

Химическая модификация электролитов для литиевых источников тока

В.Н.Афанасьев, А.Г.Гречин

Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1, факс (093)237–8509

Проанализированы современные направления химической модификации электролитов для литиевых химических источников тока с целью оптимизации процессов переноса заряда в жидкофазных и твердых (полимерных) средах. Рассмотрены основные закономерности изменения транспортных свойств растворов литиевых электролитов, содержащих комплексные (капсулированные) ионы, в апротонных растворителях и полимерах. Показаны перспективы создания электролитных сольвосистем с эстафетным механизмом проводимости по ионам лития. Библиография — 126 ссылок.

Оглавление

I. Введение	878
II. Жидкофазные электролиты	879
III. Полимерные электролиты	885
IV. Электролитные сольвосистемы литиевых источников тока и механизмы переноса заряда в растворах	888

I. Введение

Преобразование химической энергии непосредственно в электрическую — одна из актуальных задач современной науки и техники. В настоящее время интенсивно проводятся исследовательские работы по созданию первичных литиевых батарей и аккумуляторов, которые по своим характеристикам (большая плотность энергии, низкая скорость саморазряда, способность работать при низких температурах, высокая надежность и др.) должны превосходить традиционные электрохимические системы,^{1–6} а в будущем смогли бы их заменить. Развитие исследований литиевых химических источников тока (ХИТ) прежде всего стимулируется прогрессом в таких областях, как радиоэлектроника, новые системы связи и транспорт (электромобили). Расширяется применение литиевых элементов и батарей в качестве автономных источников питания разнообразной бытовой, медицинской и вычислительной техники. Литиевые ХИТ специального назначения используют в приборах ночного видения, системах наведения, космических аппаратах и новых системах

вооружения. В настоящее время объем выпуска литиевых ХИТ для специальной техники и оборонных отраслей составляет ~ 30 млн. штук в год, что в 3–4 раза больше, чем для остальных отраслей промышленности.⁷

Одной из основных задач при разработке высокоэффективных литиевых ХИТ является создание электролитных систем с высокой электропроводностью (10^{-3} – 10^{-2} См·см⁻¹) в широком интервале температур (от –50 до +70°С), химической и электрохимической стабильностью по отношению к литию и катодным материалам. Такие системы должны также обеспечивать необходимую скорость и обратимость электродных процессов. Недостаточная электропроводность жидкофазных и особенно твердых полимерных литиевых электролитов — один из существенных факторов, сдерживающих развитие ХИТ с литиевым электродом.^{8–11} Важность решения этой проблемы обусловлена тем, что от величины внутреннего сопротивления источника тока непосредственно зависят его основные рабочие характеристики, такие как мощность и ток разряда.

Теоретической основой большинства подходов к выбору оптимальных электролитных композиций для литиевых ХИТ являются представления об ион-миграционном механизме переноса заряда.^{12–14} Поэтому исследования последних лет направлены на создание условий для повышения скорости миграции ионов электролита как основных носителей заряда в растворе или в полимере и на увеличение их концентрации. Для этого в электролитной системе используют смешанные растворители с малой вязкостью и достаточно высокой диэлектрической проницаемостью, вводят добавки макроциклических лигандов, капсулирующих катион лития или анионы, синтезируют литиевые соли с низкой энергией кристаллической решетки, содержащие анионы большого размера с делокализованным зарядом, и др. В то же время известно, что в водных растворах кислот и

В.Н.Афанасьев. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией процессов переноса ИХР РАН.

Телефон: (093)237–8519, e-mail: vna@isc-ras.ru

А.Г.Гречин. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории.

Телефон: (093)237–8519, e-mail: agg@ihnr.polytech.ivanovo.su

Область научных интересов авторов: физическая химия растворов электролитов для литиевых источников тока, координационная химия, термодинамика процессов в растворах, электролиты для литиевых источников тока.

Дата поступления 27 мая 2002 г.

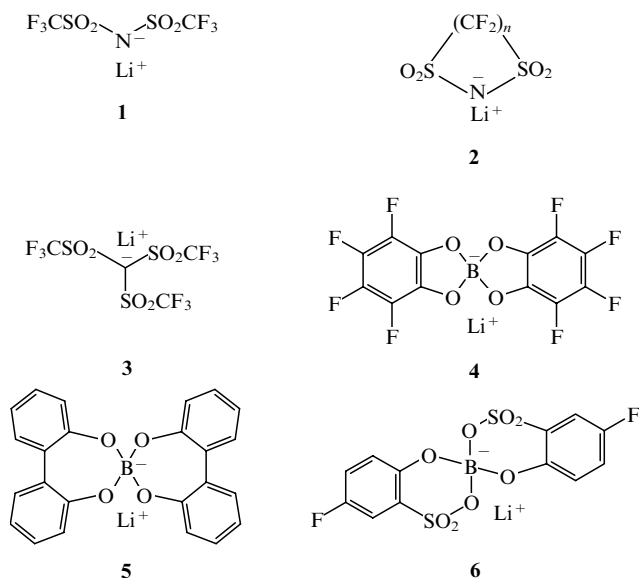
щелочей, служащих электролитами традиционных ХИТ, реализуется эстафетный (прототропный) механизм проводимости, благодаря чему электропроводность таких растворов на 1–2 порядка выше, чем растворов, в которых заряд переносится по миграционному механизму. Известно также, что ионотропный механизм переноса заряда может реализоваться не только для протона в воде и протонных растворителях, но и для ряда других ионов в апротонных средах. В связи с этим в работах последних лет рассматривается возможность создания высокопроводящих неводных электролитов с механизмом проводимости, отличным от ион-миграционного, а также ХИТ на основе таких электролитов с более высокими эксплуатационными характеристиками.

В настоящем обзоре проанализированы и обобщены результаты работ, опубликованных в последние 10–15 лет и посвященных химической модификации традиционных электролитов, используемых в литиевых ХИТ, с целью оптимизации процессов переноса заряда в жидкофазных и твердых (полимерных) средах. Анализ проводился с позиций разделения электролитов по их фазовому состоянию: жидкофазные и твердые (полимерные) электролиты. К последнему типу принято относить и двухфазные полимерные электролиты — гелевые, композиционные и др. В обзор также включены новые системы, не укладывающиеся в рамки традиционной классификации (например, электролиты с полимерными анионами, ионные жидкости). Поэтому целесообразно не рассматривать полимерные электролиты по отдельным классам, а провести анализ результатов их исследования на конкретных, наиболее интересных с точки зрения авторов, примерах химической модификации.

II. Жидкофазные электролиты

Основными факторами, влияющими на скорость миграции зарядов в электролите являются вязкость растворителя, процессы сольватации и ассоциации. Один из первых подходов к оптимизации электролитных систем в литиевых ХИТ заключался в использовании комплексных соединений лития с низкой энергией кристаллической решетки, содержащих слабо сольватруемые и легко поляризуемые анионы, что обеспечивало более высокую электропроводность и концентрацию ионов электролита в растворах. В рамках данного подхода широкое распространение получили литиевые электролиты с координационно насыщенными фторсодержащими анионами AsF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , а также ClO_4^- , Ph_4B^- , обладающие достаточно высокой электрохимической устойчивостью.^{2, 8–11, 15–17} Кроме того, использование фторсодержащих солей позволяло уменьшить коррозию катодов с токоотводами из алюминия при высоких положительных потенциалах. Вместе с тем при работе источников тока с указанными электролитами возникал ряд проблем. Например, перхлорат лития термически нестабилен, а его растворы, особенно в эфирах, взрывоопасны; гексафторфосфат лития может разлагаться в растворе с образованием малорастворимого фторида лития и кислоты Льюиса PF_5 , которая инициирует полимеризацию циклических эфиров; гексафторарсенат-ион электрохимически восстанавливается с образованием продуктов (AsF_5 , As^0), представляющих опасность для окружающей среды; растворы тетрафторбората лития не обладают достаточной проводимостью, и, кроме того, ионы BF_4^- вызывают полимеризацию циклических эфиров. Поэтому поиск новых литиевых электролитов, обладающих лучшей совместимостью с используемыми растворителями и электродными материалами, продолжался.

Литиевые соли с такими анионами, как CF_3SO_3^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^-$, BMe_4^- , оказались более устойчивыми, но давали растворы с низкой электропроводностью. В последнее время предложены новые литиевые электролиты с анионами



большого размера и с незначительной поляризуемостью: $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}$ (**1**) и соответствующие циклические имиды $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2)(\text{CF}_2)_n(\text{SO}_2)]$ ($n = 1-3$) (**2**), метанид лития $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_2]_3\text{C}$ (**3**), семейство хелатоборатов лития общей формулы $\text{Li}[\text{BR}_2]$ (**4–6**) (где бидентатные лиганды R — алифатические или ароматические диолы) и аналогичные им фосфаты лития $\text{Li}[\text{PR}_3]$, обладающие высокой химической и электрохимической устойчивостью, хорошо растворимые (> 1 моль \cdot л $^{-1}$) и слабо ассоциированные.^{9, 18–25} Распределение заряда в анионах оказывает сильное влияние на ассоциацию электролита. При введении электроноакцепторных заместителей, таких как F, CF_3 , COOR, SO_2OR , а также атомов азота, способствующих делокализации отрицательного заряда в анионах, константы ассоциации литиевых электролитов снижаются на несколько порядков. Указанные эффекты способствуют возрастанию удельной электропроводности и расширению диапазона электрохимической устойчивости растворов. Так, удельная электропроводность 1М растворов хелатоборатов лития $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_x\text{F}_{4-x}\text{O}_2)_2]$ ($1 < x < 4$) в 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ) возрастает в 4.4 раза при 25°C и в 2.4 раза при –45°C при замещении четырех атомов водорода на атомы фтора. На зависимость электрохимической устойчивости таких электролитов от степени делокализации отрицательного заряда в анионах указывает линейная корреляция между предельными потенциалами анодного окисления боратов лития и энергиями верхних занятых молекулярных орбиталей анионов, рассчитанными с помощью полуэмпирических квантово-механических методов AM1 и MNDO.^{9, 19}

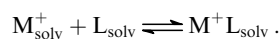
В качестве растворителей в литиевых ХИТ чаще всего применяются циклические и линейные эфиры (ДМЭ, пропиленкарбонат (ПК), γ -бутиролактон (γ -БЛ), тетрагидрофуран (ТГФ)), а также неорганические соединения серы (SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2).^{2, 26–28} Растворы литиевых солей в таких эфирах имеют достаточно высокую электропроводность, но нередко проявляют повышенную активность по отношению как к литиевому аноду, так и к катоду. Для повышения стабильности электродных материалов предложено вводить в раствор добавки диалкилкарбонатов. При этом за счет образования на аноде защитной пленки, состоящей преимущественно из продуктов окисления растворителя, существенно увеличивается циклируемость. В настоящее время электролиты литиевых источников тока, как правило, включают бинарные или трехкомпонентные композиции на основе ПК или этиленкарбоната и какого-либо растворителя с низкой вязкостью (ДМЭ, ТГФ и др.). При низких темпера-

турах наиболее эффективны смешанные растворители с низкой вязкостью и достаточно высокой диэлектрической проницаемостью.^{9,10} Рассматриваются возможности использования также ряда сильно ассоциированных и достаточно вязких жидкостей: сульфонов,^{29–31} сульфамидов $R^1R^2NSO_2NR^3R^4$, глимов (диметилловые эфиры полиэтиленгликоля) $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ (см.^{32–34}), позволяющих получить растворы литиевых солей с электропроводностью порядка $(0.8–2.5) \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

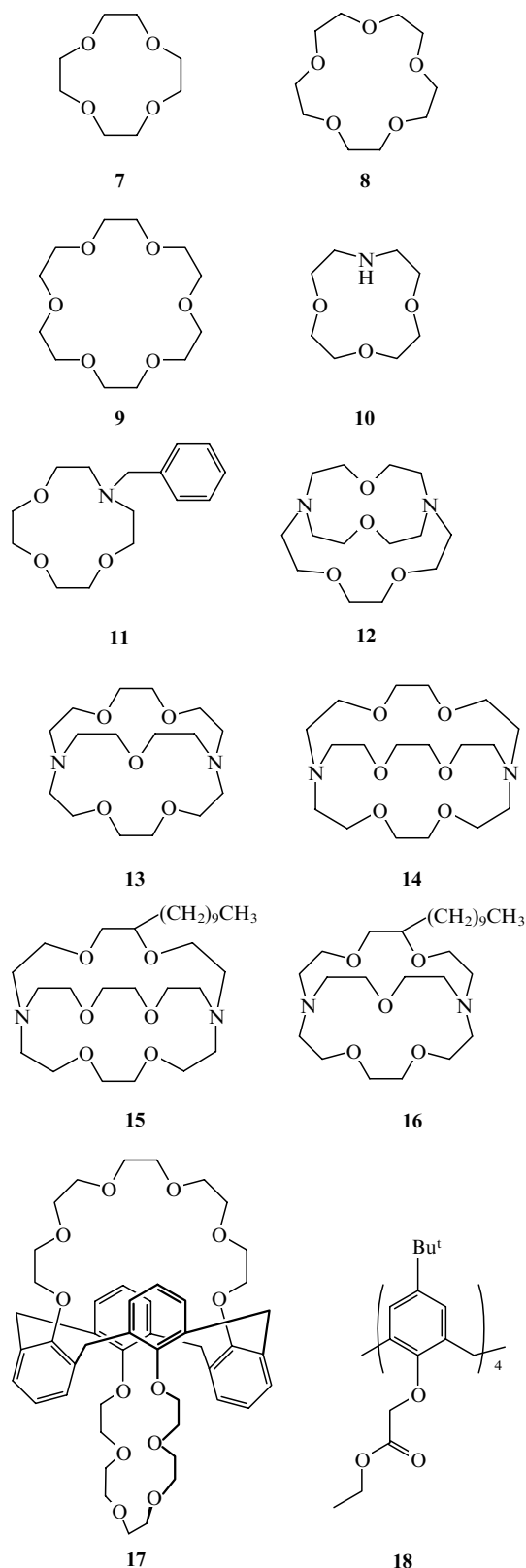
1. Электролиты с молекулярно-капсулированным ионом лития

Для достижения максимальной электропроводности и предотвращения концентрационной поляризации при разряде в литиевых ХИТ используют концентрированные (1.5–3 М) растворы электролитов. В этих условиях многие литиевые соли в растворителях с низкой и средней диэлектрической проницаемостью диссоциируют не полностью, образуя ионные пары и другие ассоциаты, неспособные проводить ток.³⁵ Недостаточная растворимость литиевых электролитов также ограничивает возможности их практического использования. Для повышения растворимости и электропроводности перспективным считается метод введения в раствор добавок макроциклических соединений, содержащих атомы кислорода или азота, проявляющие повышенное сродство к иону лития. Известно несколько групп моно- и бидциклических оксо- и аза(оксо)лигандов, образующих устойчивые литиевые комплексы состава 1:1 (краун-эфиры: 12-краун-4 (7), 15-краун-5 (8), 18-краун-6 (9), 10-аза-1,4,7-триоксациклододекан (10), *N*-бензил-10-аза-1,4,7-триоксациклододекан (11) и др.; криптанды: криптанд 211 (12), криптанд 221 (13), криптанд 222 (14), криптанд 222D (15) и др.; каликсарены: 25,27;26,28-бис[1,4,7,10,13,16-гексаокса(гексадекаметилен)]каликс[4]арен (17), 4,10,16,22-тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28-тетракис(этоксикарбонилметокси)каликс[4]арен (18) и др.).^{36–43} Трициклические лиганды с цилиндрической полостью при высоких соотношениях Li^+ и L образуют также биядерные комплексы состава 2:1.⁴²

Среди всех известных макроциклических соединений криптанды дают наиболее устойчивые комплексы включения (криптаты) с ионами щелочных металлов. Отличительной особенностью этих лигандов является наличие сфероидальной полости, способной включать в себя катионы подходящего размера и практически полностью экранировать их от взаимодействий с молекулами растворителя и противоионом.^{36,37,43–63} Благодаря уникальным комплексообразующим свойствам криптанды, а также краун-эфиры способствуют растворению солей металлов и уменьшению их ассоциации в малополярных средах. Повышение растворимости достигается за счет снижения свободной энергии ионов вследствие молекулярного капсулирования во внутренней полости лиганда



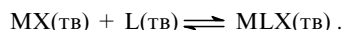
Этот эффект, а также сольватация гидрофобных групп лиганда молекулами органических растворителей конкурируют с повышением свободной энергии иона за счет увеличения его радиуса при образовании комплекса. В работе⁴⁴ на примере криптанда 14 показано, что при комплексообразовании с макроциклическими лигандами растворимость хорошо растворимых в данном растворителе солей уменьшается, а малорастворимых солей — возрастает. Для данной соли в ряду растворителей с разной полярностью растворимость криптатных солей возрастает при переходе к менее



полярным средам, в которых эти соли сильнее ассоциированы.

Стратегия выбора комплексных электролитов для литиевых ХИТ, предложенная в работах^{45–49}, основана на изучении процессов комплексообразования и сольватации в растворах литиевых солей. Результаты определения энталь-

пий растворения ΔH° ряда литиевых электролитов в ацетонитриле и ПК (табл. 1) показали, что ион лития в свободном состоянии, как правило, сольватирован намного сильнее ($\Delta H^\circ < 0$), чем в составе комплексов с макроциклическими лигандами ($\Delta H^\circ > 0$). Уменьшение степени сольватации при комплексообразовании, приводящее к возрастанию электропроводности, наблюдается в менее полярных средах. Ряд литиевых электролитов с комплексными катионами, содержащими в качестве лигандов краун-эфиры, криптанды и каликс[4]арены, был выделен в твердом состоянии. Исследование сольватации простых (M^+X^-) и комплексных ($[ML]^+X^-$) электролитов, а также лигандов (L) позволило рассчитать изменения энтальпии для процессов комплексообразования в твердом состоянии



Эти величины, по мнению авторов работ^{45–49}, можно рассматривать как характеристики комплексообразования в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Показано, что ассоциация комплексного катиона с анионом в твердых электролитах, содержащих криптанды, меньше по сравнению с электролитами, имеющими в своем составе краун-эфиры или каликсарены. Экзотермичность процесса координации для литиевых солей (LiX) снижается с уменьшением поляризуемости в следующем ряду анионов: $I^- > ClO_4^- > Br^- > CF_3SO_3^- > AsF_6^- > BF_4^-$. В пропиленкарбонате при 298.15 К комплексообразование Li^+ с краун-эфирами приводит к существенному увеличению ионной подвижности (табл. 2). Аналогичные результаты получены для литиевых комплексов с **9** в ПК и 2-цианопиридине и для комплексов с **9** и **14** в смешанном растворителе ПК–дихлорметан.^{50, 51}

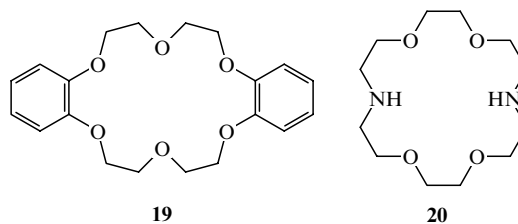
Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения литиевых электролитов в ацетонитриле (АН) и пропиленкарбонате (ПК) при 298.15 К.^{45–49}

Электролит	ΔH° , кДж·моль ⁻¹	
	АН	ПК
LiBF ₄	-14.57	-15.55
[Li(7)]BF ₄	4.74	9.69
[Li(8)]BF ₄	4.18	7.29
[Li(10)]BF ₄	0.85	3.73
[Li(11)]BF ₄	11.33	12.35
[Li(14)]BF ₄	6.7	—
[Li(18)]BF ₄	-21.0	—
LiClO ₄	-43.26	—
[Li(7)]ClO ₄	1.27	6.51
[Li(11)]ClO ₄	10.23	9.62
[Li(14)]ClO ₄	20.9	—
[Li(18)]ClO ₄	-9.17	—
LiCF ₃ SO ₃	-15.99	-12.50
[Li(7)]CF ₃ SO ₃	15.69	—
[Li(8)]CF ₃ SO ₃	9.17	13.34
[Li(10)]CF ₃ SO ₃	14.66	18.74
[Li(11)]CF ₃ SO ₃	18.96	22.50
[Li(14)]CF ₃ SO ₃	18.4	—
[Li(18)]CF ₃ SO ₃	-14.0	—
LiAsF ₆	-18.45	-15.14
[Li(7)]AsF ₆	7.17	14.92
[Li(8)]AsF ₆	10.62	13.19
[Li(10)]AsF ₆	3.72	4.84
[Li(11)]AsF ₆	8.75	13.91
[Li(18)]AsF ₆	-22.5	—

Таблица 2. Предельная подвижность ($См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$) катионов Li^+ и $[LiL]^+$ при 298.15 К.

Катион	A_{LiL^+}	Ссылки	Катион	A_{LiL^+}	Ссылки
Растворитель — ПК			Растворитель — нитрометан		
Li ⁺	7.86	46	Li ⁺	41.4	58
[Li(7)] ⁺	10.02	46	[Li(8)] ⁺	29.3	58
[Li(8)] ⁺	10.50	46	Растворитель — АН		
[Li(9)] ⁺	8.41	50	Li ⁺	69.5	64
[Li(10)] ⁺	10.25	46	[Li(7)] ⁺	68.68	61
[Li(11)] ⁺	11.99	46	[Li(8)] ⁺	65.10	61
Растворитель — метанол			[Li(13)] ⁺	63.20	64
Li ⁺	39.61	62	[Li(14)] ⁺	60.0	64
[Li(7)] ⁺	37.53	61	[Li(15)] ⁺	45.6	64
[Li(8)] ⁺	38.20	61	[Li(16)] ⁺	45.1	64
[Li(14)] ⁺	38.60	62			

Изучение зависимости молярной электропроводности (Λ) 1 М раствора LiBF₄ в γ -БЛ от отношения $[L]:[LiBF_4]$ (L — краун-эфиры **8**, **9**, дибензо-18-краун-6 (**19**)) показало,⁵² что Λ возрастает с увеличением содержания краун-эфира и достигает максимального значения при эквимольном соотношении. Максимальной электропроводностью ($1.1 \cdot 10^{-2} См \cdot см^{-1}$) обладает электролит на основе краун-эфира **8**, который образует наиболее устойчивый комплекс с ионом лития. При использовании **8** повышается мощность источника тока. В работе⁵² рассмотрена также возможность использования в качестве функциональных добавок к электролитам веществ, способных образовывать комплексы с переносом заряда (КПЗ). Установлено, что электропроводность раствора, содержащего КПЗ металлического лития с гексаметилфосфортриамидом (ГМФТА) $Li^+[(CH_3)_2N]_3PO^-$ в γ -БЛ (литий вводили в избытке, отношение $[ГМФТА]:[\gamma\text{-БЛ}] = 1:2$), возрастает более чем на три порядка по сравнению с исходным раствором без КПЗ и достигает $4.2 \cdot 10^{-2} См \cdot см^{-1}$. Исследование зависимости падения потенциала от плотности тока показало, что транспортные свойства комплексного электролита лучше, чем обычного. Предполагается, что при наличии в растворе КПЗ перенос заряда может осуществляться по эстафетному механизму, при этом разряд иона на электроде будет происходить без десольватации.



В большинстве работ отмечена корреляция между устойчивостью комплексного иона лития и возрастанием электропроводности раствора. Так, установлено,⁵³ что добавление краун-эфиров **7** и **9** к растворам LiAsF₆ в ДМЭ и **9** к растворам LiClO₄ в ДМЭ практически не влияет на электропроводность в интервале концентраций соли от 10^{-4} до $5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹. Полученный результат можно объяснить слабым взаимодействием между ионами лития и лигандами вследствие сильной сольватации ионов растворителем, молекулы которого имеют хелатную структуру. При добавлении краун-эфиров к растворам NaClO₄ в ДМЭ образуются более устойчивые комплексы ионов натрия с лигандами, что при-

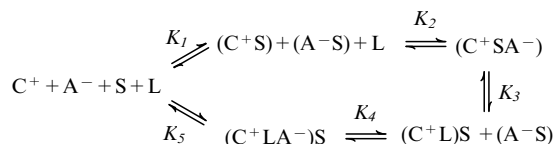
водит к уменьшению ассоциации электролита и росту электропроводности. В случае более ассоциированных электролитов добавление макроциклических лигандов приводит к большему возрастанию проводимости по сравнению с менее ассоциированными электролитами. Например, молярная электропроводность раствора LiClO_4 в циклическом эфире 1,3-диоксолане без добавления макроциклических соединений ниже, чем в ДМЭ, вследствие более сильной ассоциации соли в первом случае. В то же время электропроводность растворов LiClO_4 в 1,3-диоксолане с эквимольными добавками **7–9** при $c_{\text{LiClO}_4} > 10^{-3}$ моль·л⁻¹ значительно выше, чем в ДМЭ. Наибольшее увеличение электропроводности происходит при добавлении краун-эфира **8** (рис. 1). Авторы работы⁵⁴ также пришли к выводу о прямо пропорциональной зависимости между степенью возрастания электропроводности за счет комплексообразования и увеличением диэлектрической проницаемости (ϵ) раствора в малополярных средах вследствие того, что дипольный момент ионной пары, содержащей комплексный катион, больше, чем у обычной ионной пары.

Исследование процесса диссоциации солей $[\text{LiL}]^+[\text{ZPh}_3]^-$ и $[\text{LiL}]^+[\text{A}]^-$ ($\text{Z} = \text{C}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{L}$ — криптант **12**, A — анион СН-кислоты) в малополярных растворителях методами кондуктометрии и спектрального анализа показало, что введение криптанда в растворы литийорганических соединений приводит к образованию «криптандно-разделенных» ионных пар, максимумы оптического поглощения которых не зависят от природы растворителя.^{55,56} В неполярных растворителях наименее ассоциированы ионные пары, содержащие анионы с сильно делокализованным зарядом (CPh_3^-). В более полярных средах наблюдается обращение порядка стабильности анионов (относительно ионных пар) за счет более сильного ион-дипольного взаимодействия локализованных

зарядов с молекулами растворителя. Таким образом, в полярных растворителях наименее ассоциированными являются электролиты с локализованным зарядом на анионе.

Для литиевых солей, содержащих анионы СН-кислот с сильно делокализованным зарядом, константы диссоциации (K_d) при образовании криптата практически не меняются. Уменьшение степени ассоциации происходит только для солей, содержащих анионы с локализованным зарядом. При переходе от ТГФ ($\epsilon = 7.6$, $K_d = 10^{-6}$ моль·л⁻¹) к циклогексилламину ($\epsilon = 4.7$) и *N*-метилморфолину константы диссоциации ионных пар криптатов уменьшаются на 3–4 порядка, а при переходе к бензолу ($\epsilon = 2.3$) — на 9 порядков, при этом они линейно зависят от обратной диэлектрической проницаемости среды.

В серии работ^{57–64} проведено исследование электропроводности литиевых солей в средах с одинаковой диэлектрической проницаемостью — ацетонитриле (АН), диметилформамиде (ДМФ), метаноле и нитрометане (НМ) — с целью выяснения влияния молекулярной структуры растворителя и присутствия макроциклических лигандов на транспортные свойства растворов. Установлено, что в АН значение предельной молярной электропроводности (A_0) комплексного электролита $[\text{LiL}]\text{Pi}$ (L — диаза-18-краун-6 (**20**), Pi — пикрат-ион) меньше, чем A_0 простой соли LiPi . Однако с ростом концентрации LiPi (при постоянной концентрации L , равной $10.2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) молярная электропроводность электролита с добавкой **20** становится выше, чем без нее. При постоянной концентрации соли электропроводность возрастает с увеличением концентрации L . В то же время молярная электропроводность KPi в АН с добавкой **20** ($c_{20} = 5.2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) ниже и уменьшается с увеличением концентрации лиганда.⁵⁷ Анализ полученных результатов проводили на основе схемы следующих равновесий



C — растворенное вещество, A — противоион, S — молекула растворителя, L — лиганд.

Предположив, что $K_2 > K_5$, и учитывая сильную ассоциацию LiPi в ацетонитриле ($K_5 = 10^3$ кг·моль⁻¹), увеличение электропроводности можно объяснить диссоциацией непроявляющих ионных пар, вызванной комплексообразованием (K_2). Для KPi сделан вывод о слабом влиянии равновесий 3, 4, 5 на равновесия 1 и 2 ввиду незначительной ассоциации соли ($K_5 = 77$ кг·моль⁻¹). Установлено также, что добавление L к растворам KPi и LiPi в MeOH не влияет на величину A вследствие специфической сольватации лиганда растворителем с образованием Н-связей, однако при добавлении алкилзамещенного диазакраун-эфира RL ($\text{R} = \text{Alk}$), способного образовывать комплексы с катионами, электропроводность растворов снижается. Добавление краун-эфира **8** в растворы LiPi и LiClO_4 в MeOH и ДМФ, где эти электролиты слабо ассоциированы, не влияет на величину A . При сильной ассоциации LiPi и LiClO_4 в АН и НМ (рис. 2) введение макроциклического лиганда **8** приводит к росту электропроводности, уменьшению констант ассоциации и менее значительному падению A с ростом концентрации электролита.^{58,59} В смешанном растворителе АН + НМ значения констант ассоциации практически не зависят от его состава (как и следовало ожидать для изоэлектрических систем); без добавления **8** значения этих констант существенно различаются и нелинейно зависят от состава смешанного растворителя.⁶⁰

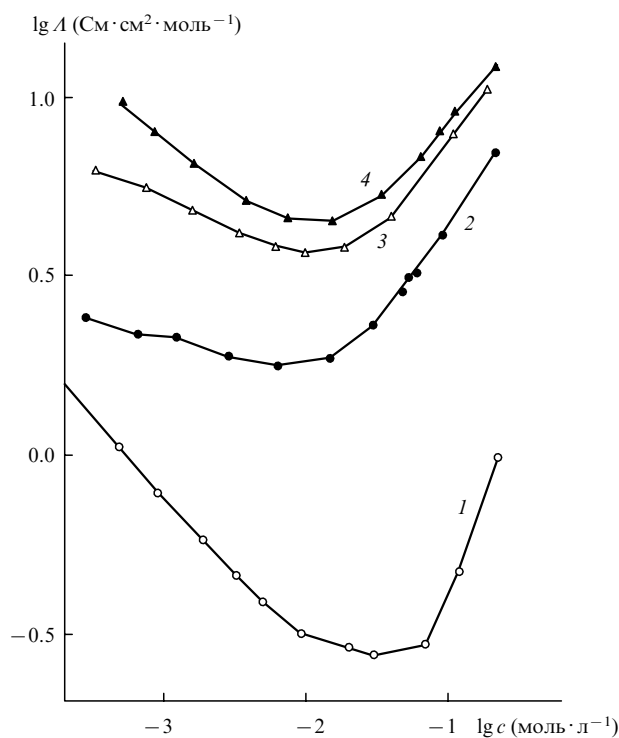


Рис. 1. Зависимость молярной электропроводности LiClO_4 и растворов LiClO_4 + краун-эфир (1:1) в 1,3-диоксолане от концентрации соли при 298.15 К.⁵⁴ 1 — LiClO_4 ; 2 — LiClO_4 + **7**; 3 — LiClO_4 + **9**; 4 — LiClO_4 + **8**.

Изучение электропроводности растворов перхлоратов лития, натрия и калия в MeOH и АН с добавками краун-эфиров **7**, **8** и криптандов **13**, **14** показало, что константы ассоциации, подвижность и радиусы Стокса комплексных ионов $[ML]^+$ практически не зависят от природы иона металла. Константы ассоциации для комплексных ионов, как правило, ниже, чем для «свободных» ионов, однако $\Lambda_0([ML]^+X^-) \leq \Lambda_0(MX)$ (табл. 3).^{61–64} Предполагается, что в результате комплексообразования уменьшаются различия в сольватации, плотности заряда, размерах ионов-комплексобразователей, и их подвижность зависит только от размеров присоединенного лиганда. Отклонение от такой закономерности, наблюдаемое в случае больших криптантовых ионов, связывается с изменениями в их сольватации, поскольку для «свободных» ионов щелочных металлов Λ_0 возрастает по мере ослабления сольватации ($Li^+ < Na^+ < K^+$) и уменьшения стоксовского радиуса. Аналогичные результаты получены в работе⁶⁵. Добавление дициклогексил-18-крауна-6 к растворам NaCl, KCl и RbCl ($c = 10^{-4} - 10^{-3}$ моль·л⁻¹) в этаноле приводит к полной диссоциации электролитов. В то же время значения Λ_0 уменьшаются. Для систем KI + краун-эфиры в АН значения Λ_0 также ниже, чем в растворах без добавки лигандов, и уменьшаются с уменьшением отношения r_1/r_2 , где r_1 — радиус иона, r_2 — радиус полости. Интересно, что электролиты $[K(12\text{-краун-4})I]$ и $[K(15\text{-краун-5})I]$ ($r_1/r_2 > 1$) в АН имеют константы ассоциации соответственно 28 ± 4 и 23 ± 5 л·моль⁻¹, хотя исходный электролит KI полностью диссоциирован. Такой эффект объяснен тем, что эффективный радиус комплексного иона меньше, чем радиус сольватированного («свободного») иона. Известно, что увеличение констант ассоциации в результате комплексообразования происходит в наибольшей степени для многозарядных,

Таблица 3. Молярная электропроводность при бесконечном разбавлении и константы ассоциации литиевых электролитов при 298.15 К.

Электролит	Λ_0 , См·см ² ·моль ⁻¹	K_a , л·моль ⁻¹	Ссылки
Растворитель — АН			
LiClO ₄	173.22±0.02	23±0.3	59
[Li(7)]ClO ₄	172.30±0.01	7.97±0.01	61
[Li(8)]ClO ₄	166.2±0.2	15±1	61
[Li(13)]ClO ₄	167.01±0.01	8.81±0.04	64
[Li(14)]ClO ₄	163.66±0.01	5.2±0.1	64
[Li(15)]ClO ₄	149.41	15.90±0.06	64
[Li(16)]ClO ₄	148.89	13.77±0.07	64
[Li(17)]ClO ₄	127.67	16.98	52
Растворитель — нитрометан			
LiClO ₄	110.6±0.2	205±2	60
[Li(8)]ClO ₄	97.03±0.2	13.1±0.3	60
LiPi	86.4	1.6·10 ⁶	60
[Li(8)]Pi	73.31±0.06	84.7±0.5	60
Растворитель — ДМФА			
LiClO ₄	73.34±0.04	9±1	59
[Li(8)]ClO ₄	70.32±0.2	10±1	59
LiPi	58.33±0.05	12	59
[Li(8)]Pi	57.9±0.2	16±1	59
Растворитель — метанол			
LiClO ₄	110.52±0.03	25±1	59
[Li(7)]ClO ₄	108.50±0.03	7.967±0.001	61
[Li(8)]ClO ₄	109.17±0.02	2.4±0.004	61
[Li(14)]ClO ₄	109.55±0.05	15±2	63
[Li(17)]ClO ₄	97.18	13.97	62
Растворитель — ПК			
LiClO ₄	26.75	1.2	50
[Li(7)]ClO ₄	28.91	—	46
[Li(9)]ClO ₄	27.30	—	50
[Li(17)]ClO ₄	23.52	0.48	62
LiBF ₄	28.57	0.29	46
[Li(8)]BF ₄	31.06	—	46
[Li(10)]BF ₄	30.83	—	46
[Li(11)]BF ₄	32.70	—	46
LiCF ₃ SO ₃	24.27	1.91	46
[Li(8)]CF ₃ SO ₃	27.14	—	46
[Li(10)]CF ₃ SO ₃	26.73	—	46

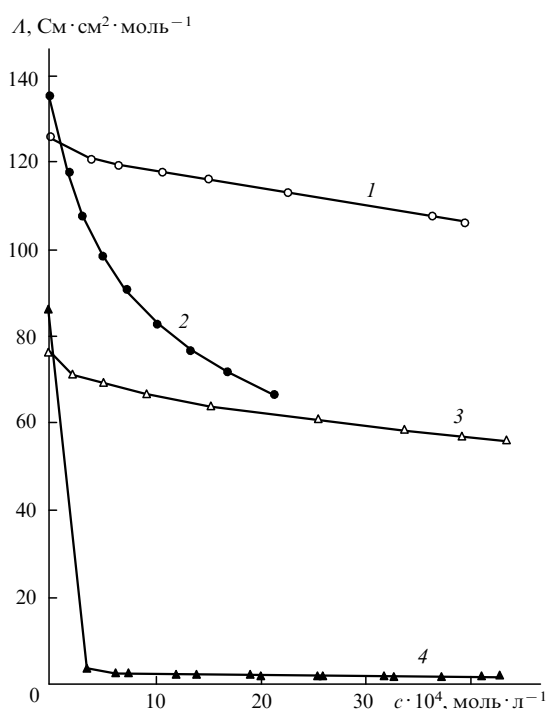


Рис. 2. Зависимость молярной электропроводности растворов пикрата лития LiPi в ацетонитриле (1, 2) и нитрометане (3, 4) от концентрации соли при 298.15 К.^{58, 59}

Концентрация добавки **8**: $46.43 \cdot 10^{-4}$ (1) и $89.05 \cdot 10^{-4}$ (3) моль·л⁻¹, 2, 4 — без добавки **8**.

сильно сольватированных ионов, например в случае галогенидов редкоземельных элементов при частичном замещении сольватной оболочки катиона на прочно связанные с ним органические лиганды.⁶⁶

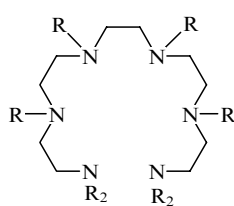
В работах^{67, 68} изучено влияние добавок краун-эфиров **9**, **19** и криптанда **14** на термодинамику процесса электролитической диссоциации и электропроводность KSCN в таких растворителях, как АН, ДМСО, ПК, а также в двойных смешанных растворителях на их основе с хлорбензолом. Установлено, что во всем интервале концентраций смешанных растворителей ($\epsilon = 5 - 66$) значения констант ассоциации для электролитов с комплексными катионами меньше, чем для простой соли. Однако удельная электропроводность в изученных системах ($c_{KSCN} = 10^{-3} - 10^{-4}$ моль·л⁻¹) с добавкой макроциклических соединений возрастает за счет снижения степени ассоциации электролита только в области составов смешанных растворителей, обогащенных неполярным компонентом. В индивидуальных растворителях с отно-

сительно высокой диэлектрической проницаемостью (АН, ДМСО, ПК) и в бинарных смесях с высоким содержанием таких растворителей степень электролитической диссоциации роданида калия велика, но при добавлении краун-эфиров или криптанда электропроводность уменьшается. Предположено, что этот эффект обусловлен увеличением размера катиона при образовании комплексов с макроциклическими лигандами, что приводит к снижению его подвижности. Наряду с изменением размера иона определенную роль играет и природа присоединенного лиганда. В работе⁶⁹ показано, что уменьшение $\Lambda_0(\text{ML}^+)$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$) по сравнению с Λ_0 свободного иона в АН больше для комплексных ионов, содержащих макроциклический лиганд **9** с двумя *трет*-бутильными заместителями, чем для комплексных ионов с аналогичным лигандом большего размера, имеющим четыре *трет*-бутильных заместителя. Эти результаты объяснены тем, что в последнем случае комплексные катионы $[\text{ML}]^+$ менее устойчивы, вследствие чего их ассоциация с анионами сохраняется.

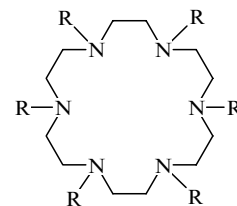
Авторы статьи⁷⁰, используя различные потенциалы взаимодействия, методом Монте-Карло рассчитали молярную электропроводность растворов хлорида калия с добавками криптанда **14**. Измеренные при 298 К значения Λ для растворов КСл с концентрацией 0.10 и 0.15 моль·л⁻¹ составили соответственно 128.82 и 126.52 См·см²·моль⁻¹, а значения Λ этих же растворов с эквимольной добавкой криптанда **14** значительно меньше — соответственно 71.5 и 65.9 См·см²·моль⁻¹. При постоянном соотношении концентраций криптанда и соли молярная электропроводность уменьшается с ростом концентрации в интервале от 0.03 до 0.15 моль·л⁻¹. Включение в общий потенциал взаимодействия ионов наряду с вкладом, учитывающими кулоновское взаимодействие, отталкивание и притяжение также и гидродинамической составляющей, привело к удовлетворительному соответствию рассчитанных и экспериментальных значений Λ . Вместе с тем авторам не удалось получить единый потенциал взаимодействия, с помощью которого можно адекватно воспроизвести как структурные (спектры дифракции нейтронов), так и динамические (электропроводность) свойства рассматриваемой системы.

2. Литиевые электролиты с молекулярно-капсулированными анионами

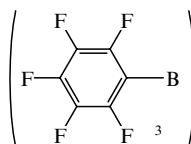
За счет координации аниона литиевой соли можно увеличить не только электропроводность раствора (вследствие уменьшения ионной ассоциации), но и число переноса иона лития. Большинство известных лигандов, способных к образованию анионных комплексов, не подходит для использования в литиевых ХИТ, поскольку координируют анионы с образованием водородной связи либо содержат положительно заряженные фрагменты (или атомы металлов), действующие как кислоты Льюиса. Недавно синтезированы новые нейтральные лиганды — циклические и линейные азасоединения, в которых атомы водорода в NH-группах заменены на электроноакцепторную группу CF₃SO₂ (октакис(трифторметилсульфонил)пентаэтиленгексамин (**21**), гексакис(трифторметилсульфонил)гексациклен (**22**) и др.).^{71–73} Атомы азота незамещенных аза-эфиров проявляют электронодонорные свойства, что способствует образованию комплексов с катионами. При введении электроноакцепторной группы эти лиганды становятся анионными рецепторами за счет возникновения локального положительного заряда у атомов азота в результате смещения электронной плотности на заместитель. Образование комплексов лигандов линейной структуры с анионами подтверждено методом NEXAFS (рентгеновские спектры поглощения растворов), а для комплексов циклических лигандов, которые были выделены в



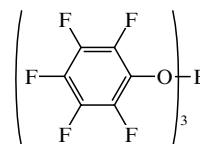
21, R = CF₃SO₂



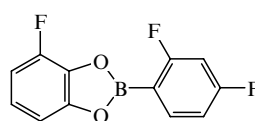
22, R = CF₃SO₂



23



24



25

твердом виде, — методом рентгеновской дифракции. Показано, что при эквимольном соотношении концентраций лигандов и галогенидов лития (LiCl, LiBr, LiI, $c = 0.1$ или 0.2 моль·л⁻¹) электропроводность растворов в ТГФ возрастает на 1–3 порядка (табл. 4). Электропроводность растет с увеличением числа сульфонамидных групп NSO₂CF₃ как в циклических, так и в линейных лигандах. Электропроводность растворов LiBr и LiCl в ТГФ с увеличением концентрации лигандов возрастает, но в меньшей степени; электропроводность раствора иодида лития в ТГФ практически не изменяется при изменении отношения концентрации лигандов к концентрации соли от 1:1 до 1:2. Наибольшее

Таблица 4. Влияние эквимольных добавок бор- и азотсодержащих анионных рецепторов на электропроводность растворов литиевых электролитов при 298.15 К.^{71–77}

Электролит	σ , См·см ⁻¹
Растворитель — ДМЭ	
0.2 М LiCl	$5.0 \cdot 10^{-6}$
0.2 М LiCl + 0.2 М (24)	$3.0 \cdot 10^{-3}$
0.2 М LiCl + 0.2 М (23)	$2.6 \cdot 10^{-3}$
0.2 М LiI	$7.3 \cdot 10^{-4}$
0.2 М LiI + 0.2 М (24)	$3.2 \cdot 10^{-3}$
0.2 М LiI + 0.2 М (23)	$2.2 \cdot 10^{-3}$
0.2 М LiCF ₃ COO	$3.3 \cdot 10^{-5}$
0.2 М LiCF ₃ COO + 0.2 М (24)	$3.3 \cdot 10^{-3}$
0.2 М LiCF ₃ COO + 0.2 М (23)	$3.2 \cdot 10^{-3}$
0.2 М LiCF ₃ COO + 0.2 М (25)	$1.2 \cdot 10^{-3}$
0.8 М LiF + 0.8 М (24)	$6.4 \cdot 10^{-3}$
0.8 М LiF + 0.8 М (23)	$6.6 \cdot 10^{-3}$
Растворитель — ТГФ	
0.1 М LiCl	$7.5 \cdot 10^{-6}$
0.1 М LiCl + 0.1 М (21)	$1.6 \cdot 10^{-3}$
0.2 М LiCl	$1.6 \cdot 10^{-6}$
0.2 М LiCl + 0.2 М (22)	$1.4 \cdot 10^{-3}$
0.1 М LiBr	$2.9 \cdot 10^{-5}$
0.1 М LiBr + 0.1 М (21)	$1.8 \cdot 10^{-3}$

возрастание электропроводности при введении макроциклического лиганда наблюдается для раствора наиболее ассоциированной соли — хлорида лития, имеющего наименьшее значение электропроводности. Отмечено, что электропроводность растворов галогенидов лития в ТГФ при введении макроциклических лигандов с шестью или семью сульфонамидными группами в цикле возрастает практически до одного и того же значения ($\sim 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), несмотря на то что электропроводность растворов этих солей без добавок существенно различается.

Другая группа анионных рецепторов включает борсодержащие лиганды с фторированными арильными или алкильными группами: бораны ($(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ (**23**) и др.), бораты ($(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_3\text{B}$ (**24**) и др.) и боронаты ($(\text{C}_6\text{H}_3\text{F})\text{O}_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)$ (**25**) и др.).^{74–77} Борат **24** по сравнению с бораном **23** обладает более высокой растворимостью в малополярных растворителях (например, в диметилкарбонате растворимость при комнатной температуре составляет соответственно >1 и $0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Образование комплексов этих лигандов с галогенид-ионами также подтверждено рентгеновскими спектрами поглощения растворов (NEXAFS). Добавление борсодержащих лигандов в растворы галогенидов лития в ДМЭ приводит к существенному увеличению электропроводности и растворимости (см. табл. 4). Например, фторид лития практически нерастворим в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, однако при добавлении (1:1) в его 1 М раствор в ДМЭ соединения **23** или **24** образуются растворы, имеющие электропроводность $(6.2–6.8) \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность возрастает с увеличением числа атомов фтора в молекулах лигандов. Борсодержащие лиганды, особенно бораны, электрохимически устойчивы и совместимы с литиевым анодом. Например, для раствора 1 М LiF + 1 М **23** в смешанном растворителе ПК–этиленкарбонат–диметилкарбонат (1:1:3) диапазон рабочих потенциалов достигает 5.0 В. Галогениды лития по сравнению с такими электролитами, как LiPF₆ или LiAsF₆, дешевле и менее токсичны. Учитывая, что исходные реагенты для синтеза борсодержащих анионных рецепторов также недороги и имеют низкую токсичность, электролиты с комплексными анионами в перспективе могут получить широкое распространение.

III. Полимерные электролиты

В последнее время большое внимание уделяется проблеме безопасности использования и утилизации отработанных источников тока. Металлический литий по сравнению со свинцом и кадмием в этом отношении является экологически более чистым материалом. Безопасность литиевых ХИТ для природы и человека обеспечивается правильным выбором неводного раствора электролита.

Многочисленные исследования в области полимерных литиевых электролитов направлены главным образом на решение проблем увеличения стабильности электролитной системы по отношению к литиевому аноду, а также повышения безопасности и надежности работы источников тока, предназначенных для электропитания бытовых приборов.⁷⁸

Основной недостаток полимерных электролитов — низкая проводимость при комнатной температуре. В этих условиях они находятся преимущественно в квазикристаллическом состоянии ($\sigma = 10^{-6}–10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Только при переходе в аморфное состояние (с повышением температуры) электропроводность возрастает. Для улучшения характеристик полимерных электролитных систем наряду с модификацией структуры самого полимера (позволяющей, например, снизить температуру стеклования) широко применяются добавки. При добавлении пластификаторов, в качестве которых, как правило, используют рас-

творы электролитов в низкомолекулярных апротонных растворителях, образуются гибридные двухфазные гелевые электролиты с удовлетворительной электропроводностью. Однако они проявляют большую активность в отношении литиевого электрода. При добавлении макроциклических соединений ослабляется ассоциация ионов в неполярной полимерной матрице, вследствие чего повышается электропроводность.

В работе⁷⁹ исследовано влияние добавки криптана **14** на проводимость натриевой соли оксисилоксанового полимера. Установлено, что при добавлении криптана электропроводность возрастает в 15 раз независимо от температуры и концентрации и составляет $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Сделан вывод, что электропроводность в общем случае должна увеличиваться с ростом константы равновесия реакции образования комплекса катиона с криптаном и с увеличением константы ассоциации полимерного электролита, что согласуется с выводами, полученными при изучении растворов жидкофазных литиевых электролитов. Катионы являются свободными переносчиками заряда, несмотря на их достаточно сильную сольватацию полимером, и добавление криптана не должно приводить к существенному увеличению электропроводности. Это подтверждают результаты работ^{80–84}. Добавление криптана **14** или краун-эфира **8** к полимерным электролитам на основе NaSO₃CF₃, NaBF₄, NaI или NaSCN, растворенных в аморфном полиэтиленоксиде, приводит к снижению их растворимости и электропроводности.^{80,81} Спектральными методами показано, что ассоциация этих солей незначительна, все комплексы полимер–соль являются аморфными. В то же время растворимость и электропроводность мало растворимой в полимере соли NaSO₃CH₃ при введении добавок краун-эфира и криптана увеличиваются, но не достигают значений, полученных в той же системе для остальных электролитов. Анализ параметров уравнения Фогеля–Таммана–Фулчера (ФТФ), описывающего температурную зависимость электропроводности, показывает, что при добавлении криптана к электролитам со слабо ассоциированными солями NaSO₃CF₃, NaBF₄, NaI и NaSCN число носителей заряда уменьшается, а при добавлении к электролиту с сильно ассоциированной солью NaSO₃CH₃ возрастает.

В работах^{83,84} исследованы твердые электролиты на основе комплексов Li[CF₃SO₂N(CH₂)₃OCH₃] с криптанами **12–14**, краун-эфирами **7–9** и Li[(CF₃SO₂)₂N] с **9** (рис. 3).

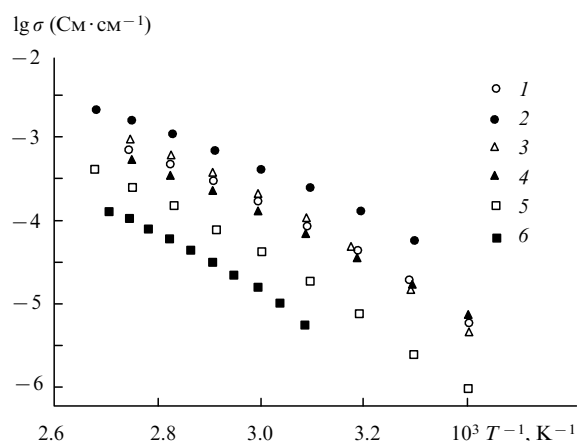


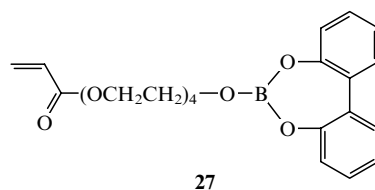
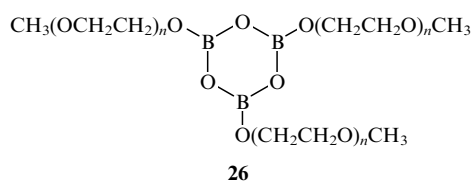
Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности (σ) аморфных комплексов [Li(**14**)]CF₃SO₂N(CH₂)₃OCH₃] (**1**), [Li(**13**)]CF₃SO₂N(CH₂)₃OCH₃] (**2**), [Li(**12**)]CF₃SO₂N(CH₂)₃OCH₃] (**3**), [Li(**9**)]CF₃SO₂N(CH₂)₃OCH₃] (**4**), [Li(**8**)]CF₃SO₂N(CH₂)₃OCH₃] (**5**), [Li(**7**)]CF₃SO₂N(CH₂)₃OCH₃] (**6**).⁸¹

Авторами предположено, что аморфные фазы образуются из-за несоответствия радиусов полости макроцикла и катиона. Результаты исследования таких электролитов методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что наиболее устойчивые комплексы макроцикл-соль $[ML]^+X^-$ (M — ион щелочного металла, L — краун-эфир или криптанд), в которых размер катиона в максимальной степени соответствует размеру полости лиганда (**7**, **12**), образуют только кристаллическую фазу. Серия аморфных комплексов макроциклических соединений с солями лития, была получена, когда соответствие по размерам не соблюдалось. Комплексы с криптандами переходят в аморфное состояние при более низкой температуре по сравнению с комплексами краун-эфиров. Стеклообразованию способствует также наличие несимметричных анионов.⁸⁴ Аморфные образцы с наименьшей температурой стеклования имеют наибольшую электропроводность ($10^{-4.5}$ См·см⁻¹). Анализ ИК-спектров и спектров КР показал, что криптанды более эффективно экранируют катион лития. Значения параметров уравнения ФТФ свидетельствуют о более высокой концентрации носителей заряда для криптандных комплексов по сравнению с комплексами краун-эфиров (см. рис. 3).

Увеличение электропроводности при комнатной температуре на 2 порядка (до 10^{-4} – 10^{-3} См·см⁻¹) для полимерных электролитов на основе $LiClO_4$ и полиэтиленоксида при введении краун-эфира **8** в статье⁸⁵ объяснено образованием устойчивых комплексов краун-эфира с ионом лития. В то же время добавление 1,4,7,10,13-пентаокса(13)ортоциклофана (бензо-15-краун-5) практически не влияет на электропроводность в указанной системе, поскольку образование комплекса с ионом лития затруднено. Синтезированные твердые полимерные электролиты хорошо совместимы с литиевым анодом и стабильны при длительном хранении.

В работе⁸⁶ сообщено о разработке методов синтеза и практического использования в качестве добавок в полимерные и жидкие электролиты ряда азотсодержащих соединений: ароматических аминов, диаминов, кремнийорганических соединений с аммонийными группами. Одними из наиболее перспективных названы кремнийорганические производные 4,4'-бипиридила. Указанные добавки почти в 2 раза повышают проводимость полимерных электролитов и предотвращают падение емкости в процессе циклирования.

Подвижность ионов в полимерных электролитах непосредственно связана с подвижностью фрагментов полимерных цепочек, и это в основном ограничивает проводимость. Один из подходов, позволяющих увеличить электропроводность и одновременно повысить число переноса иона лития заключается в использовании соединений, являющихся кислотами Льюиса и взаимодействующих с анионами. Например, авторы статьи⁸⁷ получили хорошие результаты при введении в полимерные электролиты на основе $LiSO_3CF_3$ и поли(метилметакрилата) циклических борсодержащих соединений **26** ($n = 1-3$, **7.2**), в частности 2,4,6-трис(2-метоксиэтокси)бороксина. Они объяснили это эффективным взаимодействием олигоэфирных кислородсодержащих фрагментов с ионом лития и анионоакцепторной природой бороксиновых циклов. При введении добавки (11-акрилоилокси-3,6,9-триоксаундецил)(бифенил-2,2'-диил)бората (**27**) в растворы сильно ассоциированных электролитов $LiCl$ и

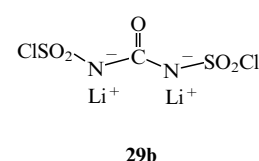
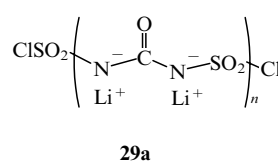
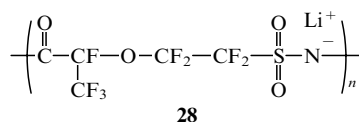


CF_3CO_2Li как в полярных, так и в малополярных средах, а также $LiBF_4$ и **1** в ДМЭ и диметилкарбонате (ДМК) электропроводность увеличивается.⁸⁸ В то же время при введении той же добавки в растворы хорошо диссоциирующих солей $LiBF_4$ и **1** в полярных растворителях ионная проводимость уменьшается, что связывают с возрастанием вязкости (табл. 5). Интересно, что для гель-полимерных электролитов проводимость возрастает во всех случаях, поскольку введенная добавка встраивается в структуру полимера таким образом, что микровязкость раствора, окружающего ионы, остается неизменной.

Таблица 5. Влияние эквимольных добавок **27** на электропроводность растворов литиевых электролитов ($c_m = 0.2$ моль·кг⁻¹) при 298.15 К.⁸⁸

Соль	Электролит	Электропроводность (мСм·см ⁻¹) в среде			
		ПК	γ-БЛ	ДМЭ	ДМК
$LiCF_3COO$	Без добавки	0.33	5.2	0.024	$< 5 \cdot 10^{-4}$
	С добавкой	0.82	1.2	0.19	2.8
$LiBF_4$	Без добавки	2.7	4.3	0.19	$1.5 \cdot 10^{-3}$
	С добавкой	2.2	3.1	2.5	0.027
$Li(CF_3SO_2)_2N$	Без добавки	3.0	4.3	3.0	0.25
	С добавкой	2.4	3.3	6.9	0.42

В ряде работ были предложены литиевые соли с полимерными анионами. Например, электролит на основе акрилатов сополимера этиленоксида с пропиленоксидом, содержащий литиевую соль с полиимидным анионом поли(5-оксо-3-окса-4-трифторметил-1,1,2,2,4-пентафторпентаметилсульфонимид)лития (**28**), характеризуется электропроводностью порядка 10^{-5} См·см⁻¹, а число переноса иона лития > 0.7 значительно превышает значение, полученное для полимерных электролитов с «мономерной» литиевой солью **1**.⁸⁹ Были исследованы полианионные электролиты, полученные путем введения оснований Льюиса (имидазол) в структуру полимера (метод «base in chain»)⁹⁰ Пластификация соответствующих полиимидных литиевых солей (**29a**, **b**) хлоралюминатами (1:1) и $AlCl_3$ позволила существенно снизить температуру стеклования ($< -20^\circ C$) и получить жидкофазные системы с наивысшими на сегодняшний день для



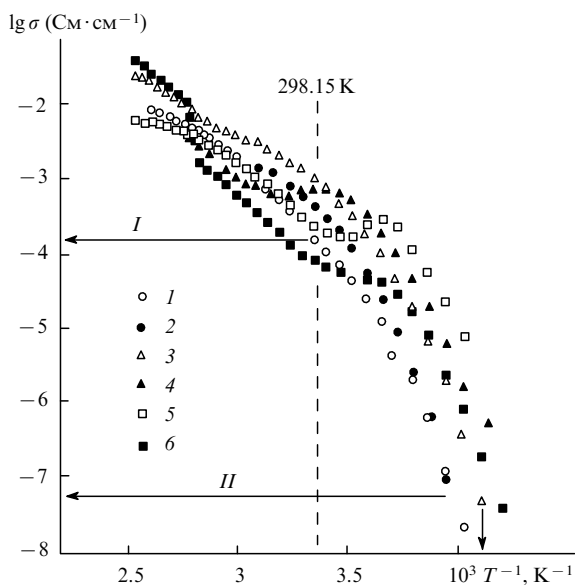
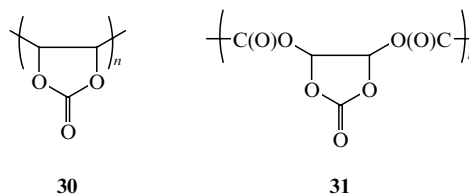


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности полимерных электролитов на основе полианионных литиевых комплексов: $(1-x)\mathbf{29a}-\text{AlCl}_3$; $(1:1)-x\text{LiAlCl}_4$ (см.⁹⁰). Стрелками показаны значения электропроводности для электролита, не содержащего LiAlCl_4 , при 298.15 K (I) и для электролита, содержащего 20 мол.% LiAlCl_4 (II), при температуре стеклования. $x=0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

полианионных электролитов значениями проводимости. Так, для поликарбамидсульфонилмида лития (**29a**) электропроводность достигает максимальных значений при введении 20% LiAlCl_4 ($10^{-2.9} \text{ Cm}\cdot\text{cm}^{-1}$ при 25°C) (рис. 4), для аналогичного комплекса димерной соли 1,3-дихлорсульфонил-1,3-дилитийкарбамида (**29b**) максимальное значение проводимости при введении 40% LiAlCl_4 не превышает $10^{-3.3} \text{ Cm}\cdot\text{cm}^{-1}$. Однако наличие в системе кислот Льюиса (AlCl_3 , BF_3) может вызвать коррозию материалов источника тока и другие нежелательные химические процессы. В связи с этим было предложено «закреплять» кислоту Льюиса непосредственно в полимерной цепочке. Для этого полученные методом «acid in chain» полимеры $-\text{O}-\text{B}-(\text{Ph})-\text{O}-([\text{CH}_2]_2\text{O})_n$ ($n=2-23$) переводили в полимерные анионы реакцией комплексообразования с анионами литиевых солей-основаниями Льюиса (например, Ph^- , CN^-).⁹¹ Наибольшие значения электропроводности получены в случае коротких полиэфирных цепочек $([\text{CH}_2]_2\text{O})_n$, разделяющих анионные центры в полимере. Отмечена меньшая химическая активность и лучшая совместимость с материалами катода и анода синтезированных таким способом полимерных электролитов по сравнению с их аналогами, полученными методом «base in chain». Предполагается достичь более высоких значений ионной проводимости за счет использования соединений лития с анионами большей основности, такими как метоксид- и формиат-ионы, а также метильного аниона (CH_3^-).

Полимерные электролиты с относительно высокой проводимостью могут быть получены не только в аморфном, но и в кристаллическом состоянии. В работе⁹² сообщается о синтезе «жестких» полимеров: поли(винилкарбоната) (**30**) и поли(2-оксо-1,3-диоксолан-4,5-диилоксалата) (**31**). При добавлении соли лития (LiCF_3SO_3) к данным полимерам, в отличие от большинства известных полимерных электролитов, температура стеклования снижается, а максимальная электропроводность достигается при более высокой концентрации соли (молярное отношение концентраций соли и

мономерных звеньев полимера 1:1). Кристаллическая структура этих полимеров не препятствует транспорту ионов, так как движение ионов в полимере не зависит от сегментальной подвижности полимерных цепочек.



Авторами статьи⁹³ обнаружено, что в ряде случаев твердые полимерные электролиты на основе аморфных сополимеров акрилонитрила с предельно высокой концентрацией соли лития проявляют необычно высокую проводимость — $\sim 10^{-3} \text{ Cm}\cdot\text{cm}^{-1}$. Установлено также, что электропроводность изученных систем практически не зависит от температуры, или наблюдается слабо выраженная обратная (по сравнению с аррениусовской) температурная зависимость. Измерения чисел переноса заряда показали, что в ионном транспорте участвуют преимущественно катионы. Анализ ИК-спектров электролитов подтвердил наличие значительных количеств ионных пар, тройников и других более сложных ассоциатов литиевых солей. На основании этих результатов авторы высказали предположение об особой структуре высококонцентрированных макромолекулярных полимерных растворов, включающей взаимодействующие между собой ионные кластеры. Ионный транспорт в таких растворах осуществляется по необычному, низкоэнергетическому механизму. Отмечена перспективность использования предельно высоких (близких к пределу растворимости) концентраций литиевых солей в полимерной матрице при разработке высокопроводящих твердых полимерных электролитов.

В последнее время достигнуты значительные успехи в исследовании так называемых ионных жидкостей — солей с необычно низкой температурой плавления, образующих жидкую фазу уже при комнатной температуре. Подобные системы представляют большой интерес в качестве электролитов для литиевых ХИТ. На основе литиевых солей и кислот Льюиса (AlCl_3) получены жидкие электролитные системы с удельной электропроводностью при комнатной температуре $> 10^{-3} \text{ Cm}\cdot\text{cm}^{-1}$: $0.33\text{LiCF}_3\text{SO}_3-0.67\text{AlCl}_3$,⁹⁴ $0.4\text{LiSCN}-0.6\text{AlCl}_3$.⁹⁵ Предполагается, что вследствие ион-молекулярного взаимодействия в этих системах образуются комплексные анионы $[\text{Al}_n\text{Cl}_{3n+1}]^-$, $[\text{Al}_n\text{Cl}_{3n-m+1}(\text{SCN})_m]^-$ и др. и изменяется структура расплава, что затрудняет кристаллизацию и способствует сохранению системы в жидком или стеклообразном состоянии. Механизм переноса заряда при этом практически не связан со структурной релаксацией среды (перенос осуществляется в основном катионами).

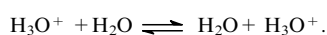
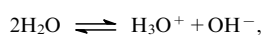
Рассмотренные выше методы химической модификации электролитных систем различны, однако все они имеют общую теоретическую основу, определяемую ион-миграционным (стоксовым) механизмом переноса заряда. Эти методы применяли в основном к разбавленным растворам литиевых электролитов в апротонных растворителях и полимерах. По-прежнему мало изучены концентрированные растворы электролитов, используемые на практике в литиевых ХИТ. Полученные к настоящему времени результаты^{9, 53, 54} свидетельствуют, что в малополярных растворителях наибольшее увеличение электропроводности при добавлении макроциклических соединений происходит при концентрациях до точки минимума молярной электропроводности, т.е. когда в растворе преобладают ионные пары. При более высоких концентрациях (в «аномальной» области) электро-

проводность возрастает в меньшей степени, по-видимому, вследствие изменения природы и состава ионов.

Для сильно ассоциированных электролитов в растворах с низкой и средней диэлектрической проницаемостью и полимерах электропроводность возрастает в основном за счет уменьшения ассоциации и повышения растворимости. Наибольшее ослабление ионной ассоциации происходит при образовании комплексов лития с криптандами по сравнению с его комплексами с краун-эфирами. Как правило, повышение электропроводности в этих средах пропорционально увеличению константы устойчивости образующегося комплексного иона. С ростом концентрации лиганда электропроводность возрастает и достигает максимума при эквимолярном отношении $\text{Li} : \text{L}$. В более полярных растворителях, когда электролит достаточно хорошо растворим и слабо ассоциирован, а размеры присоединенного лиганда превышают размеры сольватной оболочки, подвижность ионов может уменьшиться вследствие увеличения их стокового радиуса. Для электролитов в полярных средах, в которых ионы сильно сольватированы (например, для растворов литиевых солей в пропиленкарбонате, $K_a \approx 0$), электропроводность может увеличиваться за счет уменьшения сольватации и, соответственно, радиуса «свободного» (сольватированного) иона при образовании комплекса с макроциклическим лигандом. В то же время существенное уменьшение сольватации иона лития при комплексообразовании в некоторых случаях приводит к возрастанию констант ассоциации электролитов с комплексным катионом по сравнению с обычными электролитами.

IV. Электролитные сольвосистемы литиевых источников тока и механизмы переноса заряда в растворах

Чтобы понять закономерности электрохимического поведения электролитных систем различной природы в широкой области концентраций электролита и температур, необходимо иметь представление о природе носителей заряда и механизме его переноса. Известно, что высокая электропроводность, характерная для концентрированных водных растворов щелочей и кислот, используемых в качестве электролитов традиционных ХИТ, обусловлена эстафетным механизмом протонной проводимости.^{13, 96, 97} Особенностью данного механизма является обменное взаимодействие между ионами электролита, соответствующими ионам лиония или лиата растворителя, и молекулами растворителя (H_2O , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_3PO_4 , HF). Так, в водном растворе происходит обмен протона между ионом гидроксония (гидратированным протоном) и молекулами воды:



Для оценки различных вкладов в общий механизм переноса заряда в растворе предложен ряд подходов.^{13, 66, 98–103} Однако к настоящему времени не найдено достаточно надежных критериев и методов для определения природы носителей заряда, что затрудняет изучение механизма электропроводности, особенно в неводных средах.¹⁰⁴ Наибольшее сложности возникают в случае концентрированных растворов электролитов, для которых положения теории Дебая–Хюккеля–Онзагера и закон независимости движения ионов (закон Кольрауша) не выполняются. Один из подходов к оценке механизма проводимости в растворах электролитов заключается в сопоставлении значений энергий активации электропроводности и вязкого течения. Например, в рамках этого подхода предположено, что перенос заряда в системе $\text{LiCl} - \text{AlCl}_3 - \text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{SOCl}_2$ (см.^{27, 28}) при

концентрациях электролита > 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ осуществляется как по ион-миграционному, так и по эстафетному механизму. Последний обеспечивает высокие значения электропроводности в процессе разряда литиевого элемента, несмотря на происходящее при этом увеличение концентрации и вязкости раствора.

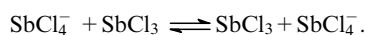
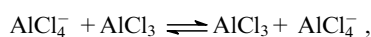
Механизм электропроводности можно охарактеризовать числом переноса ионов (t_i), значения которого, однако, недостаточно для подтверждения эстафетного механизма проводимости. Числа переноса ионов большинства бинарных водных растворов солей незначительно отклоняются от среднего значения 0.5; в водных растворах кислот и щелочей t_{H^+} и t_{OH^-} значительно выше — от 0.75 до 0.85. В неводных растворителях значения чисел переноса сильно зависят от различий в сольватации катиона и аниона. Например, большая часть энергии сольватации литиевых солей в ПК (до 80%) приходится на катион.¹⁷ В связи с этим t_{Li^+} , как правило, меньше соответствующего значения числа переноса аниона и составляет 0.3–0.5. Существующие подходы к анализу экспериментальных данных по электропроводности и структуре растворов электролитов дают неоднозначную оценку этих данных и нередко приводят к оригинальным заключениям. Например, авторы работ^{105, 106} предлагают рассматривать раствор электролита как примесный полупроводник, в котором носителями заряда являются не ионы, а электроны и дырки. На основе изучения растворов электролитов высокочастотными методами сделан вывод о существовании в них, как и в кристаллах, ионной решетки, а также высказано предположение, что наличие дальнего порядка — одно из главных условий увеличения подвижности носителей заряда в конденсированных средах.

Возможность реализации эстафетного механизма проводимости в растворах во многом определяется структурой и степенью самоионизации растворителя, зависящих (в протонных растворителях) от силы водородных мостиковых связей между молекулами.^{96, 97} Например, в жидком аммиаке из-за слабой связи $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ и низкого значения ϵ константа собственной ионизации (при -50°C) составляет $\sim 10^{-33}$ и подвижность ионов, образующихся при автопротолизе, не является аномально высокой.^{107, 108} Такой же порядок имеют константы самоионизации большинства неассоциированных апротонных растворителей. Тем не менее перенос заряда по эстафетному механизму происходит и в апротонных средах. В этом случае наблюдается аномальная подвижность ионов лиония и(или) лиата, получающихся при самоионизации ассоциатов растворенного вещества.

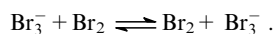
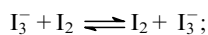
В работах^{109–113} показано, что в двойных жидких системах, образованных протонными (H_2SO_4 , H_3PO_4) кислотами с протонсодержащими органическими основаниями (RH) (такими как ацетамид, N-метилацетамид, N,N-диметилацетамид и др.), в области с высоким содержанием кислот так же, как и в индивидуальных кислотах, заряд переносится по эстафетному механизму. Учитывая наличие максимума на изотермах электропроводности в двойных системах органических оснований с сильными апротонными кислотами (MX_n) (SbCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5), можно предположить, что в области высоких концентраций кислоты перенос заряда осуществляется также по эстафетному механизму. Компоненты этих систем склонны к автоионизации, поэтому кислотно-основное взаимодействие происходит между ионом лиония кислоты MX_{n-m}^+ и ионом лиата основания R^- с образованием неэлектролита $\text{MX}_{n-m}\text{R}_m$. В результате в растворе возрастает концентрация ионов лиата кислоты MX_{n+1}^+ и ионов лиония основания RH_2^+ . Подвижностью этих ионов в основном и определяется электропроводность растворов.

Для хлоридов (сольватированные хлорид-ионы SbCl_4^- или AlCl_4^-) в ультраконцентрированных растворах на основе

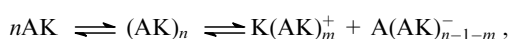
трихлорида сурьмы и хлорида алюминия постулирован галогенотропный механизм проводимости:^{109–111, 114, 115}



Для бромидов и иодидов (полииодиды, I_3^- , Br_3^-), PCl_5 и PBr_5 в жидком бrome и иоде предложен^{116–118} такой же механизм



В работе¹¹⁹ показано, что электропроводность растворов солей в малополярных растворителях в широкой области изменения концентраций (от 0.1 моль · л⁻¹ до расплава соли) определяется главным образом процессом самоионизации (автосольватации) электролита



где $\text{K}(\text{AK})_m^+$ и $\text{A}(\text{AK})_{n-1-m}^-$ — соответственно автосольватированные катион и анион.

Согласно представлениям авторов работ^{116–118}, в концентрированных растворах ионы образуют агрегаты, участвующие в переносе заряда. При этом в малополярных растворителях с ростом концентрации электролита молярная электропроводность после прохождения точки минимума при 0.01–0.1 моль · л⁻¹ повышается вследствие увеличения числа таких агрегатов, несмотря на одновременное возрастание ассоциации и вязкости раствора. Гипотеза о переходе электролита в концентрированном растворе в состояние, подобное его состоянию в расплаве, высказанная в рассматриваемых работах, подтверждена результатами изучения расплавов систем $\text{ZnBr}_2\text{—AlBr}_3$ и $\text{SbBr}_3\text{—AlBr}_3$. Молярная электропроводность этих расплавов (с учетом поправки на вязкость) с увеличением концентрации соли растет до тех пор, пока не достигнет значения электропроводности индивидуального электролита, находящегося в жидком состоянии. В соответствии с этой гипотезой, молярная электропроводность раствора электролита (с учетом поправки на вязкость) при любой его концентрации не может быть выше соответствующего значения электропроводности гипотетического расплава индивидуального электролита в тех же условиях. Аномальная электропроводность может наблюдаться не только в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью, но и в полярных растворителях при достаточно высокой концентрации электролита. Для обоих случаев предположен одинаковый характер концентрационной зависимости молярной электропроводности.

К аналогичным выводам пришли авторы работ^{32–34}. На основании результатов исследования термодинамических и транспортных свойств растворов литиевых электролитов в широком диапазоне концентраций в растворителях различной природы (глимы, сульфамиды, АН, γ -БЛ, ПК и их смеси) сделан вывод о необходимости рассмотрения по крайней мере двух различных механизмов проводимости: ион-миграционного — при низких концентрациях электролита — и эстафетного (перенос заряда, сопровождающийся вращением комплекса-ассоциата) — при высоких концентрациях. Предположено, что высококонцентрированные растворы электролитов по своему состоянию близки к расплавам солей. Эстафетный механизм проводимости может реализовываться как в малополярных, так и в полярных апротонных растворителях при достаточно высоких концентрациях электролита. С уменьшением расстояния между ионами в высококонцентрированных растворах эстафетный механизм становится доминирующим и различие в величине проводи-

мости для растворителей с низким и высоким значением ϵ уменьшается. Небольшая вязкость среды и высокая сольватирующая способность растворителя, уменьшающие ионную ассоциацию и облегчающие переориентацию диполей в электрическом поле, способствуют переносу заряда по эстафетному механизму.

Однако в случае эстафетного механизма (в отличие от ион-миграционного) многие свойства электролитных систем (вязкость, сольватация, ассоциация) могут прямо противоположно влиять на электропроводность. Например, несмотря на высокую вязкость безводной серной кислоты, подвижности ионов лития H_3SO_4^+ и лиата HSO_4^- в ней сравнимы с подвижностями ионов H^+ и OH^- в воде; в водных растворах подвижность протона существенно выше, чем других ионов, несмотря на то что энергия гидратации H^+ наибольшая; из широкого круга полностью диссоциирующих в водном растворе электролитов аномально высокая электропроводность характерна только для растворов кислот и щелочей, т. е. электролитов, имеющих в своем составе ионы, образующиеся при самоионизации (автопротолитизе) растворителя. Прототропная проводимость уменьшается при введении в эти растворы как электролитов, так и неэлектролитов,⁹⁷ что обычно связывают с гидратацией ионов и молекул, сопровождающейся изменением оптимальной для эстафетного переноса протона структуры водородных связей в воде. Вместе с тем установлено,¹²⁰ что для всего диапазона изменения состава изомолярной смеси $\text{HCl} + \text{KCl}$ в метаноле соблюдается аддитивность молярной электропроводности. Аналогичный характер зависимости Λ от состава наблюдается для системы $\text{HCl} + \text{LiCl}$ в воде ($c_{\text{LiCl}} \leq 8$ моль · л⁻¹). С учетом этих результатов сделан вывод о сохранении прототропного механизма переноса протона даже при значительных концентрациях апротонного электролита.

Следует также отметить, что, в отличие от других ионов, подвижность H^+ и OH^- с увеличением давления возрастает.⁹⁶ В то же время температурный коэффициент электропроводности является положительной величиной как для водных растворов кислот и щелочей, так и для других электролитов с обычным ион-миграционным механизмом проводимости. Влияние температуры на структуру водородных связей в воде, по-видимому, менее существенно, чем давления или химического воздействия (сольватации). Сравнение различных физико-химических параметров воды и других жидкостей в широком интервале температур показало, что достаточно определенная структура воды сохраняется вплоть до критической точки.¹²¹

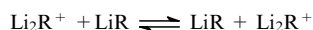
Анализ результатов исследования электропроводности водных и неводных растворов электролитов различной природы показал, что эстафетный механизм проводимости в апротонных средах реализуется, если, во-первых, химическая природа электролита и растворителя подобны (растворенные вещества содержат ионы лития или лиата растворителя) и, во-вторых, растворитель или электролит при высоких концентрациях имеют полимерную структуру с межмолекулярными связями.

Наличие определенной структуры в растворе часто характеризуется высокими значениями вязкости (например, H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2SeO_4 , концентрированные растворы электролитов). В то же время такие ассоциированные жидкости как вода, $(\text{HF})_n$, SbCl_3 и др., в которых соответствующие ионы переносят заряд по эстафетному механизму, имеют относительно низкую вязкость. Очевидно, при наличии необходимых условий для возникновения эстафетного механизма проводимости дополнительное снижение вязкости должно облегчать перенос заряда.

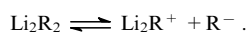
Для создания неводных электролитных сольвосистем с эстафетной проводимостью по ионам лития необходимо

проведение поисковых исследований принципиально новых литиевых электролитов и неводных сред, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям. Одно из направлений таких исследований — создание электролитных сольвосистем на основе литийорганических соединений. Органические соединения лития относят к группе так называемых электронодефицитных структур, аналогичных элементоорганическим соединениям II и III групп периодической системы (R_2Be , R_3B , R_3Al).^{122, 123} Вместе с тем в реакциях литийорганические соединения ведут себя как реагенты с недостатком электронов и выступают в качестве реагентов, подобных карбанионам. Дефицит электронов проявляется в сильной ассоциации молекул $nRLi \rightleftharpoons (RLi)_n$ ($n = 2-6$) посредством мостиковых связей, образуемых за счет электронов связи $C-Li$ и свободных $2p$ -орбиталей атома лития. Предполагается,¹²⁴ что «литиевые связи» $\cdots Li-C \cdots Li-C \cdots$ в ассоциатах литийорганических соединений по своей природе идентичны водородным.

Возможность переноса иона лития электролита Li^+X^- в растворителе LiR по механизму, аналогичному механизму переноса протона в воде,



должна быть связана с процессом диссоциации (самоионизации) ассоциата $(RLi)_n$ (в простейшем случае димера)



Для осуществления этих процессов соединение LiR должно иметь преимущественно нуклеофильный характер, т.е. обладать сродством к иону лития, а литиевая соль — содержать слабоосновный анион (X^-).

Известно, что алифатические и ароматические литийорганические соединения образуют комплексы с галогенидами лития, имеющими меньшую реакционную способность по сравнению с исходными литийорганическими соединениями, устойчивые на воздухе и более удобные в применении. Способность к комплексообразованию зависит от природы радикала (R), аниона литиевой соли и растворителя. Интересно также, что пленки полиацетилена ($\sigma = 10^{-12} - 10^{-9} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), допированные литийорганическими соединениями, обладают аномально высокой электропроводностью ($20 - 160 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$),¹²⁵ характерной для электронпроводящих полимеров и комплексов с переносом заряда.¹²⁶ В связи с этим представляет интерес исследовать возможности использования литийорганических соединений в качестве одного из компонентов среды (растворителя) для электролитов в литиевых ХИТ.

* * *

Основные исследования электролитных систем для литиевых источников тока в последнее десятилетие сосредоточены в направлении химической модификации традиционных для этой области электролитов и растворителей. Одной из главных задач таких исследований является повышение электропроводности растворов литиевых солей в апротонных растворителях и полимерах с целью оптимизации электрохимических процессов и улучшения эксплуатационных характеристик литиевых ХИТ. Достижения в области физико-химии растворов, химии полимеров и координационной химии помогают понять и объяснить особенности переноса заряда в конденсированных средах, а также служат теоретической основой при разработке новых электролитных систем.

Как наиболее перспективные следует отметить исследования высококонцентрированных растворов (включая ионные жидкости), использование принципов молекулярного капсулирования ионов макроциклическими лигандами,

поиск систем с нетрадиционными механизмами ионного транспорта. Вместе с тем уже ясно, что возможности повышения электропроводности в рамках подходов, основанных на ион-миграционном механизме переноса заряда, например, за счет снижения вязкости растворителя и уменьшения сольватации ионов (увеличения их подвижности) или уменьшения ассоциации электролита (увеличения числа носителей заряда), ограничены.

Обзор написан при финансовой поддержке Комиссии РАН по работе с молодежью (6-й конкурс-экспертиза, проект №160) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект ЦКП №00-05-401-31).

Литература

1. И.А.Кедринский, В.Е.Дмитренко, И.И.Грудянов. *Литиевые источники тока*. Энергоатомиздат, Москва, 1992
2. А.Г.Демахин, В.М.Овсянников, С.М.Пономаренко. *Электролитные системы литиевых ХИТ*. Изд-во Сарат. гос. ун-та, Саратов, 1993
3. В.С.Багоцкий, А.М.Скундин. *Электрохимия*, **34**, 732 (1998)
4. А.М.Скундин. *Электрохим. энергетика*, **1**, 5 (2001)
5. S.Megahed, B.Scrosati. *Electrochem. Soc. Interface*, **1**, 34 (1995)
6. A.G.Richie. *J. Power Sources*, **96**, 1, (2001)
7. *Анализ и основные тенденции развития мирового и российского рынка литиевых источников тока*. Ин-т пром. развития (Информэлектро), Москва, 1996
8. J.Barthel, H.-J.Gores. In *Chemistry of Nonaqueous Solutions*. (Ed. G.Mamantov, A.I.Popov). VCH, New York, 1994. P. 1
9. J.Barthel, H.J.Gores. In *Handbook of Battery Materials*. (Ed. J.O.Besenhard). VCH, New York, 1999. P. 457
10. M.Salomon. *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1905 (1998)
11. M.Salomon, B.Scrosati. *Gazz. Chim. Ital.*, **126**, 415 (1996)
12. Ю.Я.Филалков, А.Н.Житомирский, Ю.А.Тарасенко. *Физическая химия неводных растворов*. Химия, Ленинград, 1973
13. Ю.А.Карапетян, В.Н.Эйчис. *Физико-химические свойства электролитных неводных растворов*. Химия, Москва, 1989
14. J.Barthel, H.Krienke, W.Kunz. *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects*. Steinkopff-Springer, Darmstadt; New York, 1998
15. В.Н.Афанасьев, И.Е.Королев. В кн. *Термодинамика растворов электролитов. Сборник научных трудов*. ИХНР РАН, Иваново, 1993. С. 24
16. V.N.Afanasyev, L.A.Zyatkova. *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 1315 (1996)
17. В.Н.Афанасьев, Л.А.Зятыкова, Е.Ю.Тюнина, М.Д.Чекунова. *Электрохимия*, **37**, 56 (2001)
18. H.J.Gores, J.Barthel. *Pure Appl. Chem.*, **67**, 919 (1995)
19. J.Barthel, H.J.Gores, A.Schmid. *Pure Appl. Chem.*, **71**, 1705 (1999)
20. J.Barthel, M.Wuhr, R.Buestrich, H.J.Gores. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2527 (1995)
21. J.Barthel, R.Buestrich, E.Carl, H.J.Gores. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3565 (1996)
22. J.Barthel, R.Buestrich, E.Carl, H.J.Gores. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3572 (1996)
23. J.Barthel, R.Buestrich, H.J.Gores, M.Schmidt, M.Wuhr. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3866 (1997)
24. J.Barthel, M.Schmidt, H.J.Gores. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, L17 (1998)
25. J.Barthel, A.Schmid, H.J.Gores. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 21 (2000)
26. И.Е.Королев, В.Н.Афанасьев. *Стабильные электролиты на основе циклических эфиров для литиевых ХИТ высокой удельной мощности*. Иваново, 1991; деп. в ВИНТИ, №2083-В91 (Москва, 1991)
27. А. Г. Демахин. Дис. д-ра хим. наук. НИИ химии Сарат. гос. ун-та, Саратов, 1999
28. А.Г.Демахин, Н.Н.Кузнецов, Ю.А.Рогачев. *Электрохимия*, **29**, 203 (1993)
29. В. С. Колосницын. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ УрО РАН, Уфа, 1990

30. Н. В. Слободчикова. Дис. канд. хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 2001
31. В.С. Колосницын, Н.В. Слободчикова, Л.В. Шеина. *Журн. физ. химии*, **75**, 430 (2001)
32. D. Brouillette, G. Perron, J.E. Desnoyers. *J. Solution Chem.*, **27**, 151 (1998)
33. Y. Choquette, G. Brisard, M. Parent, D. Brouillette, G. Perron, J. Desnoyers, M. Armand, D. Gravel, N. Slougui. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3500 (1998)
34. D. Brouillette, G. Perron, J.E. Desnoyers. *Electrochim. Acta*, **44**, 4721 (1999)
35. А.И. Мишустин. *Журн. физ. химии*, **70**, 836 (1996)
36. V.G. Cox, H. Schneider. *Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution*. Elsevier, Amsterdam, 1992
37. Ж.-М. Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
38. И.П. Шестакова, Л.В. Дарда, О.В. Иванов. *Основные перспективные направления использования криптандов в научных исследованиях и технологии. Серия «Реактивы и особочистые вещества».* (Обзорная информация ИРЕА). НИИТЭХИМ, Москва, 1988
39. Я.З. Волошин. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. (Рефераты докладов и сообщений)*. Москва, 1998. С. 60
40. W.R. Gillkerson, M.D. Jackson. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1218 (1982)
41. U. Olsher, R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, N.K. Dalley. *Chem. Rev.*, **91**, 137 (1991)
42. M. Formica, V. Fusi, M. Micheloni, R. Pontellini, P. Romani. *Coord. Chem. Rev.*, **84**, 347 (1999)
43. В.Н. Афанасьев, А.Г. Гречин. В кн. *Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов. Сборник научных трудов*. ИХР РАН, Иваново, 2001. С. 119
44. V.G. Cox, H. Schneider. *Pure Appl. Chem.*, **61**, 171 (1989)
45. A.F. Danil de Namor, M.A. Llosa, J.C. Ng. *J. Phys. Chem.*, **98**, 11796 (1994)
46. A.F. Danil de Namor, M.A. Llosa, M. Salomon. *Pure Appl. Chem.*, **67**, 1095 (1995)
47. A.F. Danil de Namor, J.C. Ng, M. Salomon. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14485 (1996)
48. A.F. Danil de Namor, M.L. Zapata-Ormachica, N. Al Rawi. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6772 (1997)
49. A.F. Danil de Namor, L.E. Danil Salazar, R.A.P. Schulz. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3111 (1998)
50. M. Salomon, G.T. Hefter. *Pure Appl. Chem.*, **65**, 1533 (1993)
51. M. Salomon. *J. Electroanal. Chem.*, **355**, 265 (1993)
52. Е.В. Кузьминский, В.Д. Присяжный, Е.О. Бережной, Н.Б. Голуб. *Электрохимия*, **34**, 528 (1998)
53. С. Chen, W. Wallace, E.M. Eyring, S. Petrucci. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5445 (1984)
54. M. Xu, N. Inoue, E.M. Eyring, S. Petrucci. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2789 (1988)
55. И.С. Антипин, А.Н. Ведерников, А.И. Коновалов. *Докл. АН СССР*, **283**, 139 (1985)
56. И.С. Антипин, А.Н. Ведерников, А.И. Коновалов. *Журн. орг. химии*, **25**, 3 (1989)
57. A.D'Aprano, V. Sesta. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2415 (1987)
58. A.D'Aprano, V. Sesta, A. Princi. *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 135 (1993)
59. A.D'Aprano, V. Sesta, A. Princi, C. Filippi, M. Iammarino. *J. Electroanal. Chem.*, **365**, 119 (1994)
60. A.D'Aprano, M. Iammarino, V. Mauro, V. Sesta. *J. Electroanal. Chem.*, **392**, 27 (1995)
61. A.D'Aprano, M. Salomon, V. Mauro. *J. Solution Chem.*, **24**, 685 (1995)
62. A.D'Aprano, J. Vicens, Z. Asfari, M. Salomon, M. Iammarino. *J. Solut. Chem.*, **25**, 955 (1996)
63. A.D'Aprano, V. Sesta, A. Capalbi, M. Iammarino, V. Mauro. *J. Electroanal. Chem.*, **403**, 257 (1996)
64. A.D'Aprano, V. Sesta, V. Mauro, M. Salomon. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **35**, 451 (1999)
65. M. Della Monica, A. Ceglie, A. Agostiano. *Electrochim. Acta*, **29**, 161 (1984)
66. Ю.Я. Филков. *Растворитель как средство управления химическим процессом*. Химия, Ленинград, 1990
67. В.В. Крюков, Ю.А. Тарасенко, Ю.Я. Филков, В.Л. Чумак. *Укр. хим. журн.*, **51**, 34 (1985)
68. В.В. Крюков, Ю.А. Тарасенко, Ю.Я. Филков, В.Л. Чумак. *Укр. хим. журн.*, **52**, 207 (1986)
69. L. Tusek-Bozic, V. Bozic. *Electrochim. Acta*, **30**, 789 (1985)
70. M. Jardat, O. Bernard, C. Treiner, P. Turg. *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 8462 (1999)
71. H.S. Lee, X.Q. Yang, J. McBreen, Y. Okamoto, L.S. Choi. *Electrochim. Acta*, **40**, 2353 (1995)
72. H.S. Lee, X.Q. Yang, J. McBreen, L.S. Choi, Y. Okamoto. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3825 (1996)
73. H.S. Lee, X. Sun, X.Q. Yang, J. McBreen, J.H. Callahan, L.S. Choi. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 9 (2000)
74. H.S. Lee, X.Q. Yang, C.L. Xiang, J. McBreen, L.S. Choi. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2813 (1998)
75. X. Sun, H.S. Lee, X.Q. Yang, J. McBreen. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3655 (1999)
76. J. McBreen, H.S. Lee, X.Q. Yang, X. Sun. *J. Power Sources*, **89**, 163 (2000)
77. H.S. Lee, X.Q. Yang, X. Sun, J. McBreen. *J. Power Sources*, **97–98**, 566 (2001)
78. F.B. Dias, L. Plomp, J.B.J. Veldhuis. *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000)
79. M.C. Lonergan, M.A. Ratner, D.F. Shriver. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2344 (1995)
80. K.E. Doan, B.J. Heyen, M.A. Ratner, D.F. Shriver. *Chem. Mater.*, **2**, 539 (1990)
81. R.E.A. Dillon, D.F. Shriver. *Chem. Mater.*, **11**, 3296 (1999)
82. R.E.A. Dillon, D.F. Shriver. *Solid State Ion.*, **133**, 239 (2000)
83. R.E.A. Dillon, C.L. Stern, D.F. Shriver. *Solid State Ion.*, **133**, 247 (2000)
84. R.E.A. Dillon, D.F. Shriver. *Solid State Ion.*, **132**, 93 (2000)
85. О.В. Ярмоленко, А.Е. Укше, И.К. Якушенко, Т.И. Мовчан, О.Н. Ефимов. *Электрохимия*, **32**, 508 (1996)
86. О.В. Черваков, Е.М. Шембель, Н.И. Глоба, И.М. Максютя, Н.Д. Задерей, А.Г. Рыбалко, Ю.В. Полищук, О.В. Коломец. В кн. *Литиевые источники тока. (Материалы VI Международной конференции)*. Новочеркасск, 2000. С. 89
87. M.A. Mehta, T. Fujinami, S. Inoue, K. Matsushita, T. Miwa, T. Inoue. *Electrochim. Acta*, **45**, 1175 (2000)
88. T. Hirakimoto, M. Nishiura, M. Watanabe. *Electrochim. Acta*, **46**, 1609 (2001)
89. M. Watanabe, H. Tokuda, S. Muto. *Electrochim. Acta*, **46**, 1478 (2001)
90. S.-S. Zhang, Z. Chang, K. Xu, C.A. Angell. *Electrochim. Acta*, **45**, 1229 (2000)
91. X. Sun, C.A. Angell. *Electrochim. Acta*, **46**, 1467 (2001)
92. X. Wei, D.F. Shriver. *Chem. Mater.*, **10**, 2307 (1998)
93. В.М. Жуковский, О.В. Бушкова, Б.И. Лирова, А.Л. Кругляшов. *Электрохимическая энергетика*, **1**, 43 (2001)
94. N. Liu, C.A. Angell. *Solid State Ionics*, **86–88**, 467 (1996)
95. X. Wei, D.F. Shriver. *Solid State Ionics*, **133**, 233 (2000)
96. Б.Е. Конуэй. *Современные аспекты электрохимии*. Мир, Москва, 1967
97. Т. Эрдей-Груз. *Явления переноса в водных растворах*. Мир, Москва, 1976
98. Ю.А. Карапетян, А.Д. Крысенко, Ю.Я. Филков. *Укр. хим. журн.*, **42**, 1210 (1976)
99. Ю.А. Карапетян, А.Д. Крысенко, Ю.Я. Филков. *Журн. физ. химии*, **57**, 2982 (1983)
100. Ю.А. Карапетян, А.Д. Крысенко. *Укр. хим. журн.*, **49**, 1106 (1983)
101. Ю.А. Карапетян, А.Д. Крысенко, Ю.Я. Филков. *Укр. хим. журн.*, **51**, 1172 (1985)
102. Ю.А. Карапетян, А.А. Рудницкая. *Укр. хим. журн.*, **54**, 713 (1988)

103. В.А.Барбаш, Ю.А.Карапетян, А.Д.Крысенко. *Физико-химическое исследование свойств индивидуальных Н- и L-кислот*. Киев, 1986; деп. в Укр. НИИНТИ, №1860 (Киев, 1986)
104. А.М.Колкер, Л.П.Сафонова. В кн. *Экспериментальные методы химии растворов. Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия*. Наука, Москва, 1997. С. 91
105. В.И.Ермаков, В.М.Чембай. *Электропроводность многокомпонентных растворов электролитов*. РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, 1995
106. В.И.Ермаков. В кн. *Экспериментальные методы химии растворов. Спектроскопия и калориметрия*. Наука, Москва, 1995. С. 154
107. V.Gutmann. *Z. Phys. Chem.*, **203**, 250 (1954)
108. V.Gutmann. *Chemische Funktionslehre*. Springer-Verlag, Wien; New York, 1971
109. В.П.Басов, Ю.А.Карапетян, А.Д.Крысенко, П.М.Стаднийчук, Ю.Я.Фиалков. *Докл. АН СССР*, **211**, 851 (1973)
110. В.П.Басов, Ю.А.Карапетян, А.Д.Крысенко, Г.М.Романенко. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **16**, 875 (1973)
111. В.П.Басов, Ю.А.Карапетян, А.Д.Крысенко, Г.М.Романенко, Ю.Я.Фиалков. *Журн. орг. химии*, **45**, 1428 (1975)
112. Ю.А.Карапетян. *Укр. хим. журн.*, **40**, 1205 (1974)
113. А.Н.Житомирский, П.М.Стаднийчук. *Журн. физ. химии*, **48**, 2246 (1974)
114. A.Reger, E.Peled, E.Gileadi. *J. Phys. Chem.*, **87**, 873 (1979)
115. E.Peled, A.Mitavski, A.Reger, E.Gileadi. *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 677 (1977)
116. Е.Я.Горенбейн. *Журн. физ. химии*, **20**, 881 (1946)
117. Е.Я.Горенбейн. *Журн. общ. химии*, **20**, 547 (1946)
118. А.Е.Горенбейн, Е.Я.Горенбейн. *Журн. физ. химии*, **49**, 371 (1975)
119. А. Н. Ивашкевич. Дис. д-ра хим. наук. ИХНР РАН, Иваново, 1994
120. И.Е.Королев, В.Н.Афанасьев. В кн. *Растворы — электролитные системы. Межвузовский сборник научных трудов*. ИХТИ, Иваново, 1988. С. 83
121. Y.Marcus. In *Proceedings of the VII International Conference «The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions»*. Ivanovo, 1998. P. 16
122. *Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий*. (Под ред. А.Н.Несмеянова и К.А.Кочешкова). Наука, Москва, 1971
123. В.Ж.Wakefield. *The Chemistry of Organolithium Compounds*. Pergamon Press, Oxford, 1974
124. А.Н.Родионов, Д.Н.Шигорин, Т.В.Талалаева, К.А.Кочешков. *Докл. АН СССР*, **123**, 113 (1958)
125. В.Francois, С.Mathis, R.Nuffer, A.Rudatskira. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **117**, 113 (1985)
126. *Электрохимия полимеров*. Наука, Москва, 1990

CHEMICAL MODIFICATION OF THE ELECTROLYTES FOR LITHIUM BATTERIES

V.N.Afanas'ev, A.G.Grechin

Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

1, Ul.Akademicheskaya, 153045 Ivanovo, Russian Federation, Fax +7 (093)237–8509

The modern approaches of chemical modification of lithium battery electrolytes intended for optimization of charge transport in liquid-phase and solid (polymeric) mediums are analyzed. The main regularities of transport properties of lithium electrolyte solutions containing complex (capsulated) ions in aprotic solvents and polymers and future prospect in research and development of electrolyte solvosystems with relay (ionotropic) mechanism of conductivity of lithium ions are surveyed.

Bibliography — 126 references.

Received 27th May 2002