

Синтез бис(салицилато)боратов щелочных металлов микроволновым методом

В. А. Диамант^a, Е. Д. Першина^{ab}, В. В. Трачевский^c, К. А. Каздобин^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. Паладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина, e-mail: kazdobin@ionc.kiev.ua

^bМежведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
бул. Вернадского, 38 а, г. Киев, 03142, Украина

^cИнститут металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бул. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

Выполнен синтез бис(салицилато)боратов лития, натрия, калия (LiBSB, NaBSB, KBSB) микроволновым методом, применение которого позволяет сократить время синтеза в 8–10 раз и получить выход продукта, близкий к количественному. Чистота продуктов и характер примесей определены термогравиметрическим анализом. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии дополнительно доказана структура соединений. Обнаружен эффект комплексообразования солей с амидными растворителями.

Ключевые слова: неводный электролит, микроволновой синтез, бис(салицилато)борат.

УДК 546.05 + 546.05

ВВЕДЕНИЕ

Бис(салицилато)бораты щелочных металлов являются перспективными добавками к электролитам вторичных источников тока. В настоящее время наиболее распространенными методами получения подобных соединений являются: 1 – синтез бис(салицилато)бората лития (LiBSB) из водного раствора при отгонке азеротропной смеси воды с толуолом [1]; 2 – синтез LiBSB и бис(салицилато)бората натрия (NaBSB) с отгонкой воды ротационным методом [2, 3], где образование NaBSB и LiBSB является промежуточной стадией получения ионных жидкостей; 3 – твердофазный синтез [4]. Образующиеся бис(салицилато)бораты лития и натрия применяются в качестве компонентов электролитов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Однако использование всех известных методов имеет ограничения по количеству и чистоте образующихся бис(салицилато)боратов, что отражается на их физико-химических и электрохимических свойствах. Повышения чистоты и выхода заданного продукта можно достичь применением микроволнового метода, достаточно широко распространенного в синтезе оксидных систем и борсодержащих соединений [5]. Учет недостатков и достоинств известных методов сформулировал цель настоящего исследования – оптимизация условий синтеза бис(салицилато)боратов щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез заданных солей проводили методом сушки водного раствора компонентов в

сушильном шкафу и в микроволновой печи Saturn ST-MW7153 (мощность 350 Вт) по методике, примененной для синтеза бис(оксала)бората лития согласно Украинскому патенту [6].

Очистка NaBSB и KBSB велась методом высаливания, а для LiBSB – перекристаллизацией из изопропилового спирта. Для повышения чистоты конечного продукта салициловую и борную кислоты перекристаллизовывали дважды из водного раствора по стандартной методике. Чистота реактивов проверялась кислотнo-основным титрованием. Содержание карбонатов и щелочей определялось по расходу фиксаля соляной кислоты, а кислот – по стандартизованному относительно фиксаля HCl раствору NaOH. Синтезированные соли хранили в эксикаторе в атмосфере сухого бокса.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Термогравиметрические исследования осуществляли на приборе системы Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500D. Навеска образца составляла 200 мг, а скорость нагрева – 5°С/мин. Чувствительность весов (ТГ) – 1 мг/дел, атмосфера печи – воздух. Тигель – открытый корундовый. Термоинертное вещество – прокаленный Al₂O₃. Расчет содержания компонента в пробе проводили, исходя из потери массы летучего компонента по реакциям термического разложения:



$$100 \times \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{LiBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O})} = \\ = 100 \times \frac{18}{297} = 6,1\%$$

$$\begin{aligned} & \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiB}_3\text{O}_5 \rightarrow 3\text{LiBO}_2 + \text{CO}_2\uparrow \quad (2) \\ & 100 \times M(\text{LiBO}_2) / M(\text{LiBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}) = \\ & = 100 \times 49,75 / 297 = 16,15\% \\ & 100 \times M(\text{NaBO}_2) / M(\text{NaC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6) = \\ & = 100 \times 65,8 / 306 = 21,5\% \\ & 100 \times M(\text{KBO}_2) / M(\text{KBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6) = \\ & = 100 \times 81,91 / 322,12 = 25,4\%. \quad (3) \end{aligned}$$

Для уточнения структурных особенностей полученных солей ЯМР-исследования концентрированных растворов LiBSB, NaBSB, KBSB в диметилсульфоксиде (ДМСО) проведены на ядрах ^{13}C и ^{11}B с использованием прибора Bruker Ewans ANANCE 400 (MHz) Ultra Shield. Сигнал ЯМР ^{13}C измеряли относительно CH_3COOH , ЯМР ^{11}B – относительно H_3BO_3 .

ИК-спектры солей, имеющих в составе катионы калия и лития, исследовали на приборе Spectrum VХ-II в среде KBr при массовом соотношении 1:7. Давление прессования таблеток – 150 атм. Образцы солей, имеющие в составе катион натрия, исследовали в среде NaBr квалификации х.ч. (просушен 5 ч при 220°C) в массовом соотношении 1:7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГА) установлено, что термическая стойкость бис(салицилато)боратов монотонно возрастает в ряду: LiBSB (325°C) < NaBSB (330°C) < KBSB (340°C), что не противоречит исследованиям механизма образования $\text{NaBSB} \times 2\text{H}_2\text{O}$ в работе [7]. В соответствии с [7] в начале термической реакции отщепляется кристаллизационная вода, а сама реакция активно проходит в температурном диапазоне 100–200°C. В интервале от 375 до 600°C идет разложение соли с отщеплением салициловой кислоты и ее частичным выгоранием (рис. 1).

При использовании СВЧ-синтеза по методике [6] образец LiBSB содержит в своем составе значительное количество кристаллизационной воды, потеря которой активно происходит в температурном интервале 130–170°C и составляет 6,5% (рис. 1), что вполне совпадает с теоретическим расчетом для моногидрата. Термическое разложение LiBSB имеет многостадийный характер: сначала образуются карбонат лития Li_2CO_3 и комплексная соль пентаоксоборат лития (LiB_3O_5), которые при дальнейшем повышении температуры реагируют с получением метабората лития (LiBO_2).

Экспериментально полученная при 600°C масса остатка превышает теоретически рассчитанную на 16,15% и составляет 19,1%, что в соответствии с работой [6] объясняется присут-

ствием небольшого количества недоокисленного до CO_2 , согласно уравнению (2) углерода, образующегося в результате выгорания салициловой кислоты.

Момент загорания продуктов пиролиза бис(салицилато)боратного аниона идентифицируется по термогравиметрической кривой NaBSB: в области 400°C (рис. 1) и соответствует экзотермическому процессу загорания продуктов термодеструкции салициловой кислоты [8, с. 41–45]. Данные ДТГА подтверждают отсутствие кристаллизационной воды в составе образца NaBSB, термическое разложение которого проходит более гладко, и остаток составляет 22,3%, что очень близко к теоретически рассчитанному значению 21,5%. При учете ошибки измерений 1,5–2,0% масса соответствует теоретически рассчитанной в уравнении (3).

В соли калия количество остатка после деструкции составляет 30,77% (рис. 1), то есть это существенно больше теоретически рассчитанного 25,4%, что также вызвано возможностью не полного сгорания углерода.

Наличие дополнительного экзопика на кривых ДТГА для солей натрия в температурном диапазоне 450–500°C значительно превышает максимальные температуры разложения известных бис(салицилато)боратов, характеризует отличия синтезированных солей и может быть связано с возникновением новой фазы, не образующейся при термическом синтезе.

Наблюдаемое снижение температуры термической стойкости бис(салицилато)бората натрия, которое возникло между полученной экспериментально (330°C) и указанной в литературе (375°C) [7] и (353°C) [4], связано с различиями в скорости нагрева, при возрастании которой в одном и том же образце регистрируются более высокие значения температуры разложения [8, с. 17–21].

ИК-спектры бис(салицилато)боратов щелочных металлов сравнивались с известными данными для дисольвата (дигидрата) $\text{NaBSB} \times 2\text{H}_2\text{O}$ [7] и базой данных по ИК-спектроскопии [9]. Результаты соотношения значений волновых чисел, позволяющих идентифицировать полученные в результате синтеза соединения, приведены в табл. 1.

Анализ значений волновых чисел показал, что в условиях приготовления образца возможна обменная реакция катиона матрицы на катион образца. Это может стать причиной для весьма заметного смещения пиков в спектре. Для учета влияния обменного катиона на состав конечного продукта проведено ИК-спектроскопическое исследование индивидуальных образцов в матрице галогенидной соли с таким же катионом, как у соли изучаемого образца. Для

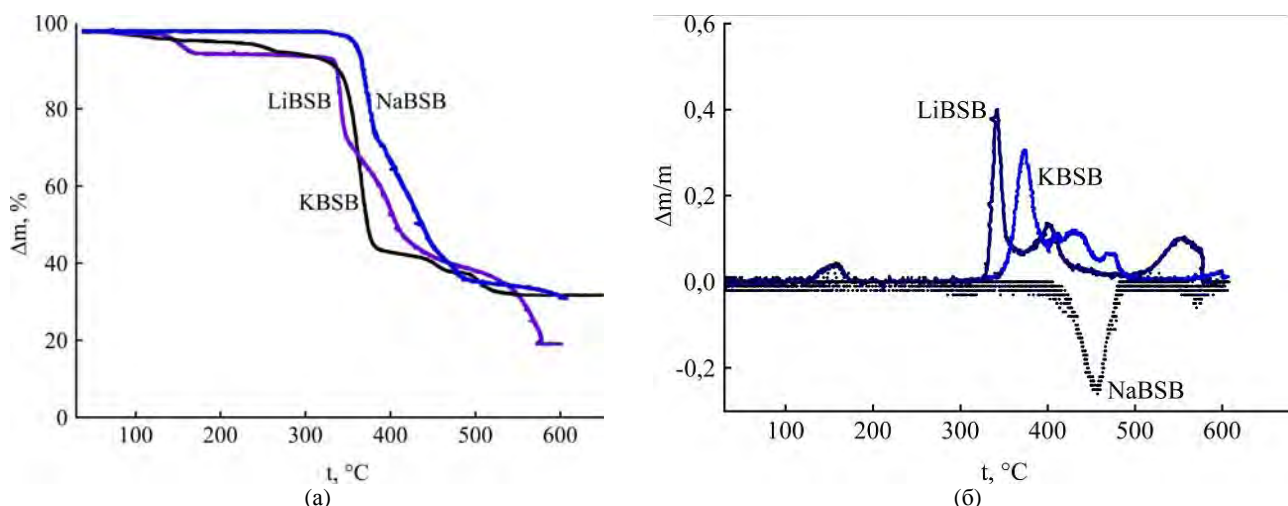


Рис. 1. Термогравиметрический анализ ТГА (а) и ДТГА (б) LiBSB, NaBSB, KBSB, полученных СВЧ – синтезом.

Таблица 1. ИК-спектры бис(салицило)боратов щелочных металлов

Компонент	ν (CO) и ν (CC)	ν_a (COO) и ν_s (COO)	ν (C–O–) и ν_a (B–O)/BO ₄	ν_s (B–O)/BO ₄
Салициловая кислота [6]	1685s, 1613	–	–	–
Салицилат натрия [7]	1597	1583, 1376	1250w	–
Борная кислота [7]	–	–	1220s	(834+815)m
NaBSB*2H ₂ O [7]	1672vs	1613 s, 1346s	1260 m, d	750s
NaBSB [7]	1690		1146	756s
NaBSB [9]	1680	1330		
NaBSB (NaBr)	1712s	1607s, 1354s	1257s	755s
NaBSB (KBr)	1689s	1613s, 1351s	1251s	753s
KBSB	1682s	1614s, 1324s	1243s	746m
LiBSB(LiF)	1679s	1613s, 1353s	1246s	751m
LiBSB(KBr)	1673s	1614s, 1327s	1244s	758m
LiBSB*5AA	1667s	1612s, 1328s	1245s	763m
LiBSBx3N-MAA	1663s	1611s, 1328s	1245s	763m
AA	(1682) 1643 [9] 1672 [10]	–	–	–
N-MAA	1685	–	–	–

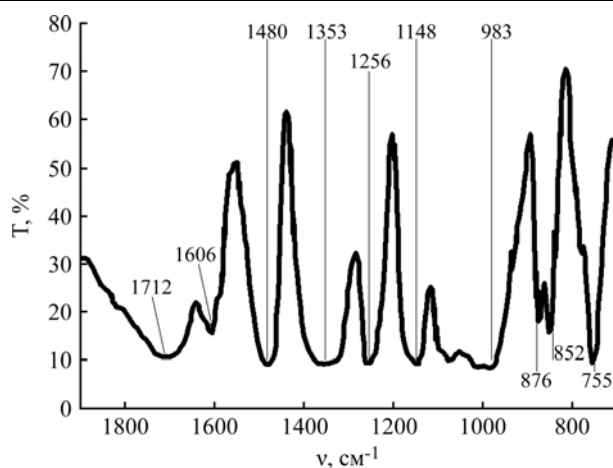


Рис. 2. ИК-спектр NaBSB в NaBr.

подтверждения этого явления сняты ИК-спектры NaBSB в NaBr и KBr, LiBSB в LiF и KBr (табл. 1). Особенно заметен сдвиг частоты ν (CO) 1712 (NaBSB в NaBr) (рис. 2) до 1689 см⁻¹ (NaBSB в KBr) и ν_s (COO) с 1353 (LiBSB в LiF) до 1327 см⁻¹ (LiBSB в KBr). Наличие подобных эффектов может указывать на образование

комплексов. Для подтверждения этого проведены ИК-исследования координационных соединений LiBSB с ацетамидом и N-метилацетамидом. Как и в случае LiClO₄ и LiBOB, вследствие координации LiBSB с ацетамидом происходит смещение частоты ν (C=O) с 1682(1672) до 1667 см⁻¹ [10, 11].

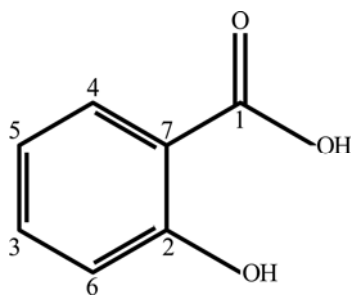


Рис. 3. Отнесение пиков в ^{13}C -ЯМР салициловой кислоты.

В случае координации с N-метилацетамидом смещение $\nu(\text{C}=\text{O})$ еще более существенно: с 1685 до 1663 cm^{-1} (это также может быть связано с большей концентрационной зависимостью частоты сдвига LiBSB).

ЯМР-исследования полученных соединений на ядрах ^{13}C и ^{11}B подтвердили наличие комплексообразования при применении микроволнового синтеза в системах с бис(салицилато)боратами щелочных металлов. Анализ спектров позволил отнести к аниону бис(салицило)бората один пик BSB $^-$ (-16 м.д.). Обнаружено отсутствие влияния радиуса катиона в ряду от лития к калию на положение линий спектра ЯМР ^{13}C и ^{11}B бис(салицило)боратного аниона, что позволяет предположить наличие бороцентрированного комплекса хелатного типа (рис. 3). Для аниона BSB $^-$ в спектре ^{13}C -ЯМР наблюдаются семь пиков. При 40,8 м. д. находится пик растворителя (ДМСО) (рис. 3 и 4, табл. 2). Вследствие комплексообразования пики сигнала углерода остатка салициловой кислоты смещаются в сторону более сильного поля, откуда имеем дополнительное доказательство получения бороцентрированного комплексного соединения. Примесей в спектрах как на ядре ^{13}C , так и на ядре ^{11}B не обнаружено, что с учетом погрешности метода говорит об их содержании менее 3%.

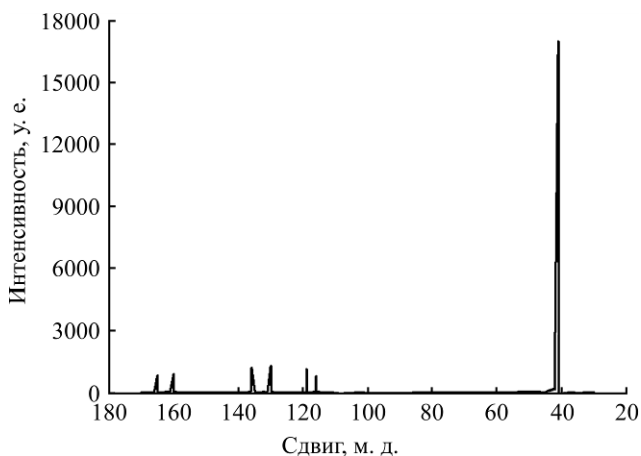


Рис. 4. Спектр ЯМР NaBSB на ядрах ^{13}C .

Таблица 2. Отнесение пиков в ^{13}C -ЯМР NaBSB

Сдвиг BSB $^-$ м. д.	№ атома	Сдвиг салициловой кислоты м. д.
165	1	172
160	2	162,5
136	3	135,22
130,5	4	129,72
120	5	120
119	6	117,7
116,5	7	109,5

ВЫВОДЫ

Синтезирован ряд бис(салицилато)боратов: лития, натрия, калия микроволновым и термическим способами нагревания. Микроволновым способом получен выход продукта, близкий к количественному, с малым содержанием примесей. Идентификация соединений и их чистота доказаны методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и термогравиметрии. С помощью метода ИК- и ЯМР-спектроскопии установлена возможность образования бороцентрированного комплексного соединения хелатного типа с амидными растворителями.

ЛИТЕРАТУРА

- Zhao-Ming Xuea, Ke-Neng Wu, Bing Liu, Chun-Hua Chen. New Lithium Salts with Croconato-complexes of Boron for Lithium Battery Electrolytes. *J Power Sources*. 2007, **171**, 944–947.
- Xu Wu, Wang Li-Min, Nieman R.A., Angell C.A. Ionic Liquids of Chelated Orthoborates as Model Ionic Glassformers. *J Phys Chem B*. 2003, **107**(42), 11749–11756.
- Kaymaksiz S., Wilhelm F., Wachtler M., Wohlfahrt-Mehrens M., Hartnig Ch., Tschernych I., Wietelmann U. Electrochemical Stability of Lithium Salicylatoborates as Electrolyte Additives in Li-ion Batteries. *J Power Sources*. 2013, **239**, 659–669.
- Chunhua Ge, Lixia Wang, Lili Xue, Zhong-Shuai Wu, Hehe Li, Zailin Gong, Xiang-Dong Zhang. Synthesis of Novel Organic-ligand-doped Sodium bis(oxalato)borate Complexes with Tailored Thermal Stability and Enhanced Ion Conductivity for Sodium Ion Batteries. *J Power Sources*. 2014, **248**, 77–82.
- Taherzadeh Mousaviana R., Sharafia S., Shariat M.H. Microwave-assisted Combustion Synthesis in a Mechanically Activated Al-TiO $_2$ -H $_3$ BO $_3$ System. *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, **29**(2), 281–288.
- Глоба Н.І., Присяжний В.Д., Діамант В.А., Потепенко О.В. Синтез бис(оксалато)борату літію. Пат. України № 90234, вид. 12.04.2010 р.
- Dursun A.K., Birgul Zumreoglu-Karan, Tuncer Hokelek. A Comparative Examination of Mono- and bis-chelate Salicylatoborate Complexes and the Crystal Structure of Layered Magnesium bis-salicylatoborate. *Inorg Chim Acta*. 2011, **375**, 236–241.

8. Уэдландт У. *Термические методы анализа*. М.: Мир, 1978. 527 с.
9. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 1991. 536 с.
10. Feng Wu, Renjie Chena, FanWu, Li Li, Bin Xu, Shi Chen, Guoqing Wang. Binary Room-temperature Complex Electrolytes Based on LiClO₄ and Organic Compounds with Acylamino Group and its Characterization for Electric Double Layer Capacitors. *J Power Sources*. 2008, **184**, 402–407.
11. Bin Xie, Lifei Li, Hong Li., Liquan Chen. A Preliminary Study on a New LiBOB/Acetamide Solid Phase Transition Electrolyte. *Solid State Ionics*. 2009, **180**, 688–692.

Поступила 26.01.15

Summary

The synthesis of Li-, Na-, K-, Rb- bis(salicylate) borates (LiBSB, NaBSB, and KBSB) was carried out by a microwave method. Application of the method allowed to shorten the synthesis duration 8–10 times and to obtain the product with the yield near the quantitative one. The purity of the product and the nature of impurities were checked by the thermogravimetric analysis. Additionally, the structure of compounds was confirmed by the IR and NMR spectroscopy. The IR spectroscopy has shown the effect of a complex formation of obtained salts with amide solvents. Through the IR- and NMR-spectroscopy, a possibility of the complexation of the boron-centered chelate compounds with amide type solvents is shown.

Keywords: nonaqueous solution, microwave-assisted synthesis, bis(salicylate)borates.