

УДК 544.6.018.462

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БИС-(ОКСАЛАТО)БОРАТА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ

© 2021 г. Л. В. Шеина<sup>а</sup> \*, А. Л. Иванов<sup>а</sup>, Е. В. Карасева<sup>а</sup> \*\*, В. С. Колосницын<sup>а</sup><sup>а</sup>Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

\*e-mail: sheina.l.v@gmail.com

\*\*e-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

Изучены физико-химические, электрохимические и термические свойства растворов бис-(оксалато)бората лития (LiBOB) в сульфолане. Установлено, что сульфолановые растворы LiBOB обладают более низкой, по сравнению с растворами перхлората и гексафторфосфата лития, удельной электропроводностью и более высокой вязкостью. С увеличением концентрации LiBOB в сульфолане энергии активации электропроводности и вязкого течения увеличиваются. Константа ассоциации LiBOB в сульфолане меньше константы ассоциации LiClO<sub>4</sub> и близка к константе ассоциации LiPF<sub>6</sub>. Из зависимости константы ассоциации от донорного числа (DN) анионов литиевых солей оценено значение DN аниона [B(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>-</sup>, которое соответствует значению ~3. Эффективное число переноса катиона лития в 1 М растворе LiBOB в сульфолане составляет 0.46 ± 0.03, что выше, чем в 1 М растворе LiClO<sub>4</sub> в сульфолане (0.39 ± 0.02), и близко к эффективному числу переноса катиона лития в 1 М LiBF<sub>4</sub> в сульфолане (0.42 ± 0.03). Показано, что сульфолановые растворы LiBOB склонны к переохлаждению и образованию термодинамически неравновесных состояний. Анодная устойчивость 1 М раствора LiBOB в сульфолане достигает 5.65 В отн. Li/Li<sup>+</sup>-электрода сравнения. По анодной устойчивости растворы литиевых солей в сульфолане располагаются в следующем порядке: LiPF<sub>6</sub> ~ LiBF<sub>4</sub> > LiBOB ~ LiClO<sub>4</sub> > LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. Длительность циклирования металлического литиевого электрода в растворах LiBOB в сульфолане в 1.75 раза больше длительности циклирования в растворах LiClO<sub>4</sub> и определяется не скоростью разложения электролита, а скоростью диспергации металлического лития.

**Ключевые слова:** электролиты для литиевых аккумуляторов, сульфолан, бис-(оксалато)борат лития, электропроводность, вязкость, константа ассоциации, эффективные числа переноса иона лития, термическая устойчивость, электрохимическая устойчивость, циклирование литиевого электрода

DOI: 10.31857/S0424857021120069

### ВВЕДЕНИЕ

Создание энергоемких литиевых и литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) требует разработки электролитных систем, обладающих высокой электропроводностью, химической и электрохимической устойчивостью в широкой области электродных потенциалов, работоспособностью в широком температурном диапазоне (–40...+60°C) и пожаро- и взрывобезопасностью [1–3].

Свойства электролитных систем определяются свойствами индивидуальных компонентов — электролитных солей и растворителей. Наиболее широко используемой литиевой солью в электролитных растворах ЛИА до сих пор остается гексафторфосфат лития, основными недостатками которого являются низкие гидролитическая и термическая устойчивость и высокая реакционная способность продуктов деструкции (HF и POF<sub>3</sub>) по отношению к электродным материалам

[4, 5]. Однако достойной альтернативы гексафторфосфату лития до сих пор не найдено. Среди перспективных и коммерчески доступных литиевых солей рассматривается бис-(оксалато)борат лития (LiBOB), положительными свойствами которого являются [3, 6–9]: электрохимическая устойчивость аниона BOB<sup>-</sup> в широком диапазоне электродных потенциалов; высокая термостабильность, низкая реакционность продуктов термодеструкции; гидролитическая устойчивость и отсутствие кислотных продуктов гидролиза [10]. Особенностью бис-(оксалато)бората лития является способность образовывать на поверхности активных материалов электродов ЛИА стабильные пленки, состоящие из олигомерных и полимерных боратов, обладающих высокими защитными свойствами [10–12]. Такие пленки защищают активные материалы положительного электрода [11, 12], углеродную структуру отрицательного

электрода [13, 14] и металлический литиевый электрод [15] от нежелательных взаимодействий с компонентами электролитных растворов.

К недостаткам LiBOB относятся плохая растворимость в органических карбонатах, высокая вязкость и низкая электропроводность электролитных растворов, особенно при пониженных температурах [7–9]. Из-за низкой растворимости LiBOB используют лишь в качестве электролитной добавки [8, 16–18].

Выбор растворителя для электролитных систем также основывается на общих требованиях к электролитам. Растворители для электролитов ЛИА должны обладать высокой химической устойчивостью к активным компонентам электродных материалов, электрохимической стабильностью в широком диапазоне электродных потенциалов, хорошей растворяющей способностью по отношению к перспективным литиевым солям, высокими температурами кипения и вспышки, низкими температурами плавления. Известно, что существенным недостатком карбонатных электролитных растворов является невысокая электрохимическая стабильность (~4.5 В), что ограничивает применение высокопотенциальных активных материалов положительных электродов ( $\geq 5$  В) ЛИА.

Высокой электрохимической устойчивостью обладают сульфоны, что делает их перспективными растворителями для высоковольтных электролитных систем [2, 19–23]. Среди сульфонов наиболее изученным является тетраметилсульфон (сульфолан) [23–25]. Положительными свойствами сульфолана являются высокие диэлектрическая проницаемость (43.3), окислительная устойчивость (6.3 В относительно Li/Li<sup>+</sup> [26]) и температура вспышки (166°C) [27], а также низкая токсичность. Однако высокие вязкость (10.28 мПа с при 25°C) и температура плавления (28.6°C) [28] ограничивают использование сульфолана в качестве индивидуального электролитного растворителя. Введение сульфонов, в том числе сульфолана, в качестве соразтворителей в карбонатные электролитные системы повышает окислительную устойчивость и термическую стабильность электролитных растворов [25, 29–32].

Сульфолан отличается высокой анодной устойчивостью, но его катодная устойчивость – недостаточно высокая, что приводит к плохой циклируемости отрицательных электродов (и графитового, и литиевого) в сульфолановых электролитах. Одним из способов повышения катодной устойчивости сульфолановых электролитных растворов может быть применение в качестве электролитной соли *бис*-(оксалато)бората лития [33].

В настоящее время широко исследуются физико-химические свойства растворов LiBOB в карбонатных растворителях [18, 34–37], ацето-

нитриле и диметоксиэтаноле [38],  $\gamma$ -бутиролактоне [39], в смесях сульфонов с сульфитами [20, 21, 40], в смесях сульфонов с  $\gamma$ -бутиролактоном [41] и с органическими карбонатами [31, 34, 36, 37]. Однако свойства электролитных растворов LiBOB в индивидуальном сульфолане практически не изучены.

Цель настоящей работы – изучение физико-химических свойств растворов *бис*-(оксалато)бората лития в сульфолане (СЛ) в широком концентрационном и температурном диапазонах и влияния LiBOB на электрохимические свойства металлического литиевого электрода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфолан (тетраметилсульфон) (99%, Sigma-Aldrich) очищали и осушали двойной вакуумной перегонкой. *Бис*-(оксалато)борат лития LiBOB (99.8%, Rockwood Lithium, Германия) использовали без дополнительной очистки и осушки.

Электролитные растворы готовили объемно-весовым методом в перчаточном боксе, заполненном сухим воздухом (точка росы –56°C).

Поскольку определение содержания воды в электролитных растворах, содержащих LiBOB, титрованием в традиционном реактиве Фишера приводит к завышенным результатам [42], содержание воды в растворах LiBOB в сульфолане контролировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры электролитных растворов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige 21 (Япония) в неразборных кюветках из KBr, которые заполняли анализируемыми растворами в атмосфере сухого бокса. Влажность растворов оценивали по интенсивности полос поглощения, соответствующим валентным колебаниям гидроксильной группы (3400–3600 см<sup>-1</sup>). ИК-спектры LiBOB (тв.), сульфолана и 1 М раствора LiBOB в сульфолане представлены на рис. S1 и S2 в разделе Supplementary Materials.

Физико-химические свойства электролитных растворов изучали по общепринятым методикам, изложенным в работе [43]. Удельную электропроводность определяли в стеклянных двухэлектродных ячейках с черненными платиновыми электродами, вязкость – в стеклянных вискозиметрах Убеллоде, модернизированных для исследований безводных систем. Относительную плотность растворов определяли пикнометрическим методом. Ошибки определения электропроводности и вязкости составляли 0.1–1.0%, относительной плотности ~0.02%. Предельную эквивалентную электропроводность ( $\lambda_0$ ) и константу ассоциации ( $K_{acc}$ ) оценивали графическим методом Краусса–Брея из эквивалентной электропроводности ( $\lambda$ ) разбавленных электролитных растворов ( $6.0 \times 10^{-4}$ – $1.0 \times 10^{-2}$  М).

Электрохимическую устойчивость электролитных растворов определяли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов  $-0.2-6.0$  В с помощью потенциостата/гальваностата SP-200 (BioLogic, Франция). Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с платиновым рабочим электродом ( $S = 0.1$  см<sup>2</sup>) и литиевой фольгой в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения. Скорость развертки потенциала составляла 100, 10, 5 и 2 мВ/с (ЦВА при разных скоростях развертки потенциала представлены на рис. S3 в разделе Supplementary Materials).

Термические свойства электролитных растворов исследовали методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Термогравиметрический анализ (ТГА) осуществляли на модернизированном дериватографе марки MOM-1000 (Венгрия). Измерения проводили при атмосферном давлении в закрытом платиновом тигле. Скорость нагрева исследуемых образцов составляла 5°С/мин. Термические свойства растворов исследовали с помощью сканирующего дифференциального калориметра DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) в атмосфере аргона в температурном диапазоне от  $-70$  до  $+40$ °С при скорости охлаждения/нагрева 5 К/мин.

Изучение циклируемости литиевого электрода проводили в герметичных ячейках типа Swagelok® cell, изготовленных из нержавеющей стали, с плоскопараллельными дисковыми электродами. Рабочие ( $S = 6.35$  см<sup>2</sup>) и вспомогательные ( $S = 5$  см<sup>2</sup>) электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.99%, China Energy Lithium, Китай). В качестве сепаратора использовали 2 слоя сепарационного материала Celgard®3501 ( $S = 6.35$  см<sup>2</sup>). Поскольку длительность циклирования литиевого электрода определяется не только свойствами электролитных систем, но и количеством электролита, объем электролита во всех ячейках был одинаковым и составлял 10 мкл/см<sup>2</sup>. Электролит в ячейки вводили с помощью микрошприца MICROLITER™ Syringe (Hamilton Company, USA) объемом 50 мкл. Точность дозирования электролита в ячейках составляла  $\pm 5\%$ .

Гальваностатическую поляризацию ячеек осуществляли с помощью батарейного тестера BT2-100PG [44]. Диапазон потенциалов катодной и анодной поляризации ограничивали  $\pm 500$  мВ, плотность тока составляла 0.2 мА/см<sup>2</sup>. Количество электричества при катодном осаждении и анодном растворении лития составляло 1.0 мА ч/см<sup>2</sup>.

Спектры электрохимического импеданса ячеек Li/электролит/Li регистрировали с помощью потенциостата/гальваностата с функцией импедансного спектрометра SP-200 (BioLogic, Франция) в частотном диапазоне 25 Гц–100 кГц. Раз-

брос результатов не превышал  $\pm 10\%$ . Эффективное число переноса иона лития ( $t_{Li^+}$ ) оценивали методом, описанным в работах [45, 46].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Физико-химические свойства растворов LiBOB в сульфолане*

Физико-химические свойства электролитной системы LiBOB-СЛ представлены на рис. 1 и в дополнительной информации (табл. S1 и S2). Изотермы удельной электропроводности растворов LiBOB в сульфолане проходят через максимум (рис. 1а). С повышением температуры положение максимума удельной электропроводности смещается в область более высоких концентраций соли (от  $\sim 0.8$  М при 30°С к  $\sim 0.9$  М при 60°С).

Изотермы динамической вязкости растворов LiBOB в сульфолане выпуклы относительно оси состава (рис. 1б).

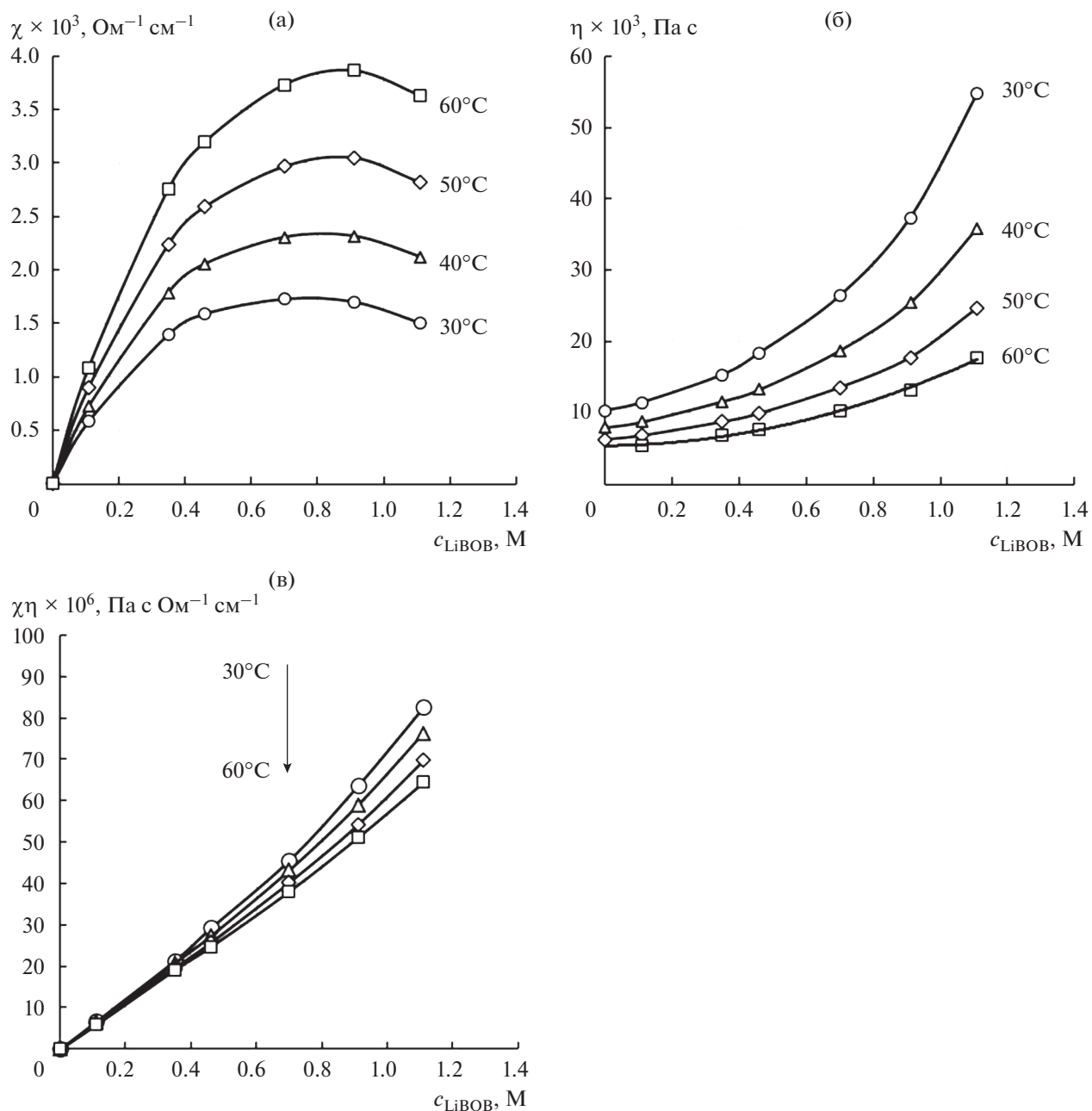
Изотермы электропроводности, исправленной на вязкость (корректированной электропроводности), – не линейны относительно оси состава (рис. 1в). Наибольшее отклонение от линейности наблюдается при 30°С. С повышением температуры величина корректированной электропроводности уменьшается. В большей степени это проявляется в области высоких концентраций соли.

Предельная эквивалентная (молярная) электропроводность растворов LiBOB в сульфолане увеличивается с повышением температуры (табл. 1). Константа ассоциации ( $K_{acc}$ ) бис-(оксалато)бората лития в сульфолане составляет  $6.0 \pm 0.2$  дм<sup>3</sup>/моль при 30°С и незначительно уменьшается с повышением температуры (табл. 1).

Из температурных зависимостей удельной электропроводности и динамической вязкости (30–60°С) были рассчитаны энергии активации электропроводности и вязкого течения растворов LiBOB в сульфолане (рис. 2). С увеличением содержания соли в растворе энергии активации электропроводности и вязкого течения увеличиваются.

**Таблица 1.** Константы ассоциации и предельная молярная электропроводность растворов LiBOB в сульфолане

Параметр	Температура, °С			
	30	40	50	60
$K_{acc}$ , дм <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup>	5.9	5.3	4.6	4.5
$\lambda_0 \times 10^4$ , Ом <sup>-1</sup> м <sup>2</sup> моль <sup>-1</sup>	7.9	9.9	11.9	14.5
ПВ ( $\lambda_0 \eta_0$ )	80.9	79.3	78.2	77.9



**Рис. 1.** Изотермы удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б) и скорректированной электропроводности (в) растворов *бис*-(оксалато)бората лития (LiBOB) в сульфолане.

Сравнение физико-химических свойств растворов литиевых солей в сульфолане [43] показывает, что растворы LiBOB в сульфолане обладают более низкой электропроводностью, по сравнению с растворами перхлората и гексафторфосфата лития (рис. 3а), но более высокой вязкостью (рис. 3б). Однако скорректированная электропроводность растворов LiBOB в сульфолане выше, чем растворов перхлората лития и уступает только растворам гексафторфосфата лития (рис. 3в). Низкая удельная электропроводность растворов

LiBOB в сульфолане объясняется их высокой вязкостью. Известно [21], что *бис*-(оксалато)боратный анион склонен к образованию сложных структур с низкой подвижностью – ионных тройников и более сложных ассоциатов. Вероятно, и в сульфолане при высоких концентрациях LiBOB происходит образование сложных ионных ассоциатов.

Константа ассоциации *бис*-(оксалато)бората лития в сульфолане ниже константы ассоциации перхлората лития и близка к  $K_{\text{acc}}$  гексафторфос-

фата лития (табл. 2). Это указывает на то, что LiBOB хорошо диссоциирует в сульфолане, аналогично гексафторфосфату лития.

Предельная эквивалентная электропроводность литиевых солей в сульфолане коррелирует с размерами аниона (табл. 2) – уменьшается с увеличением ван-дер-ваальсового объема аниона литиевой соли. Между константами ассоциации литиевых солей в сульфолане и размерами анионов нет четкой корреляции (табл. 2), поскольку константа ассоциации определяется не только размерами, но и геометрией анионов.

Константа ассоциации литиевых солей в сульфолане коррелирует с донорными свойствами анионов (табл. 2). С увеличением донорного числа (DN) аниона  $K_{acc}$  увеличивается. Из зависимости  $K_{acc}$  от DN литиевых солей [48] (в разделе Supplementary Materials, рис. S4) мы оценили значение DN аниона  $[B(C_2O_4)]^-$ , которое соответствует значению ~3.

Эффективное число переноса иона лития в растворе LiBOB в сульфолане составляет  $0.46 \pm \pm 0.03$ , т.е. выше, чем в растворе перхлората лития ( $0.39 \pm 0.02$ ), и близко к эффективному числу переноса катиона лития в растворе тетрафторбората лития ( $0.42 \pm 0.03$ ) (табл. 2).

*Термические свойства растворов LiBOB в сульфолане*

Термическое разложение бис-(оксалато)бората лития в твердом состоянии (рис. 4а) начинается при температуре ~300°C и протекает в две стадии. Потеря массы, соответствующая удалению газообразных продуктов деструкции (СО и СО<sub>2</sub>), сопровождается сильным экзо-эффектом (max DTA = 333°C). Вторая стадия разложения соли (образование В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>) также сопровождается экзо-эффектом (max DTA = 435°C) небольшой интен-

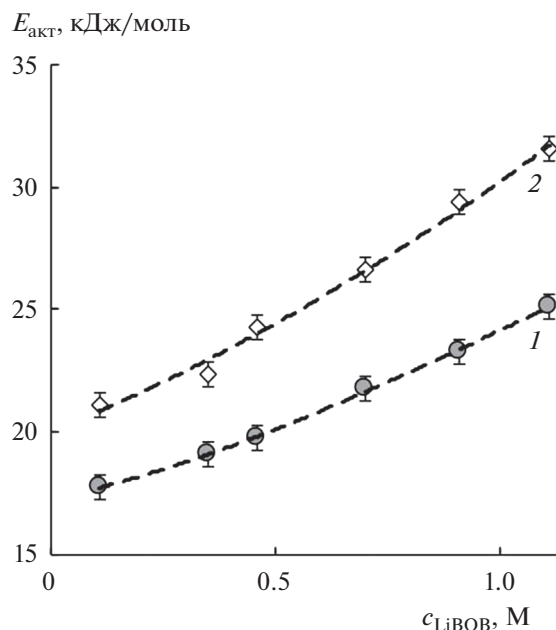


Рис. 2. Концентрационные зависимости энергий активации электропроводности  $E_{акт}(\chi)$  (1) и вязкого течения  $E_{акт}(\eta)$  (2) растворов LiBOB в сульфолане (30–60°C).

сивности. Наши результаты ТГА-анализа, полученные в воздушной атмосфере при скорости нагрева 5°C/мин, хорошо согласуются с результатами J.L. Allen с соавт. [51] и L.S. You с соавт. [52], полученными в инертной атмосфере (Ar) при скорости нагрева 10°C/мин.

Верхний температурный предел работоспособности жидких электролитов определяется главным образом свойствами индивидуальных компонентов электролитной системы. Температура начала потери массы электролитного раствора

Таблица 2. Свойства растворов литиевых солей в сульфолане (30°C) [43]

Анион	$V_a, \text{Å}^3$ [47]	$r^*, \text{Å}$	DN [48]	$\lambda_0, \times 10^4, \text{Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$	$K_{acc}, \text{дм}^3 \text{ моль}^{-1}$	$t_{Li^+}, \pm 0.03$	1 М (30 °C)		
							$\chi \times 10^3, \text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\eta \times 10^3, \text{Па с}$	$\chi\eta \times 10^6, \text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ Па с}$
$BF_4^-$	58	2.40	6.0	10.7	17.5	0.42	1.66	23.6	39.2
$ClO_4^-$	83	2.71	8.4	9.5	24.7	0.39	2.22	27.4	60.8
$PF_6^-$	84	2.72	2.5	9.8	3.3	0.42	2.80	31.3	87.6
$SO_3CF_3^-$	107	2.95	16.9	10.1	50.9	0.62	0.87	25.1	21.8
$[B(C_2O_4)]^-$	151	3.30	~3**	8.0	6.0	0.46	1.60	44.6	71.4

\*  $r$  – Ван-дер-ваальсовый радиус аниона, рассчитан из ван-дер-ваальсового объема аниона ( $V_a$ ) по формуле  $r = (3V_a/4\pi)^{1/3}$ , согласно [49] и [50]. \*\* DN для аниона BOB<sup>-</sup> было оценено из зависимости  $K_{acc}$  от DN литиевых солей.

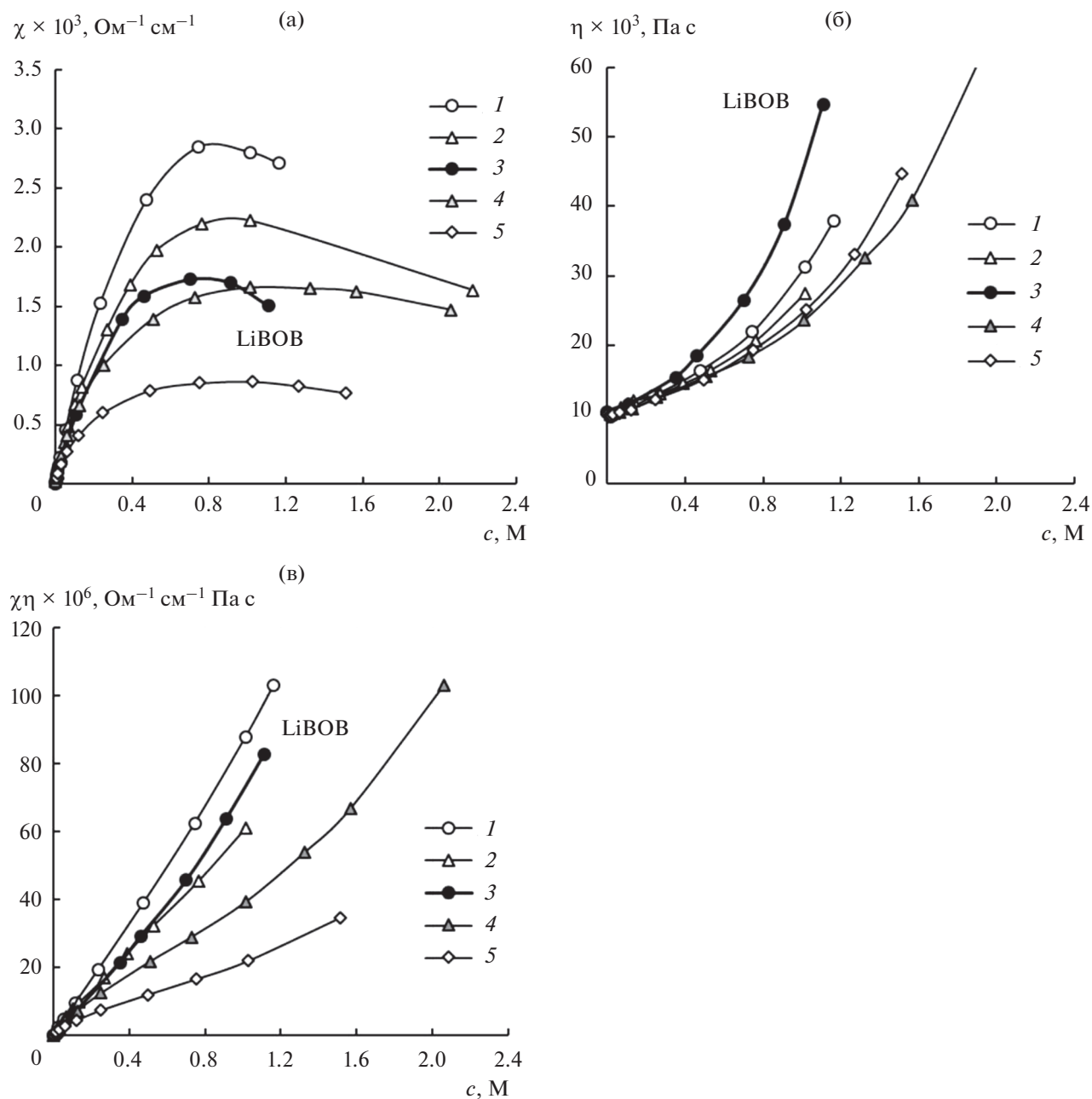
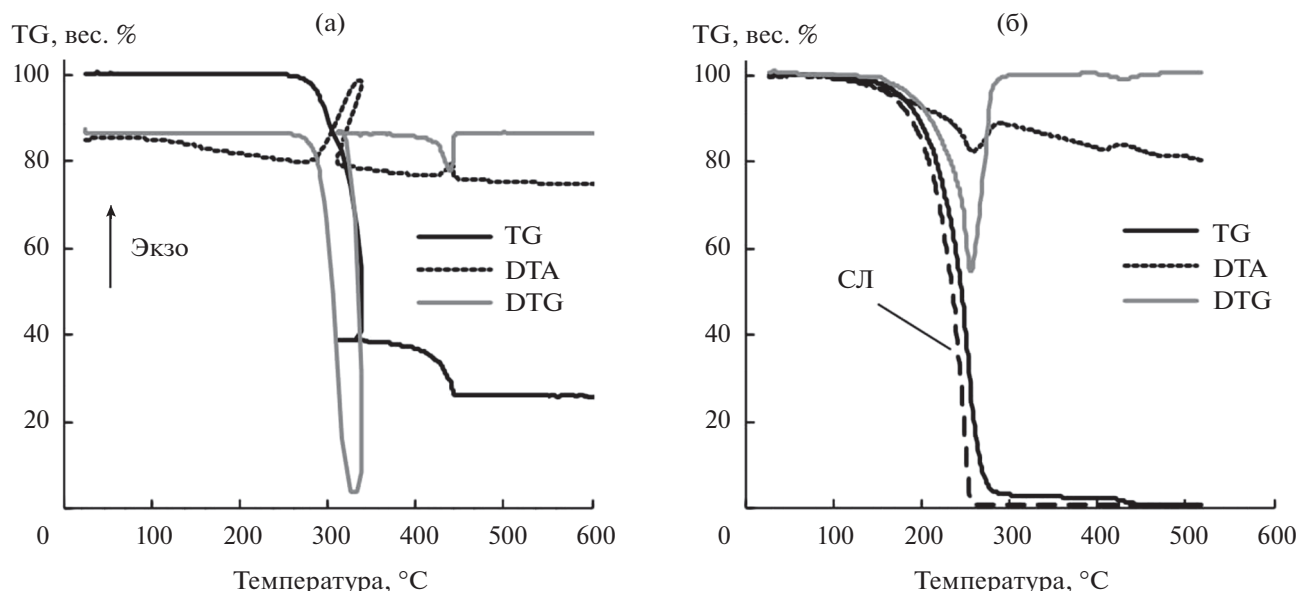


Рис. 3. Изотермы (30°C) удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б) и скорректированной электропроводности (в) растворов литиевых солей в сульфолане: 1 –  $\text{LiPF}_6$ , 2 –  $\text{LiClO}_4$ , 3 –  $\text{LiBOB}$ , 4 –  $\text{LiBF}_4$ , 5 –  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ .

$\sim 150^\circ\text{C}$  соответствует начальной температуре потери массы индивидуального сульфолана (TG сульфолана выделена пунктирной линией на рис. 4б). Термостабильность раствора  $\text{LiBOB}$  в сульфолане несколько выше термической устойчивости индивидуального сульфолана. Так, потеря массы 1 М раствора  $\text{LiBOB}$  при  $230^\circ\text{C}$  составила 32 вес. %, а индивидуального сульфолана – 45 вес. %. Основной (эндо) пик на кривой ДТА электролита наблюдается при температуре около  $272^\circ\text{C}$  (рис. 4б). Результаты термогравиметриче-

ских исследований указывают на то, что потеря массы электролитного раствора при нагревании обусловлена не термическим разложением электролита, а испарением растворителя.

Низкотемпературные свойства сульфолана и сульфолановых растворов  $\text{LiBOB}$  были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследования показали, что плавление сульфолана происходит в две стадии. При нагреве первоначально происходит переход твердого тела I в твердое тело II, а при последующем



**Рис. 4.** Термограммы LiBOV (тв.) (а) и 1 М раствора LiBOV в сульфолане (б). Условия: дериватограф MOM-1000, закрытый платиновый тигель, скорость нагрева 5°С/мин.

нагреве – твердого тела II в жидкость. На кривых ДСК нагрева сульфолана наблюдается два эндотермических пика с температурами максимумов 28.6 и 17.7°С (рис. 5а и табл. 3). На кривой охлаждения сульфолана также наблюдаются два пика с максимумами при 23.6 и –18.6°С. Различие в температурах фазовых переходов при нагреве и охлаждении сульфолана указывает на его склонность к существованию в метастабильном состоянии. На кривых охлаждения разбавленных растворов LiBOV в сульфолане (*c* = 0.1 и 0.38 М) наблюдается по два экзо-пика, а на кривых нагревания этих растворов – по одному эндо-пику (рис. 5б и 5в).

На кривой ДСК охлаждения (рис. 5г) 1.1 М раствора LiBOV в сульфолане до –70°С отсутствуют какие-либо пики. При нагревании переохлажденного (выдержанного при –70°С в течение

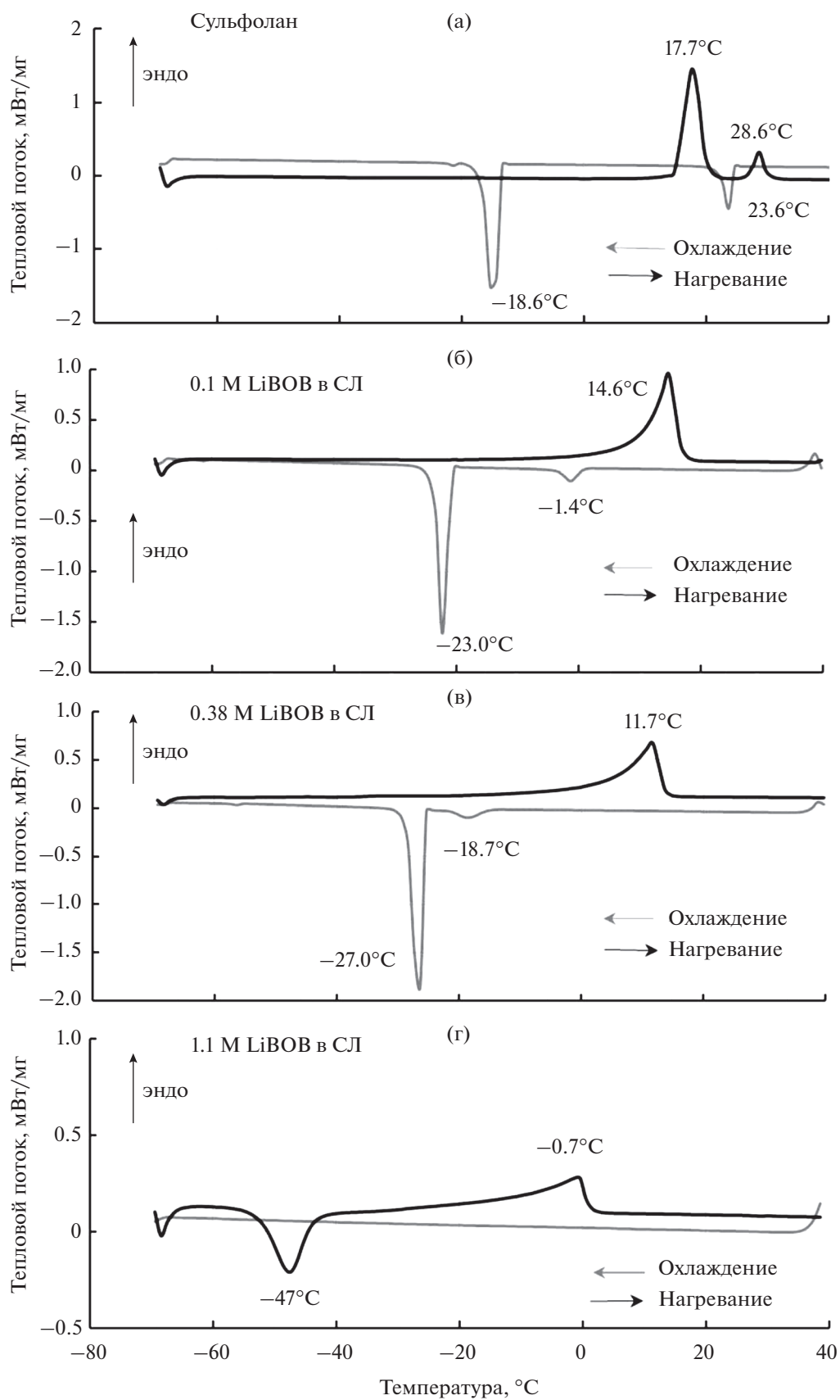
0.5 ч) раствора на кривой ДСК нагревания (рис. 5г) появляется экзо-пик при –47°С и эндо-пик при температуре, близкой к 0°С. Температуры плавления растворов LiBOV в сульфолане снижаются с увеличением концентрации соли: 14.6°С (*c* = 0.1 М), 11.7°С (*c* = 0.38 М) и ~0°С (*c* = 1.1 М).

*Электрохимическая устойчивость*

Электрохимическая устойчивость является важной характеристикой электролитных систем, особенно для источников тока с высокопотенциальными электродными материалами. Высокая окислительная устойчивость сульфолана и электролитных систем на его основе подтверждается как результатами электрохимических исследований [31, 38, 43, 53], так и квантовохимическими

**Таблица 3.** Результаты ДСК анализа растворов LiBOV в сульфолане

<i>c</i> <sub>LiBOV</sub> , М	Охлаждение			Нагревание		
	<i>t</i> , °С начала пика	<i>t</i> , °С max пика	Δ <i>H</i> , Дж/г	<i>t</i> , °С начала пика	<i>t</i> , °С max пика	Δ <i>H</i> , Дж/г
0	–23.0	–18.6	–57.28	14.6	17.7	52.83
	21.6	23.6	–8.79	26.4	28.6	4.31
0.1	–24.1	–23.0	–51.88	10.5	14.6	55.85
	–3.8	–1.4	–4.10			
0.38	–28.2	–27.0	–47.53	5.9	11.7	39.03
	–20.7	–18.7	–3.73			
1.1	Отсутствует			–52.4	–47.0	–22.41
				–8.5	–0.7	25.77



**Рис. 5.** ДСК термограммы сульфолана и растворов LiBOB в сульфолане (от +40 до -70°C), скорость охлаждения/нагрева 5 К/мин.



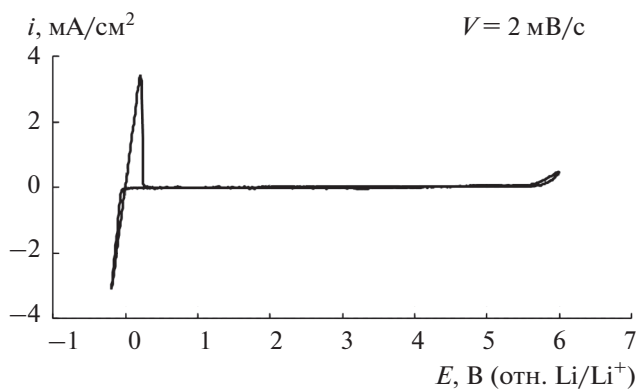


Рис. 6. ЦВА 1 М раствора LiBOB в сульфолане на Pt-электроде отн. Li/Li<sup>+</sup> при комнатной температуре 23 ± 1°С.

расчетами [21, 54]. Ранее [43] нами было показано, что анодная стабильность сульфолановых растворов литиевых солей составляет от 5.0 до 5.9 В (отн. Li/Li<sup>+</sup>) и определяется природой аниона литиевой соли. Анодная устойчивость раствора LiBOB в сульфолане составила около 5.65 В (отн. Li/Li<sup>+</sup>) (рис. 6). Это значение согласуется с экспериментальными данными, полученными S. Li с соавт. [40] в тройных системах LiBOB–сульфолан–диметилсульфит и LiBOB–сульфолан–диэтилсульфит. По анодной устойчивости растворы литиевых солей в сульфолане располагаются в следующем порядке: LiPF<sub>6</sub> ~ LiBF<sub>4</sub> > **LiBOB** ~ LiClO<sub>4</sub> > LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>.

Электрохимические свойства Li-электрода в системе LiBOB–сульфолан

Годографы импеданса литий-литиевых ячеек с 1 М растворами LiClO<sub>4</sub> и LiBOB в сульфолане в качестве электролитов подобны и представляют собой дуги полуокружностей с центрами, расположенными ниже оси абсцисс (рис. 7а). Годографы импеданса литий-литиевых ячеек наилучшим образом описываются эквивалентной схемой, представляющей собой последовательно соединенные сопротивление R1 с цепочкой параллельно соединенных сопротивления R2 и элемента постоянной фазы (CPE1).

Сопротивление R1 определяется точкой пересечения высокочастотной части дуги с действительной осью и равно сопротивлению слоя электролита, находящегося в межэлектродном зазоре. Сопротивление R2 равно хорде дуги, отсекаемой на действительной оси, и относится к сопротивлению переноса заряда через фазовую границу электрод–электролит. Элемент постоянной фазы CPE1 отражает неоднородность границ электрод–электролит. Рассчитанные значения элементов эквивалентных схем литий-литиевых ячеек с различными электролитами суммированы в табл. 4.

Из полученных значений сопротивлений переноса заряда через фазовую границу (R2) были рассчитаны токи обмена литиевого электрода (i<sub>0</sub>, mA/cm<sup>2</sup>) по уравнению:

$$i_0 = \frac{RT \times 10^3}{zF \times R2 \times S \times 2},$$

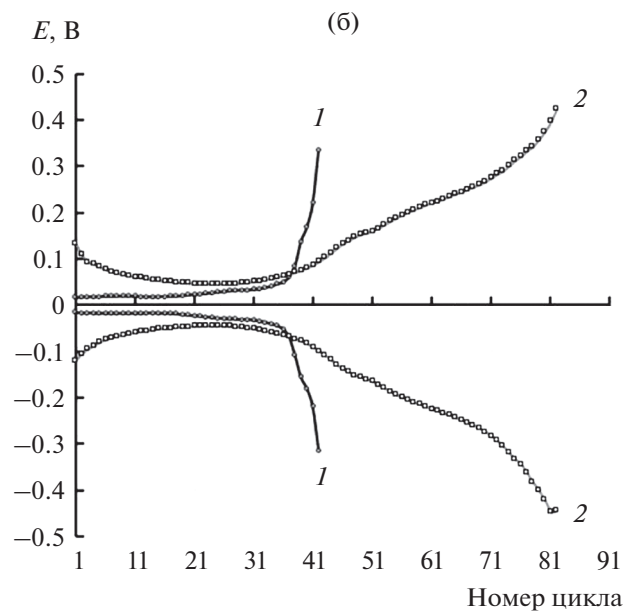
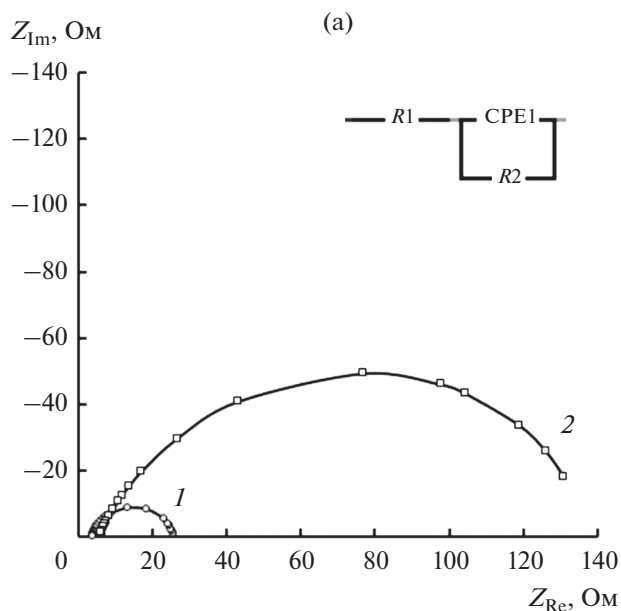


Рис. 7. Годографы импеданса симметричных ячеек Li|электролит|Li через 20 ч термостатирования при +30°С (а) и изменение средних значений напряжений на ячейках в процессе их циклической катодно-анодной поляризации (б): 1 – 1 М раствор LiClO<sub>4</sub> в сульфолане; 2 – 1 М раствор LiBOB в сульфолане.

**Таблица 4.** Элементы эквивалентных схем ячеек Li|электролит|Li с электролитами на основе сульфолановых растворов литиевых солей

Элементы эквивалентных схем	Фоновая соль	
	LiClO <sub>4</sub>	LiBOB
R1, Ом	2.98	5.66
R2, Ом	17.0	137.6
P1	$3.73 \times 10^{-5}$	$2.66 \times 10^{-5}$
n1	0.853	0.778
$i_0$ , mA/cm <sup>2</sup>	$1.5 \times 10^{-1}$	$1.9 \times 10^{-2}$

Примечание. P1 – фактор пропорциональности, n1 – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение ( $-1 \leq |n| \leq 1$ ).

где  $i_0$  – плотность тока обмена, mA/cm<sup>2</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>;  $T$  – температура, К;  $z$  – количество электронов, принимающих участие в элементарном акте реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, 96500 Кл моль<sup>-1</sup>;  $R2$  – сопротивление переноса заряда, Ом;  $S$  – площадь электрода, см<sup>2</sup>.

Исследования свойств литиевого электрода методом импедансной спектроскопии показали, что сопротивление поверхностной пленки на литиевом электроде ( $R2$ ) в 1 М растворе LiBOB в сульфолане примерно в 8 раз больше сопротивления поверхностной пленки, образующейся в сульфолановом растворе LiClO<sub>4</sub> (рис. 7а, табл. 4).

Длительность циклирования литиевого электрода в 1 М растворе LiBOB в сульфолане в 1.75 раза больше, чем в растворе LiClO<sub>4</sub> (рис. 7б). Длительность циклирования литиевого электрода определяется одним из двух факторов – либо скоростью разложения электролита, либо скоростью диспергации лития. Обычно в электролитных системах, быстро пассивирующих свежесформированный металлический литий, длительность циклирования литиевого электрода определяется скоростью его диспергации, а в электролитных системах, слабо пассивирующих металлический литий, – скоростью разложения электролита. О степени пассивации литиевого электрода можно судить по величине среднего напряжения на ячейках при их катодно-анодном циклировании: в сильно пассивирующих электролитах оно выше, чем в слабо пассивирующих. Сравнение средних значений напряжений на ячейках от количества циклов, полученных в сульфолановых растворах перхлората лития и бис-(оксалато)бората лития (рис. 7б), и результаты дефектации ячеек после циклирования свидетельствуют о том, что длительность циклирования ячеек с 1 М раствором LiClO<sub>4</sub> в сульфолане определяется скоростью разложения электролита, а с 1 М раствором LiBOB

в сульфолане – скоростью диспергации металлического литиевого электрода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования физико-химических и электрохимических свойств растворов бис-(оксалато)бората лития в сульфолане показали, что их удельная электропроводность ( $1.60 \times 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, 30°C, 1 М) сопоставима с удельной электропроводностью сульфолановых растворов литиевых солей с объемными анионами – тетрафторбората ( $1.66 \times 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, 30°C, 1 М) и перхлората ( $2.22 \times 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, 30°C, 1 М) лития, а динамическая вязкость – выше вязкости сульфолановых растворов литиевых солей (LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> и LiBF<sub>4</sub>).

Степень диссоциации и предельная эквивалентная электропроводность бис-(оксалато)бората лития и гексафторфосфата лития в сульфолане соизмеримы ( $K_{\text{acc}} = 6.0$  дм<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> и  $\lambda_0 = 8 \times 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup> м<sup>2</sup> моль<sup>-1</sup> для LiBOB,  $K_{\text{acc}} = 3.3$  дм<sup>3</sup>/моль<sup>-1</sup> и  $\lambda_0 = 9.8 \times 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup> м<sup>2</sup> моль<sup>-1</sup> для LiPF<sub>6</sub>).

Оценка донорного числа аниона [B(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> в сульфолане показала, что его значение ~3 и близко к значению донорного числа аниона PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (DN = 2.5).

Длительность циклирования литиевого электрода в сульфолановых растворах LiBOB выше, чем в сульфолановых растворах других литиевых солей и определяется не скоростью деструкции электролитной системы, а скоростью диспергации металлического лития.

Высокая анодная устойчивость сульфолановых растворов LiBOB (5.65 В отн. Li/Li<sup>+</sup>), их склонность к переохлаждению и длительному существованию в метастабильном состоянии при температурах, на 30–40°C ниже точек плавления, хорошая циклируемость литиевого электрода позволяют создать на их основе электролитные системы для литиевых аккумуляторов с высокопотенциальными электродными материалами, работоспособных в широком температурном диапазоне.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность с. н. с. лаборатории электрохимии УФИХ УФИЦ РАН, к. х. н. Кузьминой Е.В. за помощь в проведении исследований электролитов методом ДСК.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № АААА-А20-120012090022-1.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В разделе Supplementary Materials представлены физико-химические свойства растворов LiBOB в сульфолане (электропроводность от 0 до 60°C, динамическая вязкость и относительная плотность от 30 до 60°C) в табличном виде (табл. S1 и S2), ИК-спектры LiBOB (тв.) в таблетке KBr, сульфолана и раствора LiBOB в сульфолане в кювете KBr толщиной 1 мм (рис. S1 и S2), циклические вольтамперограммы 1 М раствора LiBOB в сульфолане при скоростях развертки потенциала 100, 10, 5 и 2 мВ/с (рис. S3) и зависимость констант ассоциации литиевых солей в сульфолане от донорных свойств анионов (рис. S4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu, K., Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11503. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
- Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 10, p. 4303. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
- Jow, T.R., Xu, K., Borodin, O., and Ue, M., *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries, Modern Aspects of Electrochemistry*, N.Y.: Springer Science + Business Media, 2014, vol. 58. 476 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
- Tebbe, J.L., Fuerst, T.F., and Musgrave, C.B., Mechanism of hydrofluoric acid formation in ethylene carbonate electrolytes with fluorine salt additives, *J. Power Sources*, 2015, vol. 297, p. 427. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.104>
- Handel, P., Fauler, G., Kapper, K., Schmuck, M., Stangl, C., Fischer, R., Uhlig, F., and Koller, S., Thermal aging of electrolytes used in lithium-ion batteries – An investigation of the impact of protic impurities and different housing materials, *J. Power Sources*, 2014, vol. 267, p. 255. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.080>
- Xu, K., Zhang, S.S., Lee, U., Allen, J.L., and Jow, T.R., LiBOB: Is it an alternative salt for lithium-ion chemistry? *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, p. 79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.153>
- Younesi, R., Veith, G. M., Johansson, P., EdstroËmbe, K., and Vegge, T., Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O<sub>2</sub>, and Li–S (Review), *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 1905. <https://doi.org/10.1039/C5EE01215E>
- Liu, Z., Chai, J., Xu, G., Wang, Q., and Cui, G., Functional lithium borate salts and their potential application in high performance lithium batteries, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, vol. 292, p. 56. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.011>
- Бушкова, О.В., Ярославцева, Т.В., Добровольский, Ю.А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 763. [Bushkova, O.V., Yaroslavtseva, T.V., and Dobrovolsky, Y.A., New Lithium Salts in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 677. <https://doi.org/10.7868/S0424857017070015>]
- Cui, X., Tang, F., Zhang, Y., Li, C., Zhao, D., Zhou, F., Li, S., and Feng, H., Influences of trace water on electrochemical performances for lithium hexafluoro phosphate- and lithium bis(oxalato)borate-based electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 273, p. 191. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.138>
- Wang, R., Li, X., Wang, Z., Guo, H., Su, M., and Hou, T., Comparative study of lithium bis(oxalato)borate and lithium bis(fluorosulfonyl)imide on lithium manganese oxide spinel lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 624, p. 74. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.098>
- Haregewoin, A.M., Wotango, A.S., and Hwang, B.-J., Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 1955. <https://doi.org/10.1039/C6EE00123H>
- Xu, K., Zhang, S., and Richard, J.T., Formation of the Graphite-Electrolyte Interface by Lithium Bisoxalato-borate, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, vol. 6, no. 6, p. A117. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.519.156>
- Pieczonka, N.P.W., Yang, L., Balogh, M.P., Powell, B.R., Chemelewski, K., Manthiram, A., Krachkovskiy, S.A., Goward, G.R., Liu, M., and Kim, J.-H., Impact of Lithium Bis(oxalato)borate Electrolyte Additive on the Performance of High-Voltage Spinel/Graphite Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 22603. <https://doi.org/10.1021/jp408717x>
- Chen, F., Wang, B., Wang, F., Jiang, Y., Dong, B., Zhao, H., and Wang, D., Precast solid electrolyte interface film on Li metal anode toward longer cycling life, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 1711. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03356-z>
- Xu, K., LiBOB as additive in LiPF<sub>6</sub>-based lithium-ion electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, no. 7, p. A365. <https://doi.org/10.1149/1.1924930>
- Santee, S., Xiao, A., Yang, L., Gnanaraj, J., and Lucht, B. L., Effect of combinations of additives on the performance of lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2009, vol. 194, p. 1053. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.012>
- Zhang, S.S., An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery, *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, p. 1423. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.06.016>
- Flamme, B., Haddad, M., Phansavath, P., Ratovelomanana-Vidal, V., and Chagnes, A., Anodic Stability of New Sulfone-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem.*, 2018, vol. 5, p. 2279. <https://doi.org/10.1002/celec.201701343>
- Abouimrane, A., Belharouak, I., and Amine, K., Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, p. 1073. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.03.020>

21. Wu, F., Zhou, H., Bai, Y., Wang, H., and Wu, C., Toward 5 V Li-Ion Batteries: Quantum Chemical Calculation and Electrochemical Characterization of Sulfone-Based High-Voltage Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 27, p. 15098. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04477>
22. Shao, N., Sun, X.-G., Dai, S., and Jiang D., Electrochemical Windows of Sulfone-Based Electrolytes for High-Voltage Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. B*, 2011, vol. 115, p. 12120. <https://doi.org/10.1021/jp204401t>
23. Li, S., Zhao, W., Xiaoling, C., Zhao, Y., Li, B., Zhang, H., Li, Y., Li, G., Ye, X., and Luo, Y., An improved method for synthesis of lithium difluoro(oxalato) borate and effects of sulfolane on the electrochemical performances of lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 91, p. 282. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.011>
24. Wu, F., Xiang, J., Li, L., Chen, J., Tan, G., and Chen, R., Study of the electrochemical characteristics of sulfonyl isocyanate/sulfone binary electrolytes for use in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 202, p. 322. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.065>
25. Zhang, T., de Meazza, I., Qi, X., and Paillard, E., Enabling steady graphite anode cycling with high voltage, additive-free, sulfolane-based electrolyte: Role of the binder, *J. Power Sources*, 2017, vol. 356, p. 97. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.073>
26. Wang, Y., Xing, L., Li, W., and Bedrov, D., Why Do Sulfone-Based Electrolytes Show Stability at High Voltages? Insight from Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, p. 3992. <https://doi.org/10.1021/jz401726p>
27. Lide, D.R., *Handbook of chemistry and physics*, 85th edition, N.Y.: CRC Press LLC, 2005. 1657 p.
28. Xu, K. and Angell, C. A., Sulfone-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *J. Chem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 7, p. A920. <https://doi.org/10.1149/1.1483866>
29. Xue, L., Lee, S.-Y., Zhao, Z., and Angell, C.A., Sulfone-carbonate ternary electrolyte with further increased capacity retention and burn resistance for high voltage lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 295, p. 190. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.112>
30. Demeaux, J., De Vito, E., Lemordant, D., Le Digabel, M., Galiano, H., Caillon-Caravanier, M., and Claude-Montigny, B., On the limited performances of sulfone electrolytes towards the  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  spinel, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, p. 20900. <https://doi.org/10.1039/c3cp53941e>
31. Lee, S.-Y., Ueno, K., and Angell, C. A., Lithium Salt Solutions in Mixed Sulfone and Sulfone-Carbonate Solvents: A Walden Plot Analysis of the Maximally Conductive Compositions, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 23915. <https://doi.org/10.1021/jp3067519>
32. Lewandowski, A., Kurc, B., Stepniak, I., and Swiderska-Mocek, A., Properties of Li-graphite and  $\text{LiFePO}_4$  electrodes in  $\text{LiPF}_6$ -sulfolane electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 5972. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.105>
33. Li, C., Wang, P., Li, S., Zhao, D., Zhao, Q., Liu, H., and Cui, X.-L., Active Mechanism of the Interphase Film-Forming Process for an Electrolyte Based on a Sulfolane Solvent and a Chelato-Borate Complex, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 30, p. 25744. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05125>
34. Wan, S., Jiang, X., Guo, B., Dai, S., Goodenough, J.B., and Sun, X.-G., A stable fluorinated and alkylated lithium malonatoborate salt for lithium-ion battery application, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 9817. <https://doi.org/10.1039/C5CC01428J>
35. Wang, S., Qiu, W., Guan, Y., Yu, B., Zhao, H., and Liu, W., Electrochemical characteristics of  $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  cathode with LiBOB based electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 4907. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.052>
36. Swiderska-Mocek, A. and Naparstek, D., Physical and electrochemical properties of lithium bis(oxalate) borate-organic mixed electrolytes in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 204, p. 69. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.127>
37. Ли, С.Я., Куи, С.Л., Су, С.Л., Ши, С.М., Ли, Г.С. Электрохимическое поведение двух типов тройных смесей электролитов с бис(оксалато) боратом лития. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 569. [Li, S.Y., Cui, X.L., Xu, X.L., Shi, X.M., and Li, G.X., Electrochemical performances of two kinds of ternary electrolyte mixtures with lithium bis (oxalate)borate, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 518. <https://doi.org/10.1134/S1023193511090126j>
38. Xu, W. and Angell, C.A., LiBOB and Its Derivatives. Weakly Coordinating Anions, and the Exceptional Conductivity of Their Nonaqueous Solutions, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4, no. 1, p. E1. <https://doi.org/10.1149/1.1347858>
39. Aihara, Y., Bando, T., Nakagawa, H., Yoshida, H., Hayamizu, K., Akiba, E., and Price, W.S., Ion Transport Properties of Six Lithium Salts Dissolved in  $\gamma$ -Butyrolactone Studied by Self-Diffusion and Ionic Conductivity Measurements, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 1, p. A119. <https://doi.org/10.1149/1.1630592>
40. Li, S., Li, B., Xu, X., Shi, X., Zhao, Y., Mao, L., and Cui, X., Electrochemical performances of two kinds of electrolytes based on lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 209, p. 295. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.004>
41. Cui, X., Zhang, H., Li, S., Zhao, Y., Mao, L., Zhao, W., Li, Y., and Ye, X., Electrochemical performances of a novel high-voltage electrolyte based upon sulfolane and  $\gamma$ -butyrolactone, *J. Power Sources*, 2013, vol. 240, p. 476. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.063>
42. Larsson, W., Panitz, J.-C., and Cedergren, A., Interference-free coulometric titration of water in lithium bis(oxalato)borate using Karl Fischer reagents based on *N*-methylformamide, *Talanta*, 2006, vol. 69, p. 276. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.10.004>
43. Колосницын, В.С., Шеина, Л.В., Мочалов, С.Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 620. [Kolosnitsyn, V.S.,

- Sheina, L.V., and Mochalov, S.E., Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 575.  
<https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>
44. Мочалов, С.Э., Антипин, А.В., Колосницын, В.С. Многоканальное устройство тестирования вторичных химических источников тока и электрохимических ячеек. *Научное приборостроение*. 2009. Т. 19. № 3. С. 88. [Mochalov, S.E., Antipin, A.V., and Kolosnitsyn, V.S., Multichannel test system for secondary chemical current sources and electrochemical cells, *Scientific instrumentation*, 2009, vol. 19, no. 3, p. 88. URL: <http://213.170.69.26/en/magazine.php>.]
45. Evans, J., Vincent, C.A., and Bruce, P.G., Electrochemical measurement of transference number in polymer electrolytes, *Polymer.*, 1987, vol. 28, p. 2324.  
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6)
46. Bruce, P.G., Evans, J., and Vincent, C.A., Conductivity and Transference Number Measurements on Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, p. 918.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90304-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90304-9)
47. Johansson, P., Electronic structure calculations on lithium battery electrolyte salts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, p. 1493.  
<https://doi.org/10.1039/B612297C>
48. Linert, W., Camard, A., Armand, M., and Michot, C., Anions of low Lewis basicity for ionic solid state electrolytes, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, vol. 226, p. 137.
49. Ue, M., Murakami, A., and Nakamura, S., A Convenient Method to Estimate Ion Size for Electrolyte Materials Design, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, p. A1385.  
<https://doi.org/10.1149/1.1507593>
50. Ue, M., Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and  $\gamma$ -Butyrolactone, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 12, p. 3336.  
<https://doi.org/10.1149/1.2059336>
51. Allen, J.L., Han, S.-D., Boyle, P.D., and Henderson, W.A., Crystal structure and physical properties of lithium difluoro(oxalato)borate (LiDFOB or  $\text{LiBF}_2\text{O}_x$ ), *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 9737.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.065>
52. You, L.S., Hua, M.P., Ling, C.X., Du, R.Q., and Qiang, L.F., Studies on the thermal decomposition kinetics of  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiBC}_4\text{O}_8$ , *J. Chem. Sci.*, 2008, vol. 120, no. 2, p. 289.
53. Alvarado, J., Schroeder, M.A., Zhang, M., Borodin, O., Gobrogge, E., Olguin, M., Ding, M.S., Gobet, M., Greenbaum, S., Meng, Y.S., and Xu, K., A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries, *Mater. Today*, 2018, vol. 21, no. 4, p. 341.  
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.005>
54. Borodin, O., Behl, W., and Jow, T.R., Oxidative Stability and Initial Decomposition Reactions of Carbonate, Sulfone, and Alkyl Phosphate-Based Electrolytes, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 8661.  
<https://doi.org/10.1021/jp400527c>