тетрабутиламонійної. Наприклад в ацетонітрилі Me₄NBOB (0,9 М), Et₄NBOB (1 М) Bu₄NBOB (2,5 М). Що є свідомством впливу природи амонійного катіону та взаємодію з розчинником, тому що солі лужних металів такої залежності не мають.

Таблиця 3.10 – Розчинність *bis*(оксалато)борату літію і *bis*(саліцило)боратів літію, натрію та калію в амідних розчинниках та DMSO

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)	~ 3,94М (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.
Пропілен карбонат	–	0,364 М	1 М	–
				0,73 М

При зміні аніону амонійної солі на менш симетричний BSB⁻, спостерігається зменшення розчинності, що є додатковим підтвердженням впливу аніону солі

на будову розчину, ступеня дисоціації та транспортні властивості електроліту. Подальші дослідження розчинності виявило, що практично всі солі мають максимальну розчинність в біполярних розчинниках з високою здатністю до утворення водневих зв'язків з близькими значеннями дипольного моменту ДМСО(3,96 Д) ДМФА(3,82 Д) та інших амідних розчинниках.

3.6. Здатність до дисоціації розчинів BSB в апротонних диполярних розчинниках

Для встановлення ступеня дисоціації синтезованих BSB солей були вибрані розчинники в яких вони максимально розчиняються (метилацетаміді). Ступінь дисоціації розраховувався на основі даних, які отримані методом криоскопії згідно методики (розділ 2 пункт). Експериментальні данні встановили, що ступінь дисоціації всіх солей BSB лужних металів знаходяться в діапазоні 93 –97 %, що свідчить про утворення сильних електролітів. У *біс*(оксалато)боратів ступінь дисоціації солей в тих же розчинниках значно нижче ($80\pm 2\%$), але їх також можна віднести до сильних. Порівнянням розчинності та ступеня дисоціації BSB було встановлено, що ступінь дисоціації корелює з розчинністю цих солей.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Методом ЯМР встановлено, що в BOB^- розчинах за рахунок симетричної будови аніону солі асоціація з розчинником має слабку залежність від природи катіона. У BSB встановлено схильність до асоціації з розчинником за рахунок зміни симетрії.

Також вивчено, що при зміні аніону амонійної солі на менш симетричний BSB^- , спостерігається зменшення розчинності, що є додатковим підтвердженням впливу аніону солі на будову розчину.

Експериментально встановлено, що ступінь дисоціації розчинів солей BSB лужних металів знаходяться в діапазоні 93 –97 %, що свідчить про утворення си-

льних електролітів. У *bis*(оксалато)боратів ступінь дисоціації солей в тих же розчинниках значно нижче ($80 \pm 2\%$), але їх також можна віднести до сильних.

Експериментально знайдені умови надвисокочастотного синтезу *bis*(оксалато)боратів лужних металів при потужності 350 Вт і частоті 2450 МГц та визначений вплив природи катіону лужного металу на кількісний вихід кінцевого продукту та склад домішок в ньому.

РФА та ЯМР дослідженнями виявлена залежність збільшення кількості домішок зі зменшенням α радіусу катіону металу в наступному порядку $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} = \text{Rb} > \text{Cs}$.

ІЧ спектроскопією підтверджена на підставі порівняльного аналізу чистих солей та їх розчинів показана можливість утворення сольватів та відповідних комплексних сполук, які пов'язані безпосередньо з будовою аніону солі. Також доведено, що найбільш реакційноздатними є амідні розчинники.

Методами кріоскопії та провідності знайдено константу дисоціації отриманих електролітних систем, що встановила 0,9 – 0,95, що дозволяє віднести такі електроліти до сильних. Методом ЯМР ^{13}C доведена здатність йону саліцилоборату до конфірмаційних змін, які обумовлюють існування лабільного комплексу сіль – розчинник з перенесенням заряду та формують транспортні властивості електроліту.

Вивчення розчинності цих солей доведено, що *bis*(оксалато)борати інших катіонів лужних металів розчиняються на порядок гірше ніж сіль літію в амідних розчинниках. *Bis*(оксалато)борати тетраалкіламонію добре розчинні в амідних розчинниках. Розчинність досить різко зростає в ряду від тетраметиламонійної солі до тетрабутиламонійної. Наприклад в ацетонітрилі Me_4NBOB (0,9 М), Et_4NBOB (1 М) Bu_4NBOB (2,5 М).

Все це обумовлює подальші дослідження електрохімічних властивостей отриманих електролітів та визначення сфер їх застосування.

РОЗДІЛ 4

ЗВ'ЯЗОК ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ СОЛЕЙ BSB ТА BOB ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ І АМОНІЮ З ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ЇХ РОЗЧИНІВ В АПРОТОННИХ ДИПОЛЯРНИХ РОЗЧИННИКАХ

Енергія кристалічної ґратки солі є одним з факторів, який впливає на ступень дисоціації солі та ентальпійні й ентропійні характеристики розчинів електролітів. Саме вони формують термодинамічні показники цих розчинів та їх спроможність брати участь у транспорті іонів [1]. Тому для подальшого вивчення цих властивостей потрібно було встановити термічні властивості солей BOB та BSB лужних металів та амонію.

4.1. Термічні властивості солей MBOB (M=Li, Na, K, Rb, Cs, Me₄N, Et₄N, Bu₄N) і MBSB (M=Li, Na, K, Me₄N)

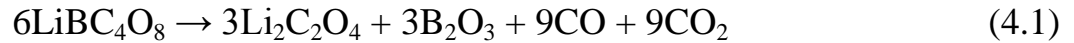
Як було показано в розд. 1, на стабільність електролітної системи великий вплив має наявність фазових перетворень та хімічних реакції в сольовій компоненті електроліту. Найбільш інформативним фізико-хімічним методом, який дозволяє з'ясувати наявність цих перетворень є методи диференціально-термічного (ДТА) та термогравіметричного аналізу (ТГА).

4.1.1. Термічна стабільність солей *біс*(оксалато)боратів лужних металів

ТГА аналіз LiBOB довів, що його утворення триває в діапазоні температур 180 – 200°C при швидкості нагріву 1°C/хв. [148, 149]. Подальше ізотермічне витримування до 300°C не призводить до зміни маси, що свідчить про відсутність фазових перетворень у цьому інтервалі температур (дод. Д дод. рис. Д. 1 рис. Д. 1)

Подальше підвищення температури встановило, що руйнування солі LiBOB (дод. Д рис. Д. 2, табл. 4.1) корелює з даними [149] і узгоджується з двустадійним механізмом розкладу цієї солі:

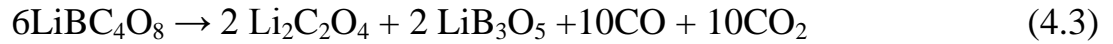
1 – розклад LiBOB на Li₂C₂O₄ та B₂O₃:



2 – реакція борного ангідриду з оксалатом літію:



Або сумарно:



Теоретична масова частка залишку становила:

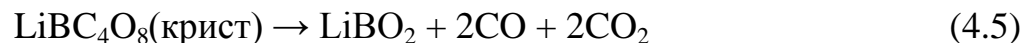
$$100 \cdot (\text{M}(\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4) + \text{M}(\text{LiB}_3\text{O}_5)) / (3 \cdot \text{M}(\text{LiBC}_4\text{O}_8)) = 38,06\%$$

В інтервалі температур від 295°C до 350°C відбувається втрата маси близько 62%, що відповідало рівнянню проходження реакції з утворенням $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і LiB_3O_5 .

В інтервалі 450 – 500°C відбувалася додаткова втрата маси і загальна втрата маси досягла приблизно 75% , це відповідає проходженню реакції:



Або сумарно:



Теоретична масова частка залишку становила:

$$100 \cdot \text{M}(\text{LiBO}_2) / \text{M}(\text{LiBC}_4\text{O}_8) = 25,67\%$$

В роботі [150] ТГА проводили до 500°C, де був виявлений другий злом на кривій ТГ, що відповідає розкладу до LiBO_2 .

При застосуванні мікрохвильового нагріву процес проходить надзвичайно швидко. Основна втрата маси проходять за 5 хв. (дод. Д рис. Д. 3). При аналізі дериватограм для зразків після 5, 10 та 15 хв. обробки мікрохвильовим випромінюванням встановлено, що оптимальним часом термообробки(за потужності в 350 Ват) є 15 хвилин.

Враховуючи високі вимоги до солей електролітів, в яких небажаними є навіть сліди води. Після мікрохвильового нагріву здійснювали додаткову термічну термообробку LiBO_2 у вакуумі. ТГА дослідженнями не було встановлено наявності адсорбованої води утримуваної в порах (дод. Д рис. Д. 4–6).

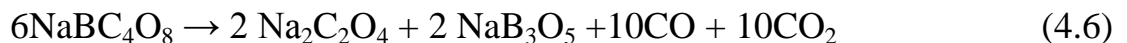
Аналогічні дослідження для солі *bis*(оксалато)борату натрію показали, що після обробки НВЧ випромінюванням в зразку лишається адсорбована вода

(дод. Д рис. Д. 7), а після додаткової сушки у вакуумі сліди води не реєструються (дод. Д рис. Д. 8).

Таблиця 4.1 – Кінетичні параметри термодеструкції літій біс(оксалато)бората

Ступінь перетворення до початку високошвидкісної стадії (від T_n до 573 К)	$RT = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку до початку високошвидкісної стадії	Ступінь перетворення при температурі від 573 до 624 К	$RT = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку високошвидкісної стадії	Залишкова маса зразка при його нагріванні від 623 К
$1 - (100 \cdot 205 / 208.5) = 1.7\%$	$(208.5 - 205) / (10 \cdot (300 - 20)) = 0.00125$ мг/хв	$1 - (100 \cdot 85.5 / 208.5) = 59\%$	$(208.5 - 85.5) / 58 = 2.21$ мг/хв	56.87 мг

Термічний розклад цієї солі відбувається аналогічно LiBOB за двохстадійною схемою (див. табл. 4.2) :



Теоретична масова частка залишку становила (дод. Д рис. Д. 9, табл. 3.12):

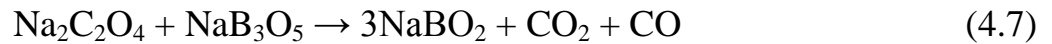
$$100 \cdot (M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) + M(\text{NaB}_3\text{O}_5)) / (3 \cdot M(\text{NaBC}_4\text{O}_8)) = 42,8\%$$

Це збігло з практично отриманим результатом в 42,53 %.

Таблиця 4.2 – Кінетичні параметри термодеструкції натрій біс(оксалато)борату

Ступінь перетворення до початку високошвидкісної стадії (від T_n до 623 К)	$RT = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку до початку високошвидкісної стадії	Ступінь перетворення при температурі від 623 до 673 К	$RT = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку високошвидкісної стадії	Залишкова маса зразка при його нагріванні від 673 К
$1 - (100 \cdot 91 / 100) = 9\%$	$(100 - 91) / (5 \cdot (350 - 20)) = 0.005455$ мг/хв	$1 - (100 \cdot 44 / 100) = 56\%$	$(91 - 44) / 50 = 0.94$ мг/хв	31,335 мг

В області 450–550°C відбувається додаткова втрата маси і в кінцевий залишок досягає згідно експериментальних даних 31,34 % вихідної маси, що відповідає проходженню реакції аналогічної випадку розкладу LiBOB:



Або сумарно:



Теоретична масова частка залишку становила:

$$100 \cdot M(\text{NaBO}_2) / M(\text{NaBC}_4\text{O}_8) = 31,36 \%$$

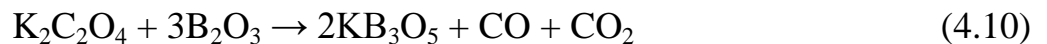
Калійна сіль BOB – мала відміни від Li та Na солей. Так було зафіксовано 3 області, які відповідали за інші реакції. Вона мала дві стадії при тих же температурах, що і відповідно натрієва та літієва солі, але на відміну від двох попередніх у KBOB перша стадія уже чітко розбита на два процеси. Хоча вигляд ТГ–кривої схожий до такого для натрій та літій *біс*(оксалато)боратів, але відповідним зламам кривої відповідали зовсім інші сумарні реакції.



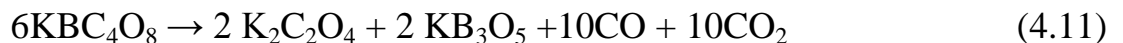
Теоретична масова частка залишку становила:

$$100 \cdot (M(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) + M(\text{B}_2\text{O}_3)) / (2 \cdot M(\text{KBC}_4\text{O}_8)) = 52,2 \%$$

Що дуже близько до значення отриманого на практиці – 53 % (див. дод. Д рис. Д. 10, табл. 4.3). В області 450 –550°C відбувалася додаткова втрата маси і в кінцевий залишок досягав згідно експериментальних даних 45 % вихідної маси, що відповідало проходженню реакції:



Або сумарно:



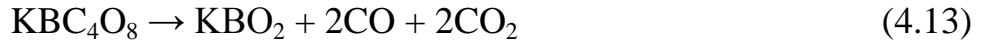
Теоретична масова частка залишку становила:

$$100 \cdot (M(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4) + M(\text{KB}_3\text{O}_5)) / (3 \cdot M(\text{KBC}_4\text{O}_8)) = 46,88 \%$$

Очевидно реакція–аналог, що проходить в такому температурному інтервалі, як правило у солей літію та натрію у випадку калію або проходила дуже повільно або відбувалася за вищої температури. Невелике розходження між експериментальними даними та теоретичним розрахунком як раз можливо пояснити, що нижче наведена реакція



Або сумарно:



Теоретична масова частка залишку становить:

$$100 \cdot M(\text{KBO}_2) / M(\text{KBC}_4\text{O}_8) = 36,24 \%$$

Таблиця 4.3 – Кінетичні параметри термодеструкції калій бис(оксалато)бората

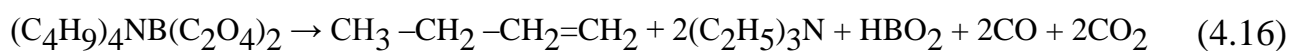
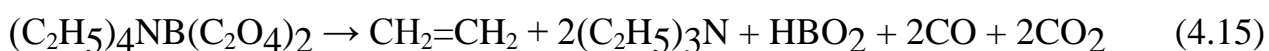
Ступінь перетворення до початку високошвидкісної стадії (від T_n до $T_T = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку до початку високошвидкісної стадії)	Ступінь перетворення при температурі від 563 до 603 К	Залишкова маса зразка при його нагріванні від 603 К
1 $(100 \cdot 97 / 100) = 3\%$	1 $(100 \cdot 55 / 100) = 45 \%$	46,88 мг
$(100 - 97) / (5 \cdot (290 - 20)) = 0.00222$ мг/хв	$(97 - 45) / 50 = 1,04$ мг/хв	

Тобто розклад солі відбувається частково таким чином, що корелює із енергією спорідненості електрона до металу (зі стандартними електродними потенціалами) $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ \sim \text{K}^+ \sim \text{Rb}^+ \sim \text{Cs}^+$. Термічна стійкість в ряду LiBOB , NaBOB та $\text{KBOB} - 302^\circ\text{C}$, 333°C і 290°C ($\text{NaBOB} > \text{LiBOB} > \text{KBOB} \sim \text{RbBOB} \sim \text{CsBOB}$). Тому передбачувано межа термічної стійкості згідно літератури бис(оксалато)боратів рубідію та цезію складає не більше 290°C .

4.1.2. Термічна стабільність MBOB (M = Me₄N, Et₄N, Bu₄N)

По даним ДТА термічна стійкість зростала в ряду $\text{Me}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{Et}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ і $\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Термічна стійкість $\text{Me}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (255°C), $\text{Et}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (240°C) дещо перевищувала величини наведені в літературі, відповідно 215°C та 220°C . що можна пояснити різною швидкістю зйомки термограві-

метричної кривої(5°C/хв і 1°C/хв). По $\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ отримана нами величина складає 275°C. З ДТА кривої можна також помітити, що температура плавлення $\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ складала близько 75°C, а для $\text{Et}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \sim 110^\circ\text{C}$. $\text{Me}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ плавилася з розкладанням. Процеси термодеструкції можна відобразити наступними рівняннями реакцій(причому четвертичний амонієвий катіон розкладається на алкен, третинний амін та воду згідно роботи [151] :



Термічна деструкція при швидкості нагрівання 5 °C/хв відбувалася для $\text{Me}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ і $\text{Et}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ бурхливо, з великою наявністю газової фази.(дод. Д рис. Д. 11). На відміну від попередніх солей термодеструкція $\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ відбувалася без інтенсивного газовиділення (дод. Д рис. Д. 12, табл. 4.4). На ДТА спостерігали два ендотермічних піка 72 °C і 85 °C. Перший відповідає за температуру розкльвання, а другий – точка плавлення солі.

Таблиця 4.4 – Кінетичні параметри термодеструкції тетрабутиламоній біс(оксалато)бората

Ступінь перетворення до початку високошвидкісної стадії (від T_n до 553 К)	$RT = \frac{dW/dT}{\text{швидкість втрати маси зразку до початку високошвидкісної стадії}}$	Ступінь перетворення при температурі від 553 до 653 К	$RT = \frac{dW/dT}{\text{швидкість втрати маси зразку високошвидкісної стадії}}$	Залишкова маса зразка при його нагріванні від 653 К
1 (100•99/100)= 1%	– (100 99)/(5•(280 20)) =0.000769 мг/хв	1 –(100•8/100) = 92%	(99 –8)/100 = 0.91 мг/хв	5,6 мг

Теоретично залишок після повного розкладання солі і видалення всіх газоподібних продуктів реакції має складати:

$$M(B_2O_3)/2M(Bu_4NB(C_2O_4)_2) = 69,62/858,63 = 8,11 \%$$

Отримана величина 5,6 % менша за теоретичну. Що свідчить про наявність додаткових витрат за рахунок утворення дисперсних систем – пилу.

4.1.3. Термічна стабільність MBSB (M=Li, Na, K)

Термічна стійкість *біс*(саліцилато)боратів дещо вища ніж у відповідних *біс*(оксалато)боратів і проявляє закономірність зростання в ряду LiBSB (325 °C), NaBSB (330 °C), KBSB (340 °C). В статті [139] описане термогравіметричне дослідження NaBSB•2H₂O. Спочатку починає відщеплюватися кристалізаційна вода. Особливо активно процес проходить в температурному інтервалі між 100 та 200 °C. В інтервалі від 375 °C до 600 °C іде відщеплення саліцилової кислоти. Як можна побачити з дод. Д рис. Д. 13 і 14, табл. 4.5 отриманий в процесі мікрохвильового синтезу і висушений декілька годин у вакуумі за температури 160 °C зразок LiBSB містить ще значну кількість кристалізаційної води. В температурному інтервалі 130 –170 °C відбувається найбільш активна втрата кристалізаційної води. Загальна втрата води складає 6,5 %, що задовільно співпадає з теоретичним розрахунком для моногідрату:



$$M(H_2O)/M(LiBC_{14}H_8O_6 \cdot H_2O) = 18/297 = 6.1 \%$$

Вигляд кривої для LiBSB ускладнюється стадійністю процесу розкладу в результаті якого спочатку при піролізі утворюються Li₂CO₃ та LiB₃O₅, які при наступному підвищенні температури реагують далі з утворенням метаборату літію:



Однак маса залишку, що утворюється при 600 °C, дещо більша за теоретично розраховану:

$$M(LiBO_2)/M(LiBC_{14}H_8O_6 \cdot H_2O) = 49,75/297 = 16,15 \%$$

і складає 19,1 %. Це розходження між теоретичним розрахунком та даними отриманими на практиці можна пояснити наявністю невеликої кількості вуглецю, що утворився при згоранні саліцилової кислоти [139].

Таблиця 4.5 – Кінетичні параметри термодеструкції літій біс(саліцило)борату

Ступінь перетворення до початку високошвидкісної стадії (від T_n до 598 К)	$RT = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку до початку високошвидкісної стадії	Ступінь перетворення при температурі від 698 до 863 К	$RT = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку високошвидкісної стадії	Залишкова маса зразка при його нагріванні від 693 К
1 – $(100 \cdot 93,9 / 100) =$ 6.1%	(100 – 93,9) / (5 • (325 – 20)) = 0.004 МГ/ХВ	1 – $(100 \cdot 19,1 / 100)$ = 80,9 %	(93,9 – 19,1) / 265 = 0.2823 МГ/ХВ	19,1 МГ

Процес загорання продуктів піролізу біс(саліцилато)боратного аніону можна чітко ідентифікувати по термогравіметричній кривій NaBSB. В межах 400°C (дод. Д рис. Д. 15) спостерігаються два ендотермічних піка, поява яких на ТГ кривій відповідає процесу згорання продуктів термодеструкції саліцилової кислоти [152, с. 41 –45]. Як видно з дод. Д рис. Д. 15 і 16, табл 4.6 зразок NaBSB не містить кристалізаційної води. Його розклад іде більш гладко і залишок складає 22,3 %, що майже ідеально відповідає теоретично розрахованій величині:

$$M(\text{NaBO}_2)/M(\text{NaC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6) = 65,8/306 = 21,5 \%$$

В данному випадку розходження у величині залишку також можна пояснити наявністю невеликої кількості вуглецю, що утворився при згорянні саліцилової кислоти [139]. Величина залишку після деструкції калійної солі (30,77 %, див. дод. Д рис. Д. 17 і 18, табл. 4.7) також суттєво відрізняється від теоретично розрахованої величини:

$$M(\text{KBO}_2)/M(\text{KBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6) = 81,91/322,12 = 25,4 \%$$

Таблиця 4.6 – Кінетичні параметри термодеструкції натрій біс(саліцило)бората

Ступінь перетворення до початку високошвидкісної стадії (від T_n до 603 К)	$RT = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку до початку високошвидкісної стадії	Ступінь перетворення при температурі від 603 до 823 К	$RT = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку високошвидкісної стадії	Залишкова маса зразка при його нагріванні від 823 К
0	0 мг/хв	1 – (100•22,3/100) =77,7 %	(100 – 22,3)/220 = 0,3532 мг/хв	22,3 мг

Розходження у величині термічної стійкості біс(саліцилато)борату натрію які виникли між отриманою нами величиною (330 °С) і наведено в літературі (375 °С) [139] можна пояснити різною швидкістю зйомки. Всі зразки біс(саліцилато)боратів знімалися при швидкості розгортки температури в 5 °С/хв, а в [139] зйомку проводили вдвічі швидше – 10 °С/хв. Як відомо зі збіль-

Таблиця 4.7 – Кінетичні параметри термодеструкції калій біс(саліцило)бората

Ступінь перетворення до початку високошвидкісної стадії (від T_n до 613 К)	$RT = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку до початку високошвидкісної стадії	Ступінь перетворення при температурі від 613 до 813 К	$RT = dW/dT$ – швидкість втрати маси зразку високошвидкісної стадії	Залишкова маса зразка при його нагріванні від 813 К
0	0 мг/хв	1 – (100•30,77/100) =69,23 %	(100 – 30,77)/200 = 0,3462 мг/хв	30,77 мг

шенням швидкості нагрівання одного й того самого зразка реєструється вище значення температури розкладу [152, с. 17–21].

Таким чином, експериментально встановлено, що термічна стійкість *біс*(саліцилато)боратів дещо вища ніж у відповідних *біс*(оксалато)боратів і проявляє закономірність зростання в ряду LiBSB (325 °C), NaBSB (330 °C), KBSB (340 °C), тобто теж має залежність від радіусу катіону металу.

4.1.4. Термічна стабільність Me₄NBSB

Аналіз термограми (рис. 4.1) синтезованих зразків зареєстрував незначне збільшення (до 2 %) маси, що може бути обумовлено частковим утворенням полімеру саліцилатоборату [5,6] (рис. 4.2). Подальше зменшення маси відбувалося внаслідок випаровування води, що утворювалася і термоокислювальної деструкції продуктів реакції (4). Оскільки в літературі немає загальноприйнятого однозначного критерію термостійкості сполук, в якості параметрів термостійкості в роботі розглядалися три критерії: ступінь перетворення сполук до початку високошвидкісної стадії (від T_н до 300 °C); 2 – ступінь перетворення при температурі від 300 до 500 °C; 3 – залишкова маса зразка при його нагріванні вище 500 °C: Результати термодеструкції досліджуваної сполуки представлені в таблиці 4.8.

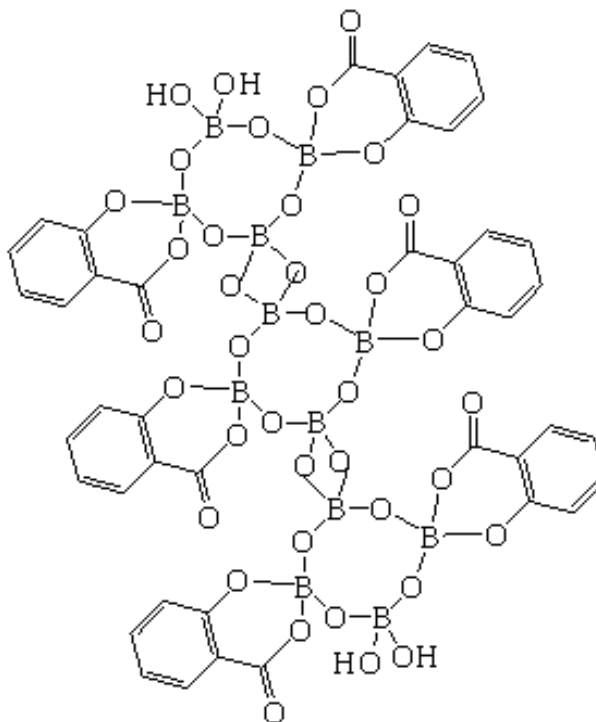


Рисунок 4.1 – Будова полімеру на основі саліцилоборату [7, 114]

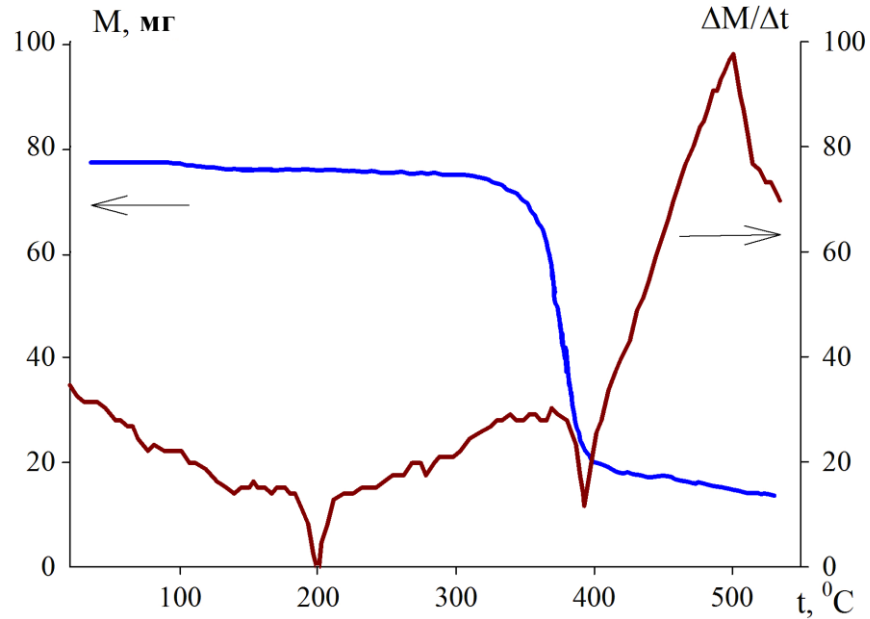
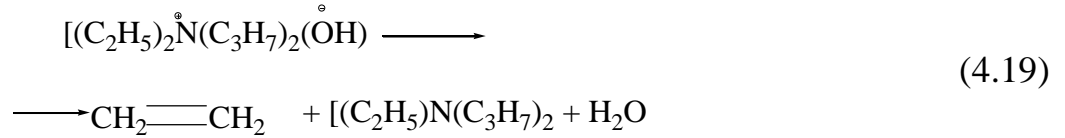


Рисунок 4.2 – ТГ (1) и ДТГ (2) криві термоокиснення Me₄NBSB

Аналіз даних термічної деструкції показав, що термоокиснення, являється багатостадійним. На термограмі спостерігається одна високошвидкісна стадія, що супроводжується найбільшою втратою маси зразка, а також другою стадією, що протікає з меншою швидкістю і порівняно невисокими ступенями перетворення.

Таблиця 4.8 – Кінетичні параметри термодеструкції тетраметиламоній бис(саліцило)бората

Ступінь перетворення до початку високошвидкісної стадії (від T _n до 613 К)	RT = dW/dT – швидкість втрати маси зразку до початку високошвидкісної стадії	Ступінь перетворення при температурі від 613 до 693 К	RT = dW/dT – швидкість втрати маси зразку високошвидкісної стадії	Залишкова маса зразка при його нагріванні від 693 К
1 – (100•72.2/77) = 6.3%	(77 – 72.2) / (5•(340 – 20)) = 0.003 мг/хв	1 – (100•18/77) = 76,6 %	(72,2 – 18) / 80 = 0.1355 мг/хв	18 мг

Крім того, термодеструкція відбувається без значних теплових ефектів, що підтверджує високу термостабільність отриманої сполуки. Зменшення маси на початкових стадіях деструкції (при температурі 120 °С), дякуючи літературним даним [6], може бути обумовлено відщепленням води.

Таким чином, термогравіметричним аналізом встановлена можливість часткової полімеризації отриманої солі, що призводить до високої термічної стійкості.

4.2. Температурна залежність в'язкості та електропровідності неводних розчинів *біс*(саліціло)боратів

Електропровідність та в'язкість сильно пов'язані, оскільки саме в'язкість визначає характер руху носіїв заряду. В'язкість та електропровідність змінюються симбатно. Мінімуми і максимуми на кривій в'язкість – температура корелюють із такими на кривій температура – електропровідність. Рис. 4.3 та 4.4 Тому в'язкість є однією з основних фізико-хімічних властивостей розчинника, що визначається

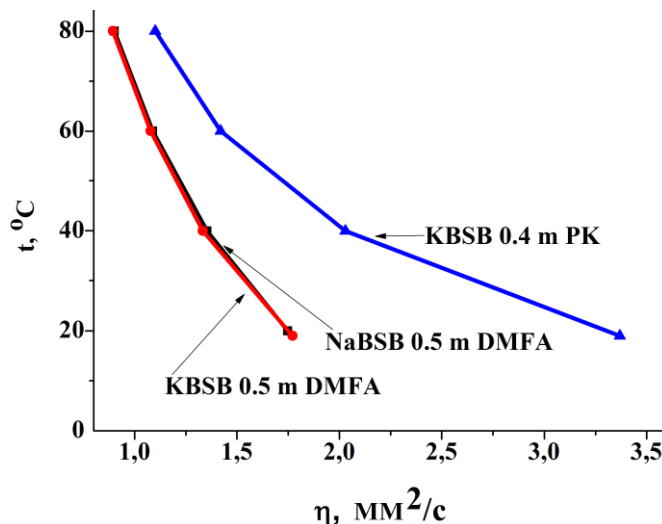


Рисунок. 4.3 – Залежність в'язкості розчину KBSB в пропіленкарбонаті і DMFA та NaBSB в DMFA від температури.

розміром молекули розчинника та взаємодією молекулами розчинника між собою та з іонами солі, що вносить суттєвий вклад в електропровідність електроліту.

Вимірювання в'язкості електролітів отримано узгодження залежності в'язкості та електропровідності рівняння Стокса:

$$\lambda^{\circ} = \frac{|Z|eF}{b\eta r} \quad (4.20)$$

Де e – елементарний заряд електрона, F – константа фізична, η – в'язкість, Z – заряд, r – радіус.

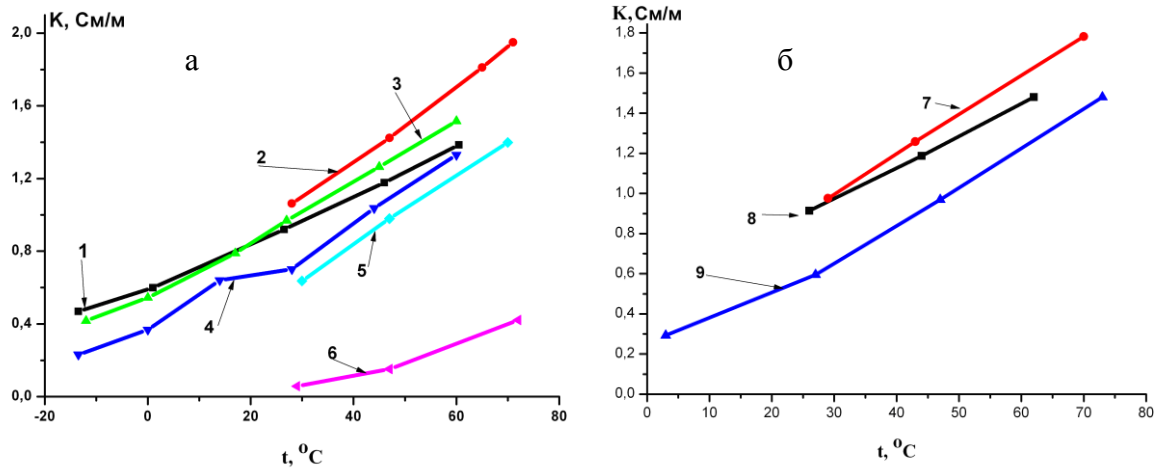
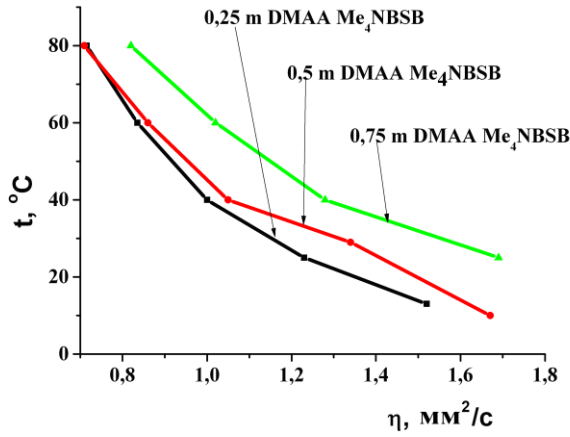


Рисунок 4.4 – Залежність електропровідності від температури і концентрації KBSB(a) і NaBSB(б) в DMFA. (1) KBSB 0,5 м, (2) KBSB 0,77 м, (3) KBSB 0,985 м, (4) KBSB 1,7 м, (5) KBSB 3 м, (6) KBSB 4 м, (7) NaBSB 0,5 м, (8) NaBSB 1 м, (9) NaBSB 2 м

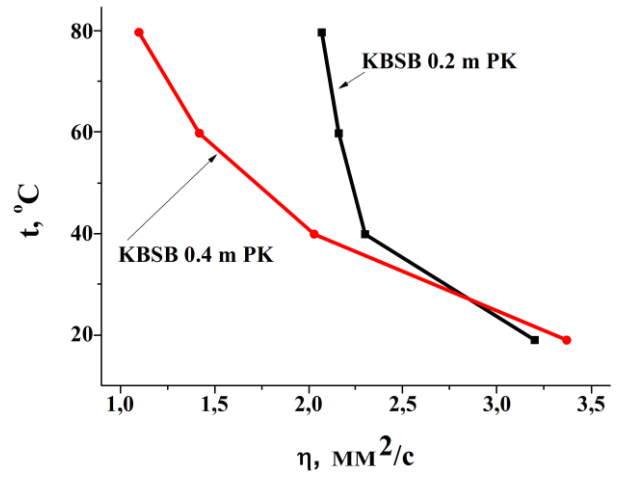
Тобто збільшення в'язкості призводить до зменшення електропровідності.

Вивченням впливу температури на розчин тетраметиламоній бис(саліцило)борату в диметилацетаміді (рис. 4.5 а) було встановлено, що із підвищенням температури в'язкість зменшується рівномірно. Із зростанням концентрації в'язкість зростає.

А для розчину KBSB в пропіленкарбонаті ця залежність має інший характер (рис. 4.5 б). Зі збільшенням концентрації солі зменшує в'язкість електроліту у температурному діапазоні 40 –80 °С. При співставленні солей з різними катіонами було встановлено, що для калієвої солі в одному і тому ж розчиннику (пропіленкарбонат) і при тій же концентрації(0,5 моль/кг) в'язкість менша ніж для літєвої солі (рис. 4.6 а).

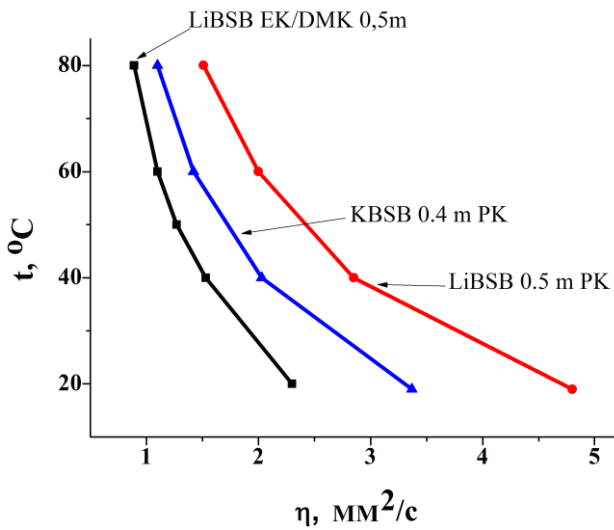


а

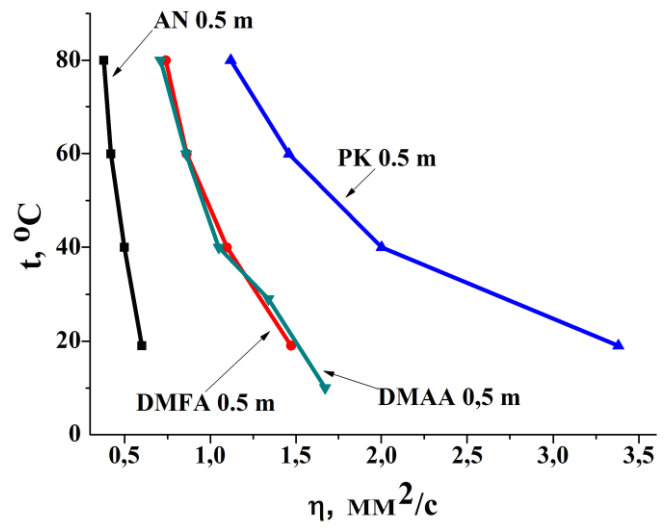


б

Рисунок 4.5 – Залежність в’язкості розчину від температури та концентрації. Me₄NBSB в DMAA (а), KBSB в пропіленкарбонаті (б)



а



б

Рисунок 4.6 – Залежність в’язкості розчину від температури: KBSB в пропіленкарбонаті та LiBSB в пропіленкарбонаті (а) і EK/DMK Me₄NBSB в різних АДР(б)

Але для натрієвої та калійної солі за однакової концентрації в одному і тому ж розчиннику (05 моль/кг в ДМФА) значення в’язкості в широкому температурному діапазоні практично співпадали, рис.4.3.

Таким чином, зміна розчинника змінює транспортні властивості кінцевих електролітів. Слід також відзначити (рис. 4.6 б), що за однакової концентрації для

тетраметиламоній *bis*(саліцило)борату в'язкість розчинів корелювала із в'язкістю розчинників. В'язкість розчинів в пропіленкарбонаті і ацетонітрилі так само різко відрізнялася як і в'язкість чистих розчинників, а в'язкість в близьких по хімічній природі і по величині в'язкості в чистому вигляді DMFA і DMAA майже співпадала.

Ураховуючи залежності Нав'є – Стокса та залежність густини від температури, а також емпіричні залежності густини та в'язкості від температури [153] встановлено, що в разі використання DMFA в якості розчинника електропровідність електроліту формувалася розчинником, а у випадку DMAA поведінка системи не залежала від температури та мала лінійний, а не експоненційний характер (рис. 4.7 а), що, згідно з відхиленням від правила Вальдена – Писаржевського підтверджувало утворення часточок, які підпорядковуються співвідношенню Стокса [124].

Тобто, в системі Me_4NBSB 0.5 m DMAA є велика вірогідність утворення сольватного комплексу солі з розчинником. Із підвищенням температури в'язкість зменшувалася рівномірно. Із зростанням концентрації в'язкість зростала у випадку розчину тетраметиламоній *bis*(саліцило)борату в диметилацетаміді (рис.4.7 б). Пояснити таку різну поведінку Me_4NBSB в розчинниках близької природи можливо опираючись на той факт, що у DMFA формується сітка міжмолекулярних водневих зв'язків і це по іншому структурує електроліт ніж у випадку DMAA. DMAA поводить себе як типовий АДР. Для таких розчинників як DMSO, пропіленкарбонат та інші апротонні диполярні розчинники у випадку солей літію та органічних катіонів встановлено, що незважаючи на повну дисоціацію солей електроліт має специфічну структуру [154 –158]. Йони в розчині утворюють супрамолекулярні структури – іонні пари розділені розчинником та контактні іонні пари. Які існують у певній рівновазі в залежності від концентрації [154 –158]. Враховуючи близькість за природою об'єктів нашого дослідження можна припустити наявність в розглянутих електролітах аналогії в їх структуруванні.

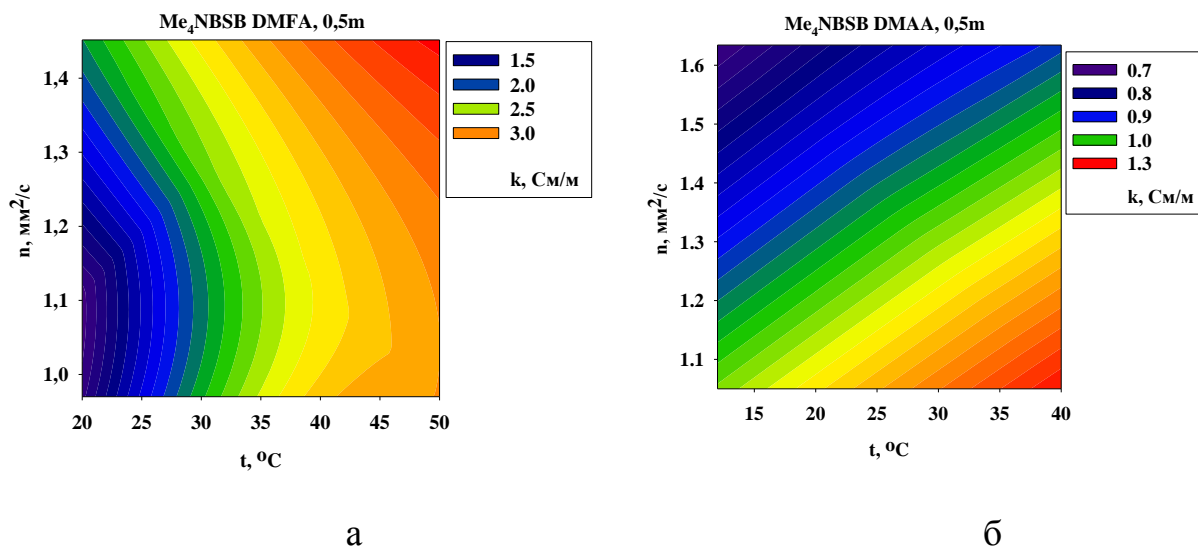


Рисунок 4.7 – Потрійні діаграми температура–в’язкість–електропровідність:
 а – Me₄NBSB 0.5 m DMFA, б – Me₄NBSB 0.5 m DMAA

Таким чином, електроліт на основі Me₄NBSB в залежності від структурно – функціональних особливостей розчинника виявляв різні властивості. Отже, для отримання електроліту із заданими властивостями треба враховувати відповідні характеристики як борвмісного компонента солі та розчинника, а також можливість міжмолекулярної взаємодії в утвореній системі.

При розгляді температурно–концентраційної залежності солей BSB⁻ величина в’язкості корелює із величиною електропровідності. Це особливо наглядно видно на прикладі концентраційної і температурної електропровідностей KBSB і NaBSB в DMFA. (р.с. 4.4).

Встановлено, що калійні солі мають більшу залежність електропровідності від концентрації ніж натрієві. При розгляді потрійних діаграм залежності в’язкості та електропровідності від температури (рис. 4.8) встановлено, що електропровідність є функцією температури.

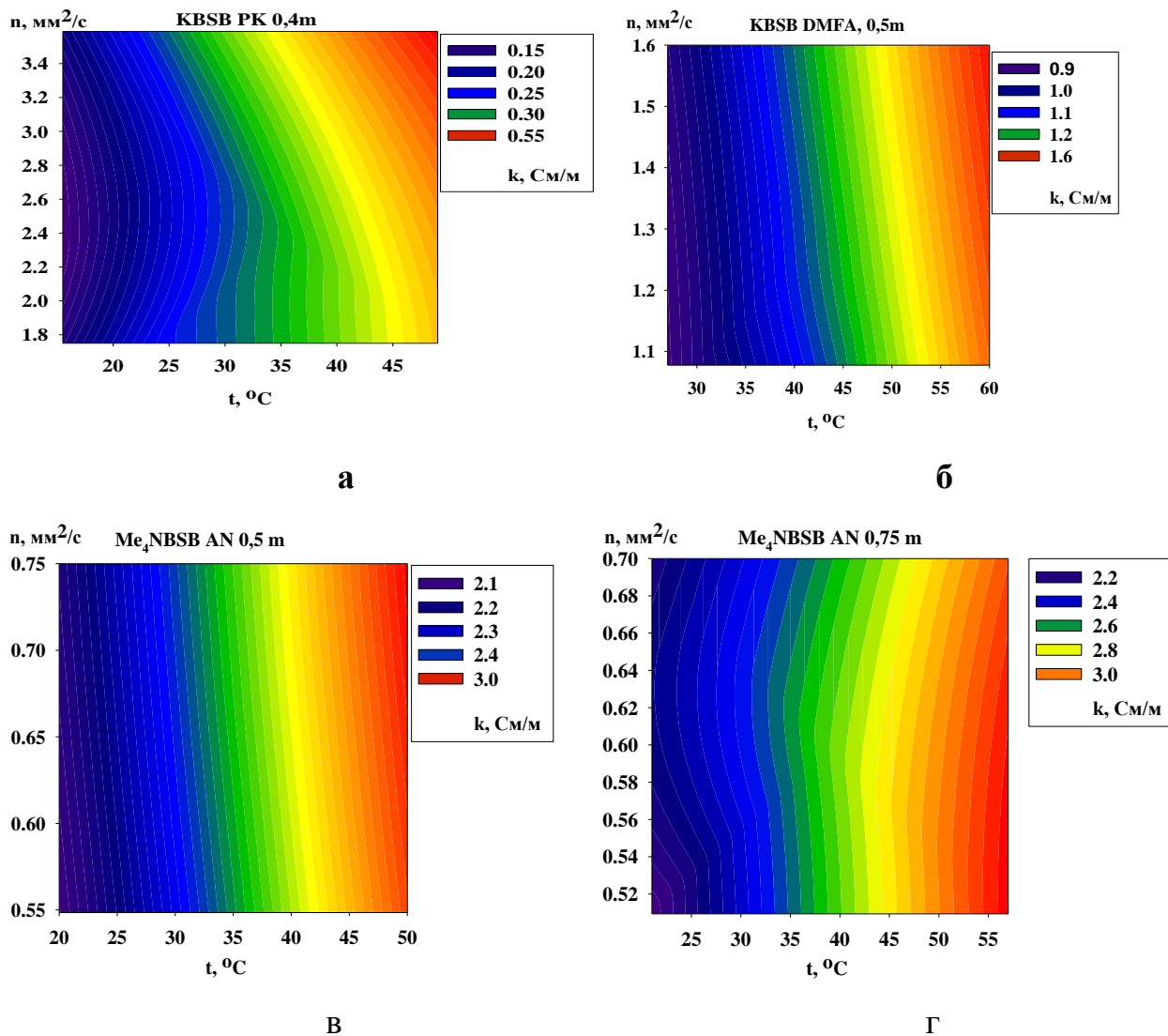


Рисунок 4.8 – Потрійні діаграми температура – в'язкість – електропровідність KBSB 0.5 m DMFA (а), 0.4 пропіленкарбонат (б) та Me₄NBSB 0.5 m AN (в), 0.75 AN (г)

Оскільки динамічна в'язкість визначається взаємодією між компонентами електроліту і залежить від концентрації та температури, то можливо із отриманих значень розрахувати енергії активації в'язкої течії за рівнянням Ареніуса – Френкеля – Ейринга (АФЕ) (табл. 4.9, дод. Е рис. Е. 1–4). Згідно теорії АФЕ, для течії та хімічних реакцій спільним є перехід з одного елементарного рівноважного стану в другий, в обох цих в елементарних актах спостерігається долаання потенційного бар'єру. Потенційні бар'єри пов'язані з наявністю дифузійних явищ та течією рідини, тобто залежність зміни в'язкості від температури визначає кіль-

кість вірогідних переходів молекулярно –кінетичних одиниць через потенційний бар'єр (рівняння 4.20).

$$\eta = \left[\frac{hN}{V} e^{(-\Delta S^*/R)} \right] e^{(\Delta H^*/RT)} \quad (4.21)$$

h – постійна Планка, N – число Авогадро, V – молярний об'єм, ΔS^* – ентропія активації, ΔH^* – теплота активації в'язкої течії.

$$\eta = B * e^{(E/RT)}$$

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'язана з зростанням електропровідності.

Аналіз потрійних діаграм встановив, що підвищення електропровідності з підвищенням температури з максимумом у діапазоні 43 – 45 °С спостерігається майже у всіх досліджуваних систем, що відповідає уявленню про наявність кристалоподібної структури в полімерних системах або солі та розчинника [159]. Але ці залежності не пояснюють відхилення від лінійності зміни в'язкості та виникнення областей з аномально високими значеннями енергії активації в певному діапазоні концентрацій солі Me_4NBSB . З урахуванням здатності іону саллицілоборату до конфірмаційних змін можна припустити, що зміна енергії активації в'язкої течії електролітів залежить не тільки від сольватного радіусу катіону, але й від взаємодії розчинника з аніоном солі з утворенням сольватованого комплексу. Таким чином, енергія активації більше залежить від зміни розчинника, ніж від зміни катіона в ряду Na^+ , K^+ , Me_4N^+ . (табл. 4.9).

Проведені експерименти продемонстрували залежність електропровідності систем від природи розчинника. В ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Me_4N^+ зменшення в'язкості корелює із зменшенням ефекту сольватації катіону. 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 сольватуються, але все ж можлива взаємодія їх із розчин-

ником із утворенням лабільного сольватованого комплексу солі та розчинника у випадку аніону, який має несиметричну будову (розд.3).

Таблиця 4.9 – Енергія активації в'язкої течії електролітів

електроліт	Е акт. кДж	електроліт	Е акт. кДж	електроліт	Е акт. кДж
DMAA Me ₄ NBSB		0,5 моль/кг Me ₄ NBSB		пропіленкарбонат 0,5 моль/кг	
0,25 моль/кг	9,625	AN	6,419	LiBSB (EK/DMK)	13,58
0,5 моль/кг	15,49	PK	9,625	LiBSB	16,22
0,75 моль/кг	10,13	DMAA	10,13	Me ₄ NBSB	9,625
		DMFA	9,625	KBSB (0,4 моль/кг)	15,70

4.3. Особливості транспорту іонів в розчинах BSB та BOB лужних металів і амонію в апротонних диполярних розчинниках

Виміри електропровідності неводних розчинів BSB і BOB солей літію в різних розчинниках за різних температур встановили, що несиметричний аніон стабілізує електропровідність електроліту в широкому температурному діапазоні, а симетричний аніон збільшує електропровідність в два рази в тому ж температурному діапазоні (рис. 4.9 а), що підтверджує температурну стабільність електролітів на основі BSB⁻.

Зміна розчинника та катіону металу в солях BSB – призводить до концентраційної залежності електропровідності, яка співпадає з існуючими залежностями для сильних електролітів. Згідно даним криоскопії (див. розділ 2.9) *біс*(саліцило)борати є сильними електролітами (ступінь дисоціації 93 –97%). Однак вимірювання електропровідності отриманого електроліту на основі NaBSB – OZO встановили, що найвищу провідність має розчин в діапазоні концентрацій 0,25 – 0,75 моль/л (рис. 4.9 б). Величини провідності можна співставити з відомими даними [160 – 162].

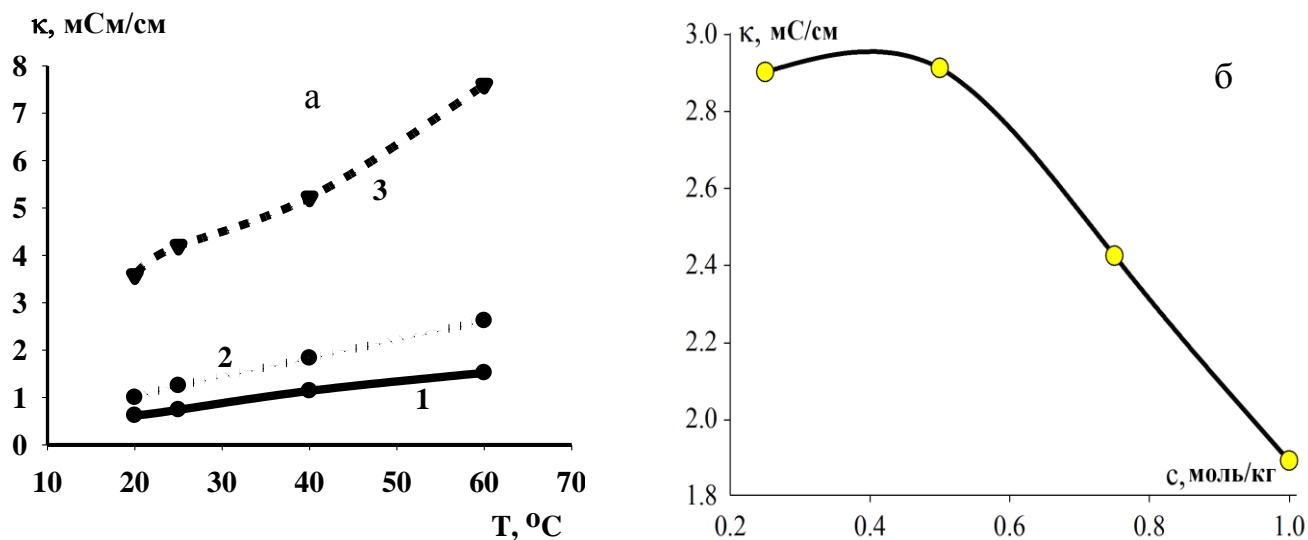


Рисунок 4.9 – Електропровідність розчинів: 0,6 m розчинів LiBSB в PC (1) і EK –DMK (2) та LiBOB в EK –DMK(3) (а), NaBSB – OZO при 18 °C (б)

Таким чином, наявність взаємодії аніону солі з розчинником відбувається у певному концентраційному діапазоні та стабілізує електропровідність електроліту за температур від 20 до 60⁰ C.

4.4. Імпеданс електролітів на основі неводних розчинів BSB та BOB лужних металів і амонію в апротонних диполярних розчинниках

Попередні дослідження енергії активації в'язкої течії (4.4.3) встановило кореляцію в'язкості та температури згідно рівняння Ареніуса–Френкеля–Ейрінга обґрунтовує наявність вільного простору в електролітній системі, що створює передумови для реалізації дифузійних процесів. В цьому випадку можлива зміна співвідношення ємності щільної частини та дифузійної частини ПЕШ.

Співставлення значення дифузійної частини ПЕШ проводили за даними СЕІ. Розрахунки дифузійної частини ПЕШ проводилися на спектрах в координатах Боде за значеннями дисперсії ємностей.

$$C(\omega) = ([Z(\omega) - Z(\omega \rightarrow \infty)]/\omega) \quad (4.22)$$

$C(\omega)$ – дисперсія ємності, $Z\omega$ – значення імпедансу на фіксованій частоті, $Z(\omega \rightarrow \infty)$ – значення імпедансу на максимально високій частоті.

Розрахунки температурної залежності ємності щільної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) від дифузійної частини встановило, (рис. 4.10 –4.12) що при температурах вище 20 °С, реєструється підвищення частки дифузійної області ПЕШ на межі розподілу електрод/розчин, значення якої має максимум в діапазоні температур 40 –50 °С (рис. 4.13).

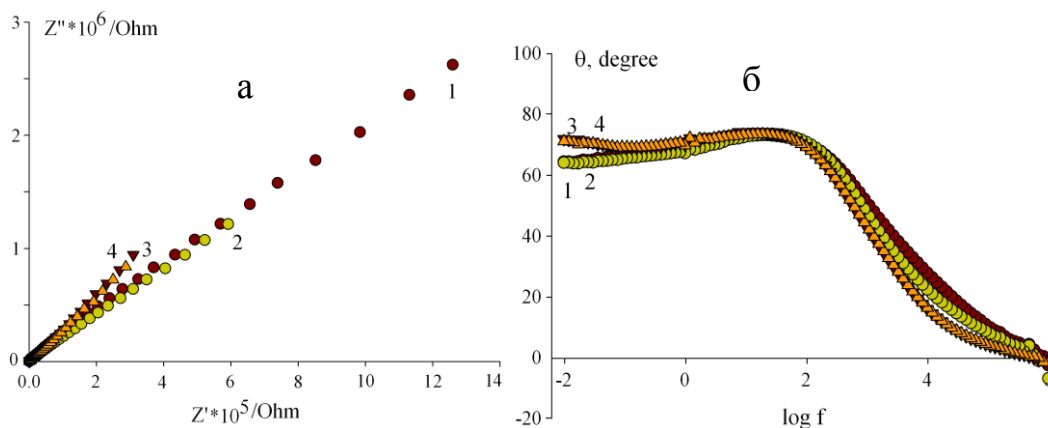


Рисунок 4.10 – СЕІ системи 0.25 М NaBSB – OZO в координатах Найквіста (а) і Боде (б) Температура (°С): 1 – 17, 2 – 26, 3 – 35, 4 – 45

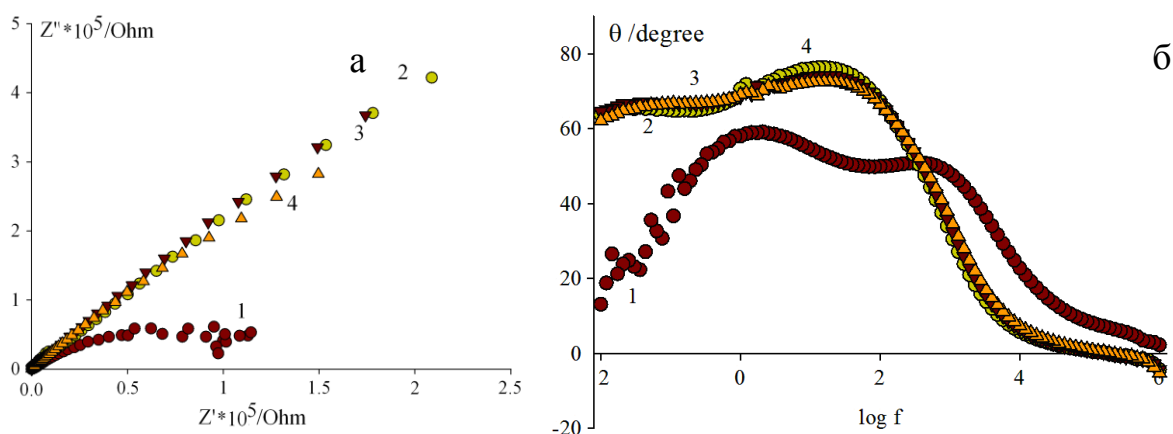


Рисунок 4.11 – СЕІ системи 0.75 М NaBSB – OZO в координатах Найквіста (а) і Боде (б) Температура (°С): 1 – 19, 2 – 37, 3 – 47, 4 – 62

Тобто в певному діапазоні температур електроліт здатен підвищувати ємність за рахунок збільшення дифузійної області ПЕШ.

При аналізі спектрів СЕІ встановлено, що залежність носить нелінійний характер з точкою мінімуму в області 40 °С (рис. 4.13). Така поведінка характерна для іонних рідин, що мають Гротгусовський (естафетний) механізм транспорту заряду при полімеризації з утворенням вільного об'єму або при утворенні цвіттер – іона [163, 164]. Це припущення добре узгоджується розрахунками E_a в'язкої течії та

обґрунтовує присутність аморфно–кристалічних квазіполімерних структур в електrolіті.

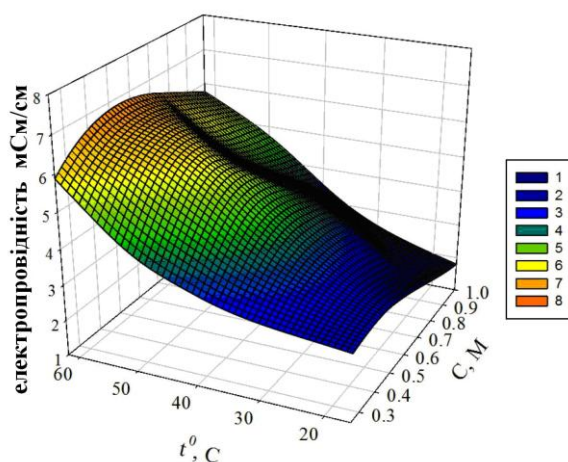


Рисунок 4.12 – Залежність електропровідності системи NaBSB в OZO від температури і концентрації

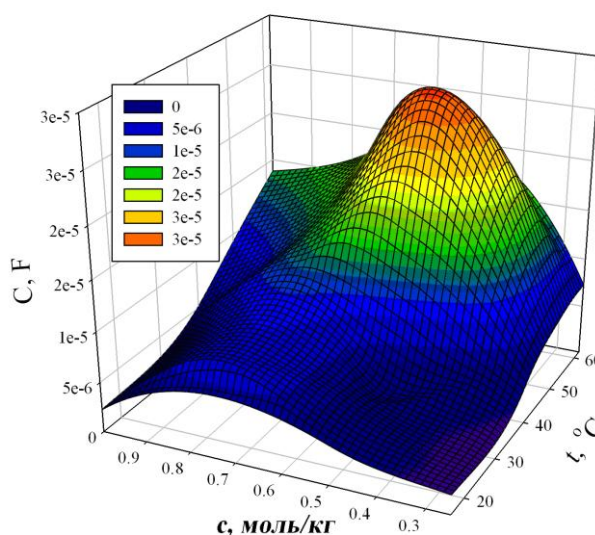


Рисунок 4.13 – Залежність дисперсії ємності системи NaBSB – OZO від температури та концентрації

Складний характер провідності підтверджується модельною еквівалентною схемою (рис. 4.14), яка складається із двох елементів постійної фази, один із яких шунтований, який, як правило, описує формування ПЕШ. [163, 164]. Еквівалентна схема розчину містить наступні елементи: R1 – активний опір розчину, CPE 1 – елемент постійної фази 1 із опором витoku R2 и CPE 2 – другий елемент постійної фази 2. Вид моделі свідчить про існування в електrolіті двох типів транспорту іо-

нів з підвищенням вірогідності естафетного механізму [1]. Найбільш чітко наявність їх проявляються CEI (рис. 4.10, 4.11, б) при низьких температурах.

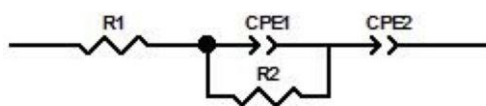


Рисунок 4.14 – Модельна еквівалентна схема розчину NaBSB – OZO

Урахування попереднє ТГ дослідження, розрахунки, будову сольватного комплексу BSB, яка встановила високу вірогідність існування квазіполімерної структури електроліту, можна припустити наступний транспорт зарядів (рис. 4.18) в якому перенос катіона в електролітній системі NaBSB – OZO можливий як по елементах полімерної структури, за участю сольватного комплексу аніону, який може приймати участь в естафетному механізмі.

В присутності OZO вірогідність реалізації естафетного транспорту підвищується здебільшого тому, що OZO, є слабкою кислотою ($pK_a = 4,5$) [165], здатний до реакцій іонного обміну із NaBSB з утворенням натрієвої солі і швидкому гідролізу в лужному середовищі при підвищеній температурі [166].

У випадку катіону калію електропровідність в широкому температурному інтервалі майже співпадає з такою для натрієвої солі (рис. 4.4). Поведінка KBSB в неводних розчинниках та модель провідності мало відрізнялася від такої для тетраметиламонійної солі.

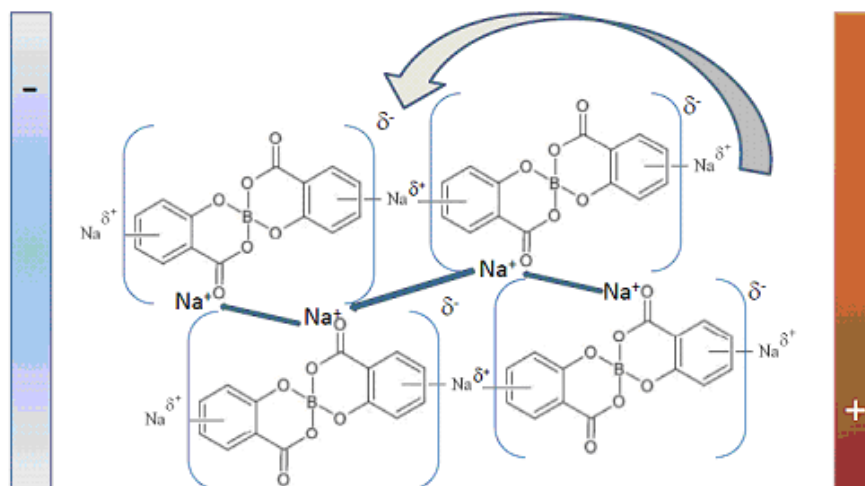


Рисунок 4.15 – Схема переносу зарядів в системі NaBSB – OZO

За концентрації близької до насичення, в 0,75 М ацетонітрилі, електропровідність тетраметиламонію *bis*(саліцилато)бората практично не відрізнялася від його електропровідності при розведенні. Зміна природи, а отже і фізико-хімічних властивостей розчинника, (табл. 4.10) призводила до зниження ефект-

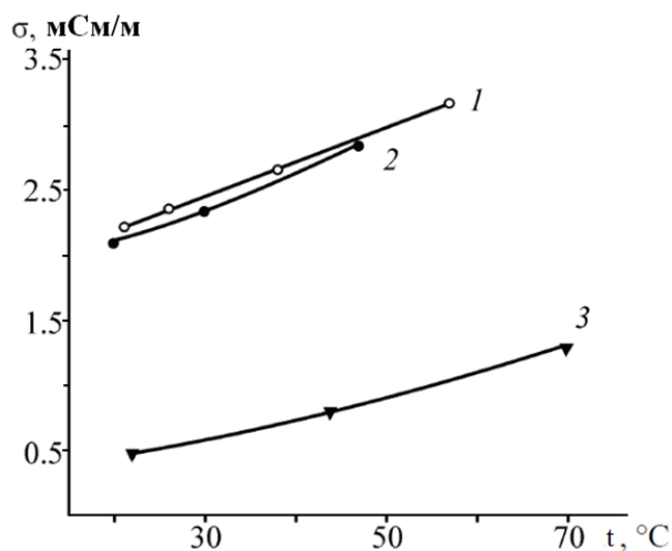


Рисунок 4.16 – Залежність електропровідності *bis*(саліцилато)борату тетраметиламонію в ацетонітрилі (1 – 0.5 М та 2 – 0.75 М) і пропіленкарбонаті (3 – 0.6 М) від температури

ропровідності. Зменшення електропровідних властивостей симбатно сумі коефіцієнтів зміни констант асоціації та діелектричної проникності розчинників (табл. 4.10, рис. 4.16). У розглянутих системах також спостерігали зростання електропровідності із підвищенням температури, що характерно для комплексів класу «гість – господар», тобто лабільних сольватних комплексів [1].

Утворення такого комплексу солі з розчинником може дати додатковий вільний об'єм, який обмежує кількість молекул розчинника, що і викликає стабілізацію електропровідності.

Це припущення добре узгоджується з модельними схемами SEI за різних температур та зміні розчинника. Підвищення температури у два рази знижує опір

Таблиця 4.10 – Залежність константи асоціації від діелектричної проникності розчинників

Розчинник	Константа асоціації розчинників (Моль•Л ⁻¹) ⁻¹	Діелектрична проникність	$\Sigma = \frac{K_{as1}}{K_{as2}} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$	$\frac{\delta_1}{\delta_2}$
Ацетонітрил H ₃ C—C≡N(1)	19300	36.0	3.98	4
Пропілен карбонат (2)	8870	65.0		

при елементі CPE теж в два рази, що корелює з припущенням про наявність квазі-полімерної структури у розчині. Зміна розчинника призводить до зміни еквівалентної схеми та зникнення елемента, що відповідає за утворення подібної структури в присутності PC.

Зміна на амідні розчинники DMAA та DMFA знову призвело до зміни еквівалентної схеми, в якій спостерігається поява елемента Варбурга при шунтованому елементі CPE.

За температури до 45 °C в обох випадках провідність двохканальна (див. рис. 4.17 і табл. 4.11).

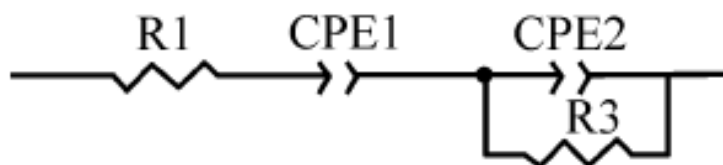


Рисунок 4.17 – Модель електропровідності для системи Me₄NBSB –0.5m ацетонітрил.

Таблиця 4.11 – Значення елементів еквівалентної схеми для системи Me₄NBSB –0.5m ацетонітрил за різних температур

T, °C	R1	CPE1 –T	CPE1 –P	R3	CPE2 –T	CPE2 –P
20	12.08	1.13•10 ⁻⁵	0.826	1395	1.77•10 ⁻⁵	0.797
30	10.87	1.31•10 ⁻⁵	0.801	650	1.66•10 ⁻⁵	0.826
47	8.89	1.59•10 ⁻⁵	0.797	595	2.22•10 ⁻⁵	0.824

При підвищених температурах у випадку розчину пропіленкарбонату модель спрощувалася до одноканальної провідності (див. рис. 4.18).

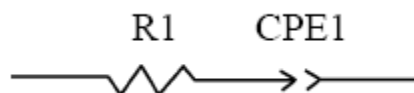


Рисунок 4.18 – Модель електропровідності для системи Me₄NBSB –0.5m пропіленкарбонат

Таблиця 4.12 – Значення елементів еквівалентної схеми для системи Me₄NBSB – 0.5m DMAA, за температури 17°C

Елемент	значення, Ом	похибка, %
R1	31.39	1.33
CPE1 –T	9E –6	5.17
CPE1 –P	0.879	1.13
R2	3753	2.59
W1 –R	1.98E5	7.55E7
W1 –T	14400	1.34E8
W1 –P	0.563	5.18

Розчини *bis*(саліцилато)борату тетраметиламонію в амідних розчинниках таких як DMAA і DMFA реалізував модель провідності див. рис.4.19 і табл. 4.12 з додаванням елемента Варбурга, яка характерна для моделі суперконденсатору з дифузійною перенапругою.

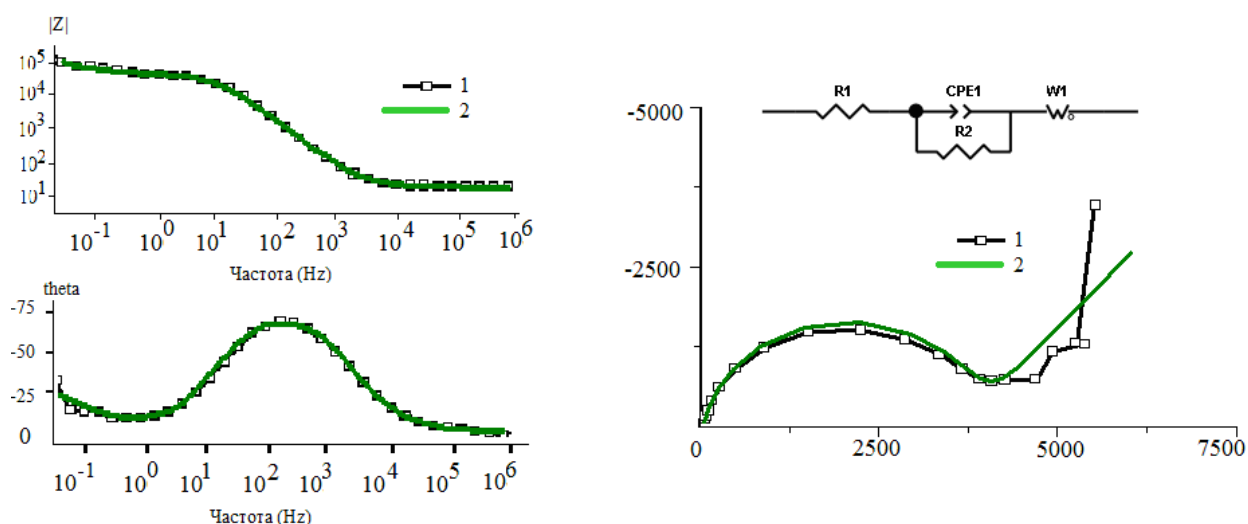


Рисунок 4.19 – Спектр імпедансу для системи Me₄NBSB – 0.5m DMAA за температури 17°C в координатах Найквіста та Бодє і еквівалентна схема електроліта (1 – розрахована програмою залежність, 2 – експеримент)

За результатами вимірювання транспортних властивостей (в'язкість і електропровідність) та моделювання природи провідності із залученням даних СЕІ запропоновано вірогідні механізми електропровідності досліджуваних електролітів. У випадку *bis*(оксалато)борату літію та *bis*(саліцилато)борату літію еквівалентна схема електроліту, побудована на основі СЕІ, містила лише один елемент постійної фази, а починаючи із натрію *bis*(саліцилато)борату, калію та тетраметиламонію еквівалентна схема електроліту містила два елемента постійної фази. Тобто маємо два шляхи переносу заряду. У випадку *bis*(саліцило)борат –аніону звернемося до даних ^{13}C ЯМР. Нееквівалентність ядер карбоксильної групи та експеримент із швидкістю релаксації говорить про існування різної взаємної орієнтації в координаційній сфері хелатного циклу. Внаслідок більшого хімічного зсуву атома бору в *bis*(саліцило)борату ніж в *bis*(оксалато)бораті робимо висновок, що зв'язок з аніонами саліцилової кислоти сильніший і більша густина заряду на атомі бору відповідно. З того ж експерименту по релаксації можна додатково зробити висновок про більшу лабільність оточення бору в *bis*(саліцило)боратному аніоні ніж в *bis*(оксалато)боратному. В системі де атом бору лабільний можливе переміщення атому бору. [167]

Отже, в присутності біидентатних хелатних лігандів електроліти з комплексними солями бору утворювали квазіполімерні структури, що формують канали для крокетного механізму [168], подібною до поліелектролітів, яка може руйнуватися із підвищенням температури в залежності від розчинника.

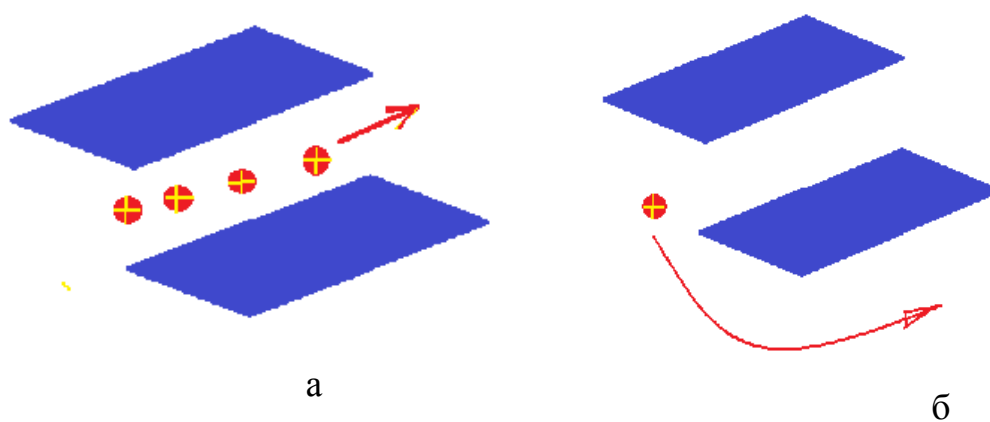


Рисунок 4.20 – Перенос катіону лужного металу (а), Me_4N^+ (б)

У випадку лужних металів маємо ситуацію, зображену на рис. 4.20, а. У випадку великих органічних катіонів реалізувалася об'ємна провідність звичайним дрейфом оминаючи аніонні канали (див. рис. 4.20, б). Розчинник також може впливати на канал провідності, що утворений поліаніонами, розширюючи, деформуючи чи звужуючи його (див. рис. 4.21, а і б)

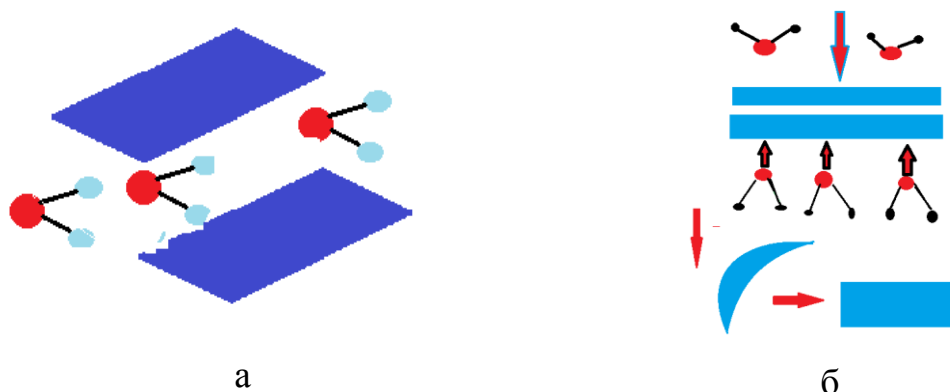


Рисунок 4.21 – Розширення (а) та звуження (б) каналу провідності під дією розчинника

Таблиця 4.13 – Значення частотних залежностей СЕІ розчинів KBSB в ДМФА NaBSB в ДМФА при кімнатній температурі

Концентрація солі, м	Електроліт	Максимум зсуву фазового кута, град	Частота максимуму зсуву фазового кута, Гц	Кут нахилу спектру, град
0,5	KBSB+ДМФА	80	10^3	30
		65	10^{-1}	
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	10^3	55
		71	10^{-2}	
4,33	KBSB+ДМФА	74	$10^{1,5}$	55
		63	10^{-2}	
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	$10^{1,5}$	45
		71	10^{-2}	

За температур не вище 60 °С маємо деяку впорядковану структуру електроліта, що забезпечує оптимальні умови для провідності по естафетному механізму.

Подальший аналіз спектрів імпедансу цих електролітів підтвердив існування області, яка має максимальну електропровідність та характеризується кутом нахилу 45° спектрів в координатах Найквіста в низькочастотному діапазоні (табл. 4.13, рис. 4.22 а, б). Згідно теорії SEI, такий спектр є доказом існування в електрохімічній системі дифузійних явищ. При підвищенні температури цей кут знижується (рис. 4.22 а, б), що свідчить про зниження впливу дифузійного перенесення іонів. Але електропровідність при цьому підвищується (рис. 4.12). Це дозволяє припустити існування

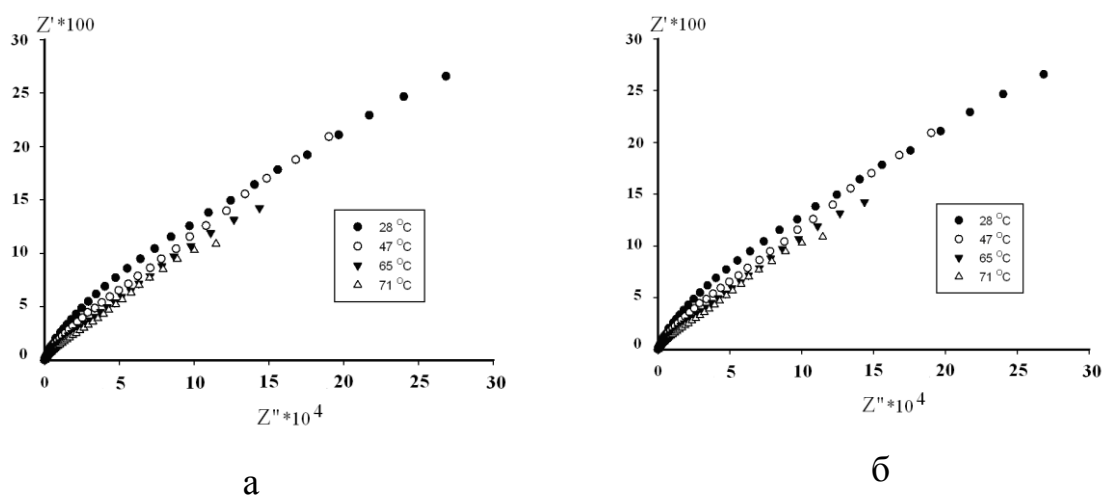


Рисунок 4.22 – Спектри імпедансу розчинів солей у концентрації 0,75 моль/кг в ДМФА у координатах Найквіста у температурному діапазоні 25 – 70 °С. а – KBSB; б – NaBSB

другого шляху перенесення іонів, який базується на естафетному механізмі, що корелює з припущенням об існуванні лабільного комплексу з перенесенням заряду солі та розчинника.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Встановлено, що саліцилоборати лужних металів в середньому термічно стійкіші за оксалатоборати, тетраметиламонійні солі обох аніонів мають меншу стійкість порівняно із лужними металами на рівні 200 °С, а також проявляють

зростання стійкості в ряду LiBSB (325 °C), NaBSB (330 °C), KBSB (340 °C), тобто теж має залежність від радіусу катіону металу.

За допомогою вимірювання транспортних властивостей (в'язкість і електропровідність) та моделювання провідності по даним електрохімічного імпедансу визначено особливості транспорту іонів в електролітах NaBSB (DMFA, DMAA OZO), KBSB (DMFA), Me₄NBSB(AN, PC, DMFA, DMAA). Електропровідність саліцилатоборатів лужних металів та тетраметиламонію різко відрізняється за механізмом. Для Me₄NBSB в АДР характерний тип провідності як у випадку для твердих електролітів.

На підставі досліджень фізико-хімічних та електрохімічних властивостей компонентів електролітів встановлено вплив ряду факторів (склад прекурсорів, розчинника, температурного режиму) на транспортні функції (електропровідність, в'язкість). Експериментально доведено, що зміна концентрації солі та розчинника збільшує електропровідність електролітів в два рази у діапазоні в діапазоні температур (–10 : +80°C) без зміни його діапазону потенціалів електрохімічної стабільності (4 –4,3 В).

На основі співставлення динамічної в'язкості та провідності у системах Me₄NBSB – 0.5 М DMAA та Me₄NBSB – 0.5 М DMFA вперше показано вплив розчинника на формування транспортних властивостей електролітів на основі *bis*(саліцило)боратів одновалентних катіонів (K⁺, Na⁺, Li⁺ Me₄N⁺). На прикладі розчину тетраметиламоній *bis*(саліцило)борату в пропіленкарбонаті показано температурну залежність між константами асоціації, діелектричною проникністю неводних розчинників та електропровідністю електролітів з солями одновалентних катіонів із бороцентрованим комплексним аніоном та обґрунтовано виникнення впорядкованої структури електроліту, що забезпечує оптимальні умови для підвищення провідності за рахунок реалізації естафетного транспорту.

РОЗДІЛ 5

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ
БІС(САЛЦИЛО)БОРАТИ ТА БІС(ОКСАЛАТО)БОРАТИ ЛУЖНИХ
МЕТАЛІВ ТА АМОНІЮ – АПРОТОННИЙ РОЗЧИННИК – ОКСИДНИЙ
ЕЛЕКТРОД**

В цьому розділі наведено результати електрохімічних випробувань електролітів, оцінено їх електрохімічну стабільність та здатність до використання в ХДС.

5.1. Електрохімічна стабільність розчинів електролітів

Досліджено системи МВОВ ($M = \text{Li}, \text{Me}_4\text{N}, \text{Et}_4\text{N}, \text{Bu}_4\text{N}$) в ЕК/ДМК, в ацетонітрилі і пропіленкарбонаті та МБСВ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K},$) в пропіленкарбонаті, оксолан-2-оні та амідних розчинниках на платиновому аноді і поруватому вуглеці.

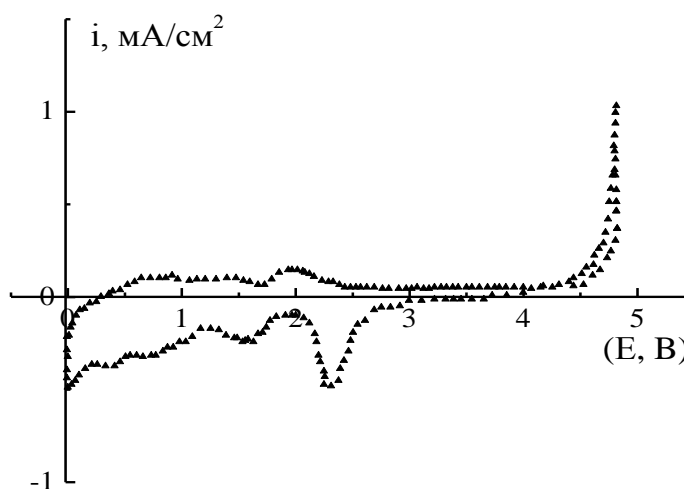


Рисунок 5.1 – ЦВА LiBOB 0,5 m в ЕК/ДМК синтезованого мікрохвильовим методом без термообробки у вакуумі

Методом ЦВА визначено діапазон потенціалів електрохімічної стійкості отриманих електролітів, що важливо для визначення електрохімічно активних домішок, і спрогнозувати граничну напругу ХДС. Метод чутливий до мізерних концентрацій домішок. Також для літій -іонних та натрій -іонних акумуляторів важливо, щоб в електроліті в області відновлення була присутня хвиля, що відповідає за циклічне виділення –розчинення літію/натрію.

При електрохімічних дослідженнях встановлено вплив води на діапазон потенціалів електрохімічної стійкості. Електроліт на основі літій бис(оксалато)борату в ЕК/ДМК без термообробки у вакуумі містив значну кількість води і кислих домішок, що було фактором зниження діапазону потенціалів (рис.5.1). Після досушки у вакуумі за температури 200 °С (рис.5.2) картина значно покращилася, і електроліт демонстрував вікно що узгоджується із існуючими літературними даними – 4,5 В [85, 87].

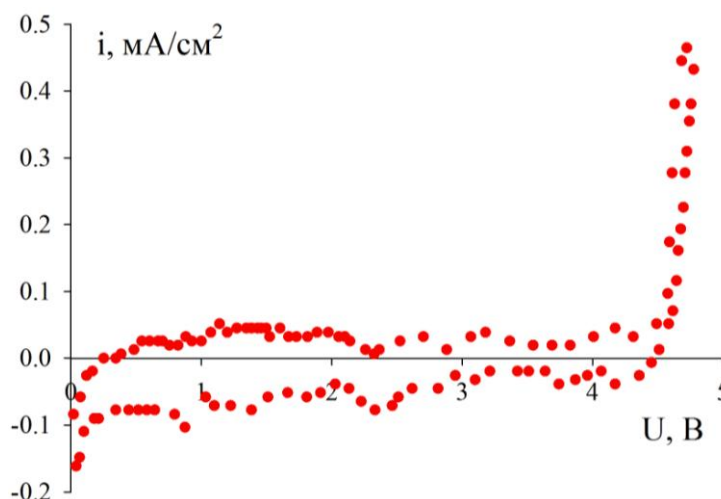


Рисунок 5.2 – ЦВА LiBOB 0,5 m в ЕК/ДМК синтезованого термічним методом із термообробкою у вакуумі

Для солей NaBSB в різних АДР для досягнення високих значень діапазону електрохімічної стійкості потребується додатково сушіння з використанням іонних сит. Тому після стояння над ситами 3А протягом доби електроліт демонстрував вікно електрохімічної стійкості (рис. 5.3) більше 4 В, що близько до теоретично очікуваного.

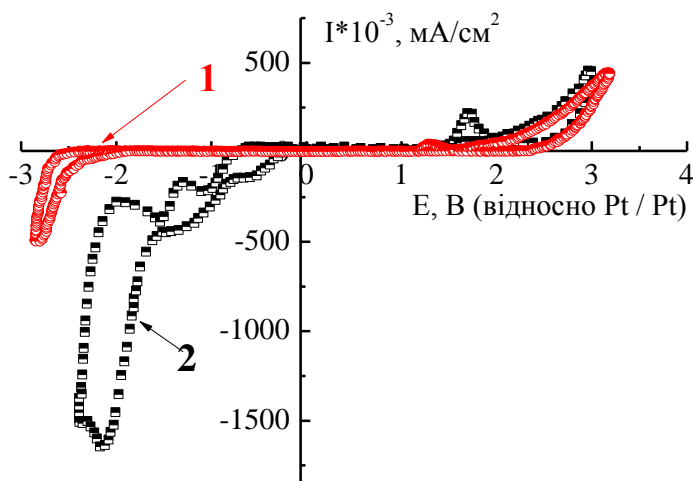


Рисунок 5.3 – ЦВА NaBSB 1M N –МАО до і після сушки молекулярними ситами: 1 – NaBSB 1M N –МАО після сушки ситами, 2 – NaBSB 1M N –МАО

Для розчинів солей *bis*(оксалато)борату тетрабутиламонію в ацетонітрилі діапазон електрохімічної стійкості залежить від умов сушіння та температури (рис. 5.4). Присутність кисню (повітря), залишків води при використанні температур більш 100°C призводить до більш нестабільної роботи електроліту (рис. 5.4., крива 1).

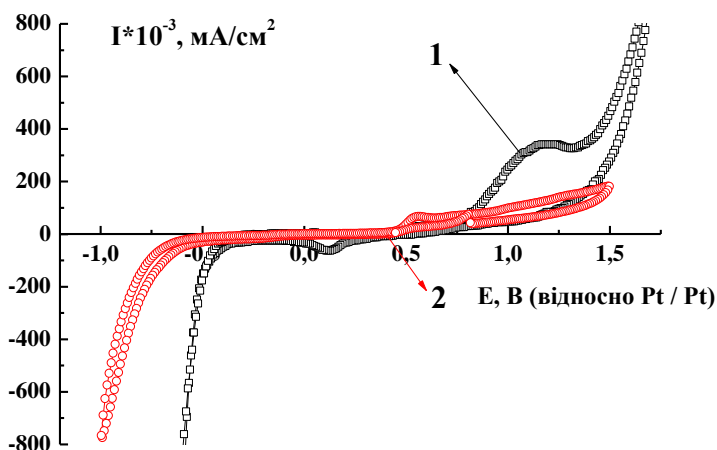


Рисунок 5.4 – ЦВА 0,8 m Bu₄NBOB в AN: 1 – 0,8m Bu₄NBOB – AN висушений на вакуумі при t = 50 °C; u = 5 мВ/с, 2 – 0,8m Bu₄NBOB – AN висушений на вакуумі при t = 220 °C; u = 5 мав/с при t > 100 °C сіль плавиться

При використанні гідрофобного та хімічно стійкого метилпропіоаміду в атмосферних умовах у якості розчинника, розчин в ньому NaBSB одразу по приготуванню демонстрував вікно електрохімічної стійкості близько 3 В без додатково-

го сушіння В обох випадках зафіксовано осадження натрію в області потенціалів відновлення близько -2 В (рис. 5.5).

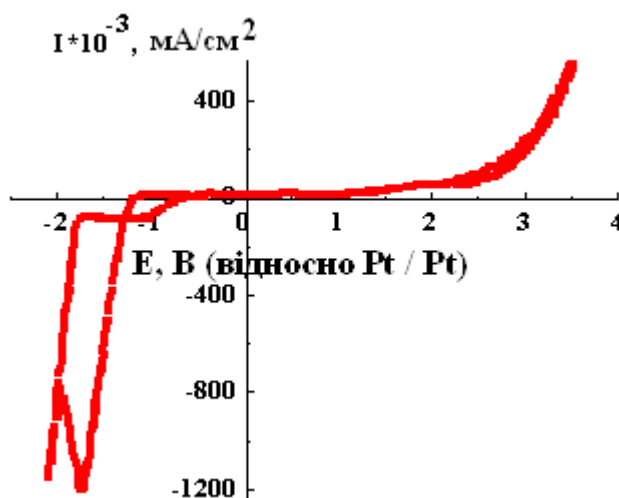


Рисунок 5.5 – ЦВА NaBSB в 0,4М N –МРА

При зміні розчинника на OZO пік відновлення став менше за 1 В (Рис. 5.6). Що свідчить про значний вплив розчинника на електрохімічні показники. Однак у всіх випадках спостерігалось відмінність першого циклу від наступних, що згідно існуючим уявленням пов'язано з утворенням захисної плівки з участю хелатоборатів [78]. Піки при 3,1 В та ближче до 3,9 В, які також зникають на другому циклі, також пов'язані із домішками монохелатоборатних комплексів. Взагалі ж область електрохімічних потенціалів складає більше 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 при циклюванні.

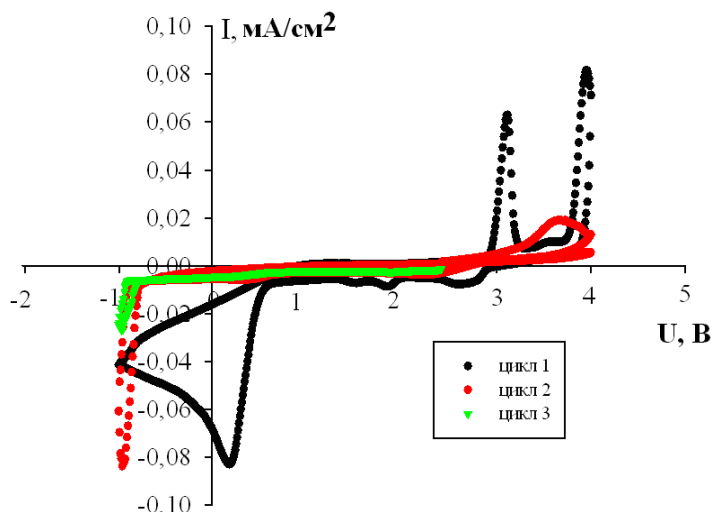


Рисунок 5.6 – ЦВА NaBSB в 0,25 м OZO

При використанні розчинів сумішей солей Me_4NBSB та LiBSB в пропілен-карбонаті доведена можливість збільшення діапазону потенціалів електрохімічної стійкості до 5,5 В. При розрахунках співвідношень солей було використана знайдена залежність зменшення в'язкості у ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Me_4N^+ зі зменшенням ефекту сольватації катіону (рис. 5.7).

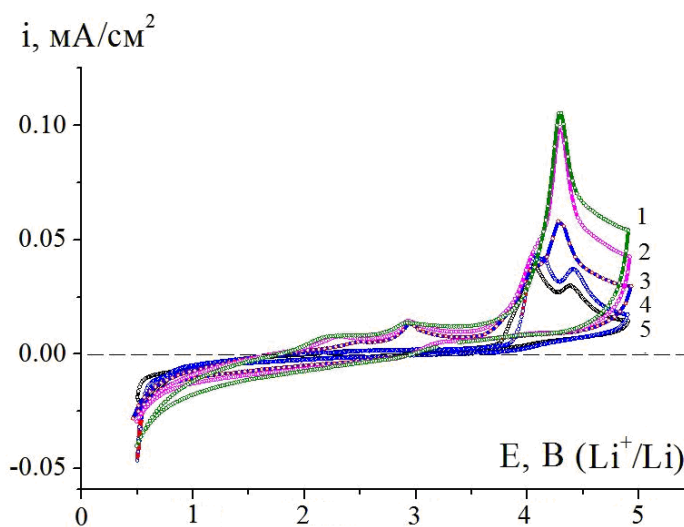


Рисунок 5.7 – ЦВА електроліту 0,6 М $\text{Me}_4\text{NBSB} : \text{LiBSB}$ (20 : 1) в пропілен-карбонаті. Швидкість розгортки потенціалу мВ/с : (1) 20, (2) 10, (3) 5, (4) 1, і (5) 0,5, робочій електрод – гладка платина при 20 °С

Досліджено вплив методу та ступеню очищення солей на електрохімічні показники розчинів *bis*(оксалато)борату тетрабутиламонію: 1. ацетонітрильний

розчин солі, яка була очищена рекристалізацією з ацетонітрилу і висушена при 120°C у вакуумі й потім приготований розчин сушили молекулярними ситами, 2. ацетонітрильний розчин солі, розчин якої посушили молекулярними ситами перед рекристалізацією, а після рекристалізації розчин висушили при 100°C протягом шести годин. Експеримент довів, що попереднє сушіння солі молекулярними ситами перед рекристалізацією є більш дієвим і підвищує діапазон потенціалів на 0,9 В. Таким чином, відділення води до очищення солі є умовою підвищення працездатності електроліту (рис. 5.8).

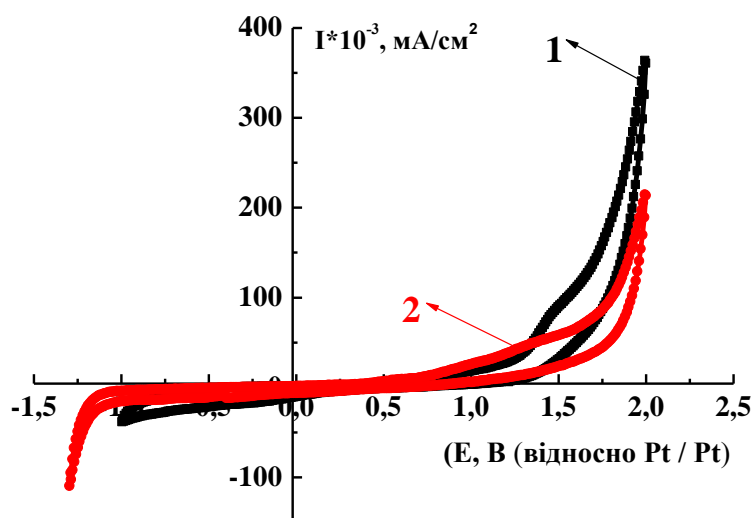


Рисунок 5.8 – ЦВА для 0,7 м Bu₄NBOB в AN: 1 – 0,7м Bu₄NBOB – AN висушений на вакуумі при $t = 120$ °C; $u = 5$ мВ/с; готовий розчин знаходився над ситами; 2 – 0,7м Bu₄NBOB – AN висушений над ситами, викристалізований із розчину у вакуумі при $t = 60 - 70$ °C; $u = 5$ мВ/с після повного видалення AN сушінням під вакуумом при $t = 100$ °C (6 год)

На рис. 5.9 приведено ЦВА порівняння розчину солі отриманої із неочищеного зразка після мікрохвильового синтезу та розчину цієї солі після кількадечної сушки ситами. Фонові криві для тетраметиламоній та тетраетиламоній *bis*(оксалато)борату мають тотожні характеристики як і для тетрабутиламоній *bis*(оксалато)борату і складають близько 4 В, що узгоджується з величинами поданими в літературі [12]. З розглянутого можемо зробити висновок, що молекуля-

рні сита (цеоліти) можуть адсорбувати не тільки воду, а частково й інші кислі домішки.

У випадку KBSB електроліт цілеспрямовано готували по спрощеній методиці: сіль отримали мікрохвильовим нагріванням, нехтуючи очисткою розчинили в розчиннику, що не піддавався глибокій очистці для електрохімічних досліджень. Для цього електроліту розглядали застосування в електролітичних алюмінієвих конденсаторах, де вимоги до вмісту води і електрохімічних домішок на порядки нижчі ніж для інших розглянутих ХДС.

Як можна побачити з рис. 5.10 після дводенної сушки ситами отримані електроліти мали діапазон потенціалів електрохімічної стійкості близько 3,2 В, що уже в два рази більше ніж для водних електролітів та лише на 1 В менше ніж можливо отримати в ідеально сухих умовах теоретично.

У випадку з органічним катіоном вікно потенціалів електрохімічної стійкості дуже критично залежить від залишків води (наприклад, у Et_4NBF_4 при вмісті 100 ppm – 2,5 В, а при 1 ppm – 5 В [169]). Таким чином, розчини солей (K^+ , Na^+ , Li^+ Me_4N^+) із бороцентрованим комплексним аніоном в залежності від розчинника можуть ефективно використовуватися у вторинних ХДС.

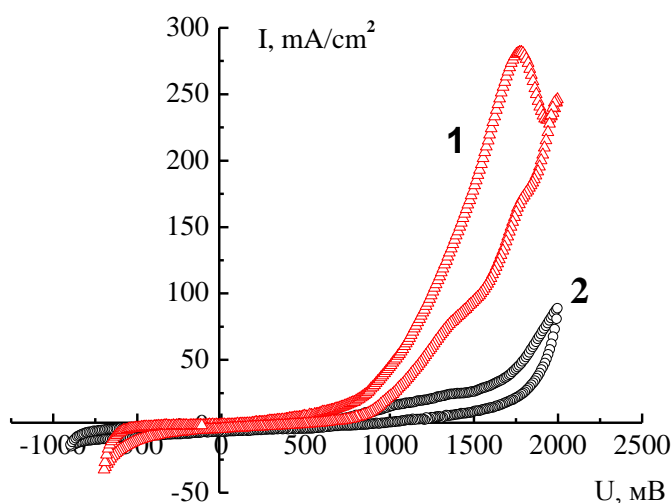


Рисунок 5.9 – Порівняння ЦВА V_{u4}NBOV в AN: 1 – після синтезу в НВЧ, 2 – після сушки молекулярними ситами

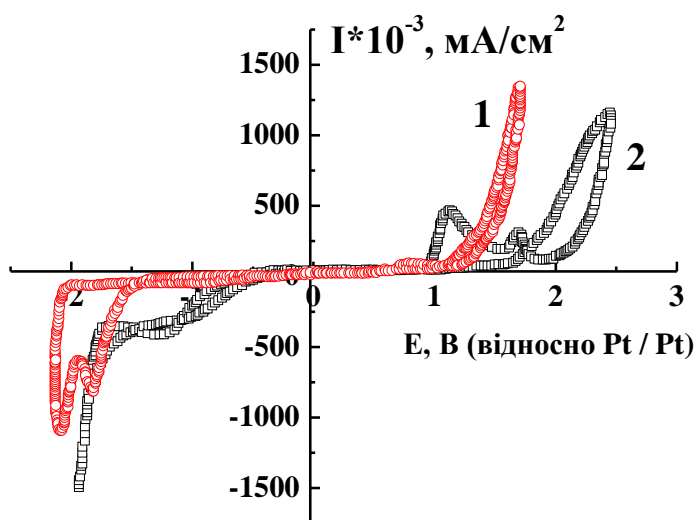


Рисунок 5.10 – Порівняння ЦВА KBSB 1M DMFA до і після сушки молекулярними ситами: 1 – KBSB 1M DMFA після сушки ситами, 2 – KBSB 1M DMFA

Проведені дослідження підтвердили залежність діапазону потенціалів електрохімічної стійкості електролітів не тільки від властивостей катіону солі, але й аніону. Встановили спроможність цих солей формувати захисну плівку на поверхні електродів, а також підтвердили залежність від природи розчинника потенціалу відновлення лужного металу.

5.2. Макети літій -іонних акумуляторів з електролітом на основі LiBOB

Електроліт на основі розчину літій *bis*(оксалато)борату в суміші карбонатних ефірів було випробувано в макетах літій -іонних акумуляторів типорозміру 2016 з літєвим анодом та катодами, які мають високий потенціал відносно літію: LiMn_2O_4 ; LiV_3O_8 , $\text{NaCrO}_2(\text{Ti})$ (рис. 5.11, 5,12). Результати випробувань наведені в таблиці 5.1.

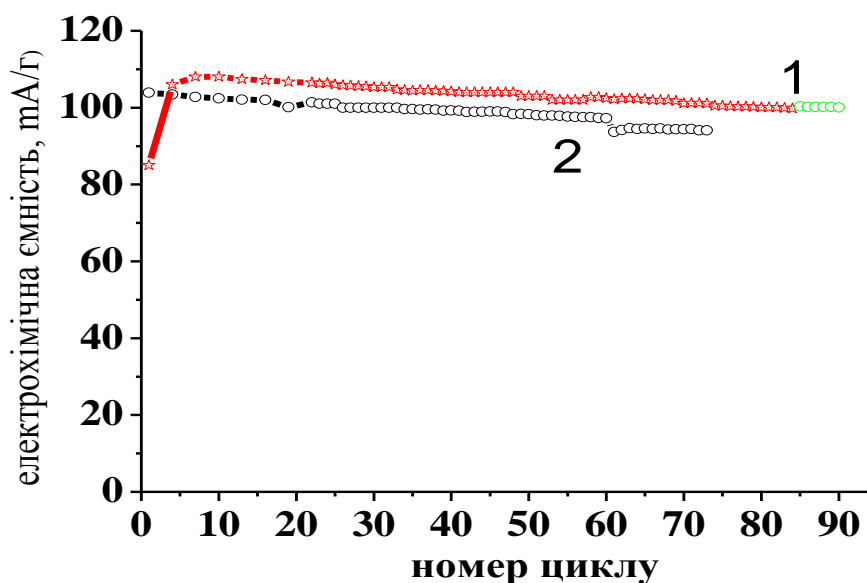


Рисунок 5.11 – Циклічна стійкість електрохімічної системи літій -іонного акумулятора, катод – LiMn_2O_4 , електроліт: 1 – 0,4М LiBOB –(EC:DMC):PC (1:1); 2 – 0,4 М LiBOB – (EC:DMC):DME (1:1)

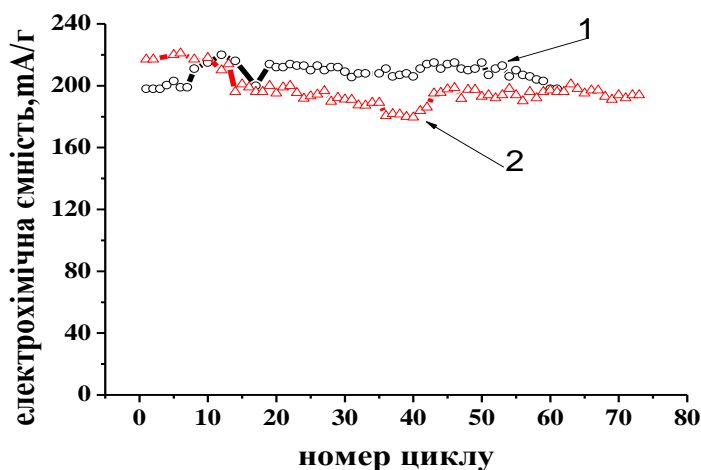


Рисунок 5.12 – Циклічна стійкість електрохімічної системи літій -іонного акумулятора, катод – LiV_3O_8 , $I_{\text{заряду}}=I_{\text{розряду}}=0,5 \text{ mA/cm}^2$, електроліт: 1 – PC:DME(1:3)0,8M LiBOB 2 – PC:DME(1:1)0,8M LiBOB

Отже, після спостереження 80 –ти циклів заряд –розряду елементів можна помітити достатньо високу стійкість електролітів на основі розчину літій *біс*(оксалато)борату в суміші карбонатних ефірів в парі із розповсюдженими катодними матеріалами.

Таблиця 5.1 – Робочі характеристики електролітів для ХДС

Катодний матеріал	Електроліт	Величина питомої електропровідності, мСм/см 26°C	Питома втрата ємності з часом, %	Діапазон потенціалів, В
LiV ₃ O ₈	PC:DME (1:3) 0,8MLiBOB	–	9	4.5 В
	PC:DME(1:1) 0,8MLiBOB	–	1	4.5 В
LiMn ₂ O ₄	0,4М LiBOB – (EC:DMC):PC (1:1)	–	5	4.5 В
	0,4М LiBOB – (EC:DMC):DME (1:1)	–	11	4.5 В
NaCrO ₂ (Ti)	NaB(Sal) ₂ 0.5 М OZO	3,5	5	4.3 В

5.3. Натрій -іонний акумулятор з електролітом на основі NaBSB в OZO

Макетна комірка для тестування натрій -іонного акумулятора являла собою поліетиленову модель для багаторазового використання. Катодний матеріал – модифікований титаном NaCrO₂ [106 –110], анодний матеріал – металевий натрій.

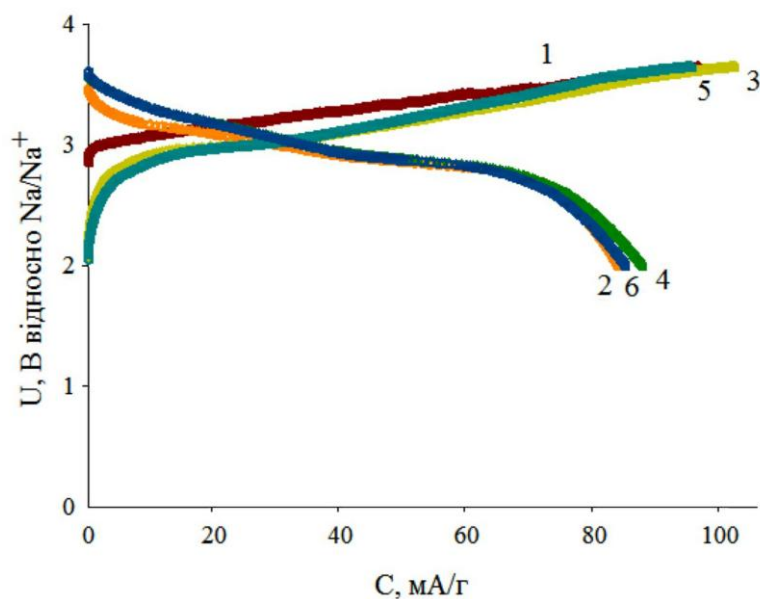


Рисунок 5.13 – Розряд –зарядна крива NaCrO₂ (модифікований титаном), знята при швидкості C/10. 1, 2, 5 цикли

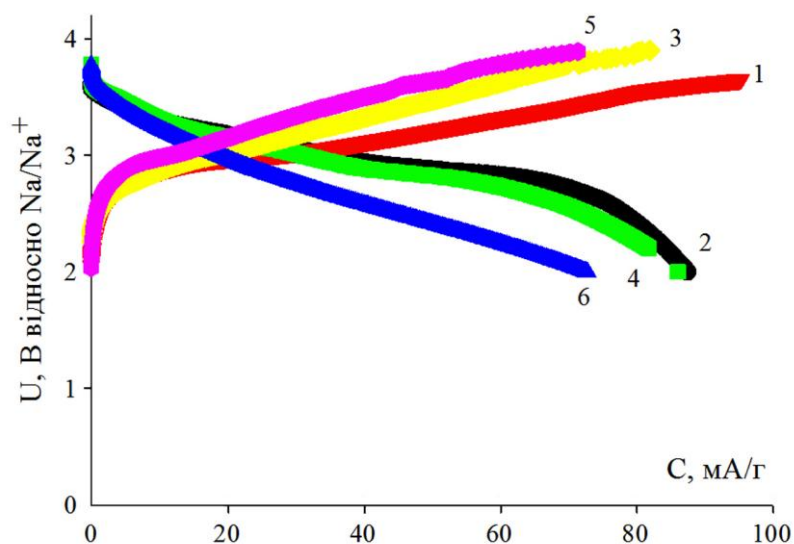


Рисунок 5.14 – Розряд –зарядні криві NaCrO_2 (модифікований титаном), зняті при різних швидкостях $C/10$, $C/7$, $C/3$ на першому циклі

Електролітом служив 1 молярний розчин NaBSB в OZO . Встановлено, що в межах п'яти циклів електроліт демонструє стабільність за швидкості розрядження $C/10$ (рис.5.13). При зростанні швидкості заряд –розряду електрохімічна ємність елемента падає незначною мірою навіть при швидкості $C/3$ (рис.5.14). Заряд –розрядні характеристики елемента демонструють стабільність в інтервалі 10 циклів (рис.5.15) для потенціалу 3.65 В відносно натрію. Значний спад ємності спостерігається за потенціалу 3.9 В, що пов'язано із нестійкістю катодного матеріалу в цій області потенціалів.

Отриманий електроліт демонструє стабільну роботу за напруги 3,65 В і електрохімічну ємність, яка майже не змінюється через десять циклів.

Нами було проведено порівняння отриманого електроліту з найбільш поширеними електролітами, які використовуються в натрій та літій-іонних джерелах струму (таблиця 5.2). Відомо, що рідкі електроліти для літій- та натрій-іонного акумулятору

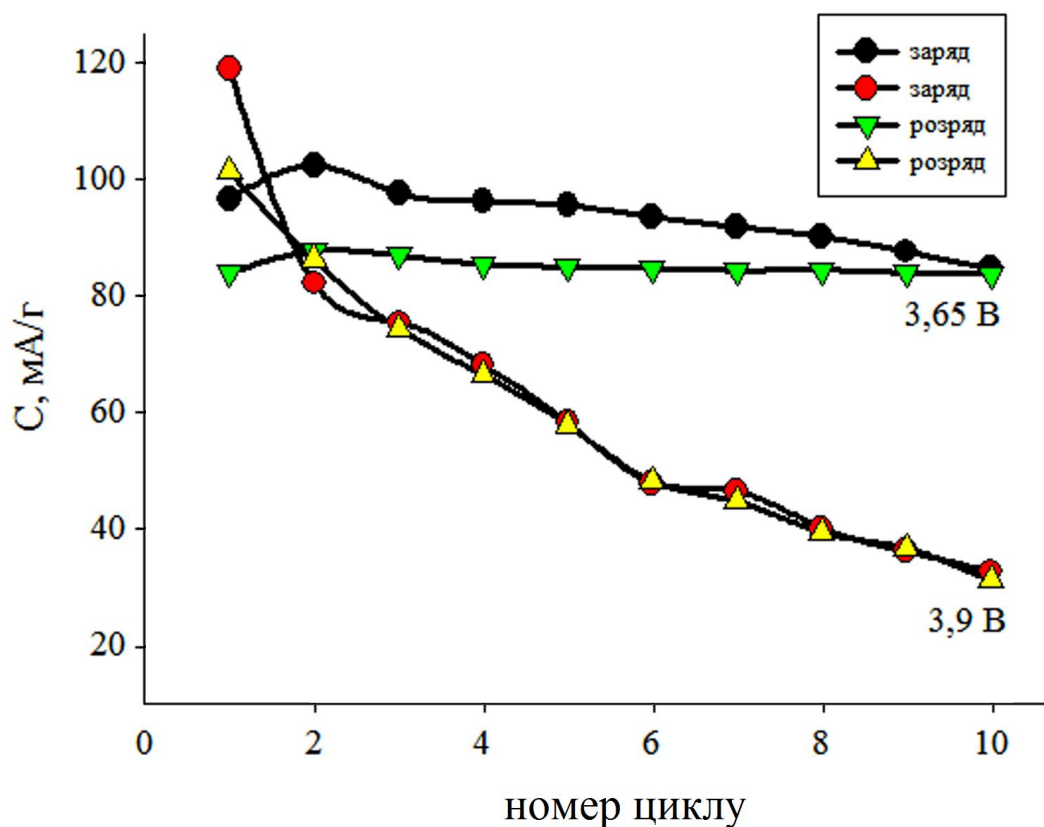


Рисунок 5.15 – Циклічна стабільність NaCrO_2 (модифікований титаном), для потенціалів 3,65 В і 3,9 В відносно натрію

формується на основі таких сольових компонентів як для NaPF_6 і NaClO_4 . Трифлат, тетрафтороборат та імід натрію як правило погано розчинні в АДР, з ними згадуються полімерні електроліти та на основі іонних рідин. Ці сольові компоненти мають також вади як і літійові аналоги, згадані розділі 1.2.3.

Найбільш суттєвими недоліками літій-іонних акумуляторів, пов'язаних з електролітами є високий струм саморозряду за високих температур та умов збереження [171]. Найбільш вдалимі із натрій-іонних ХДС є нікель-сольова батарея, що має декілька тисяч циклів заряд-розряду, ширший температурний діапазон експлуатації (–20 до 60 °С), і можливість зберігання понад 20 років без втрати робочих характеристик, доступніші та дешеві інгредієнти. Недолік – необхідність термоактивації при 250 °С [172–173].

Таблиця 5.2 – Порівняння отриманого електроліту із найбільш згаданими в літературі

Солі	t, °C	S, mol dm ⁻³	σ , mScm ⁻¹	Електрохімічна стійкість, В	Літ. Джерело
NaClO ₄	20	1 М ЕС:DME	12,55	0,5 –4,5	[161]
NaPF ₆	20	0.6 М ЕС:DMC	6,8	1 –4,5	[161]
NaBSB	20	0.5 М OZO	2,9	4,2	Наш результат

Таким чином, за допомогою електролітів на основі розчинів *bis*(саліцило)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів та амонію в літій - іонних та натрій -іонних акумуляторів можливо підвищувати кількість циклів заряд –розряду, збільшити температурний діапазон використання до універсального для різних можливих кліматичних умов та збільшити строк зберігання. Висока термічна стійкість хелатоборатів та утворення захисної плівки на електродних матеріалах робить розглянуті в роботі електроліти перспективними для використання у ХДС при температурах понад 30⁰ С, коли інші електроліти демонструють високий струм розряду.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

Проведені дослідження підтвердили залежність діапазона потенціалів електрохімічної стійкості електролітів на основі *bis*(саліцило)боратів та *bis*(оксалато)боратів лужних металів та амонію не тільки від властивостей катіону солі, але й аніону. Встановили вплив методу приготування та очищення електроліту на його електрохімічні властивості.

Показана спроможність розчинів цих солей формувати захисну плівку на поверхні електродів, яка утворюється на першому циклі заряд –розряду в діапазоні потенціалів – 1 ÷ +0,5 В. Внаслідок утворення захисної плівки на анодних і катодних матеріалах електроліти на основі *bis*(оксалато)борату і *bis*(саліцилато)борату стійкіші до агресивного атмосферного середовища.

Підтвердили залежність потенціалу відновлення лужного металу від природи розчинника та фізико-хімічних властивостей розчинів солей, які залежать від здатності до сольватації катіону солі та будови аніону.

Розроблено новий електроліт на основі розчину *bis*(саліцило)борату натрію для натрій-іонних акумуляторів з покращеною термічною стійкістю та здатністю до циклування із незмінною ємністю 85 мА•год/г та літій-іонних акумуляторів із незмінною ємністю 100 мА•год/г.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В роботі вирішено науково-практичну задачу щодо встановлення впливу хімічного складу розчинів та природи аніона *біс*(оксалато)боратів і *біс*(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 (K^+ , Na^+ , Li^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Bu_4N^+ , Rb^+ , Cs^+) та аніона *біс*(саліцилато)боратів та *біс*(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 іонного радіусу катіона лужного металу ($Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ \approx Cs^+$). У випадку іонів Rb^+ та 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 $(NH_2)(NH)$ –групою розчинника, що сприяє появі сольватних комплексів солі та розчинника. Наявність такого комплексу змінює фізико-хімічні та електрохімічні властивості електроліту.

3. Виявлено, що розчинність *біс*(саліцилато)боратів в АДР не залежить від радіусу катіона лужного металу, а у *біс*(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 MeВОВ, що пов'язано з хімічною будовою аніону. Низькосиметричний іон *біс*(саліцилато)борату краще взаємодіє з АДР, ніж високосиметричний *біс*(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 іонного 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 іоном 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 ¹³C ЯМР, ІЧ та СЕІ доведено, що зміна будови розчину MBSB електроліту відносно розчину BOB відбувається за рахунок низької симетрії іона 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 NaPF₆ та здатністю до циклування з незмінною ємністю 85 мА•год/г (за швидкості розрядження C/10, з катодом на основі NaCrO₂ (модифікований титаном)) та літій-іонних акумуляторів із незмінною ємністю 100 мА•год/г (за швидкості розрядження C/10, з катодом LiMn₂O₄) і 210 мА•год/г (за швидкості розрядження C/10, з катодом LiV₃O₈).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – Москва: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
2. Gray F. M. Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications / F. M.Gray. – New York: VCH, 1991. – 245 p.
3. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт. – Москва: Мир, 1991. – 763 с.
4. Кустов Л. М. Ионные жидкости как каталитические среды / Л. М. Кустов, Т. В.Васина, В. А. Ксенофонтов // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 13.
5. Ketabi S. Polymer–Ionic liquid Electrolytes for Electrochemical Capacitors : PhD thesis / Ketabi S. – Toronto, 2015. – 219 p.
6. Jain N. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids / N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan // Tetrahedron. – 2005. – Vol. 61, № 5. – P. 1015–1060.
7. Lall -ramnarine S. I. Synthesis, characterization and radiolytic properties of bis(oxalato)borate containing ionic liquids. / [S. I. Lall -ramnarine, A. Castano, G. Subramaniam at al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2009. – Vol. 78, № 12. – P. 1120–1125.
8. Vijayaraghavan R. Effect of hydrophobic and hydrophilic organic salts on charge transfer polymerisation of styrene. / R. Vijayaraghavan, D. R. MacFarlane // European polymer journal. – 2006. – Vol. 42, № 8. – P. 1830–1835.
9. Lewandowski A. Ionic liquids as electrolytes for Li –ion batteries—An overview of electrochemical studies. / A. Lewandowski, A. Srwiderska –Mocek // Journal of Power Sources. – 2009. – Vol. 194, № 2. – P. 601–609.
10. Wang J. Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries. / J.Wang, Y.Li, X.Sun // Nano Energy. – 2013. – Vol. 2, № 4. – P. 443–467.
11. Waldvogel S. Novel fluorine –free electrolyte system for supercapacitors. / S.Waldvogel, I.Malkowsky, U.Griesbach, H.Pötter // Electrochemistry Communications. – 2009. – Vol. 11, № 6. – P. 1237–1241.

12. Nanbu N. Physical and electrochemical properties of quaternary ammonium bis(oxalato)borates and their application to electric double –layer capacitors. / N.Nanbu, T.Ebina, H.Uno, S.Ishizawa // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 52, № 4. – P. 1763–1770.

13. Ketack K. Properties of asymmetric benzyl –substituted ammonium ionic liquids and their electrochemical properties. / K.Ketack, C. M.Lang, P. A.Kohl // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152, № 2. – P. 56–60.

14. Kirchner B. *Ionic Liquids* / B. Kirchner. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 346 p. – (Topics in Current Chemistry; 1).

15. Dean P. M. Structural analysis of low melting organic salts: perspectives on ionic liquids. / P. M.Dean, J. M.Pringle, D. R.MacFarlane // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 32, № 12. – P. 9144–9153.

16. House L. *Ionic Liquids Physicochemical Properties* / L.House, J.Hill. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 478 p.

17. Larush L. On the electrochemical and thermal behavior of lithium bis (oxalato) borate (LiBOB) solutions. / L.Larush, H.Teller, M.Biton, E.Zinigrad // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 174, № 2. – P. 400–407.

18. Шварц Е. М. Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями / Е. М. Шварц. – Рига: Изд –во АН ЛатвССР, 1968. – 224 с.

19. Method for the production of hydrogen –bis (chelato) borates and alkali metal –bis (chelato) borates: Patent U. S. 7208131: COIB3.5/10. US 2004/0116384 A1; filed Feb. 15, 2002; published Apr. 24, 2007;

20. Elektrolyt zur Verwendung in elektrochemischen Zellen: Patent. DE 102006055770: H01M10/0566. DE200610055770; filed Nov. 25, 2006; published Jun. 28, 2007;

21. Eberwein M. Die Synthese und elektrochemische Charakterisierung von neuen stabilen Lithiumsalzen mit organischen Anionen und Untersuchungen an Polymer. / M.Eberwein –Gelelektrolyten : дис. канд. хім. наук / Eberwein Michael – Regensburg, 2003. – 172 p.

22. Lithium bisoxalato borate, the production thereof and its use as a conducting salt: Patent U. S. 6506516: C01B35/10; H01M6/04 . PCT/EP99/03908; filed Jun. 7, 1999; published Jan. 14, 2003;

23. Electrolytic orthoborate salts for lithium batteries: Patent U. S. 7527899: H01M 6/4, H01M 6/8, C07F 5/02, C01B 35/06. US 2004/00342.53 A1; filed Jun. 18, 2001; published May 5, 2009;

24. Peng Y. Convenient synthesis of various ionic liquids from onium hydroxides and ammonium salts. / Y.Peng, J.Li, G.Li, S.Yu // Tetrahedron Letters. – 2009. – Vol. 50, № 29. – P. 4286–4288.

25. Li Y. Microwave synthesis of zeolite membranes: a review. / Y.Li, W.Yang // Journal of Membrane Science. – 2008. – Vol. 316, № 1-2. – P. 3–17.

26. Горобец Н. Применение микроволнового излучения в органическом синтезе [Электронный ресурс] / Николай Горобец // Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина – Режим доступа до ресурсу: <http://chemistry.org.ua/librr/lib002.pdf>.

27. Cherbański R. Intensification of desorption processes by use of microwaves— an overview of possible applications and industrial perspectives. / R.Cherbański, E.Molga // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2009. – Vol. 48, № 1. – P. 48–58.

28. Шавшукова С. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения : дис. канд. хім. наук : 07.00.10 / Шавшукова С. Ю. – Уфа, 2003. – 139 с.

29. Morteza O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. / O.Morteza, O.Mirzaee // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 494, № 1-2. – P. 175–189.

30. MacKenzie K. A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion. / K.MacKenzie, O.Dunens, A.Harris // Separation and purification Technology. – 2009. – Vol. 66, № 2. – P. 209–222.

31. Бикбулатов И. Х. Применение электромагнитного излучения СВЧ диапазона в химической технологии. / И. Х.Бикбулатов, Р. Р. Даминев, Н. С. Шулаев, Е. А. Шулаева // Butlerov Communications. – 2009. – Vol. 18, № 8. – P. 1–28.

32. Ebadzadeh T. Microwave –assisted sintering of zircon. / T.Ebadzadeh, M.Valefi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 10. – P. 246–249.
33. Добош Д. Электрохимические константы : справочник для электрохимиков / Д.Добош. – Москва: Мир, 1980. – 365 с.
34. Galiński M. Ionic liquids as electrolytes. / M.Galiński, A.Lewandowski, I.Stepniak // *Electrochimica acta*. – 2006. – Vol. 51. – P. 5567–5580.
35. Сыромятников В.Г. Полимерные электролиты для литиевых химических источников тока. / В.Г. Сыромятников, Л.П. Паскаль, О.А. Машкин // *Успехи химии*. – 1995. – Т. 64, № 3. – С. 265 –274.
36. Иванов–Шиц А. К. Материалы ионики твердого тела. / А. К.Иванов–Шиц, Л. Н.Демьянец // *Природа*. – 2003. – Т. 12. – С. 35 –43.
37. Кедринский И. А. Li –ионные аккумуляторы / И. А. Кедринский, В. Г. Яковлев. – Красноярск: Платина, 2002. – 268 с.
38. Bruglachner H. Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren. / H. Bruglachner : дис. канд. хим. наук – Regensburg, 2004. – 192 с.
39. Громадский, Д. Г. Особенности разряда двойного электрического слоя в системе пористый углеродный электрод - органический электролит / Д. Г. Громадский, В. Ю. Изотов. – Тамбов: издательство ТГТУ, 2010. – 97 с. – (Новости электрохимии органических соединений 2010: XVII совещание по электрохимии органических соединений с международным участием).
40. Gilliam R.J. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. / R.J. Gilliam, J.W.Graydon, D.W.Kirk, S.J.Thorpe // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32, № 3. – P. 359–364.
41. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium –Based Rechargeable Batteries. / K.Xu // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 104, № 10. – P. 4303–4417.
42. Никольский Б. П. Справочник химика / Б. П. Никольский. – Ленинград: Химия, 1971. – 1169 с.
43. Dudley J. Conductivity of electrolites for rechargeble lithium batteris. / J.Dudley, D.Wilkinson, G.Thomas, R.LeVae // *Journal of Poweer Sources*. – 1991. – Vol. 35, № 1. – P. 59–82.

44. Yang H. Thermal Stability of LiPF_6 Salt and Li⁺-ion Battery Electrolytes Containing LiPF_6 . / H. Yang, G. Zhuang, P. Ross // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 161, № 1. – P. 573–579.
45. Webber A. Conductivity and Viscosity of Solutions of LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, and Their Mixtures. / A. Webber // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1991. – Vol. 138, № 9. – P. 2586–2590.
46. Van Schalkwijk W. Advances in lithium ion batteries introduction / W. Van Schalkwijk, B. Scrosati. – Boston : Springer, 2002. – 513 p.
47. Dominey L. Thermally stable lithium salts for polymer electrolytes. / L. Dominey, V. Koch, T. Blakley // *Electrochimica Acta*. – 1992. – Vol. 37, № 9. – P. 1551–1554.
48. Сіренко В.І. Фторсульфонат літію – компонент апротонних електролітів літієвих джерел струму: дис. канд. хім. наук : 02.00.05 / В.І. Сіренко – Київ, 2000. – 139 с.
49. Громадський Д. Г. Високотужні суперконденсатори на основі пористих вуглецевих матеріалів з оптимізованими електродними складовими: дис. канд. хім. наук : 05.17.03 / Д. Г. Громадський – Київ, 2012. – 166 с.
50. Delgado M. I. Phase diagram of polymer electrolyte: $(x)(\text{PEO})-(1-x)\text{CF}_3\text{COOLi}$. / M. I. Delgado, N. M. Jurado, R. A. Vargas // *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. – 2012. – Vol. 62. – P. 77–82.
51. Lee H. S. A new family of anion receptors and their effect on ion pair dissociation and conductivity of lithium salts in non-aqueous solutions. / [H. S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen et al.] // *Electrochimica Acta*. – 1995. – Vol. 40, № 13-14. – P. 2353–2356.
52. McBreen J. Synthesis of a new family of fluorinated boronate compounds as anion receptors and studies of their use as additives in lithium battery electrolytes / J. McBreen, H. S. Lee, X. Q. Yang. – Boston : Upton, NY: Brookhaven National Lab, 2001. – P. 566–569. – (Office of Scientific & Technical Information Technical Reports).

53. Kodama D. Density, Viscosity, and solubility of carbon dioxide in glymes. / [D.Kodama, M.Kanakubo, M.Kokubo at all] // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – Vol. 302, № 1-2. – P. 103–108.

54. Borup R. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. / [R.Borup, J.Meyers, B.Pivovar at all] // Chemical reviews. – 2007. – Vol. 107, № 10. – P. 3904–3951.

55. Mogensen M. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. / M.Mogensen, N. M.Sammes, G. A.Tompsett // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 129, № 1-4. – P. 63–94.

56. Уилкинсон У. Л. Неньютоновские жидкости / У. Л.Уилкинсон. – Москва: Мир, 1964. – 216 с.

57. Sun X. Doped sulfone electrolytes for high voltage Li-ion cell applications. / X.Sun, C. A. Angell // Electrochemistry Communications. – 2009. – Vol. 11, № 7. – P. 1418–1421.

58. Świątosławski M. Electrochemical impedance spectroscopy study of C/Li₂MnSiO₄ composite cathode material at different states of charge. / [M. Świątosławski, M. Molenda, M. Grabowska et al.] // Solid State Ionics. – 2014. – Vol. 263. – P. 99–102.

59. Péter L. A systematic approach to the impedance of surface layers with mixed conductivity forming on electrodes. / L. Péter // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2013. – Vol. 17, № 12. – P. 3075–3081.

60. Zhang L. Molecular engineering toward stabilized interface: an electrolyte additive for high-performance Li-ion battery. / [L.Zhang, J.Huang, K.Youssef et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – Vol. 161, № 14. – P. A2262–A2267.

61. Бахматюк Б. П. Термодинамічні закономірності та кінетика електрохімічного впровадження літію в цеолітові структури / [Б. П. Бахматюк, Р. В. Ільницький, В. І. Мандзюк та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – 4, № 3. – С. 481–484.

62. Cecchetto L. Study of a Li-air battery having an electrolyte solution formed by a mixture of an ether-based aprotic solvent and an ionic liquid. / L.Cecchetto,

M.Salomon, B.Scrosati, F.Croce // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 213. – P. 233–238.

63. Ran L. Grinding aid–assisted preparation of high–performance carbon–LiMnPO₄. / [L. Ran, X. Liu, Q. Tang et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 114. – P. 14–20.

64. Riabokin O. L. Control of the State of Primary Alkaline Zn–MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. / O. L. Riabokin, A. V. Boichuk, K. D. Pershina // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 54, №6. – P. 614–622.

65. Wu Q. Investigations on high energy lithium –ion batteries with aqueous binder. / [Q.Wu, S.Ha, J.Prakash et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 114. – P. 1–6.

66. Seh Z. W. A highly reversible room –temperature sodium metal anode. . / O. L. Riabokin, A. V. Boichuk, K. D. Pershina // *ACS central science*. – 2015. – Vol. 1, №8. – P. 449–455.

67. Manivel A. Electrochemical behaviour of tetra –n –butylammonium nonaflate as an ionic liquid and as a supporting electrolyte in aprotic solvents: A comparative study. / A.Manivel, D.Velayutham, M. Noel // *Journal of electroanalytical chemistry*. – 2011. – Vol. 655, №1. – P. 79–86.

68. Bisquert J. Inductive behaviour by charge –transfer and relaxation in solid –state electrochemistry. / J.Bisquert, H.Randriamahazaka, G.Garcia –Belmonte // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 51, №4. – P. 627 –640.

69. Hiller M. M. The influence of interface polarization on the determination of lithium transference numbers of salt in polyethylene oxide electrolytes. / [M. M.Hiller, M.Joost, H. J.Gores et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 114. – P. 21–29.

70. Kazdobin K. A. Nature of the conductivity of kaolin under hydration and mechanochemical activation. / [K. A. Kazdobin, K. D.Pershina, V. V.Kokhanenko et al.] // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 50, №1. – P. 95–100.

71. Першина К. Д. Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів/ К. Д.Першина, К. О.Каздобін. – Київ: Освіта України, 2012. – 223 с.

72. Shih H. Electrochemical impedance spectroscopy for battery research and development / H.Shih, L.Tai-Chin. – Hampshire: Solartron Instruments a division of Solartron Group Ltd, 1996. – 61 p.

73. Bisquert J. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. / J.Bisquert, A.Compte // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2001. – Vol. 499, №1. – P. 112–120.

74. Schweiger H. –G. Entwicklung und Erprobung neuer Messgeräte und Methoden für die rationelle Optimierung von neuen Elektrolyten für Lithium –Ionen – Batterien: PhD thesis / Schweiger H. –G. – Regensburg, 2006. – 552 p.

75. Etacheri V. Challenges in the development of advanced Li–ion batteries: a review. / [V.Etacheri, R.Marom, R. Elazari et al.] // Energy & Environmental Science. – 2011. – Vol. 4, № 9. – P. 3243–3262.

76. Kaymaksiz S. Electrochemical stability of lithium salicylato –borates as electrolyte additives in Li –ion batteries. / [S. Kaymaksiz, F. Wilhelm, M. Wachtler et al.] // Journal of Power Sources. – 2013. – Vol. 239. – P. 659–669.

77. Xie B. A preliminary study on a new LiBOB/acetamide solid phase transition electrolyte. / [B. Xie, L. Li, H. Li et al.] // Solid State Ionics. – 2009. – Vol. 180, № 9–10. – P. 688–692.

78. Yang L. Effect of impurities and moisture on lithium bisoxalatoborate (LiBOB) electrolyte performance in lithium –ion cells. / [L. Yang, M. M. Furczon, A. Xiao et al.] // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195, № 6. – P. 1698–1705.

79. Monti D. Ionic liquid based electrolytes for sodium – ion batteries: Na⁺ solvation and ionic conductivity. / D.Monti, E.Jónsson, M. R.Palacín, P.Johansson // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 245 – P. 630–636.

80. Ponrouch A. Non-aqueous electrolytes for sodium – ion batteries. / [A.Ponrouch, D.Monti, A.Boschin et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, № 1 – P. 22–42.

81. Xue Z. M. New lithium salts with croconato –complexes of boron for lithium battery electrolytes. / Z. M.Xue, K. N.Wu, B.Liu, C. H.Chen // Journal of Power Sources.– 2007. – Vol. 171, № 2 – P. 944–947.

82. Boron Chelate Complexes: Patent U. S. 7709663: CO7D311/00. US 2006/0142608 A1; filed Feb. 16, 2006; published May 4, 2010;

83. Xue Z. M. LBD0B, a new lithium salt with benzenediolato and oxalato complexes of boron for lithium battery electrolytes. / Z. M.Xue, J. F.Zhao, J.Ding, C. H. Chen // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195, № 3 – P. 853–856.

84. Barthel J. A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes I. Synthesis and Properties of Lithium bis [1, 2 – benzenediolato (2 –) –O, O'] borate. / J.Barthel, M.Wühr, R.Buestrich, H. J.Gores // Journal of the Electrochemical Society. – 1995. – Vol. 142, № 8 – P. 2527–2531.

85. Xue Z. M. A new lithium salt with 3 –fluoro –1, 2 –benzenediolato and oxalato complexes of boron for lithium battery electrolytes. / Z. M.Xue, C. Q.Ji, W.Zhou, C.Chen // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195, № 11 – P. 3689–3692.

86. Barthel, J. A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes. / J.Barthel, R.Buestrich, E.Carl, H. J.Gores // Journal of the Electrochemical Society. – 1996. – Vol. 143, № 11 – P. 3565–3571.

87. Tris(oxalato)phosphates, method for their preparation and their use: Patent : U.S. 6693212: C07F9/06; H01M4/00. PCT/EP00/04301; filed May 12, 2000; published Feb. 17, 2004.

88. Handa M. A new lithium salt with a chelate complex of phosphorus for lithium battery electrolytes. / [M.Handa, S M.uzuki, J.Suzuki et al.] // Electrochemical and solid state letters. – 1999. – Vol. 2, № 2 – P. 60–62.

89. Nanbu N. Electrolytic properties of lithium chelatophosphates and application to lithium batteries. / N.Nanbu, K.Tsuchiya, Y.Sasaki // Journal of power sources. – 2005. – Vol. 142, № 1 –2 – P. 333–338.

90. Barthel J. A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes. V. Synthesis and Properties of Lithium Bis [2, 3 –pyridinediolato (2–) –O, O'] borate. / J.Barthel, A.Schmid, H. J.Gores // Journal of the Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147, № 1 – P. 21–24.

91. Barthel J. Lithium Bis [5 –fluoro –2 –olato –1 –benzenesulfonato (2 –) –O, O'] borate (1 –), a New Anodically and Cathodically Stable Salt for Electrolytes of

Lithium-Ion Cells. / J.Barthel, A.Schmid, H. J.Gores // Journal of The Electrochemical Society. – 1998. – Vol. 145, № 2– P. 17–20.

92. Barthel J. A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes IV. Investigations of the electrochemical oxidation of lithium organoborates. / [J.Barthel, R.Buestrich, H. J.Gores et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144, № 11– P. 3866–3870.

93. Xu W., Shusterman A. J., Marzke R., Angell C. A. Lithium (Malonato Oxalato) Borate: A New Asymmetric Chelatoborate Salt: The 204th Meeting of the Electrochemical Society, Orlando, Florida USA, 2003. P.110–116.

94. Conducting salts for galvanic cells, the production thereof and their use. Patent: DE 086274 .Panitz, J. C., Pötschke, D. R., Wietelmann, U. Frankfurt, DE: U.S.CHEMETALL GMBH, Pub. No.: WO/2005/086274, Publication Date:15.09.2005, International Application No.:PCT/EP2005/002439

95. Engelke S. Current and future sodium –ion battery research. / S. Engelke // International Journal of Energy Storage. – 2013. – Vol. 1, № 1 – P. 1–7.

96. Cutler R. W. Electrolyte Optimization Study for TiO₂ Nanotube Electrode in Sodium Ion Batteries.: PhD thesis / R. W. Cutler. – Boise, 2015. – 54 p.

97. Fang Y. Mesoporous amorphous FePO₄ nanospheres as high –performance cathode material for sodium-ion batteries. / [Y.Fang, L.Xiao, J.Qian et al.] // Nano letters. – 2014. – Vol. 14, № 6 – P. 3539–3543.

98. Liu Y. Porous amorphous FePO₄ nanoparticles connected by single –wall carbon nanotubes for sodium ion battery cathodes. / [Y.Liu, Y.Xu, X.Han et al.] // Nano letters. – 2012. – Vol. 12, № 11 – P. 5664–5668.

99. Moreau P. Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO₄. / P. Moreau, D. Guyomard, J.Gaubicher, F.Boucher // Chemistry of Materials. – 2010. – Vol. 22, № 14 – P. 4126–4128.

100. Zhu Y. Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO₄ in sodium-ion batteries and olivine LiFePO₄ in lithium –ion batteries. / [Y.Zhu, Y.Xu, Y.Liu et al.] // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5, № 2 – P. 780–787.

101. Lee K. T. Topochemical synthesis of sodium metal phosphate olivines for sodium-ion batteries. / [K. T.Lee, T. N.Ramesh, F.Nan et al.] // Chemistry of Materials. – 2011. – Vol. 23, № 16 – P. 3593–3600.

102. Pan H. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. / H.Pan, Y. S.Hu, L.Chen // Energy & Environmental Science. – 2013. – Vol. 6, № 8 – P. 2338–2360.

103. Zhao J. Electrochemical and thermal properties of α -NaFeO₂ cathode for Na-ion batteries. / [J.Zhao, L.Zhao, N.Dimov et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2013. – Vol. 160, № 5 – P. 3077–3081.

104. Yabuuchi N. Crystal structures and electrode performance of alpha –NaFeO₂ for rechargeable sodium batteries. / N.Yabuuchi, H.Yoshida, S.Komaba // Electrochemistry. – 2012. – Vol. 80, № 10 – P. 716–719.

105. Yabuuchi N. P2-type Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na-batteries. / [N.Yabuuchi, M.Kajiyama, J.Iwatate et al.] // Nature materials. – 2012. – Vol. 11, № 6 – P. 512.

106. Yu C. Y. NaCrO₂ cathode for high-rate sodium-ion batteries. / [C. Y.Yu, J. S.Park, H. G.Jung et al.] // Energy & Environmental Science. – 2015. – Vol. 8, №7 – P. 2019–2026.

107. Myung S. T. NaCrO₂ Cathode for High-rate Sodium-Ion batteries. / [S.Myung T., J.Park, H. G.Jung et al.] // Meeting Abstracts The Electrochemical Society. – 2016. – №9 – P. 664–664.

108. Ding J. J. Cycle performance improvement of NaCrO₂ cathode by carbon coating for sodium ion batteries. / J. J.Din, Y. N.Zhou, Q.Sun, Z. W. Fu // Electrochemistry Communications. – 2012. – Vol. 22 – P. 85–88.

109. Komaba S. Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO₂ vs. LiCrO₂. / [S.Komaba, C.Takei, T.Nakayama et al.] // Electrochemistry Communications. – 2010. – Vol. 12, № 3 – P. 355–358.

110. Xia X. NaCrO₂ is a fundamentally safe positive electrode material for sodium-ion batteries with liquid electrolytes. / X.Xia, J. R.Dahn // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2011. – Vol. 15, № 1 – P. A1–A4.

111. Shirpour M., Zhan X., Doeff M. Sodium-Ion Batteries: Beyond Lithium-Ion: 2015 TechConnect World Innovation Conference Washington, DC, June 14-17. Washington, 2015.

112. Ge C. Synthesis of novel organic –ligand –doped sodium bis(oxalato)borate complexes with tailored thermal stability and enhanced ion conductivity for sodium ion batteries. / [C.Ge, L.Wang, L.Xue et al.] // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 248 – P. 77–82.

113. Zavalij P. Y. Structures of potassium, sodium and lithium bis(oxalato)borate salts from powder diffraction data. / P. Y.Zavalij, Y.Shoufeng, M. S.Whittingham // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2003. – Vol. 59, № 6 – P. 753–759.

114. Smirnova N. N. Thermodynamic properties of tetrabutylammonium iodide and tetrabutylammonium tetraphenylborate. / [N. N.Smirnova, L. Y.Tsvetkova, T. A.Bykova et al.] // Thermochemica Acta. – 2009. – Vol. 483, №1-2 – P. 15–20.

115. Ue M. Electrochemical properties of quaternary ammonium borodiglycolates and borodioxalates. / M.Ue, K.Shima, S.Mori // Electrochimica acta. – 1994. – Vol. 39, №18 – P. 2751–2756.

116. Sharon L. Synthesis, characterization and radiolytic properties of bis(oxalato)borate containing ionic liquids. / [L.Sharon, A.Castano, G.Subramaniam et al.] // Radiation Physics & Chemistry. – 2009. – Vol. 78, № 12 – P. 1120–1125.

117. Bassett, J. The preparation and properties of some bis (salicylato) borate (III) salts with large cations. / [J.Bassett, P. J.Matthews] // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1978. – Vol. 40, № 6 – P. 987–992.

118. Crystalline, completely soluble lithium bis (oxalato) borate (LiBOB): Patent : U. S. 9093718: C07F5/02, C07D317/08, H01M10/0564, H01M10/0568, H01M10/0569. US 2010/0145076A1; filed Jul. 3, 2008; published Jul. 28, 2015.

119. Немодрук А. А. Аналитическая химия бора / А. А. Немодрук, З. К. Каралова – Москва: Наука, 1964. – 280 с.

120. Жаровський Ф. Г. Аналітична хімія / Ф. Г. Жаровський, А. Т. Пилипенко, І. В. П'ятницький – Київ: Вища школа, 1982. – 544 с. – (2).

121. Порай –Кошиц М. А. Основы структурного анализа химических соединений / М. А. Порай –Кошиц. – Москва: Высшая школа, 1989. – 182 с.
122. Hidenobu M. ^{11}B NMR study on the interaction of boric acid with Azomethine N. / [M.Hidenobu, M.Yoshinobu, T.Hiroyuki et al.] // Polyhedron. – 2004. – Vol. 23, № 6 – P. 955–961.
123. Колотыркин Я. М. Электрохимия металлов в неводных растворах / Я. М. Колотыркин – Москва: Мир, 1974. – 440 с.
124. Карапетян Э. А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Карапетян Э. А., Эйчис В. Н. – Москва: Химия, 1989. – 251 с.
125. Chaofeng L. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. / L.Chaofeng, G. N.Zachary, G.Cao // Materials Today. – 2016. – Vol. 19, № 2 – P. 109–123.
126. Микрюкова М. А. Сравнение традиционных органических растворителей с эфирами фосфорной кислоты в литий-ионных и суперконденсаторных системах. / М. А. Микрюкова, Д. В. Агафонов // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Vol. 15, № 3 – P. 111–118.
127. Микрюкова М. А. Органические эфиры фосфорной кислоты как растворители для электролитов суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов. / М. А. Микрюкова, Д. В. Агафонов, В. Н. Нараев // Электрохимическая энергетика. – 2014. – Vol. 14, № 1 – P. 40– 44.
128. Wibowo R. A study of the Na/Na^+ redox couple in some room temperature ionic liquids. / [R.Wibowo, L.Aldous, E. I.Rogers et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114, № 8 – P. 3618–3626.
129. Wibowo R. The group I alkali metals in ionic liquids: electrodeposition and determination of their kinetic and thermodynamic properties. / [R.Wibowo, L.Aldous, E. I.Rogers et al.] // ECS Transactions – 2010. – Vol. 33, № 7 – P. 523–535.
130. Lee H. Metal-Organic Framework as Positive Electrode Material of Lithium and Sodium Ion Batteries for Large –Scale Applications. In Meeting Abstracts. / [H. Lee, D. J.Lee, J.Song et al.] // The Electrochemical Society. – 2013. – № 4 – P. 229–229.

131. Huang Z. Synthesis, Structure, and Sodium Mobility of Sodium Vanadium Nitridophosphate: A Zero-Strain and Safe High Voltage Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. / Z.Huang, D.Buchholz, S.Passerini // *Energies*. – 2017. – Vol. 10, № 7 – P. 889.

132. Hongkyung L. Sodium zinc hexacyanoferrate with a well –defined open framework as a positive electrode for sodium ion batteries. / [L.Hongkyung, K.Yong, P.Jung-Ki, W. C.Jang et al.] // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48, №67 – P. 8416–8418.

133. Gerhard G. Handbook of Reference Electrodes / G. Gerhard – Berlin: Springer, 2013. – P. 25–31.

134. Bott A. Practical problems in voltammetry 3: reference electrodes for voltammetry. / A. Bott // *Current Separations*. – 1995. – № 14 – P. 64–69.

135. Panzer R. E. Behavior of carbon electrodes in aqueous and nonaqueous systems. / R. E. Panzer, P. J. Elving // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1972. – Vol. 119, № 7 – P. 864–874.

136. Батлер Дж. Электроды сравнения в апротонных органических растворителях. / Дж. Батлер // *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*. –1970. № 7 – P. 77–175.

137. Bard A. J. *Electrochemical Methods*. / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – New York: Jonhs Wiley & Sons Inc., 1980. – 864 p.

138. Wang S. Properties of Lithium bis (oxatolato) borate (LiBOB) as a Lithium Salt and Cycle Performance in LiMn_2O_4 Half Cell. / [Sai Wang, Weihua Qiu, Tao Li et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2006. – Vol. 1. – P. 250 –257.

139. Dursun K. A. A comparative examination of mono– and bis–chelate salicylatoborate complexes and the crystal structure of layered magnesium bis(salicylato)borate. / Dursun Ali Köse, Birgül Zümreoglu-Karan, Tuncer Hökelek // *Inorganica Chimica Acta*. – 2011. – Vol. 375, № 1. – P. 236–241.

140. Xie B. A preliminary study on a new LiBOB/acetamide solid phase transition electrolyte. / [Bin Xie, Lifei Li, Hong Li et al.] // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol. 180, № 9. – P. 688 –692.

141. Feng W. Binary room-temperature complex electrolytes based on LiClO₄ and organic compounds with acylamino group and its characterization for electric double layer capacitors. / [Feng Wu, Renjie Chen, Fan Wu et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 184, № 2. – P. 402–407.

142. Туракулов Ж. У. Синтез и исследование координационных соединений ацетата кальция с ацетамидом. [Электронный ресурс] / Ж. У. Туракулов, Т. А. Азизов // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* – 2018. – № 9, В. 51. – Режим доступа до ресурсу: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6315>.

143. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. [Электронный ресурс] / Б. Н. Тарасевич // Москва. – 2012. – Режим доступа до ресурсу: http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf.

144. Hiroshi N. Compounds in solid electrolyte interface (SEI) on carbonaceous material charged in siloxane-based electrolyte. / Hiroshi Nakahara, Steven R. Nutt // *Journal of power sources*. — 2006. — Vol. 160, № 2. — P. 1355–1360.

145. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. / Накамото К. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.

146. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. / Ю. Н. Кукушкин – Москва: Высшая школа, 1985. – 455 с.

147. Method for the production of hydrogen-bis (chelato) borates and alkali metal-bis (chelato) borates: Patent : U. S. 7208131: C01B3.5/10. US2004/0116384A1; filed Feb. 15, 2002; published Apr. 24, 2007.

148. Шемякина И. В. Исследования твердофазного синтеза бис (оксалато) бората лития-ионогенной добавки в электролит для литий-ионных аккумуляторов: Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах. Материалы X Международной конференции 23—27 июня 2008 года. Саратов, Россия, 2008. С. 219–220.

149. Zinigrad E. On the thermal behavior of Li bis(oxalato)borate LiBOB. / [Ella Zinigrad, Liraz Larush-Asraf, Gregory Salitra et al.] // *Thermochimica acta*. – 2007. – Vol. 457, № 1. – P. 64–69.

150. Amine K. Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications. / [K. Amine, J. Liu, S. Kang et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 129, № 1. – P. 14–19.

151. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. / Беккер Г. Пер. с нем. – Москва: Мир, 1965. – 237 с.

152. Уэндландт У. Термические методы анализа. / Уэндландт У. Перевод с англ. — Москва: «МИР». — 1978. — 526 с.

153. Фогельсон Р. Л. Температурная зависимость вязкости. / Фогельсон Р. Л., Лихачев Е. Р. // *Журнал технической физики*. — 2001. — Т. 71, № 8. — С. 128–131.

154. Горобец М. И. Сольватация и ассоциация ионов в системе LiClO₄—диметилсульфоксид / [М. И. Горобец, С. А. Кириллов, М. М. Гафуров и др.] // *Доповіді НАН України*. — 2014. — Т. 1. — С. 125–129.

155. Кириллов С. А. Температурная зависимость ассоциативных равновесий DMSO по спектрам комбинационного рассеяния. / [Кириллов С. А., Горобец М. И., Гафуров М. М. и др.] // *Журнал физической химии*. — 2014. — Т. 88, № 1. — С. 140–142.

156. Gafurov M. M. Spectroscopic study of solvation processes and ionic association in lithium salt solutions with ionic and aprotic solvents. / [Gafurov M. M., Kirillov S. A., Rabadanov K. S. et al.] // *Journal of Structural Chemistry*. – 2014. – Vol. 55, № 1. – P. 67–71.

157. Kirillov S. A. Phase diagrams and conductivity of lithium salt systems in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. / [Kirillov S. A., Gorobets M. I., Tretyakov D. O. et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Vol. 205. – P. 78–84.

158. Gafurov M. M. Phase equilibria and ionic solvation in the lithium tetrafluoroborate–dimethylsulfoxide system. / [Gafurov M. M., Kirillov S. A., Gorobets M. I. et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2015. – Vol. 81, № 6. – P. 912–918.

159. Виноградов Г. В. Реология полимеров. / Виноградов Г. В., Малкин А. Я. – Москва: «Химия», 1977. – 440 с.

160. Rodríguez–García J. Graphitic carbon foams as anodes for sodium–ion batteries in glyme–based electrolytes. / [Jorge Rodríguez-García, Ignacio Cameán, Alberto Ramos et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 270. – P. 236–244.

161. Vignarooban K. Current trends and future challenges of electrolytes for sodium–ion batteries. / [K.Vignarooban, R.Kushagra, A.Elango et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41, № 4. – P. 2829–2846.

162. Xiulin F. High–Performance All–Solid–State Na–S Battery Enabled by Casting–Annealing Technology. / [Xiulin Fan, Jie Yue, Fudong Han et al.] // *ACS nano*. – 2018. – Vol. 12, № 4. – P. 3360–3368.

163. Preeti J. Comparable Ionicity of the Solutions of Aprotic and Protic Ionic Liquids by Anion Substitution. / Preeti Jain, Anil Kumar // *J. Solution Chemistry*. – 2017. – Vol. 46, № 6. – P. 1–13.

164. Wojnarowska Z. Revealing the charge transport mechanism in polymerized ionic liquids: Insight from high pressure conductivity studies. / [Zaneta Wojnarowska, Hongbo Feng, Mariana Diaz et al.] // *Chemistry of Materials*. // – 2017. – Vol. 29, № 5. – P. 8082–8092.

165. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. / Юкельсон И. И. — Москва: Химия, 1968. — С. 472—473. — 848 с.

166. Gamma –butyrolactone (GBL) Pre –Review Report Expert Committee on Drug Dependence Thirty–fifth Meeting Hammamet, Tunisia, 4–8 June 2012.

167. Влайков Г. Г., Трачевский В. В. Транспортные явления и локальные поля в конденсированных средах. / Влайков Г. Г., Трачевский В. В. – Киев: Технический центр, 2013. – 338 с.

168. Першина Е. Д. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса. / Першина Е. Д., Каздобин К. А. // *Химия и технология воды*. – 2008. – Vol. 30, № 6. – P. 627 –642.

169. Шорникова О. Н. Связующие для полимерных композиционных материалов. / О. Н. Шорникова, Н. В. Максимова, В. В. Авдеев. – Москва: Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 2010. – 52 с.

170. Li Q. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. / [Qi Li, Juner Chen, Lei Fan et al.] // Green Energy & Environment. – 2016. – Vol. 1, № 1. – P. 18–42.

171. Литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы [Электронный ресурс]. – 2001. – Режим доступа до ресурсу: <https://www.ixbt.com/mobile/review/lipol.shtml>.

172. Dustmann Cord–H. Advances in ZEBRA batteries. / Cord–H Dustmann // Journal of Power Sources. – 2004. – Vol. 127, № 1–2. – P. 85–92.

173. Sudworth J. L. The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery / J. L. Sudworth // Journal of power sources. – 2001. – Vol. 100, № 1–2. – P. 149–163.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. 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 імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР ^{13}C та ^{11}B , участь у обговоренні результатів та написанні статті*).

2. 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. (*Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, розшифровка ІЧ-спектрів, ЯМР ^{13}C та ^{11}B , термогравіметричного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні статті*).

3. Физико –химические свойства тетраметиламмоний бис(салицило)бората/ **В. А. Диамант**, К. Д. Першина, В. В. Трачевский, К. А. Каздобин // *Журнал прикладной химии.* – 2015. – Т. 88, № 6.– С. 901–907. (*Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР ^{13}C та ^{11}B , термогравіметричного аналізу, участь у обговоренні результатів та написанні статті*)

4. Диамант В. А. Микроволновой синтез бис(оксалато)боратов щелочных металлов / **В. А. Диамант**, В. В. Трачевский, К. А. Каздобин. // *Укр. хим. журнал.* – 2015. – Т. 81, №4. – P. 179–183. (*Особистий внесок здобувача: синтез препаратів, очистка, розшифровка ІЧ-спектрів, ЯМР ^{13}C та ^{11}B , рентгенофазового аналізу, ТГА, участь у обговоренні результатів та написанні статті*)

5. Диамант В. А. Синтез и электрохимические характеристики композита LiFePO_4/C в электролите на основе LiBOB / А. В. Потапенко, Э. В. Панов, **В. А. Диамант.** // *Укр. хим. журнал.* – 2014. – Т. 80, № 7. – С. 52–56. (*Особис-*

тий внесок здобувача: синтез LiBOB, участь у обговоренні результатів та написанні статті)

6. 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 al.] // *Ukrainian Chemistry Journal*. – 2019 . – Vol. 85, №3. – P. 49–55. (Особистий внесок здобувача: синтез та очистка препаратів, вимірювання імпедансних спектрів, розшифровка ЯМР ^{13}C та ^{11}B , участь у обговоренні результатів та написанні статті)

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Діамант В. А. Фізико-хімічні властивості тетраметиламоній бис(саліцилато)борату / В. А. Діамант // Матер. конф. молодих учених ІЗНХ НАН України (м. Київ, 16 –17 листопада 2017р.). – Київ. – 2017. – С. 27–28. – усна доповідь.

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. // 3rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (Kiev, May, 2017). – Kiev. – 2017. – P. 61–65. – стендова доповідь.

9. Діамант В. А. Електроліти на основі бис(оксалато)боратів та бис(саліцилато)боратів лужних металів та заміщеного амонію, отримання та транспортні властивості / В. А. Діамант // Матер. наук. конф. молодих учених ІЗНХ НАН України (м. Київ, 30 листопада 2019р.). – Київ. – 2019. – С.8. – усна доповідь.

ДОДАТОК Б

ДОДАТКОВІ МАЛЮНКИ ТА ТАБЛИЦІ ДО РОЗДІЛУ 1.

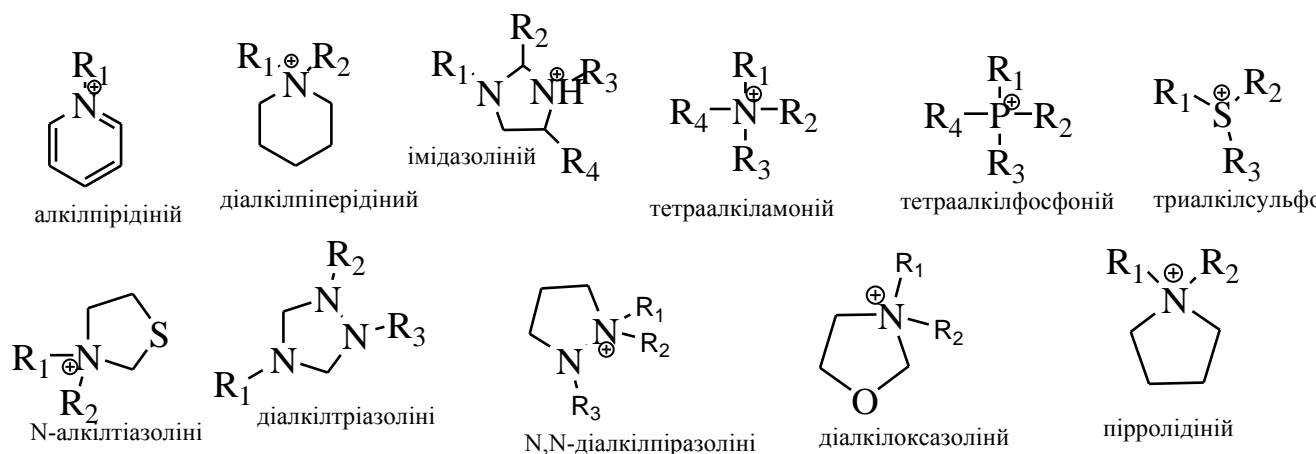


Рис. Б.1 – Будова органічних катіонів триалкілсульфонія, тетраалкілфосфонія, алкілпіридинія, N –алкілтіазолінія, N,N –діалкілтріазолінія, N,N –діалкілоксазолінія і N,N –діалкілпіразолінія

Табл. Б.1 – Будова та властивості комплексних сполук бору

Тип комплексу		
<p style="text-align: center;">$\text{Me}^{\oplus} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{O}^{\ominus})_2 \right]$</p>	<p style="text-align: center;">$\text{Me}^{\oplus} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{O}^{\ominus})_2 \right]$</p>	<p style="text-align: center;">$\text{Me}^{\oplus} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{O}^{\ominus})_2 \right]$</p>
<p style="text-align: center;">$\text{Me}^{\oplus} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{O}^{\ominus})_2 \right]$</p>	<p style="text-align: center;">$\text{Me}^{\oplus} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{O}^{\ominus})_2 \right]$</p>	<p style="text-align: center;">$\text{Na}_2 \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{O}^{\ominus})_2 \right]$</p>
Здатність до полімеризації		

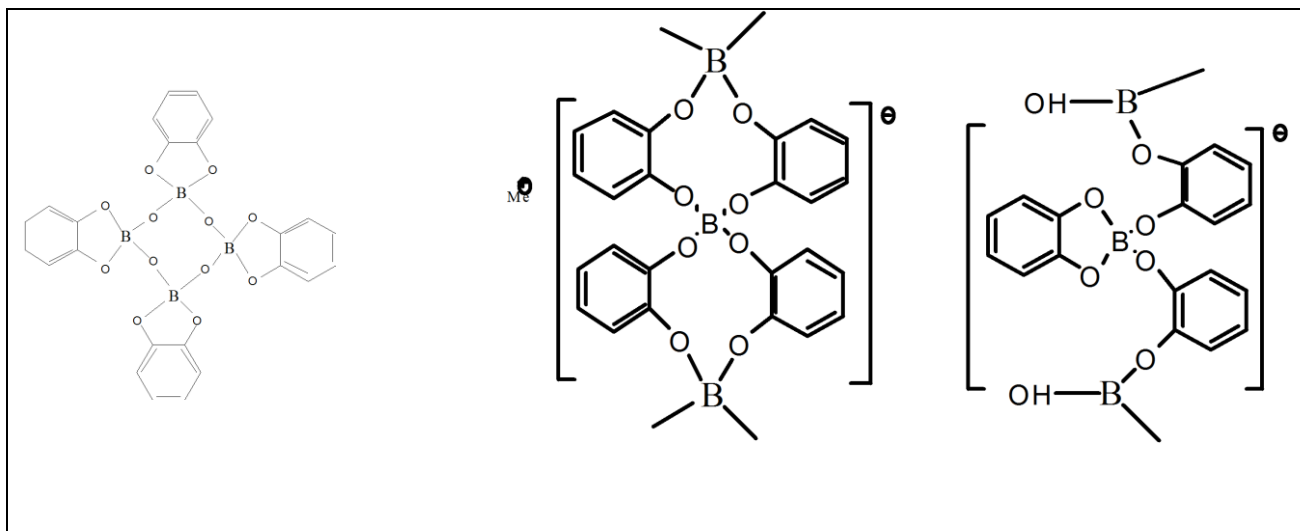


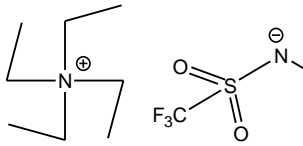
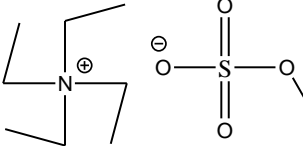
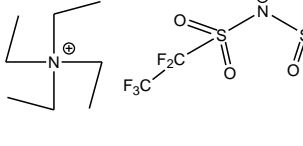
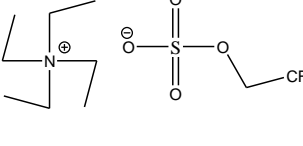
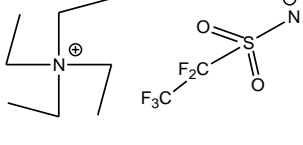
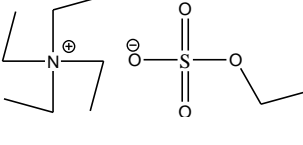
Табл. Б.2 – Вплив симетрії катіону на температуру плавлення [16]

тетраалкіламонійна сіль	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	тетраалкіламонійна сіль	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$
	403		378
	383,15		295,15

Табл. Б.3 – Зміна точки плавлення при введенні функціональних груп до катіону тетраалкіламонію [16]

тетраалкіламонійна сіль	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	тетраалкіламонійна сіль	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$
	277,65		295,15

Табл. Б.4 – Залежність температури плавлення від розміру аніону [16]

тетраалкіламонійна сіль	$T_{пл., K}$		$T_{пл., K}$
	383,15		278,15
	356,15		264,15
	342,15		260,15

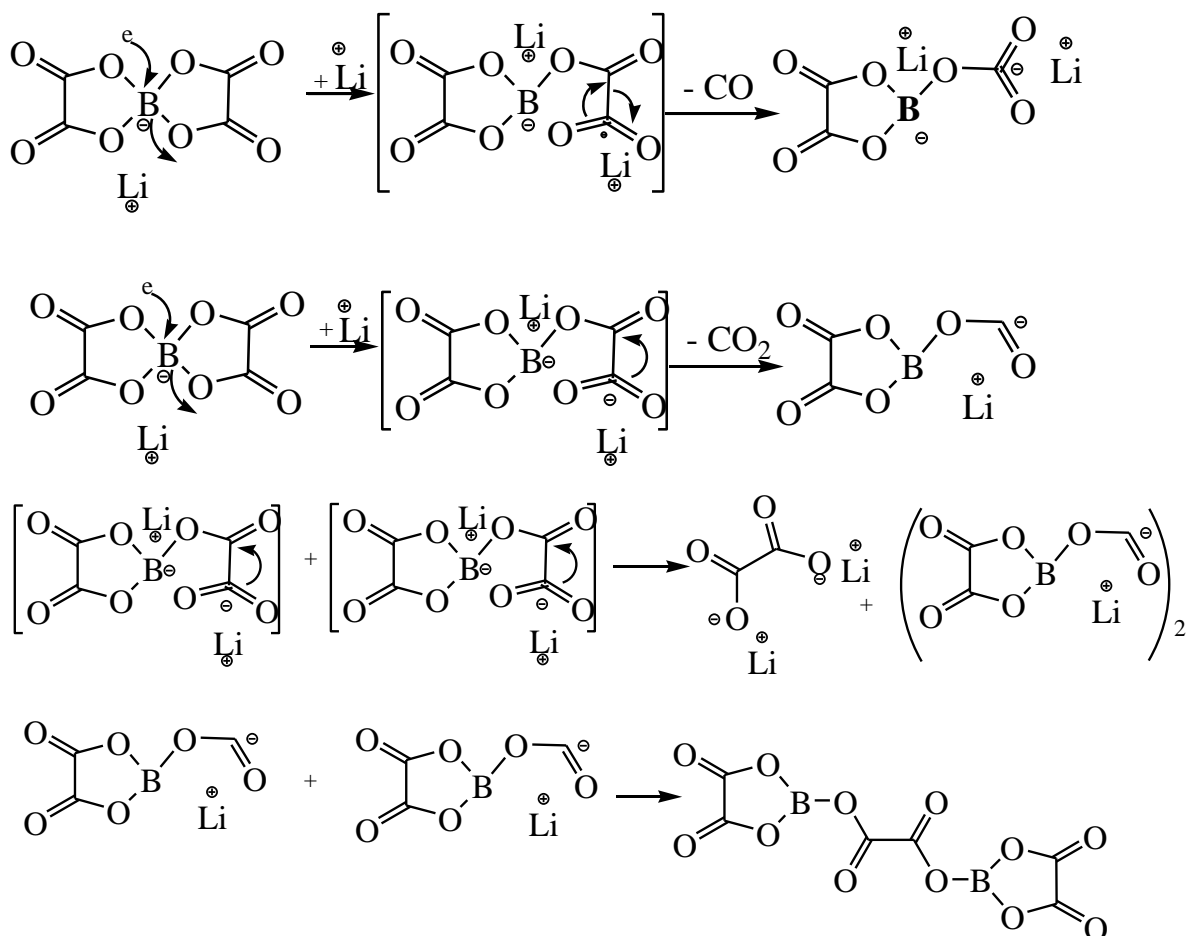
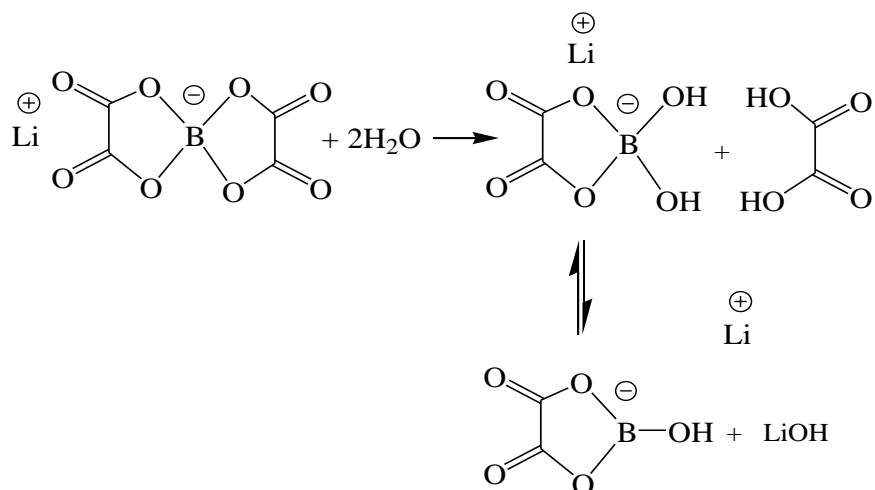


Рис. Б.2 – Схема реакції відновлення і формування твердої електролітної плівки на поверхні електродів

Рис. Б. 3 – Схема гідролізу літій *біс*(оксалато)борату [78]

ДОДАТОК В

ІЧ -СПЕКТРИ MBSB (M=Li, Na, K)

Рис. В. 1 – ІЧ -спектр LiBSB в LiF

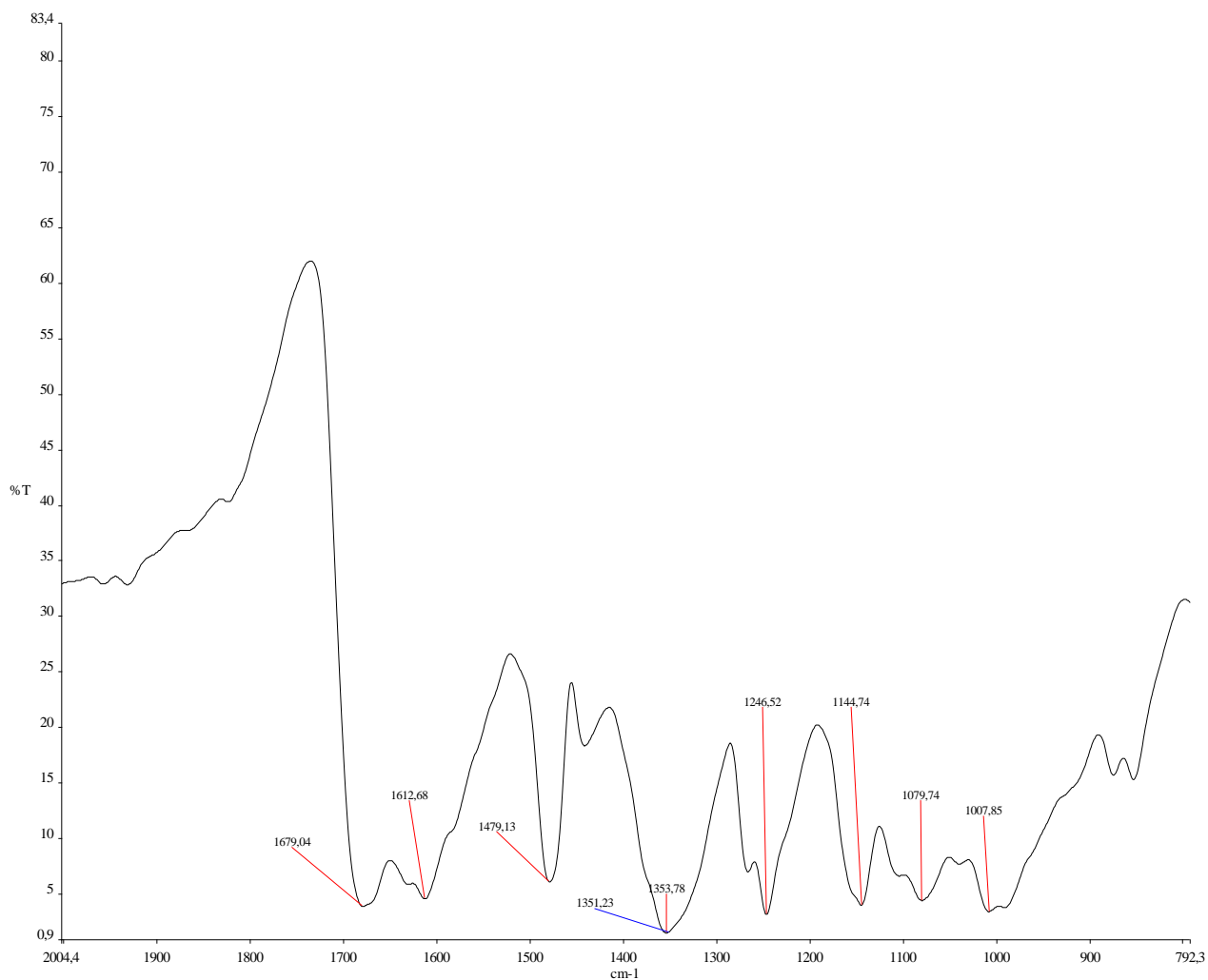


Рис. В. 2 – ИЧ -спектр LiBSB в KBr

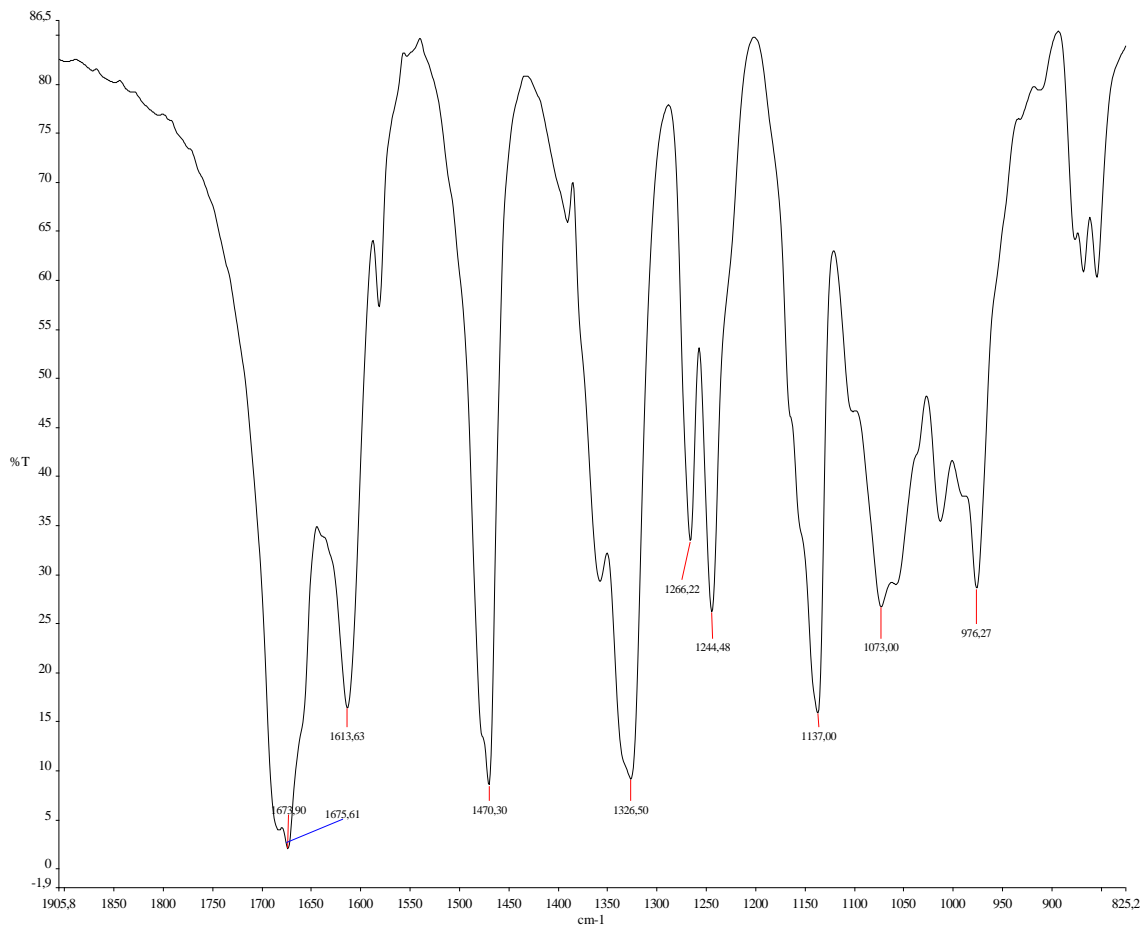


Рис. В. 3 – ИЧ -спектр NaBSB в NaBr

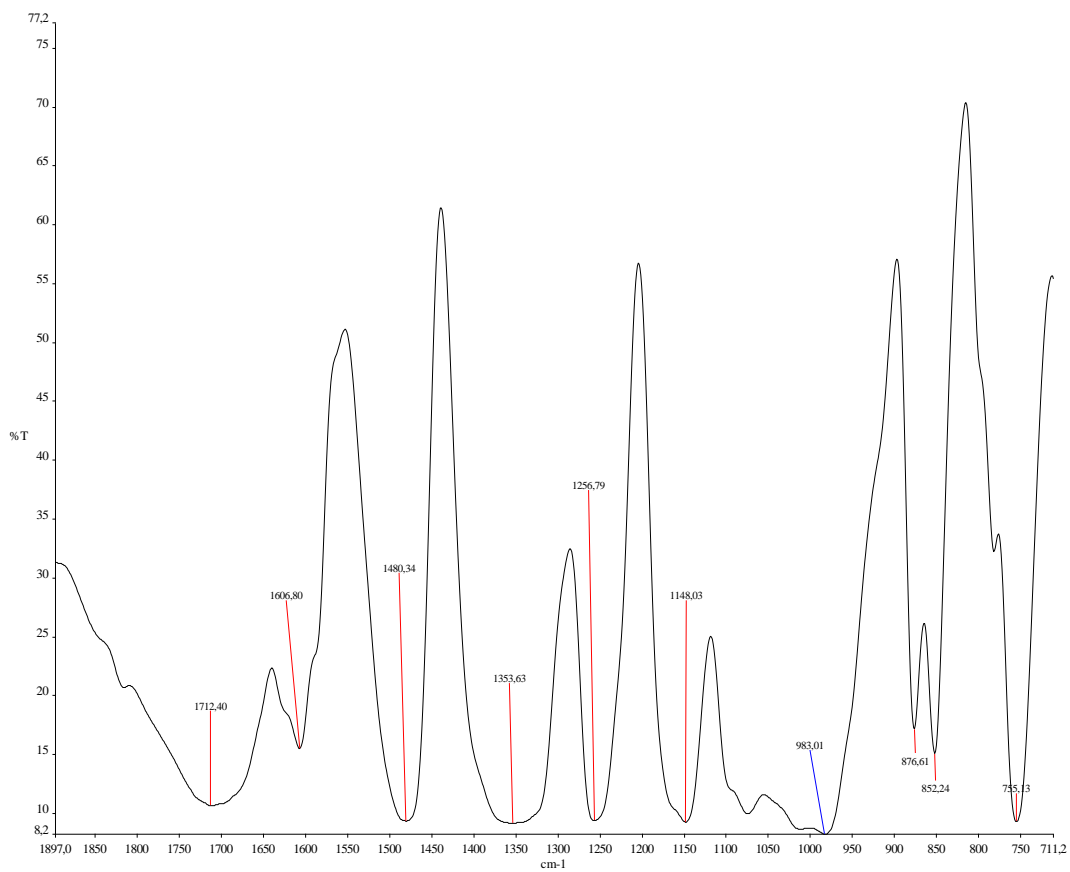


Рис. В. 4 – ИЧ -спектр NaBSB в KBr

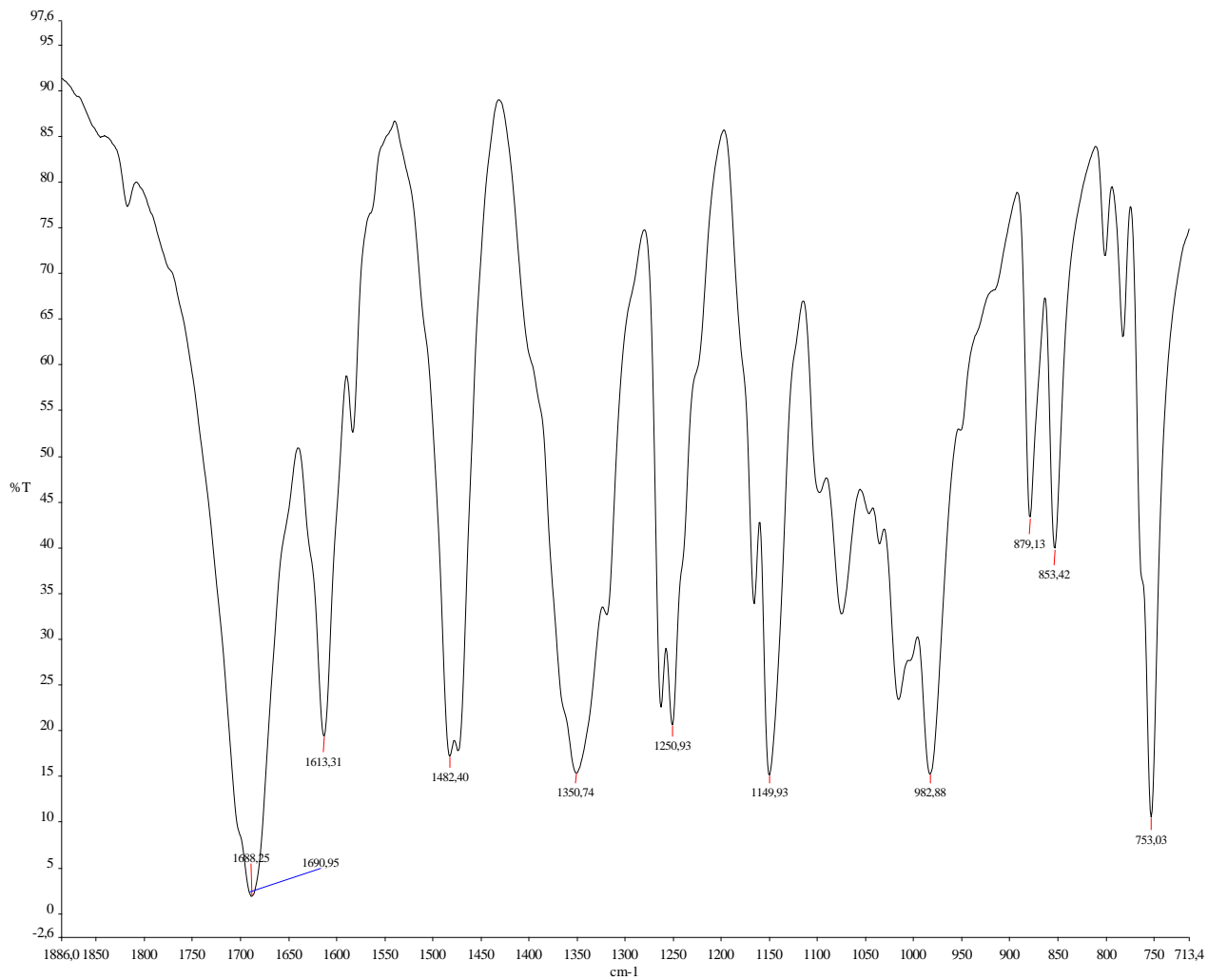


Рис. В. 5 – ИЧ -спектр KBSB в KBr

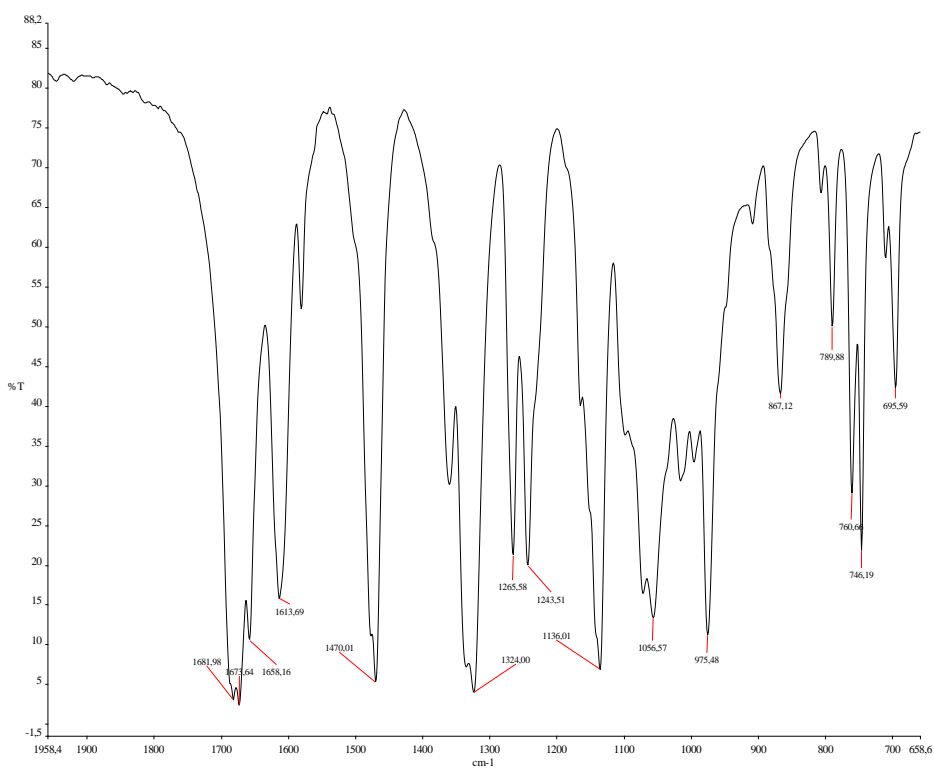


Рис. В. 6 – ІЧ -спектр LiBSB•5AA

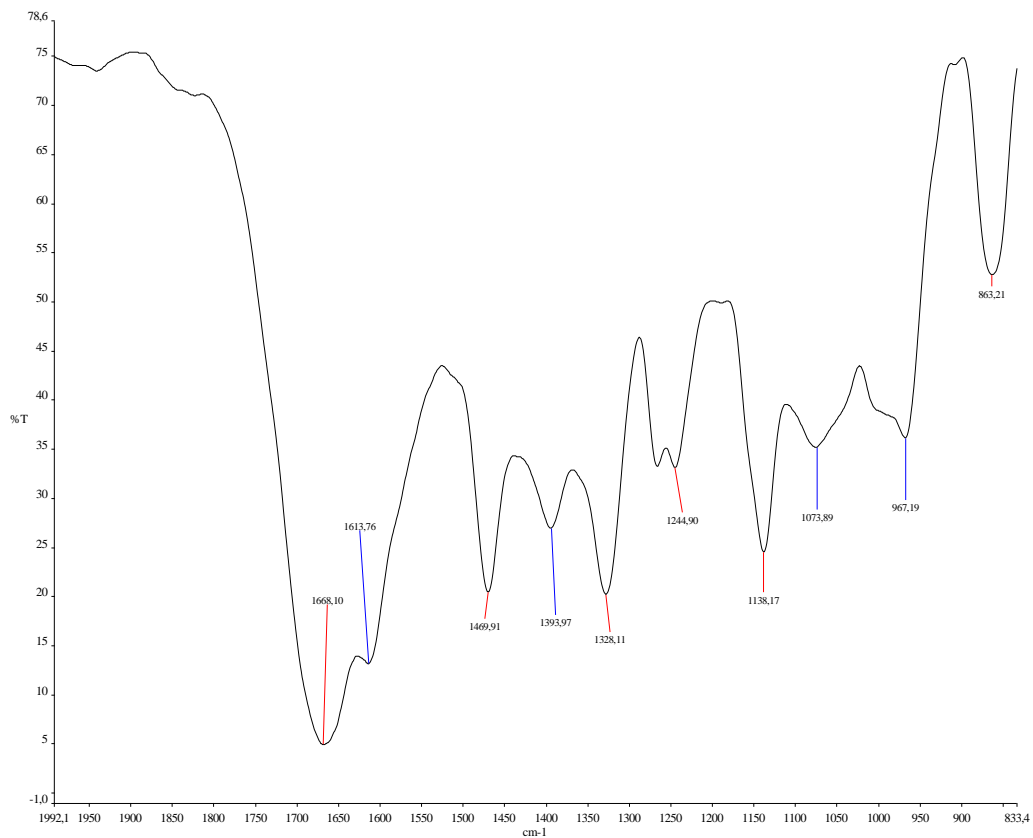
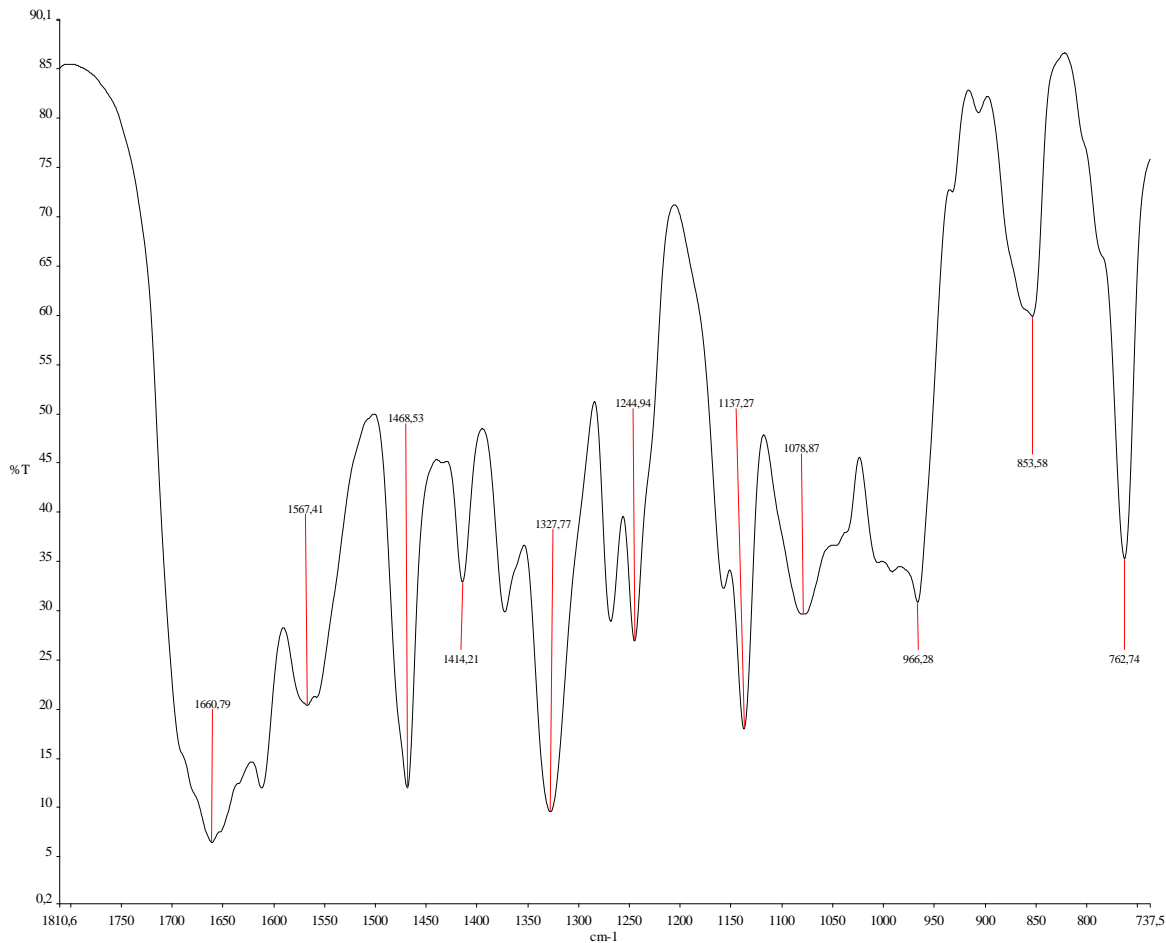


Рис. В. 7 – ІЧ -спектр LiBSB•3N –МАА



ДОДАТОК Г

ІЧ -СПЕКТРИ МВОВ (M=Li, Na, K, Cs)

Рис. Г. 1 – ІЧ -спектр LiBOB в LiF

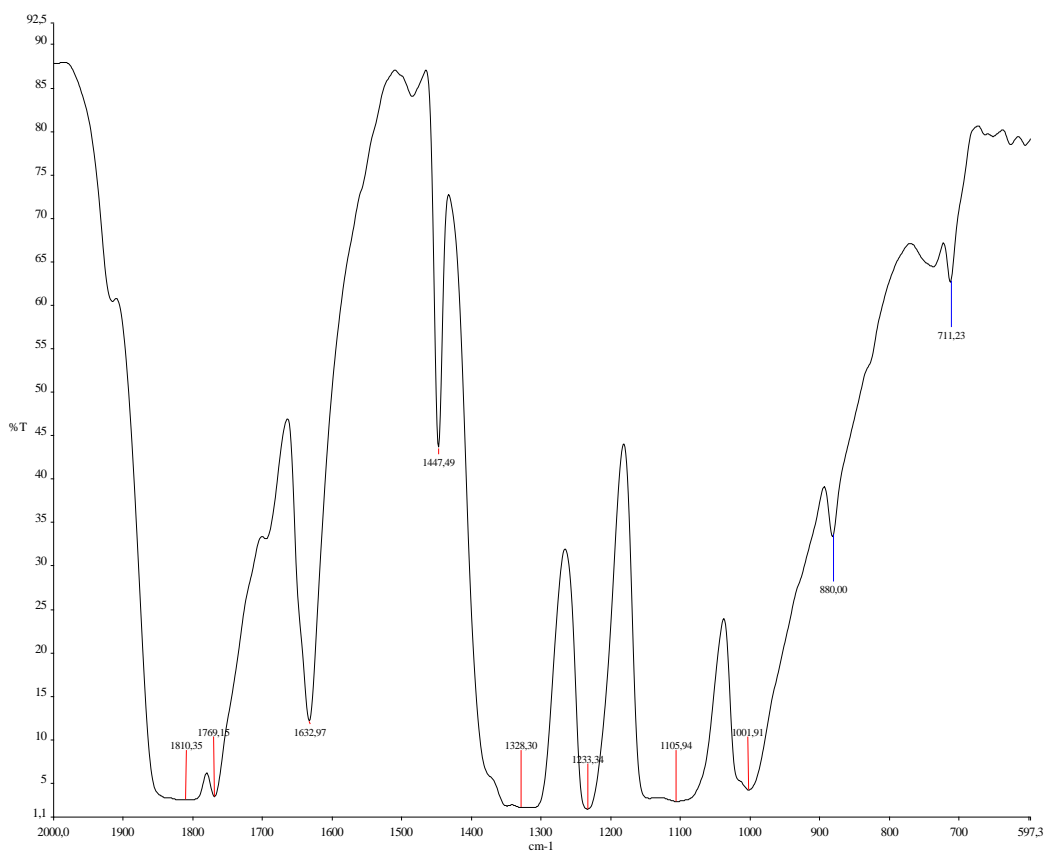


Рис. Г. 2 – ІЧ -спектр NaBOB в NaBr

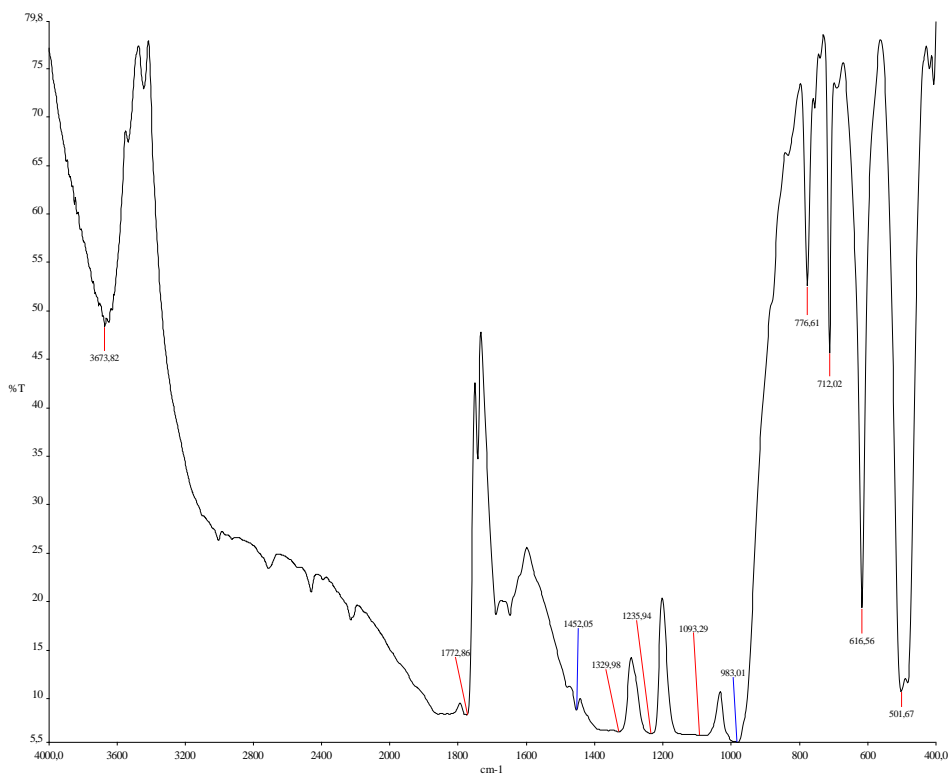


Рис. Г. 3 – ИЧ -спектр КВОВ в КВr

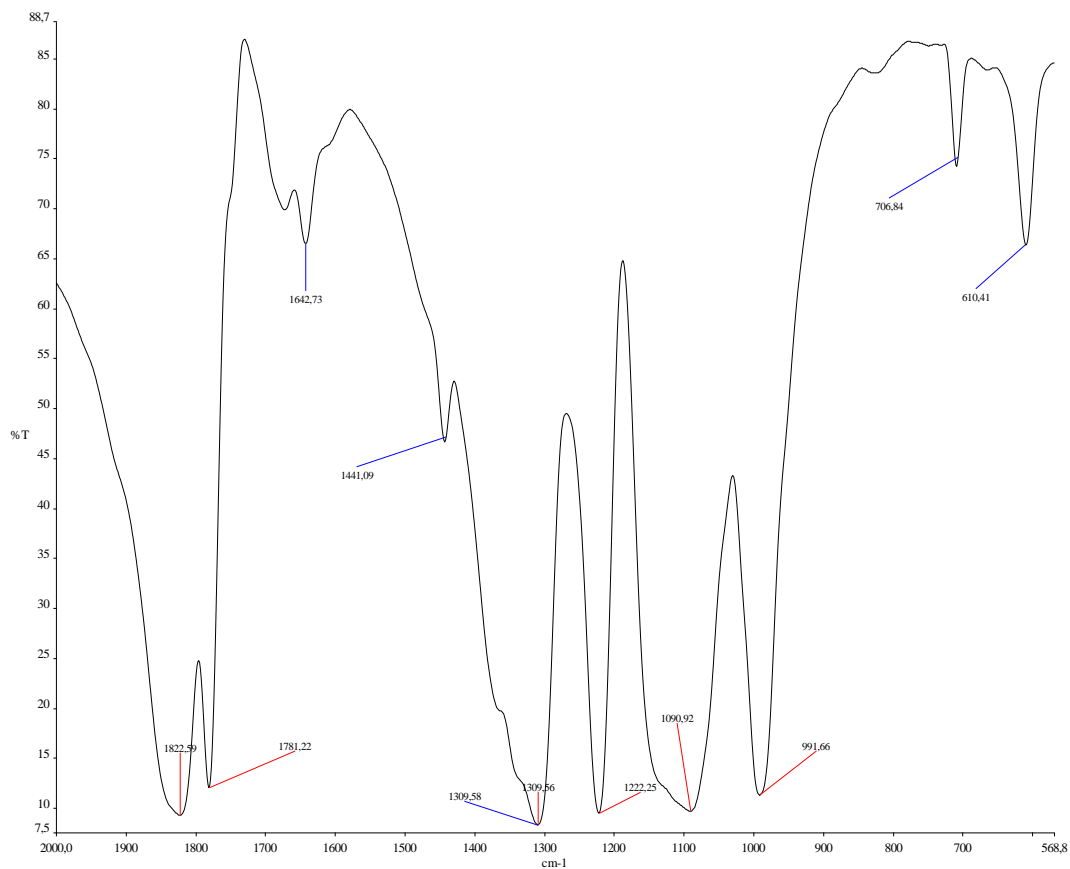
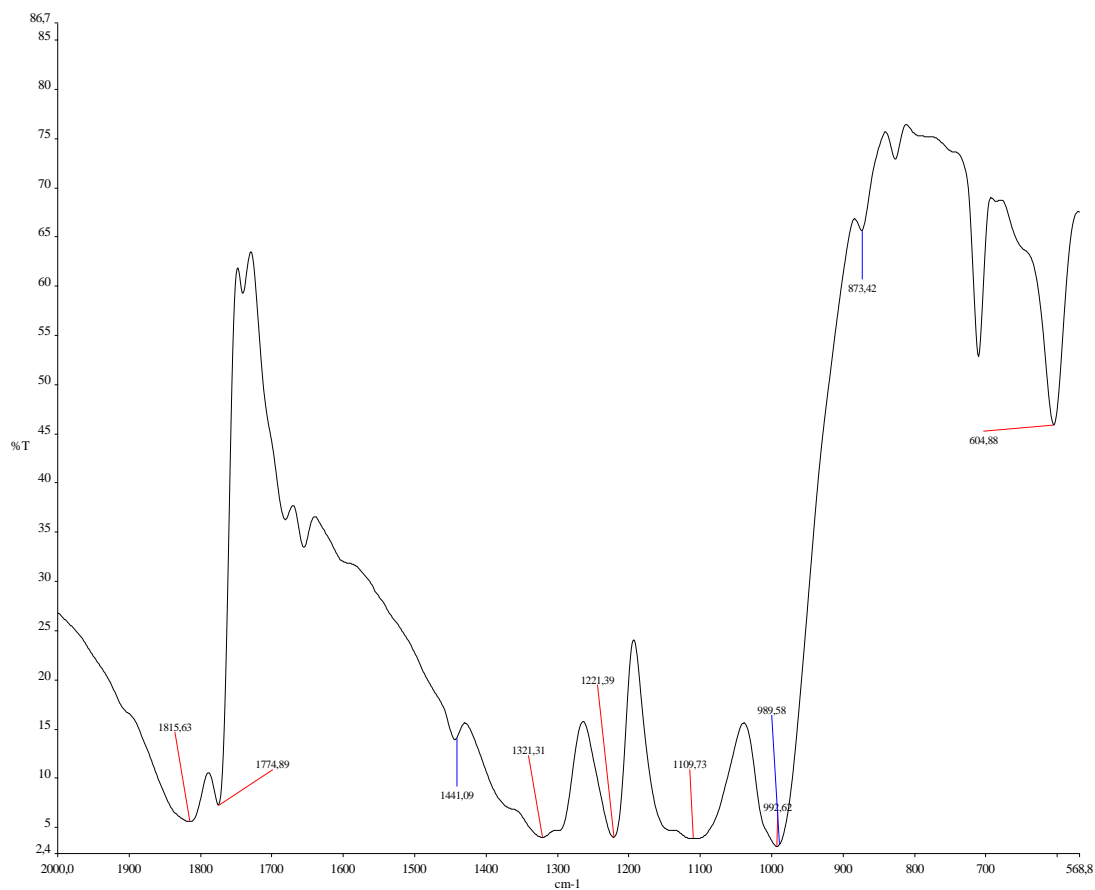


Рис. Г. 4 – ИЧ -спектр CsVOV в CsBr



ДОДАТОК Д

ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

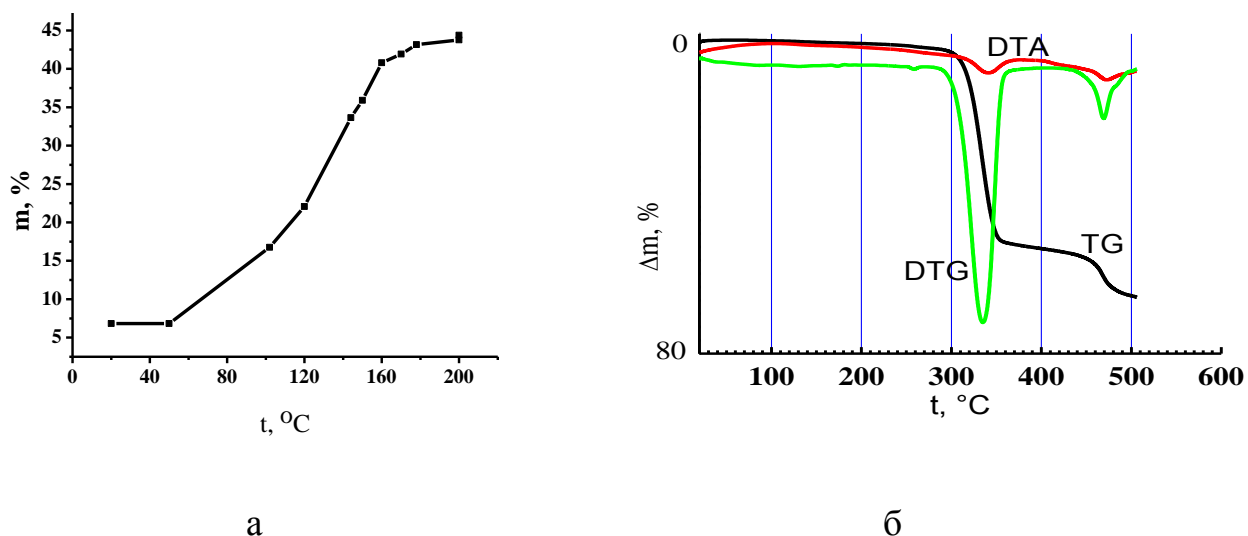


Рис. Д. 1 – Результати термічних досліджень; а – термо –кінетична крива отримання LiBOB, б – Термічний аналіз LiBOB

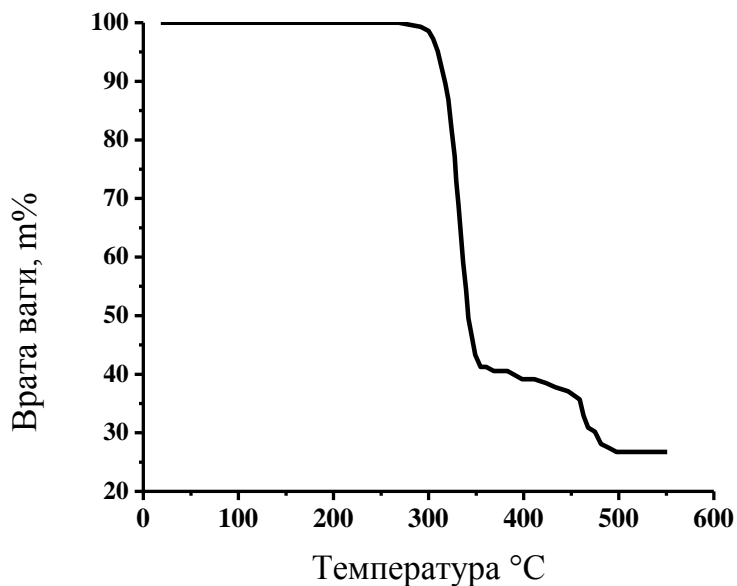


Рис. Д. 2 – Термогравіметрична крива LiBOB, швидкість зйомки $5^\circ\text{C}/\text{хв}$

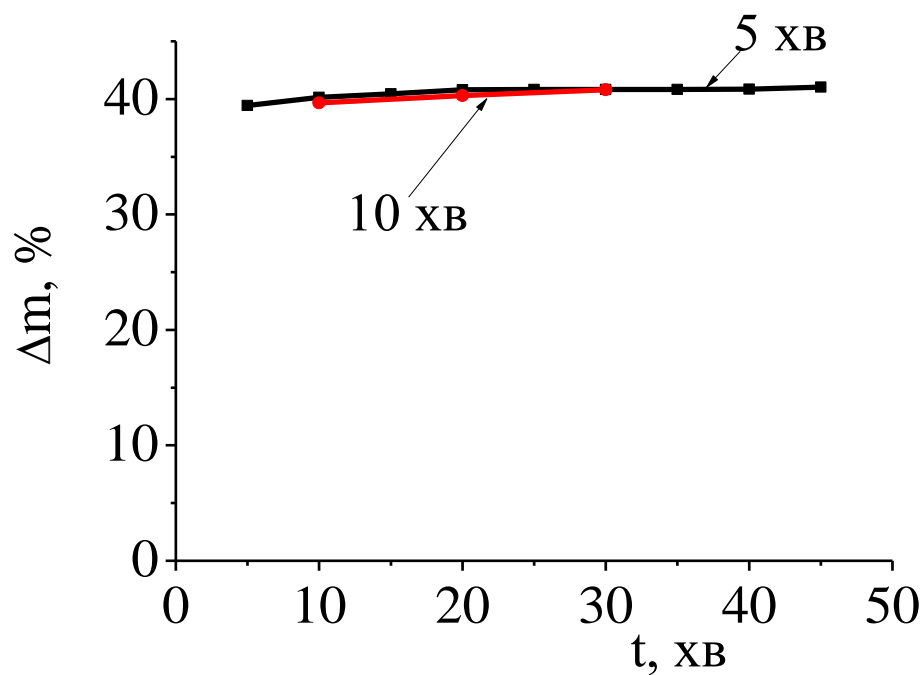


Рис. Д. 3 – Втрата маси внаслідок мікрохвильової обробки LiBOB з інтервалом в 5 і 10 хв

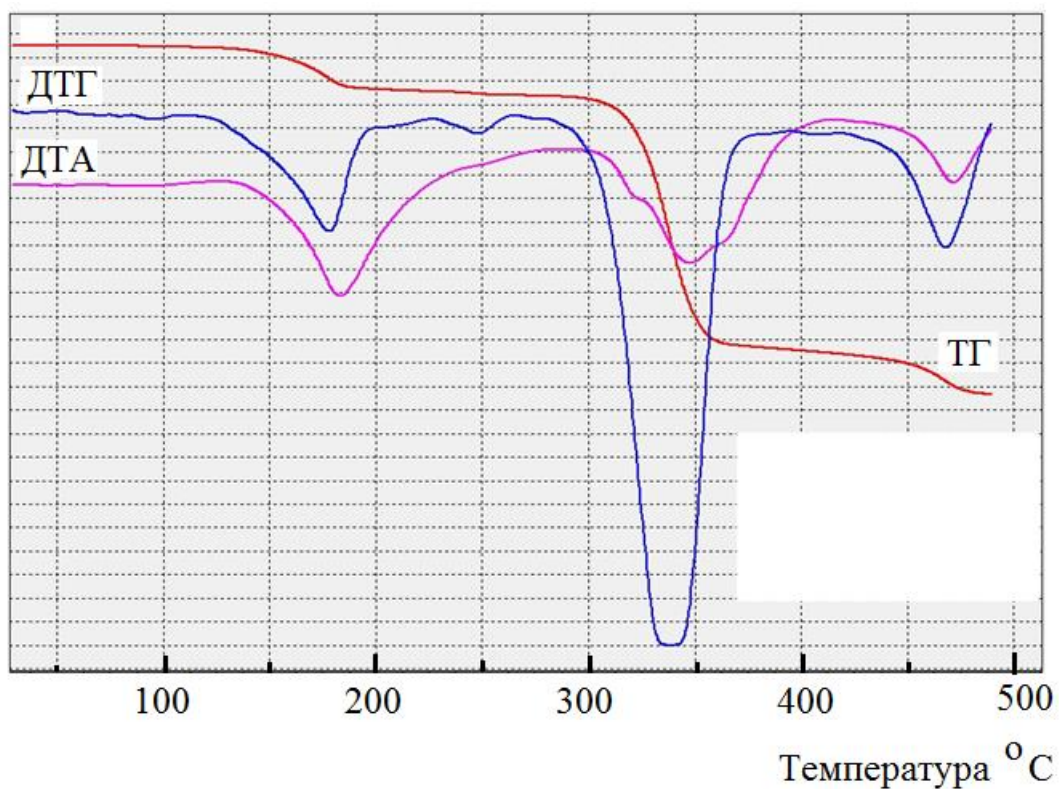


Рис. Д. 4 – Результати термічних досліджень зразка NaBOB після обробки мікрохвильовим випромінюванням (час обробки 5 хвилини).

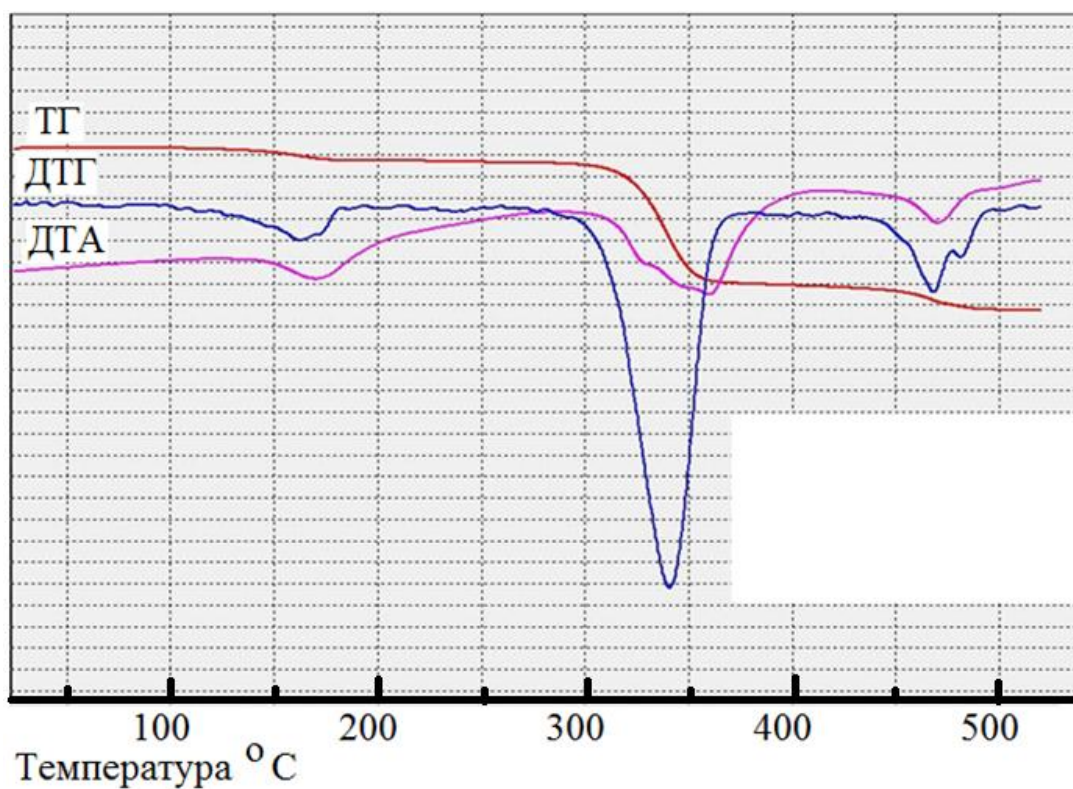


Рис. Д. 5 – Результати термічних досліджень зразка NaBOV після обробки мікрохвильовим випромінюванням (час обробки 10 хвилин).

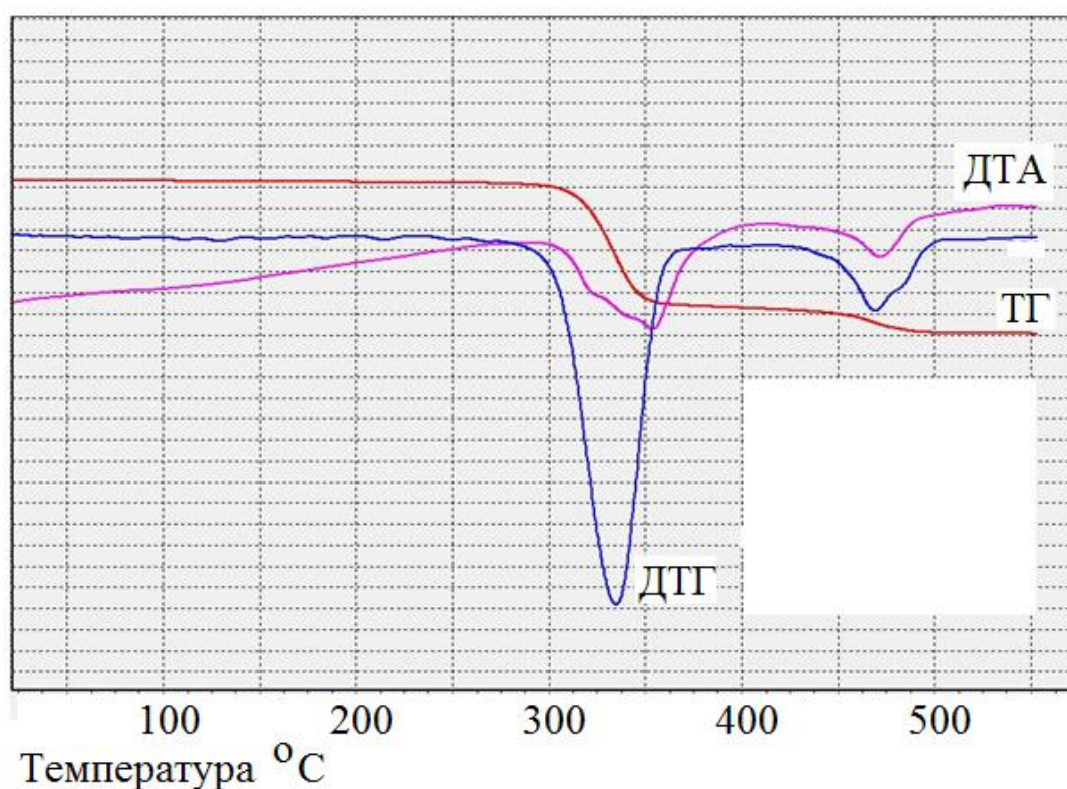


Рис. Д. 6 – Результати термічних досліджень зразка NaBOV після обробки мікрохвильовим випромінюванням (час обробки 5 хвилин) і нагріванням у вакуумі 2 год. при 200 °C

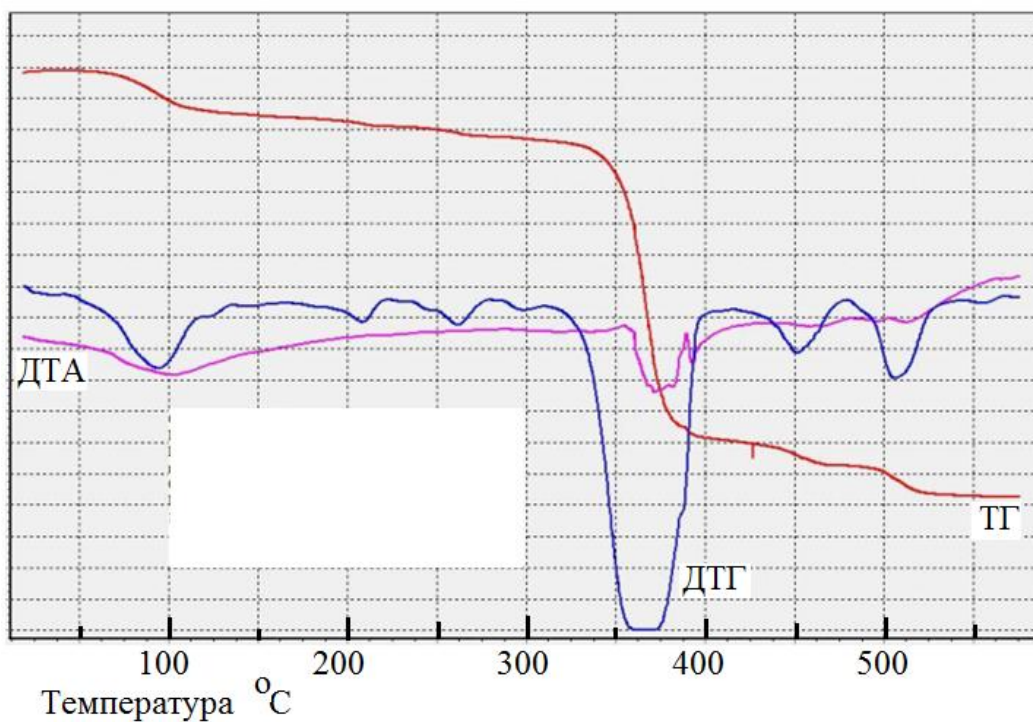


Рис. Д. 7 – Результати термічних досліджень зразка NaBOV після обробки мікрохвильовим випромінюванням в дві стадії (спочатку 10 хв а потім ще 5 хв).

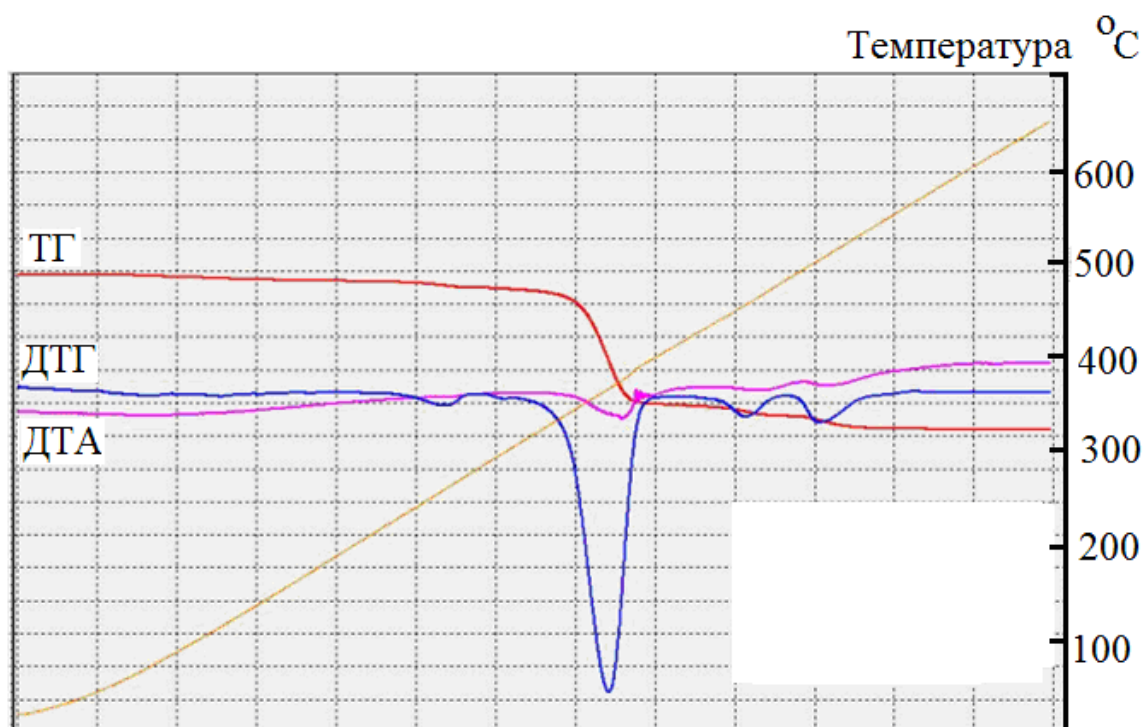


Рис. Д. 8 – Результати термічних досліджень зразка NaBOV після обробки мікрохвильовим випромінюванням в дві стадії (спочатку 10 хв а потім ще 5 хв) і досушеним у вакуумі 2 години про 200 °C

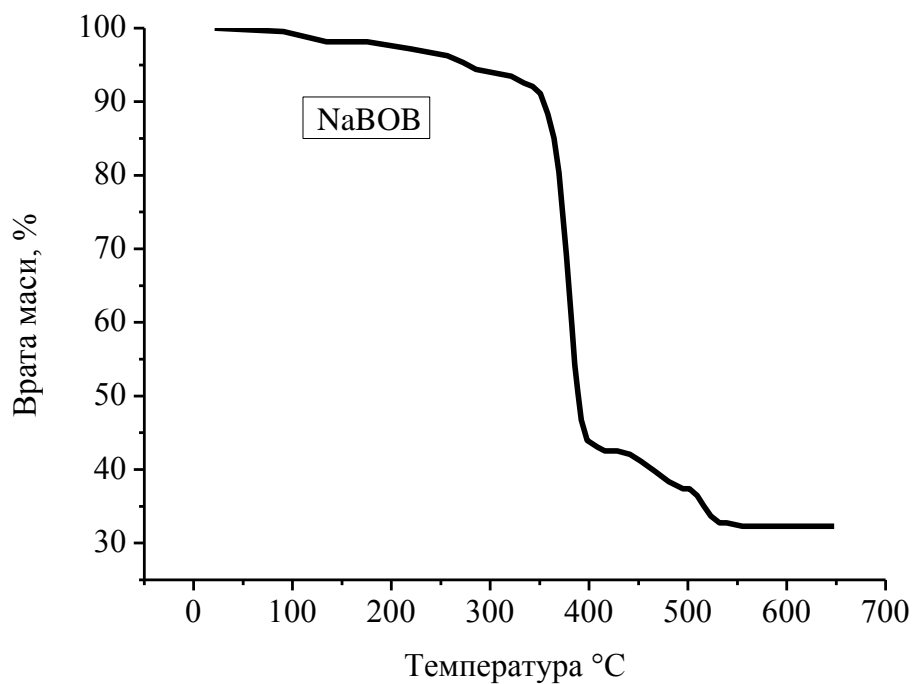


Рис. Д. 9 – Термічний розклад NaBOB, швидкість зйомки 5°C/хв

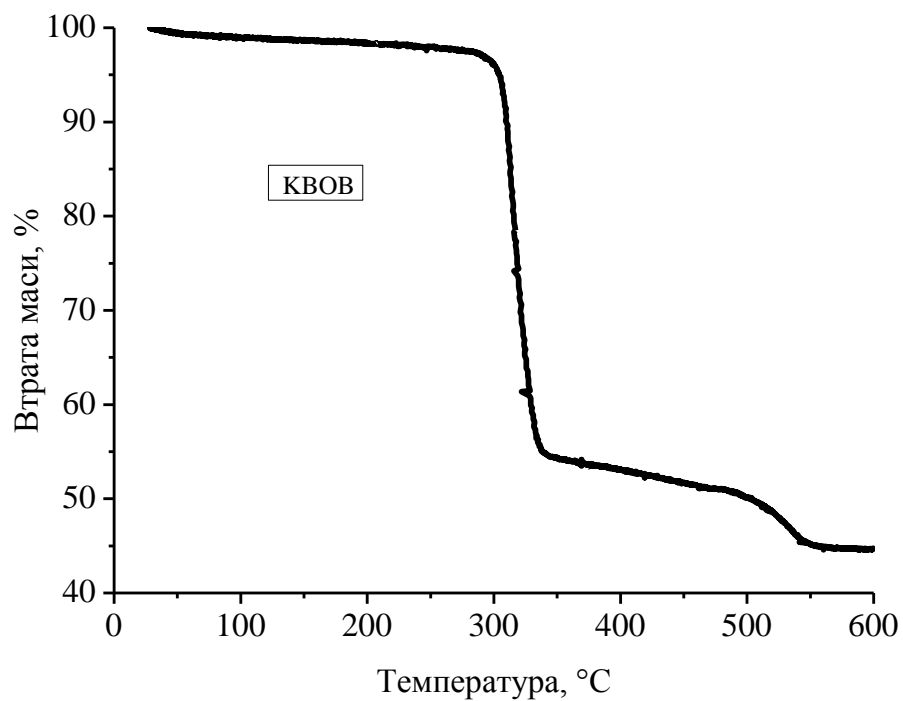


Рис. Д. 10 – Термічний розклад KBOB, швидкість зйомки 5°C/хв

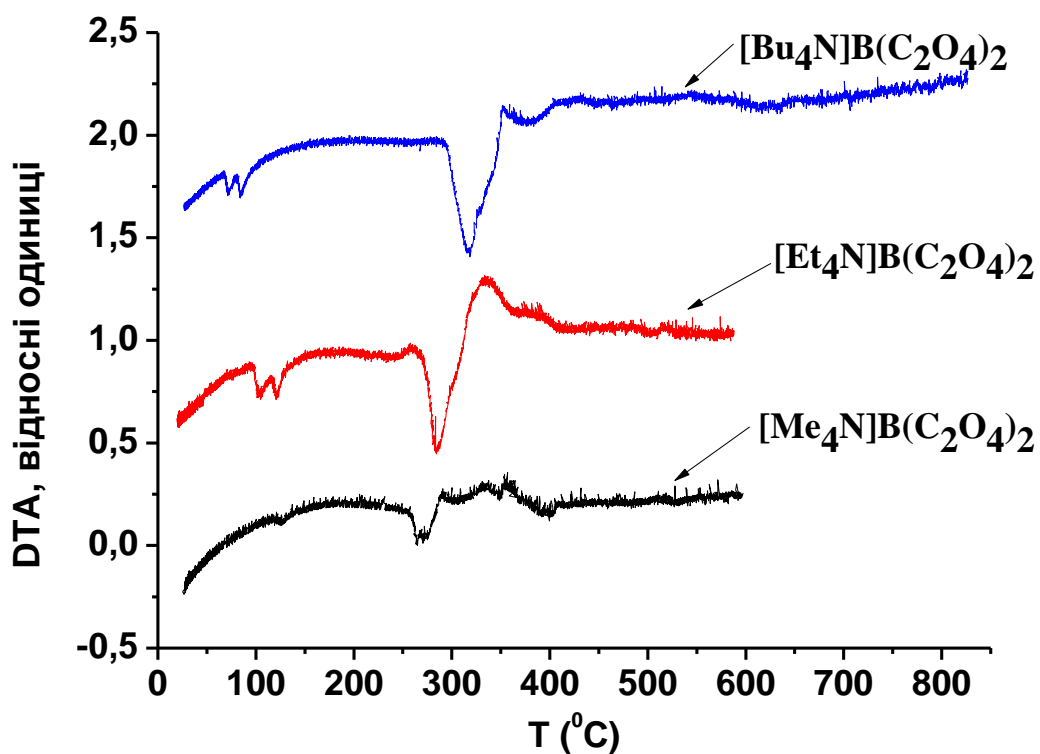


Рис. Д. 11 – Диференційні термогравіметричні криві $\text{Me}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{Et}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ і $\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

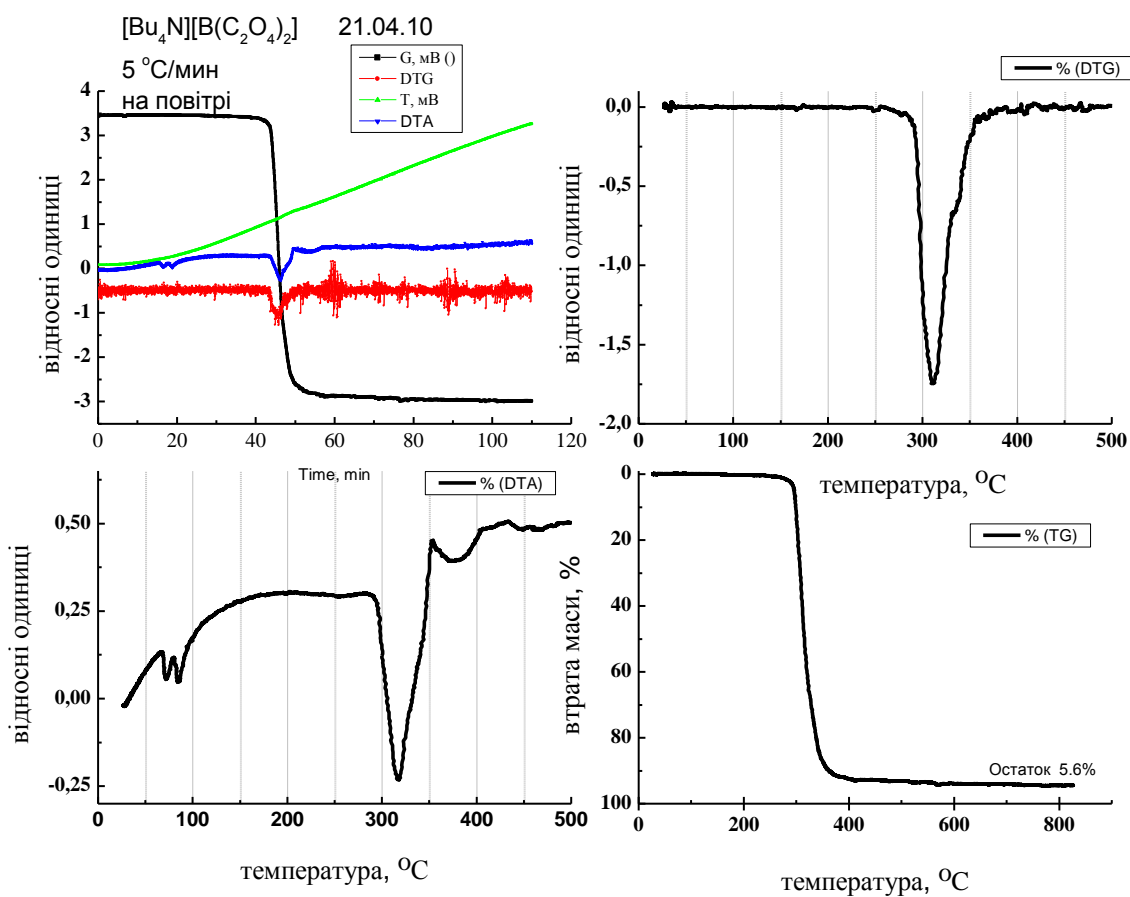


Рис. Д. 12 – Результати термічних досліджень зразка $\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

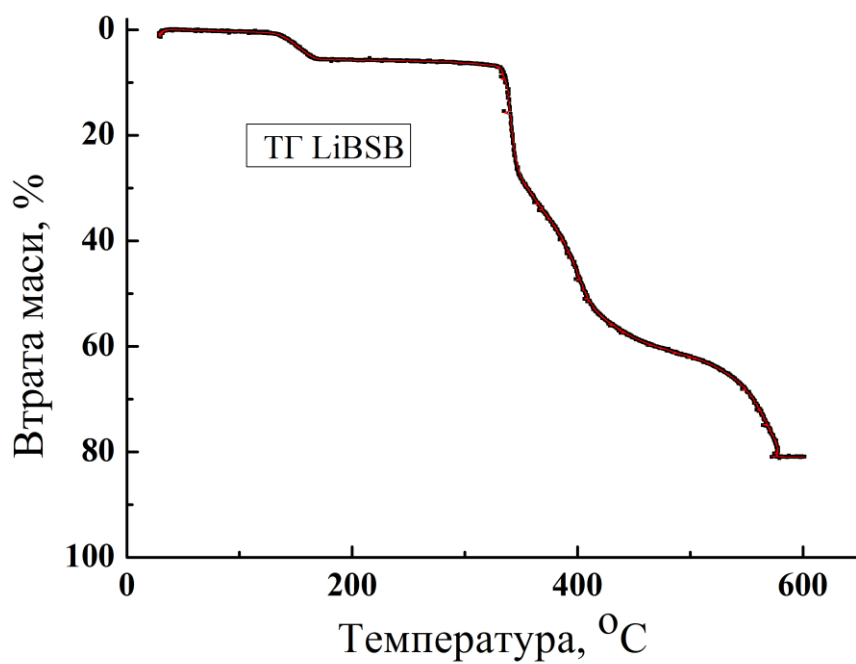


Рис. Д. 13 – Термогравіметрична крива LiBSB

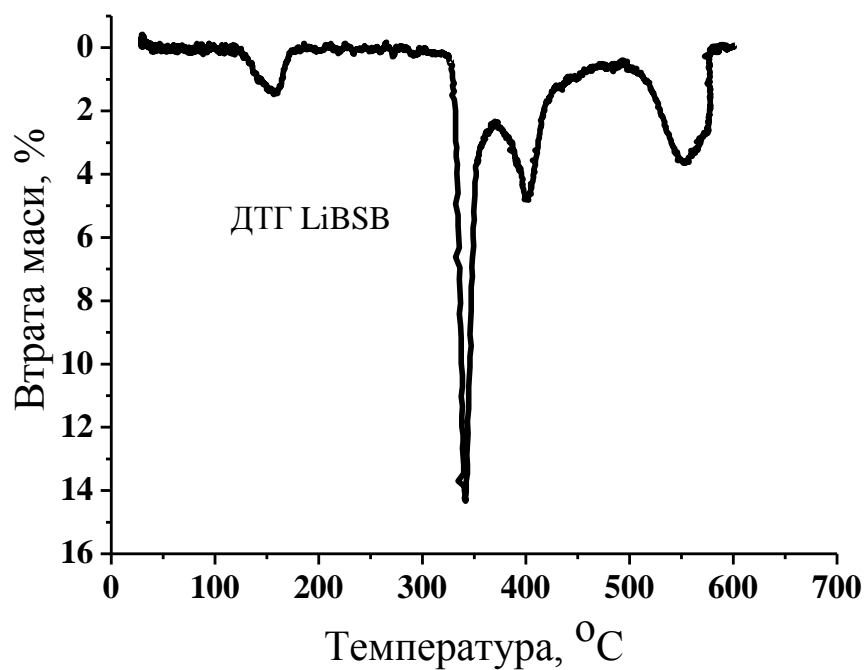


Рис. Д. 14 – Диференційна термогравіметрична крива LiBSB

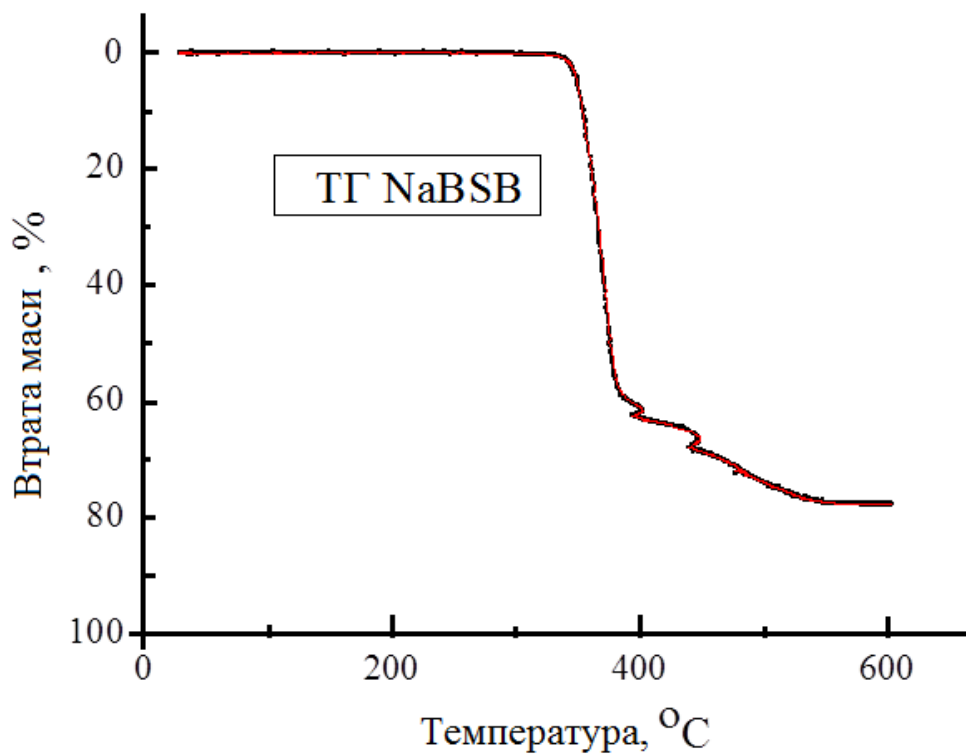


Рис. Д. 15 – Термогравіметрична крива NaBSB

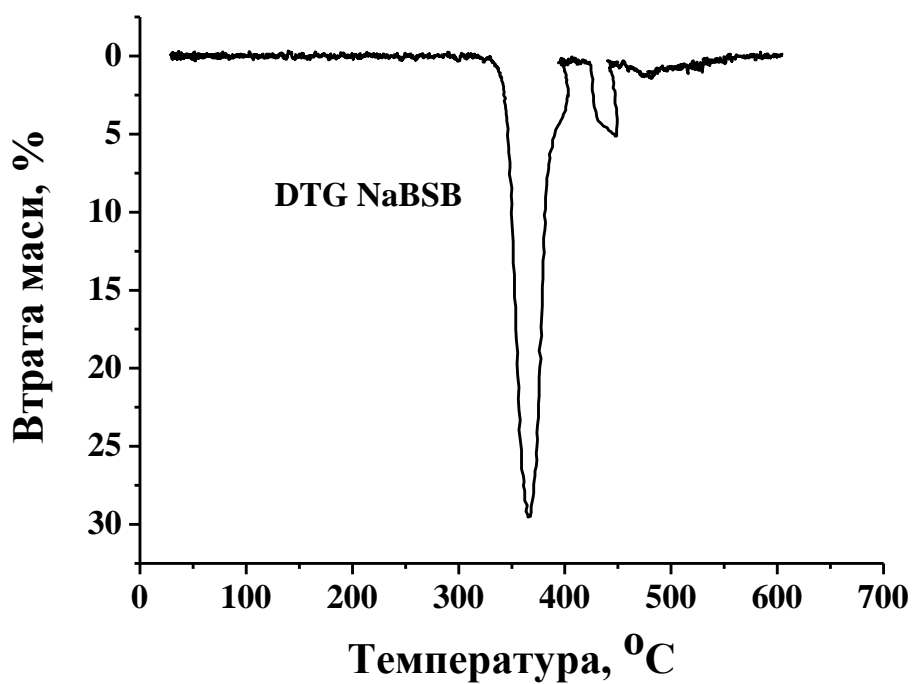


Рис. Д. 16 – Диференційна термогравіметрична крива NaBSB

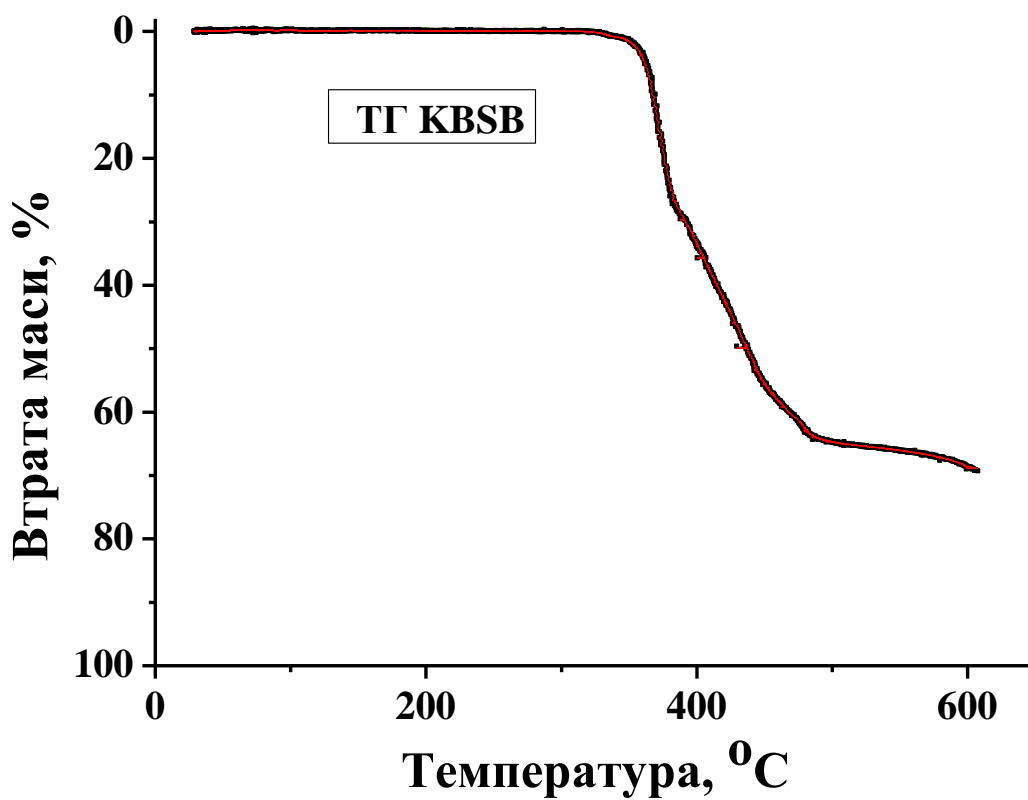


Рис. Д. 17 – Термогравіметрична крива KBSB

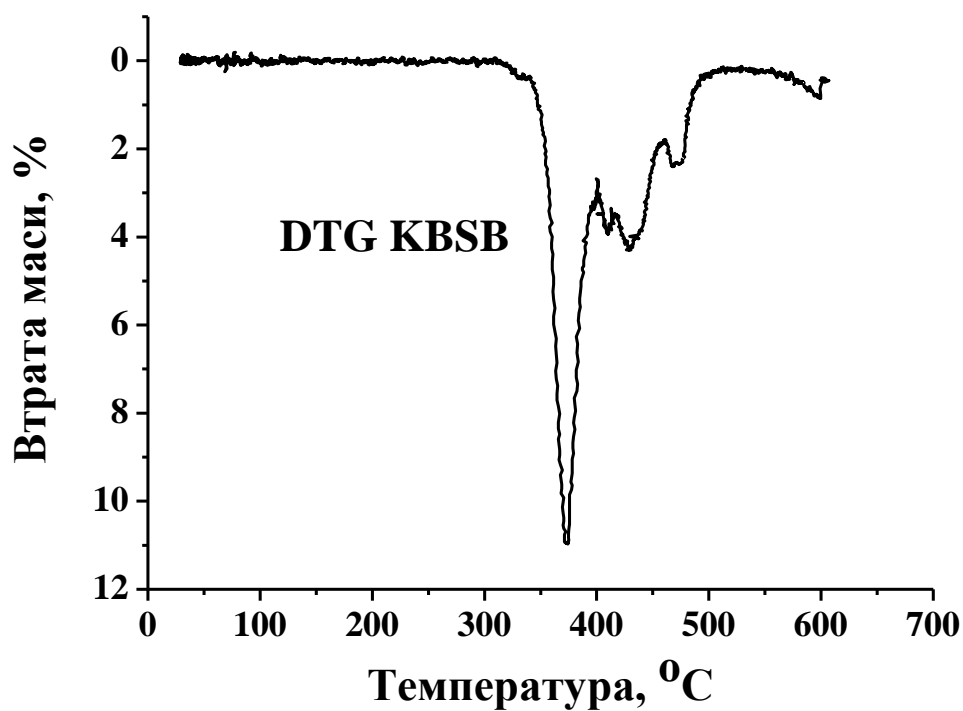


Рис. Д. 18 – Диференційна термогравіметрична крива KBSB

ДОДАТОК Е

ЗАЛЕЖНІСТЬ ДИНАМІЧНОЇ В'ЯЗКОСТІ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

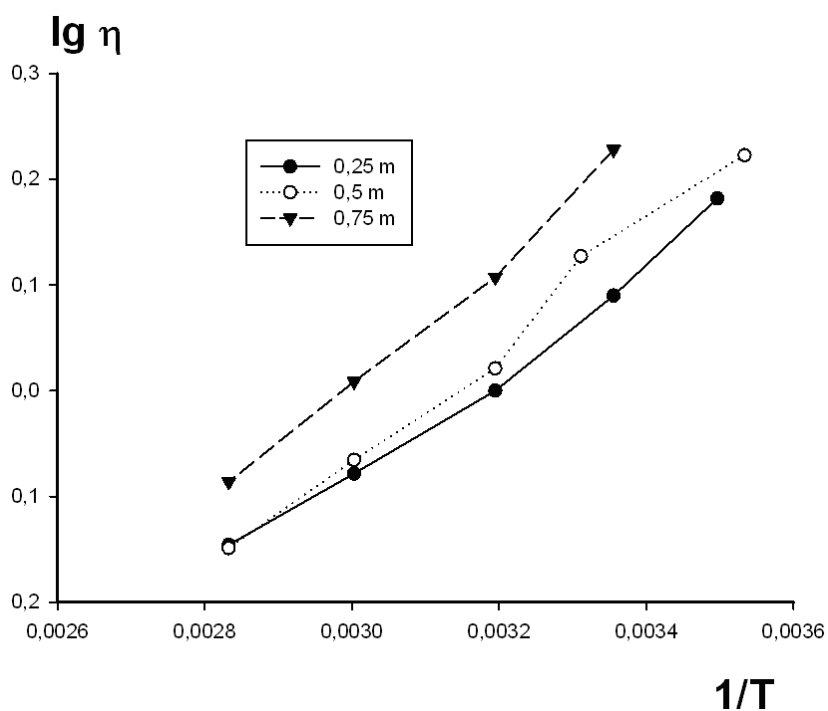


Рис. Е. 1 – Термічна залежність динамічної в'язкості Me_4NBSB в DMAA за різних концентрацій

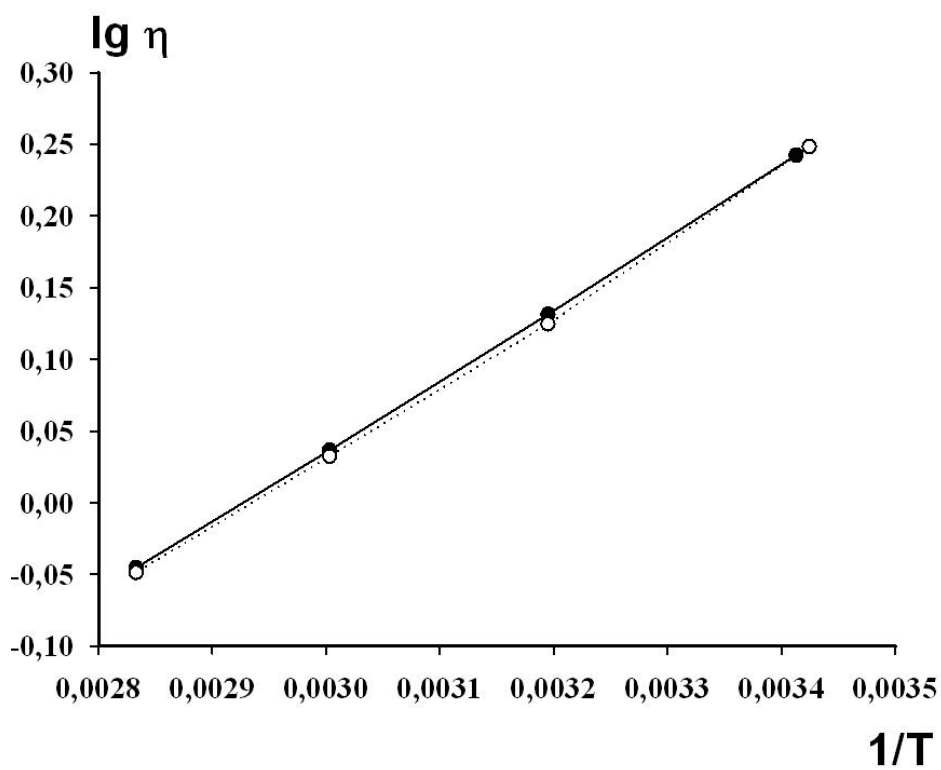


Рис. Е. 2 – Термічна залежність динамічної в'язкості KBSB і NaBSB в DMFA за концентрації 0,5 моль/кг

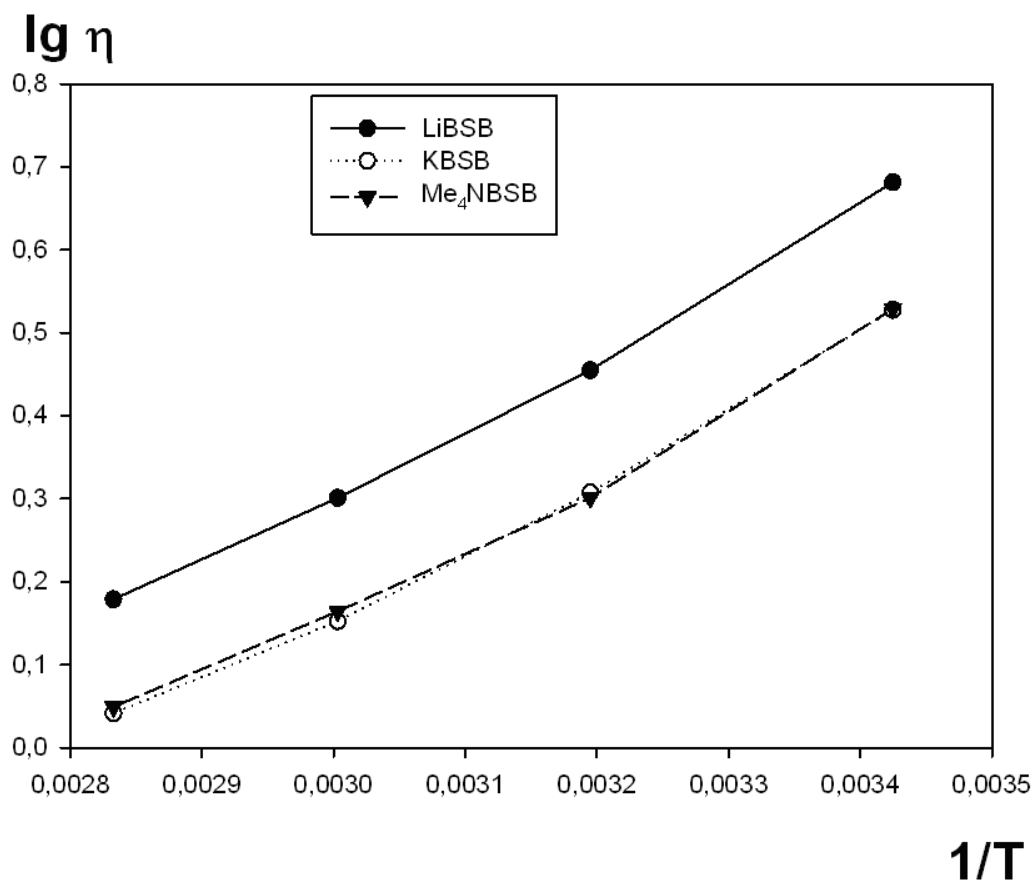


Рис. Е. 3 – Термічна залежність динамічної в'язкості Me_4NBSB в пропілен-карбонаті за концентрації 0,5 моль/кг

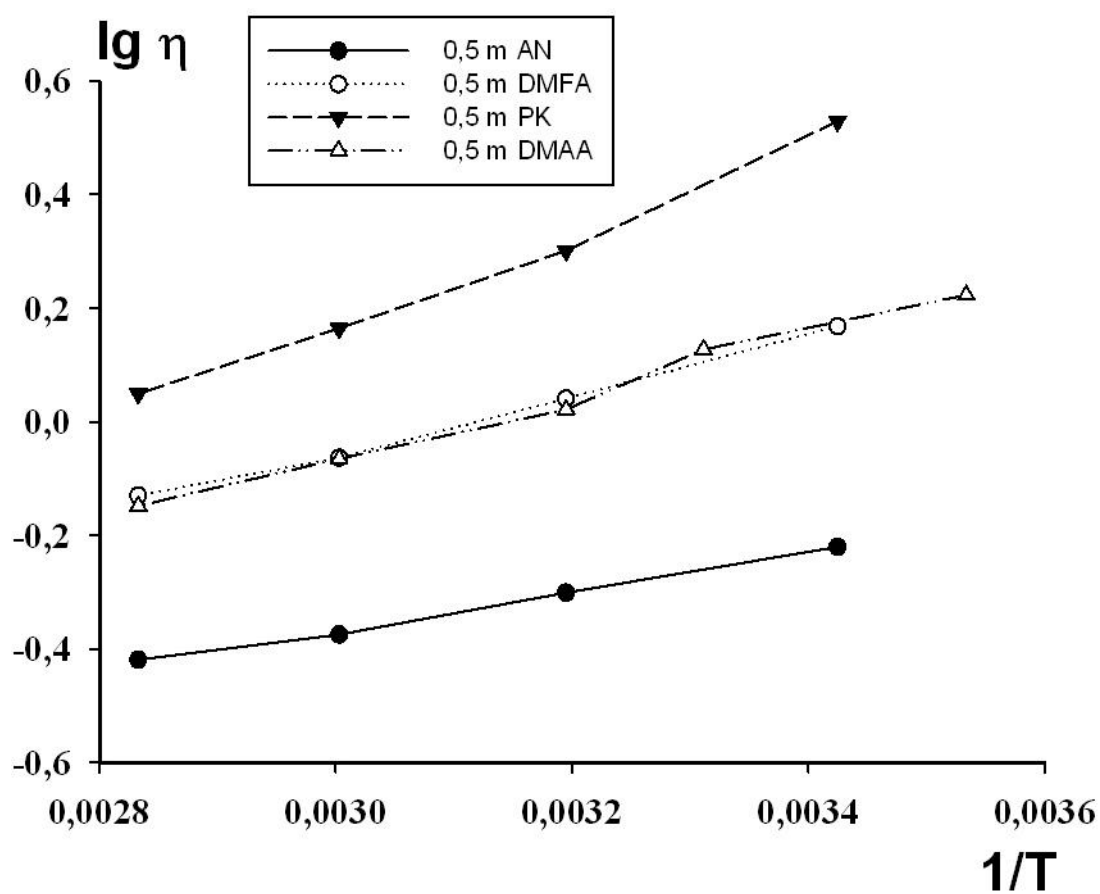


Рис. Е. 4 – Термічна залежність динамічної в'язкості Me_4NBSB в різних розчинниках за концентрації 0,5 моль/кг