

УДК 544.6.018

РАСТВОРЫ LiAsF_6 В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД: УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

© 2023 г. Е. Ю. Тюнина^а, *, М. Д. Чекунова^б, **

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

^бИвановский государственный политехнический университет, Шереметевский пр., 21, Иваново, 153003 Россия

*e-mail: tey@isc-ras.ru

**e-mail: marchekunova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Определена удельная электропроводность растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат (ПК)–диметилсульфоксид (ДМСО) с молярной концентрацией ионофора от 0.2 до 1.4 моль/кг в широком интервале температур ($T = 253.15, 263.15, 273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15, 323.15$ и 333.15 К) при изменении содержания ДМСО в смешанном растворителе от 0.2 до 0.75 мольных долей. Удельная электропроводность растворов LiAsF_6 в ДМСО изучена в интервале температур (293.15–333.15) К. Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследуемых растворов подчиняются уравнению Кастела–Амиса. На основе применения теории переходного состояния определены вклады растворителя и ионофора в энергию активации процесса ионной проводимости. Обнаружено, что растворы LiAsF_6 в смешанном растворителе ПК–ДМСО обладают более узким электрохимическим окном по сравнению с растворами данного ионофора в ПК и ДМСО.

Ключевые слова: гексафторарсенат лития, пропиленкарбонат, диметилсульфоксид, удельная электропроводность, энергия активации, потенциалы разложения

DOI: 10.31857/S0424857023120137, **EDN:** QADNDD

ВВЕДЕНИЕ

Для направленного поиска электролитных композиций для литиевых и литий-ионных источников электрической энергии необходимо более глубокое понимание физико-химических процессов, происходящих в концентрированных растворах электролитов. Описание концентрированных электролитных систем является одной из сложных проблем современной электрохимии и химии растворов, для решения которых целесообразно применение комплексного подхода к изучению электролитных систем, направленного на установление закономерностей влияния природы компонентов (растворителя, ионофора) и электродных материалов, состава системы, температуры на такие эксплуатационные характеристики, как электропроводность и электрохимическая стабильность [1, 2]. До сих пор актуальны исследования, направленные на разработку новых электролитов с рабочим напряжением свыше 3 В, в качестве которых наиболее эффективны раство-

ры солей лития с многоатомными анионами в неводных органических растворителях [3–9]. Растворители, входящие в состав электролита, уже рассматриваются не просто как среда, в которой растворяются или смешиваются соли, но и как участники процесса образования сложной структуры электрохимически активных комплексов с ионофором (катионных и анионных сольватных комплексов, сольваторазделенных и контактных ионных пар, сольватированных ионных ассоциатов более высокого порядка) [10]. Растворитель влияет на электропроводность электролитных растворов, изменяя такие характеристики, как вязкость, диэлектрическая проницаемость, силы взаимодействия с ионами (сольватацию), которые зависят от структуры, размеров молекул растворителя, а также от расположения и ориентации диполей растворителя [6, 7, 11–15]. Поиск новых смешанных растворителей обусловлен тем, что индивидуальные растворители, как правило, не обеспечивают высокую электропроводность ионофора. Поэтому усовершенствование

существующих электролитных систем, а также исследование их транспортных и электрохимических характеристик являются актуальными задачами. Для электролитной системы обычно используют апротонные растворители, которые содержат карбонильные ($>\text{C}=\text{O}$), нитрильные ($-\text{C}\equiv\text{N}$), сульфоксидные ($>\text{S}=\text{O}$) или эфирные ($-\text{O}-$) группы, обеспечивающие хорошую растворимость солей. К таким растворителям относятся пропиленкарбонат и диметилсульфоксид, которые выбраны нами в качестве объектов исследования (рис. 1).

В данной работе представлены результаты измерения электропроводности и потенциалов разложения растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат (ПК)–диметилсульфоксид (ДМСО), что является логическим продолжением исследований, направленных на изучение влияния состава бинарной смеси апротонных растворителей на электрохимические свойства растворов LiAsF_6 [16, 17]. Следует отметить, что в последние годы возросло число исследований электролитных систем на основе ДМСО [18–20]. Диметилсульфоксид представляет собой полярный апротонный растворитель, который обладает высокими значениями донорного числа (29.8 [14]) и диэлектрической проницаемости (48 [14]) и умеренной вязкостью (1.948 мПа с [14]). Создание базы экспериментальных данных по физико-химическим свойствам электролитов имеет важное значение для развития теории растворов и практического использования при разработке литиевых химических источников тока (ХИТ), в том числе нанокомпозитных полимерных электролитов, литий-кислородного и литий-серного аккумуляторов, исследования которых особенно актуальны в последнее время [21–23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соль LiAsF_6 , синтезированную по методике, описанной в [24]. Полученную соль очищали от примесей перекристаллизацией из ацетонитрила (“х. ч.”) и сушкой в вакууме в два этапа: сначала при медленном (в течение 6–7 ч) увеличении температуры от 303.15 до 363.15 К, а затем при постоянной $T = 368.15$ К в течение 24–26 ч. Высушенную соль анализировали на содержание основного вещества по методике, описанной в [25], и на содержание воды, определяемое методом кулонометрического титрования по К. Фишеру [26]. Содержание основного вещества составляло не менее 99.5 мас. %, а содержание влаги – не более 0.07 мас. %.

Пропиленкарбонат “х. ч.” (99.5 мас. %, “Acros Organics”, CAS номер: 108-32-7) выдерживали в атмосфере аргона над молекулярными ситами (типа 4 Å) в течение 2 сут и подвергали перегонке

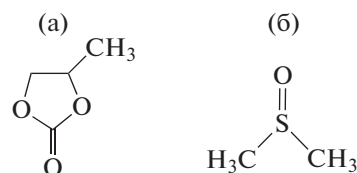


Рис. 1. Структурные формулы пропиленкарбоната (а) и диметилсульфоксида (б).

при пониженном давлении [27]. Диметилсульфоксид “х. ч.” (99.5 мас. %, “ЭКОС-1”, CAS номер: 67-68-5) осушался в течение 2 сут над щелочью, а затем подвергался перегонке под вакуумом [28] с отбором средней фракции. Подготовленные растворители проверяли на содержание воды титрованием по методу К. Фишера [26]. Концентрация воды не превышала 0.005 мас. % в ПК и 0.01 мас. % в ДМСО.

Приготовление исследуемых растворов и проведение измерений выполняли без контакта с атмосферой. Растворы готовили весовым методом, используя весы “Sartorius-ME215S” (точность взвешивания 1×10^{-5} г).

Электропроводность растворов измеряли на установке, включающей автоматический цифровой мост переменного тока Р-5083 (Россия), в диапазоне частот 1–10 кГц с последующей экстраполяцией на бесконечную частоту. Для измерений использовали герметичную стеклянную ячейку с двумя электродами из гладкой платины. Калибровку ячейки проводили по водным растворам KCl , используя данные работы [29]. При расчете удельной электропроводности электролитного раствора учитывали поправку на электропроводность растворителя посредством прямого вычитания величины обратного сопротивления растворителя из величины обратного сопротивления исследуемых растворов. Стабильность температуры поддерживали с точностью 0.005 К с помощью применения метода двойного термостатирования ячейки. Относительная погрешность определения удельной электропроводности (χ) составляла 0.1%.

Область электрохимической стабильности электролитных растворов была исследована посредством анализа вольт-амперных кривых, полученных на потенциостате ПИ-50-1 (Беларусь) со скоростью развертки потенциала 0.01 В/с. Электрохимические измерения проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке, деаэрируемой аргоном при 298.15 К. В качестве рабочего (с поверхностью 0.1 см^2) и вспомогательного (в виде тонкой проволоки с поверхностью 0.8 см^2) электродов использовали платину, впаянную в стекло [16]. Потенциалы рабочего электрода измеряли относительно серебряного электрода в рас-

Таблица 1. Удельная электропроводность ($\chi \times 10^3$, См см⁻¹) растворов LiAsF₆ в смеси пропиленкарбонат–диметилсульфоксид (γ_2 – мольная доля диметилсульфоксида, m , моль кг⁻¹ – концентрация ионофора)

γ_2	m , моль/кг	$\chi \times 10^3$, См см ⁻¹ при температурах T , К								
		253.15	263.15	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15
0.2485	0.3227	1.813	2.555	3.386	4.321	5.411	6.553	7.783	9.042	10.35
	0.4902	2.124	3.049	4.105	5.340	6.720	8.215	9.843	11.51	13.26
	0.7020	2.097	3.108	4.327	5.750	7.465	9.253	11.22	13.22	15.37
	0.9275	1.853	2.864	4.125	5.631	7.479	9.434	11.60	13.85	16.28
	1.1029	1.655	2.563	3.754	5.264	7.117	9.123	11.36	13.72	16.23
	1.2794	1.256	2.119	3.230	4.671	6.480	8.483	10.74	13.14	15.72
0.506	0.2367	1.739	2.148	3.094	3.909	4.763	5.716	6.732	7.758	8.840
	0.5548	2.313	3.393	4.548	5.931	7.441	9.178	10.99	12.85	14.81
	0.6824	2.359	3.510	4.841	6.347	7.945	9.790	11.79	13.85	16.02
	0.8121	2.313	3.495	4.863	6.460	8.215	10.19	12.37	14.61	17.00
	1.2091	1.728	2.843	4.165	5.785	7.596	9.719	12.11	14.60	17.34
	1.3788	—	2.428	3.575	5.102	6.880	8.965	11.40	13.95	16.72
0.7459	0.2585	—	2.607	3.414	4.328	5.271	6.363	7.502	8.592	—
	0.3617	—	3.160	4.165	5.311	6.536	7.863	9.309	10.78	—
	0.5778	2.741	3.867	5.166	6.732	8.260	10.05	11.98	13.95	—
	0.7838	2.817	4.082	5.483	7.175	8.961	11.01	13.26	15.57	—
	1.007	2.595	3.810	5.336	7.033	9.070	11.10	13.50	16.01	—
	1.1453	2.377	3.525	4.965	6.663	8.601	10.80	13.24	15.84	—
1.000	0.2310	—	—	—	—	4.796	5.806	6.882	7.975	9.128
	0.5608	—	—	—	—	8.272	10.16	12.16	14.24	16.42
	0.8484	—	—	—	—	9.229	11.45	13.89	16.40	19.08
	1.0621	—	—	—	—	9.079	11.44	14.00	16.73	19.60
	1.2415	—	—	—	—	8.640	10.99	13.56	16.36	19.33
	1.5700	—	—	—	—	7.229	9.464	11.80	14.61	17.57

творе, содержащем 0.01 М AgNO₃ и 0.5 М LiAsF₆ в ацетонитриле ($E = 0.305$ В отн. хлоридсеребряного электрода). Более подробно методика определения потенциалов разложения растворов описана в работе [17]. Точность измерения потенциалов составляла ± 2.5 –5 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная электропроводность растворов

Одним из наиболее важных физико-химических свойств электролитных растворов, оказывающих влияние на работоспособность литиевых ХИТ, является их электропроводность. В табл. 1 представлены экспериментальные значения удельной электропроводности для тройной системы LiAsF₆/ПК–ДМСО при разном содержании ДМСО в интервале температур 253.15–333.15 К и для бинарной системы LiAsF₆/ДМСО в интервале температур 293.15–333.15 К, учитывая,

что температура плавления чистого диметилсульфоксида составляет 291.65 К.

Изотермы удельной электропроводности растворов LiAsF₆ в смеси ПК–ДМСО носят экстремальный характер и могут быть описаны эмпирическим уравнением Кастела–Амиса [30]:

$$\chi/\chi_{\max} = (m/m_{\max})^a \times \exp[b(m - m_{\max})^2 - am_{\max}^{-1}(m - m_{\max})], \quad (1)$$

где a , b – константы, $m_{\max}$ – концентрация раствора, соответствующая максимуму электропроводности ($\chi_{\max}$). Для исследуемых растворов при повышении температуры максимум электропроводности смещается в более концентрированную область раствора. В табл. 2 представлены коэффициенты уравнения (1), использование которых обеспечивает хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений электропроводности исследуемых электролитных систем. Для растворов LiAsF₆ в ПК значения удельной электро-

Таблица 2. Параметры уравнения Кастела–Амиса для концентрированных растворов LiAsF₆ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид при разных температурах (γ_2 – мольная доля диметилсульфоксида, m , моль кг⁻¹ – концентрация ионофора)

γ_2	T , К	$\chi_{\max} \times 10^3$, См см ⁻¹	$m_{\max}$, моль/кг	a	b	$\sigma(\chi) \times 10^3$, См см ⁻¹
0.2485	253.15	2.148	0.605	0.766	–0.511	0.003
	263.15	3.144	0.645	0.909	–0.284	0.001
	273.15	4.350	0.701	0.877	–0.291	0.001
	283.15	5.795	0.751	0.943	–0.189	0.001
	293.15	7.565	0.816	0.850	–0.246	0.001
	303.15	9.470	0.864	0.874	–0.186	0.001
	313.15	11.61	0.910	0.905	–0.131	0.001
	323.15	13.86	0.958	0.905	–0.105	0.001
	333.15	16.32	1.000	0.911	–0.091	0.001
0.506	253.15	2.147	0.605	0.766	–0.511	0.003
	263.15	3.525	0.726	0.951	–0.295	0.001
	273.15	4.883	0.799	0.478	–0.669	0.001
	283.15	6.485	0.842	0.552	–0.553	0.001
	293.15	8.423	0.880	0.645	–0.419	0.001
	303.15	10.27	0.913	0.746	–0.285	0.001
	313.15	12.54	0.962	0.789	–0.209	0.001
	323.15	14.92	1.005	0.829	–0.150	0.002
	333.15	17.54	1.052	0.831	–0.134	0.004
0.7459	253.15	2.360	0.681	0.323	–0.884	0.001
	263.15	4.065	0.771	0.664	–0.611	0.001
	273.15	5.506	0.814	0.685	–0.514	0.001
	283.15	7.212	0.836	0.819	–0.355	0.001
	293.15	9.103	0.888	0.723	–0.412	0.001
	303.15	11.17	0.919	0.811	–0.270	0.001
	313.15	13.55	0.954	0.809	–0.258	0.001
	323.15	16.03	0.956	0.874	–0.171	0.001
1.000	293.15	9.251	0.906	0.931	–0.171	0.001
	303.15	11.54	0.945	0.948	–0.132	0.001
	313.15	14.07	0.979	0.924	–0.154	0.001
	323.15	16.74	1.021	0.940	–0.115	0.001
	333.15	19.60	1.058	0.946	–0.093	0.001

* $(\sigma(y)) = (\sum (y_i^{\text{экспер}} - y_i^{\text{расчет}})^2 / n)^{0.5}$, где $y_i^{\text{экспер}}$, $y_i^{\text{расчет}}$ – экспериментальное и расчетное значения измеряемой величины, n – число экспериментальных точек).

проводности и коэффициентов уравнения (1) были приведены ранее в работе [16].

Анализ полученных данных показал, что на транспортные свойства электролита LiAsF₆/ПК–ДМСО влияет природа второго компонента. Так, в отличие от изученных ранее растворов LiAsF₆ в смесях ПК–ДМФА [17] и ПК–АН [16], в случае

системы LiAsF₆/ПК–ДМСО изменение состава смешанного растворителя оказывает меньшее влияние на величины $\chi_{\max}$, что наглядно продемонстрировано на рис. 2.

Как видно из табл. 1, в системе LiAsF₆/ПК–ДМСО во всем исследованном интервале концентраций соли и состава смеси наблюдается уве-

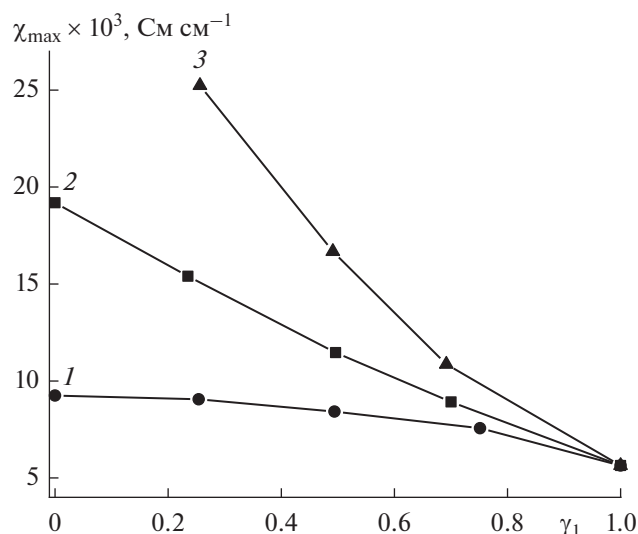


Рис. 2. Зависимость $\chi_{\max}$ для растворов LiAsF_6 в смешанных растворителях от состава смеси: пропиленкарбонат–диметилсульфоксид (1), пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид (2) [17], пропиленкарбонат–ацетонитрил (3) [16] (γ_1 – мольная доля пропиленкарбоната; $T = 293.15$ К).

личение удельной электропроводности с повышением температуры. Согласно теории переходного состояния [31, 32], изменение электропроводности χ с температурой описывается экспоненциальным уравнением (2):

$$\chi = A_{\chi} \exp(-E^{\ddagger}/RT), \quad (2)$$

где $E^{\ddagger}$ – энергия активации процесса переноса заряда в электролитном растворе, R – газовая постоянная, A_{χ} – предэкспоненциальный коэффициент. Применение метода линеаризации путем логарифмирования уравнения (2) позволило получить линейные зависимости $\ln \chi = f(1/T)$ при разных концентрациях LiAsF_6 в смеси ПК–ДМСО по всему составу смешанного растворителя и рассчитать по углу наклона значения $E^{\ddagger}$. Для исследуемых растворов значения удельной электропроводности и энергии активации процесса ионной проводимости связаны обратной пропорциональной зависимостью в изученном интервале концентраций. Согласно теории переходного состояния, это может свидетельствовать о реализации ион-миграционного механизма переноса ионов в системе $\text{LiAsF}_6/\text{ПК–ДМСО}$ [33, 34].

На рис. 3 представлены зависимости полученных величин $E^{\ddagger}$ (с указанием их погрешности) от мольно-долевой концентрации соли LiAsF_6 для разных составов смешанного растворителя ПК–ДМСО. Для перевода исходной молярной концентрации LiAsF_6 в мольную долю растворенного вещества (x_{LiAsF_6}) в смешанном растворителе ис-

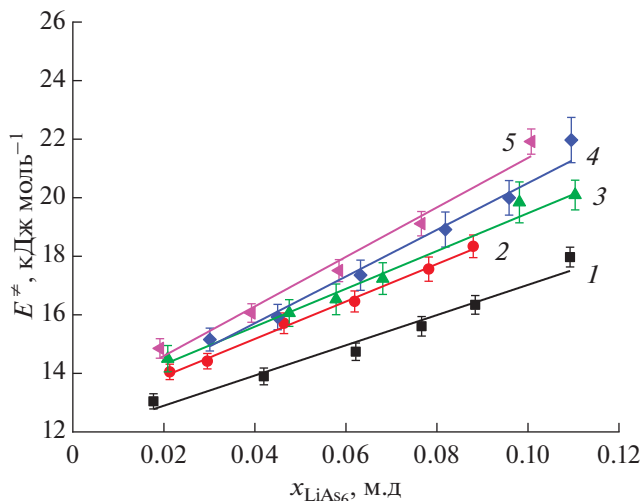


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергии активации процесса ионной проводимости ($E^{\ddagger}$) для растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид при разных мольных долях (γ_2) диметилсульфоксида: 1 – 1.0; 2 – 0.7459; 3 – 0.506; 4 – 0.2485; 5 – 0.0 м.д. [16]. (Концентрация ионофора выражена в мольных долях: x_{LiAsF_6}).

пользовали молярные массы смеси, рассчитанные по формуле (3):

$$M = M_{\text{ПК}}(1 - \gamma_2) + M_{\text{ДМСО}}\gamma_2, \quad (3)$$

где $M_{\text{ПК}}$, $M_{\text{ДМСО}}$ – молярные массы ПК и ДМСО соответственно; γ_2 – мольная доля диметилсульфоксида. Графические данные, приведенные на рис. 3 для системы LiAsF_6 в чистом ПК, получены нами ранее [16]. Наименьшими значениями $E^{\ddagger}$ обладают растворы LiAsF_6 в чистом ДМСО.

Энергия активации процесса ионной проводимости $E^{\ddagger}$ растет с увеличением концентрации электролита в изученной электролитной системе $\text{LiAsF}_6/\text{ПК–ДМСО}$, что связано с усилением взаимодействия между ионами и понижением подвижности растворителя вблизи ионов. На основе квазикристаллической модели раствора электролита [33, 35], согласно которой ионы могут занимать положения, соответствующие положениям ионов в ионной квазикристаллической решетке, искаженной в результате взаимодействия ионов с молекулами растворителя, авторами работы [33] показано, что значения $E^{\ddagger}$ зависят от мольной доли соли в растворе (x), и изменение энергии активации процесса ионной проводимости с ростом концентрации соли можно представить в виде суммы двух вкладов:

$$E^{\ddagger} = E_0^{\ddagger} + xE_{\text{el}}^{\ddagger}, \quad (4)$$

где $E_0^{\ddagger}$ – вклад растворителя в энергию активации процесса ионной проводимости при бесконеч-

Таблица 3. Параметры уравнения (4) для растворов LiAsF₆ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид

γ_2	M , г моль ⁻¹	$E_0^\ddagger$, кДж моль ⁻¹	$E_{el}^\ddagger$, кДж моль ⁻¹	R_{corr}
0.000	102.09	12.13 ± 0.71 [16]	100.8 ± 8.9 [16]	0.990
0.2485	96.14	12.52 ± 0.33	79.74 ± 5.1	0.992
0.5060	89.97	13.01 ± 0.23	64.55 ± 3.2	0.995
0.7456	84.23	12.62 ± 0.11	63.25 ± 1.9	0.998
1.000	78.13	11.87 ± 0.31	51.59 ± 4.4	0.986

Примечание. γ_2 — мольная доля ДМСО. M — молярная масса смешанного растворителя ПК–ДМСО. R_{corr} — коэффициент корреляции уравнения (4).

ном разбавлении ($x \rightarrow 0$), когда кулоновскими взаимодействиями можно пренебречь; $E_{el}^\ddagger$ — вклад ионофора в энергию активации процесса ионной проводимости, учитывающий электростатические эффекты. Концентрационные зависимости $E^\ddagger = f(x)$ для растворов LiAsF₆/ПК–ДМСО носят линейный характер (рис. 3), о чем свидетельствуют полученные коэффициенты корреляции, представленные в табл. 3. Значения параметра $E_{el}^\ddagger$, соответствующего тангенсу угла наклона прямой, и параметра $E_0^\ddagger$, определяемого величиной отрезка, отсекаемого на оси ординат, также приведены в табл. 3. Линейность уравнения (4) показывает независимость $E_0^\ddagger$ и $E_{el}^\ddagger$ от температуры в изученных интервалах концентраций и температур. Следует отметить, что ранее этот подход нами был успешно применен при исследовании энергии активации процесса ионной проводимости для растворов 1 : 1 электролитов (LiAsF₆, LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, Et₄NPF₆, Et₄NBF₄) в пропиленкарбонате [27] и для растворов LiAsF₆ в γ -бутиролактоне [36], тетрагидрофуране, метилацетате [37], N-метил-2-пирролидоне [34], ацетонитриле [16] и N,N-диметилформамиде [17].

Согласно ион-миграционному механизму, перенос заряда осуществляется посредством “прыжков” ионов из одного положения равновесия в другое под действием электрического поля [31]. Данный перенос контролируется энергетическим барьером ($E^\ddagger$), который зависит от свойств растворителя и электролита. Изменение состава смешанного растворителя оказывает влияние на его величину. Из табл. 3 видно, что первый вклад $E_0^\ddagger$, отражающий прежде всего влияние структуры растворителя на энергию активации электропроводности, меньше, чем второй вклад $E_{el}^\ddagger$, связанный с энергетикой ион-ионных взаимодействий в электролитной системе. Вклад ионофора LiAsF₆ в изменение энергии при образовании активированного переходного комплекса является основным для концентрационной зависимости энер-

гии активации процесса ионной проводимости ($E^\ddagger$) в исследуемом электролите.

Добавление к системе LiAsF₆–ПК второго растворителя ДМСО сопровождается небольшим увеличением параметра $E_0^\ddagger$ от 12.13 кДж моль⁻¹ (чистый ПК) до 13.01 кДж моль⁻¹ (~эквимольная смесь ПК : ДМСО), а затем снижением до 11.87 кДж моль⁻¹ (чистый ДМСО). По-видимому, такое поведение параметра $E_0^\ddagger$ при увеличении содержания второго компонента в смеси ПК–ДМСО обусловлено, прежде всего, структурными изменениями, происходящими в смешанном растворителе [38–40]. Ранее [41] установлено, что ход концентрационной зависимости теплоты смешения ($\Delta H_{\text{смеш}}$) ДМСО с ПК носит экстремальный характер, максимум которой соответствует 0.5-мольной доли ДМСО, что, по мнению авторов [41], может свидетельствовать о наличии, преимущественно, диполь-дипольных (ориентационных и индукционных) взаимодействий между компонентами смеси. Таким образом, в случае раствора LiAsF₆/ПК–ДМСО имеет место реорганизация структуры смешанного растворителя, оказывающая влияние на перемещение ионов соли под действием электрического поля.

Разнообразие характеристик апротонных растворителей, обусловленное их природой и оказывающее влияние на электрохимические свойства образующихся электролитных растворов, затрудняет нахождение универсальной зависимости между ними. Для уточнения влияния наиболее важных физико-химических свойств чистого растворителя (вязкости η , дипольного момента μ , диэлектрической проницаемости ϵ) на энергию активации процесса ионной проводимости электролита проведено сравнение их эффектов на параметр растворителя $E_0^\ddagger$ для растворов LiAsF₆ в ряду индивидуальных апротонных растворителей, изученных нами ранее (ДМСО, ПК [16], ацетонитрил (АН) [16], γ -бутиролактон (γ -БЛ) [36], N-метил-2-пирролидон (МП) [34], N,N-диметилформамид (ДМФА) [17]). Проведенный ана-

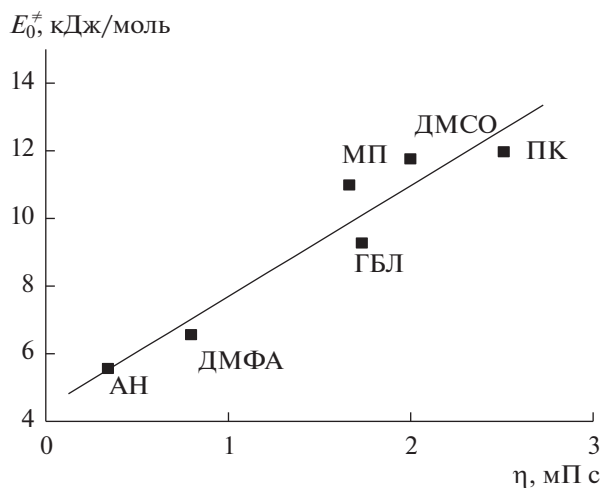


Рис. 4. Корреляция между вкладом растворителя в энергию активации процесса ионной проводимости ($E_0^{\ddagger}$) и динамической вязкостью чистого растворителя (η) для растворов LiAsF_6 в апротонных дипольных растворителях.

лиз различных корреляционных зависимостей позволил выявить следующие особенности.

Установлено, что близкий к линейному ($R = 0.948$) характер зависимости $E_0^{\ddagger} = f(\eta)$ (рис. 4) позволяет предположить, что параметр $E_0^{\ddagger}$ в уравнении (4), в основном, определяется вязкостью среды, в которой перемещаются ионы. Об этом свидетельствует и предложенная нами эмпирическая трехпараметровая корреляция для оценки вкладов различных свойств чистых растворителей (АН, ДМСО, МП, γ -БЛ, ПК, ДМФА) в параметр $E_0^{\ddagger}$ в растворах соли LiAsF_6 :

$$E_0^{\ddagger} = 6.8096 + 4.0967\eta - 0.0544\epsilon - 0.3088\mu, \quad (5)$$

(коэффициент корреляции $R = 0.931$; среднее стандартное отклонение $\delta = \pm 0.56$). Средняя относительная погрешность расчета составила $S_r = 6\%$, что сопоставимо с уровнем оценки различных физико-химических свойств из корреляционных соотношений (от 6 до 12%) [42]. Хорошо видно, что коэффициент при параметре η имеет наибольшее значение.

Из данных табл. 3 следует, что в системе $\text{LiAsF}_6/\text{ПК}-\text{ДМСО}$ увеличение мольной доли (γ_2) диметилсульфоксида приводит к снижению величины вклада ионофора $E_{\text{el}}^{\ddagger}$ в энергию активации процесса переноса заряда почти в 2 раза, при этом зависимость $E_{\text{el}}^{\ddagger} = f(\gamma_2)$ проявляет нелинейный характер. По-видимому, на вклад $E_{\text{el}}^{\ddagger}$ оказывают влияние состав и строение сольватных комплексов, образующихся при растворении соли в результате совокупного действия специфических

и неспецифических взаимодействий молекул растворителя с ионами соли. В виду того, что $r_{\text{AsF}_6^-}$ (0.128 нм) $\gg r_{\text{Li}^+}$ (0.07 нм) [35, 43, 44], в растворе ион лития подвергается сольватации в большей степени, чем гексафторарсенат-ион [35]. В качестве эмпирической сравнительной характеристики сольватирующей способности растворителя может быть использовано его донорное число (DN) [45–47]. При добавлении к ПК (DN = 15.1 [48]) диметилсульфоксида с большим донорным числом (DN = 29.8 [14, 48]), ионы лития будут менять свое окружение с молекул ПК в первой сольватной сфере на другой растворитель – ДМСО, то есть будет происходить процесс пересольватации и образование сложных катионных комплексов со смешанной сольватной оболочкой. Отметим, что акцепторные числа (АН) исследуемых растворителей имеют близкие значения (18.3 и 19.3 для ПК и ДМСО соответственно [48]), и можно полагать, что изменение состава смеси будет приводить к конкуренции за участие в формировании локального окружения таких крупных ионов, как AsF_6^- .

Наряду с этим, причина понижения вклада $E_{\text{el}}^{\ddagger}$ может быть связана со структурными изменениями растворителя. ПК относится к средне-структурированным растворителям, находящимся в так называемой “серой зоне” (постоянная Трутона $S_V/R = 11.63$, а фактор дипольной ориентации Кирквуда $g = 1.23$ [49]). Добавление к ПК диметилсульфоксида, который является менее структурированным растворителем ($S_V/R = 11.11$, $g = 1.04$ [49]), чем ПК, сопровождается эффектами уменьшения структурированности смешанного растворителя при образовании сольватных комплексов ионофора сложной структуры. Кроме того, можно полагать, что изменение динамической вязкости чистого ПК (2.53 мПа·с [50]) при добавлении к нему менее вязкого ДМСО (1.96 мПа·с [14]) также будет вносить свой вклад в облегчение перемещения ионов в вязкой среде.

Таким образом, для растворов LiAsF_6 в смесях растворителей (ПК, ДМСО), обладающих высокими значениями диэлектрической проницаемости и обеспечивающих высокую степень ионизации соли, наблюдаемое в исследуемых растворах снижение энергии активации процесса ионной проводимости при добавлении к системе $\text{LiAsF}_6/\text{ПК}$ второго растворителя ДМСО обусловлено совокупным действием различных факторов, облегчающих перемещение ионов под действием электрического поля в вязкой среде.

Электрохимическая стабильность

Электрохимическая устойчивость электролита является важным условием использования не-

водных растворов электролитов в электрохимических устройствах [51]. В данной работе окислительное или восстановительное разложение компонентов электролита (растворителя и соли) происходило на электродах, измерения потенциала которых были выполнены для растворов LiAsF_6 (0.5 моль кг^{-1}) в смешанном растворителе ПК–ДМСО. На рис. 5 представлены полученные катодная и анодная зависимости плотности тока от напряжения для системы $\text{LiAsF}_6/\text{ПК–ДМСО}$ при разных соотношениях со-растворителей в смеси. Для определения потенциалов разложения раствора электролита логарифмические участки кривых экстраполировали на плотность тока, близкую к $\sim 10^{-5} \text{ А/см}^2$ [52]. Полученные потенциалы разложения системы $\text{LiAsF}_6/\text{ПК–ДМСО}$ представлены в табл. 4, что согласуется с данными работы [53].

Как известно [54–56], устойчивость электролита к восстановлению или окислению зависит от подбора состава растворителей, концентрации соли и наличия примесей (добавок), которые вступают в окислительно-восстановительные реакции на поверхности или вблизи электродов. Катодная поляризационная кривая для растворов LiAsF_6 в чистом ДМСО характеризуется наличием пика тока в области потенциалов от $-2.0 \dots -2.5 \text{ В}$, который, по-видимому, связан с восстановлением остаточной воды и примесей, не удаляемых осушителями [37]. При потенциале отрицательнее -3.7 В происходит восстановление катионов Li^+ в ДМСО (рис. 5а). Для растворов LiAsF_6 в чистом ПК катодный потенциал разложения составляет -3.3 В .

В анодной области вольт-амперной кривой значительная часть анодного количества электричества расходуется на окисление компонентов электролита, прежде всего растворителя, поскольку анодная стабильность анионов AsF_6^- высокая [57]. Продуктами окисления пропиленкарбоната являются интермедиаты, которые образуются за счет раскрытия кольца в структуре растворителя [58], а также возможно образование радикала ацетона и CO_2 , согласно результатам квантово-химических расчетов [59]. Электроокисление диметилсульфоксида, скорее всего, приводит к образованию диметилсульфона $((\text{CH}_3)_2\text{SO}_2)$ [60, 61], хотя в некоторых условиях возможно образование диметилсульфида и CO_2 [62, 63]. Показано (рис. 5б), что окисление ПК начинается при 1.3 В , а ДМСО — при 0.76 В . В анодной области электрохимическая устойчивость электролита на основе растворов LiAsF_6 в чистых растворителях (ПК, ДМСО) уменьшается с увеличением их донорного числа.

Потенциалы разложения и диапазон электрохимической устойчивости исследуемого элек-

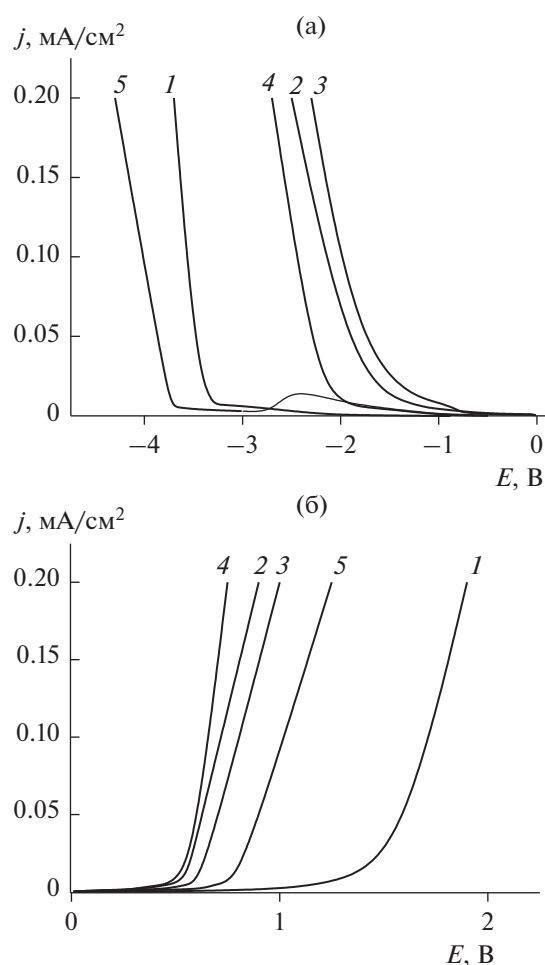


Рис. 5. Катодные (а) и анодные (б) вольт-амперные кривые 0.5 м LiAsF_6 растворов в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид при разных мольных долях (м.д.) диметилсульфоксида (γ_2 : 1 – 0.0; 2 – 0.3; 3 – 0.5; 4 – 0.8; 5 – 1.0 м.д.).

тролита зависят от состава смешанного растворителя. С увеличением содержания ДМСО в электролитной системе наблюдается нелинейное уменьшение потенциалов разложения в анодной области и значительное смещение их в менее отрицательную сторону в катодной обла-

Таблица 4. Потенциалы разложения раствора LiAsF_6 ($m = 0.5 \text{ моль кг}^{-1}$) в бинарном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид при 298.15 К (γ_2 – мольная доля диметилсульфоксида)

γ_2	$E_{\text{к}}, \text{ В}$	$E_{\text{а}}, \text{ В}$	$\Delta E, \text{ В}$
0	–3.3	1.30	4.60
0.3	–0.90	0.50	1.4
0.5	–0.93	0.68	1.61
0.8	–0.93	0.48	1.41
1	–3.75	0.76	4.51

сти. Причины снижения величины ΔE до конца неясны, но определяются, естественно, свойствами электролитных систем, образованием сольватных комплексов соли, их структурой, составом и процессами, протекающими на электродах [64, 65]. Отсутствие дополнительных максимумов окислительно-восстановительных превращений на полученных вольт-амперных кривых (рис. 5) позволяет предположить, что можно исключить какие-либо другие побочные реакции, связанные с разложением растворителя и деградацией электродов в выбранном диапазоне потенциалов для исследуемого электролита.

Следует отметить, что потенциалы окисления или восстановления электролита определяются существующими в растворе конкретными ионными частицами (катионными и анионными сольватными комплексами, сольватированными ионными парами, сольватированными ионными ассоциатами более высокого порядка) и их относительным содержанием. По мнению автора работы [54], большинство электролитов электрохимически нестабильны на поверхности катода. Полученные нами результаты свидетельствуют о резком сужении диапазона электрохимической устойчивости (особенно в катодной области) электролита на основе смешанного растворителя. Логично предположить, что в данных условиях это обусловлено вкладом катионных комплексов со смешанной сольватной оболочкой, включающей одновременно молекулы ПК и ДМСО, которые имеют потенциалы восстановления выше, чем комплексы $\text{Li}^+(\text{ПК})$ и $\text{Li}^+(\text{ДМСО})$ в индивидуальных растворителях. В анодной области следует принимать во внимание, что высоко полярные молекулы ПК и ДМСО способны к межмолекулярному диполь-дипольному взаимодействию, что может привести к появлению дополнительных ассоциативных кластеров между молекулами растворителей и анионами соли. Вероятно, изменение состава смешанного растворителя (ПК–ДМСО) и локального окружения аниона не затрудняет окисление электролита. Таким образом, можно предположить, что протекание необратимых процессов восстановления или окисления компонентов электролита приводит к смещению катодной и анодной границ электрохимической области устойчивости электролита LiAsF_6 в смешанном растворителе ПК–ДМСО и уменьшению значений ΔE .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе определены электропроводность и потенциалы разложения электролитной системы, содержащей гексафторарсенат лития в смешанном растворителе пропиленкарбонат–диметилсульфоксид в интервале температур от 253.15 до 333.15 К. Повышение температу-

ры приводит к увеличению удельной электропроводности в исследуемой области концентраций ионофора по всему составу бинарного растворителя ПК–ДМСО. Применение смешанного растворителя ПК–ДМСО позволило повысить электропроводность растворов LiAsF_6 по сравнению с растворами данного ионофора в ПК. Полученные результаты позволяют предположить, что в исследуемых растворах процесс переноса заряда в изученной области концентраций ионофора осуществляется по ион-миграционному механизму.

На основе обобщения данных, полученных для растворов LiAsF_6 в ряду апротонных растворителей (пропиленкарбонат, γ -бутиролактон, N,N-диметилформамид, N-метил-2-пирролидон, ацетонитрил, диметилсульфоксид), предложена эмпирическая трехпараметровая корреляция для оценки вкладов вязкости, диэлектрической проницаемости и дипольного момента в параметр E_0^* , характеризующий вклад растворителя в энергию активации процесса ионной проводимости электролита. Выявлено преобладающее влияние вязкости растворителя на процесс электропроводности.

Установлено, что растворы LiAsF_6 в чистых растворителях (ПК, ДМСО) имеют близкие значения потенциалов разложения, но применение смешанного растворителя ПК–ДМСО сужает область электрохимической устойчивости исследуемого электролита. Значения катодного потенциала разложения E_k электролита на основе смешанного растворителя ПК–ДМСО меняются незначительно при изменении содержания второго компонента от 0.3 до 0.8 мольных долей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Logan, E.R., Tonita, E.M., Gering, K.L., Li, J., Ma, X., Beaulieu, L.Y., and Dahn, J.R., A study of physical properties of Li-ion battery electrolytes containing esters, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. A21.
2. Mozhzhukhina, N., Longinottia, M.P., Cortia, H.R., and Calvo, E.J., A conductivity study of preferential solvation of lithium ion in acetonitrile-dimethyl sulfoxide mixtures, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 154, p. 456.
3. Blomgren, G.E., The development and future of lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. A5019.
4. Lin, Z., Goikolea, E., Balducci, A., Naoi, K., Taberna, P.L., Salanne, M., Yushin, G., and Simon, P., Materials for supercapacitors: when Li-ion battery power is not enough, *Mater. Today*, 2018, vol. 21, p. 419.
5. Истомина, А.С., Бушкова, О.В. Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов.

- Часть 3. Проводящие полимеры. *Электрохим. энергетика*. 2021. Т. 21. №1. С. 3.
6. Suo, L., Hu, Y.-S., Li, H., Armand, M., and Chen, L., A New class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries, *Nat. Commun.*, 2013, vol. 4, Article number: 1481.
 7. Ue, M., Sasaki, Y., Tanaka, Y., and Morita, M., Non-aqueous electrolytes with advances in solvents, in: *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Springer, 2014, p. 93.
 8. Erickson, E.M., Markevich, E., Salitra, G., Sharon, D., Hirshberg, D., de la Llave, E., Shterenberg, I., Rosenman, A., Frimer, A., and Aurbach, D., Review-development of advanced rechargeable batteries: a continuous challenge in the choice of suitable electrolyte solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2424.
 9. Баймуратова, Г.Р., Мумятов, А.В., Капаев, Р.Р., Трошин, П.А., Ярмоленко, О.В. Влияние состава электролита на параметры аккумулятора системы полиимид–литий. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 429. [Baymuratova, G.R., Mumyatov, A.V., Kapayev, R.R., Troshin, P.A., and Yarmolenko, O.V., The effect of electrolyte composition on the parameters of batteries of the polyimide–lithium system, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 725.]
 10. Borodin, O., Han, S.-D., Daubert, J.S., Seo, D.M., Yun, S.-H., and Henderson, W.A., Electrolyte solvation and ionic association. VI. Acetonitrile–lithium salt mixtures: Highly associated salts revisited, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A501.
 11. Lu, X., Vicent–Luna, J.M., Calero, S., Madero–Castro, R.M., Gutiérrez, M.C., Ferrer, M.L., and Del Monter, F., EMIMBF₄ in ternary liquid mixture of water, dimethyl sulfoxide and acetonitrile as “tri-solvent-in-salt” electrolytes for high-performance supercapacitors operating at -70°C , *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 40, p. 368.
 12. Kirillov, S.A., Gafurov, M.M., Gorobets, M.I., and Ataev, M.B., Raman study of ion pairing in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate, *J. Mol. Liq.*, 2014, vol. 199, p. 167.
 13. Pham, H.Q., Lee, H.Y., Hwang, E.H., Kwon, Y.G., and Song, S.W., Non-flammable organic liquid electrolyte for high-safety and high-energy density Li-Ion batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 404, p. 13.
 14. Plichta, E.J. and Hendrickson, M.A., Influence of nonaqueous solvents on electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium–air battery, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, vol. 114, p. 9178.
 15. Landesfeind, J. and Gasteiger, H.A., Temperature and concentration dependence of the ionic transport properties of lithium-ion battery electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. A3079.
 16. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электрохимические свойства растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат–ацетонитрил. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 222. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrochemical properties of LiAsF_6 solutions in propylene carbonate–acetonitrile binary mixtures, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 122.]
 17. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электропроводность и потенциалы разложения растворов LiAsF_6 в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 152. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrical conductivity and decomposition potentials of the LiAsF_6 solutions in the propylene carbonate–N,N-dimethylformamide mixed solvent, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 273.]
 18. Kao-ian, W., Nguyen, M.T., Yonezawa, T., Ponprasertsuk, R., Qin, J., Siwamogsatham, S., and Kheawhom, S., Highly stable rechargeable zinc-ion battery using dimethyl sulfoxide electrolyte, *Mater. Today Energy*, 2021, vol. 21, p. 100738.
 19. Wang, Y. and Hao, L., Modeling discharge performance of Li–O₂ batteries with different electrolyte compositions, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 901, p. 115745.
 20. Артемкина, Ю.М., Акимов, И.А., Шербаков, В.В. Энергия активации электропроводности растворов 1-бутил-3-метилпирридиний бис(трифторметил)сульфонил)имида в диметилсульфоксиде. *Успехи химии и хим. технологии*. 2018. Т. 32. № 7. С. 77.
 21. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Хатмуллина, К.Г. Нанокompозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока (обзор). *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 377. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Khatmullina, K.G., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium power sources (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 325.]
 22. Тарасевич, М.Р., Андреев, В.Н., Корчагин, О.В., Трипачев, О.В. Литий–кислородные (воздушные) источники тока (современное состояние и перспективы). *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2017. Т. 53. С. 3. [Tarasevich, M.R., Andreev, V.N., Korchagin, O.V., and Tripachev, O.V., Lithium–oxygen (aerial) current sources (current state and prospects), *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, p. 3.]
 23. Wang, Y. and Hao, L., Modeling discharge performance of Li–O₂ batteries with different electrolyte compositions, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 901, p. 115745.
 24. Афанасьев, В.Н., Зяткова, Л.А., Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Сольватационные взаимодействия в растворах гексафторарсената лития в пропиленкарбонате. *Электрохимия*. 2001. Т. 37. С. 56. [Afanasyev, V.N., Zyat'kova, L.A., Tyunina, E.Yu., and Chekunova, M.D., Solvation interactions in solutions of lithium hexafluoroarsenate in propylene carbonate, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, p. 46.]
 25. Afanasyev, V.N. and Zyat'kova, L.A., Speed of sound, densities, and viscosities for solutions of lithium hexafluoroarsenate in tetrahydrofuran at 283.15, 298.15 and 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, vol. 41, p. 1315.
 26. Ничуговский, Г.Ф. *Определение влажности химических веществ*, Л.: Химия, 1977. 200 с. [Nichugovskiy, G.F., *Determination of the humidity of chemicals* (in Russian), L.: Khimiya, 1977. 200 p.]
 27. Tyunina, E.Yu., Afanasyev, V.N., and Chekunova, M.D., Electroconductivity of tetraethylammonium tetrafluoro-

- roborate in propylene carbonate at various temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, vol. 56, p. 3222.
28. Гордон, А., Форд, Р. *Спутник химика*, М.: Мир, 1976. 541 с. [Gordon, A.J. and Ford, R.A., *The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques, and references*, New York—London: Wiley, 1972. 541 p.]
 29. Jones, G. and Prendergast, M.J., The measurement of the conductance of electrolytes. VIII. A redetermination of the conductance of Kohlrausch's standard potassium chloride solutions in absolute units, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, vol. 59, p. 731.
 30. Casteel, J.F. and Amis, E.S., Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system, *J. Chem. Eng. Data*, 1972, vol. 17, p. 55.
 31. Erdey-Gruz, T. *Transport Phenomena in Aqueous Solutions*, Budapest: Akademiai Kiado, 1974. 420 p.
 32. Глестон, С., Лейдер, К., Эйринг, Г. *Теория абсолютных скоростей реакций*, М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. 583 с. [Glasstone, S., Laidler, K., and Eyring, H. *The theory of rate processes*, N.Y.: McGraw-Hill, 1941. 580 p.]
 33. Chagnes, A., Carré, B., Willmann, P., and Lemordant, D., Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO₄ in γ -butyrolactone: the quasi lattice approach, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 1783.
 34. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электропроводность растворов LiAsF₆ в апротонных растворителях с различной диэлектрической проницаемостью. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. С. 112. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electroconductivity of solutions of LiAsF₆ in aprotic solvents with different permittivity, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2015, vol. 58, p. 112.]
 35. Измайлов, Н.А. *Электрохимия растворов*, М.: Химия, 1966. 576 с. [Izmailov, N.A., *Electrochemistry of solutions* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1966. 576 p.]
 36. Афанасьев, В.Н., Зяткова, Л.А., Чекунова, М.Д. Температурная зависимость транспортных свойств и ион-молекулярные формы LiAsF₆ в γ -бутиролактоне. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 876. [Afanasyev, V.N., Zyat'kova, L.A., and Chekunova, M.D., Temperature dependence of transport properties and ion-molecular forms of LiAsF₆ in γ -butyrolactone, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, p. 781.]
 37. Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrochemical properties of lithium hexafluoroarsenate in methyl acetate at various temperatures, *J. Mol. Liq.*, 2013, vol. 187, p. 332.
 38. Śmiechowski, K.M., The influence of intermolecular correlations on the infrared spectrum of liquid dimethyl sulfoxide, *Spectrochim. Acta. A.: Mol. Biomol. Spectroscopy*, 2021, vol. 260, p. 119869.
 39. Краузе, А.С., *Динамика молекул апротонных растворителей в ионных растворах*. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Уфа, 2004.
 40. Перелыгин, И.С., Иткулов, И.Г., Краузе, А.С. Влияние самоассоциации на колебательную и ориентационную релаксацию молекул жидкого пропиленкарбоната по данным комбинационного рассеяния света. *Хим. физика*. 1993. Т. 12. № 3. С. 409.
 41. Щербина, Е.И., Гурарий, Л.Л., Тененбаум, А.Э., Бамун, Е.В. Исследование межмолекулярных взаимодействий в растворах смешанных растворителей. В сб.: *Общая и прикладная химия: республиканский межведомственный сборник*. Вып. 6. Минск: Высшая школа, 1974. С. 114.
 42. Бретшнайдер, С. *Свойства газов и жидкостей*. Инженерные методы расчета. М.; Л.: Химия, 1966. 536 с.
 43. Уэллс, А. *Структурная неорганическая химия*. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 654.
 44. Marcus, Y., Hefter, G., and Pang, T.-S., Ionic partial molar volumes in non-aqueous solvents, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, vol. 90, p. 1899.
 45. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*, М.: Химия, 2001. 624 с.
 46. Кедринский, И.А., Яковлев, В.Г. *Li-ионные аккумуляторы*, Красноярск: Платина, 2002. 268 с.
 47. Gorobets, M.I., Ataev, M.B., Gafurov, M.M., and Kirillov, S.A., Raman study of solvation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate, *J. Mol. Liq.*, 2015, vol. 205, p. 98.
 48. Карапетян, Ю.А., Эйчис, В.Н. *Физико-химические свойства электролитных неводных растворов*, М.: Химия, 1989. 256 с. [Karapetyan, Yu.A. and Eychic, V.N., *Physico-chemical properties of electrolytic non-aqueous solutions* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1989. 256 p.]
 49. Marcus, Y., The structuredness of solvents, *J. Solution Chem.*, 1992, vol. 21, p. 1217.
 50. Izutsu, K., *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002. 415 p.
 51. Irish, D.E., Deng, Z., and Odziemkowski, M., Raman spectroscopic and electrochemical studies of lithium battery components, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 28.
 52. Barthel, J. and Gores, H.-J., Solution Chemistry: a cutting edge in modern electrochemical technology, In: G. Mamontov, A.I. Popov (Eds.), *Chemistry of Nonaqueous Solutions*, VCH: New York, 1994, p. 1–148.
 53. Зяткова, Л.А., Афанасьев, В.Н., Крестов, Г.А., Иванова Т.В. Влияние растворителя на потенциалы разложения неводных растворов гексафторарсената лития. *Электрохимия*. 1993. Т. 29. С. 946. [Zyat'kova, L.A., Afanasyev, V.N., Krestov, G.A., and Ivanova, T.V., Effect of solvent on the potentials of decomposition of lithium hexafluoroarsenate non-aqueous solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 1993, vol. 29, p. 946 (in Russian).]
 54. Borodin, O., Challenges with prediction of battery electrolyte electrochemical stability window and guiding the electrode–electrolyte stabilization, *Current Opinion. Electrochem.*, 2019, vol. 13, p. 86.
 55. Lee, J., Kim, Ch., Han, Y.-K., Quantum chemical characteristics of additives that enable the use of propylene carbonate -based electrolytes, *Int. J. Energy Research.*, 2023, vol. 2023, ID 6346995, 14 pages. <https://doi.org/10.1155/2023/6346995>

56. Panchenko, N.V., Bogdanovskaya, V.A., Kulova, T.L., Kirakosyan, G.A., Zamilatskov, I.A., Pavlov, A.S., Andreev, V.N., and Novikov, V.T., The effect of lithium salts concentration in an aprotic solvent on the oxygen reaction, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 393, p. 139073.
57. Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4303.
58. Kanamura, K., Umegaki, T., Ohashi, M., Toriyama, Sh., Shiraishi, S., and Takehara, Z., Oxidation of propylene carbonate containing LiBF_4 or LiPF_6 on LiCoO_2 thin film electrode for lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, p. 433.
59. Leggesse, E.G., Lin, R.T., Teng, T.-F., Chen, Ch.-L., and Jiang, J.-Ch., Oxidative Decomposition of Propylene Carbonate in Lithium Ion Batteries: A DFT Study, *J. Phys. Chem. A*, 2013, vol. 117, p. 7959.
60. Tanaskovic, V., Pasti, I. A., Gavrilov, N., and Mentus, S.V., Dimethylsulfoxide as a modifier of platinum electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction in aqueous solutions: Combined theoretical and experimental study, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 714–715, p. 11.
61. Brown, I.D., Structural chemistry and solvent properties of dimethylsulfoxide, *J. Solution Chem.*, 1987, vol.16, p. 205.
62. Sobkowski, J. and Szklarczyk, M., The behaviour of high polar organic solvents on platinum electrodes—I. The study of adsorption and electrode reactions of dimethylsulphoxide, *Electrochim. Acta*, 1980, vol. 25, p. 383.
63. Wasmus, S. and Vielstich, W., Electro-oxidation and reduction of dimethylsulfoxide and sulfolane in aqueous acid solution – an on-line MS study, *Electrochim. Acta*, 1993, vol. 38, p. 175.
64. Okoshi, M., Ishikawa, A., Kawamura, Y., and Nakai, H., Theoretical analysis of the oxidation potentials of organic electrolyte solvents, *ECS Electrochem. Letter*, 2015, vol. 4, p. A103.
65. Preger, Y., Barkholtz, H.M., Fresquez, A., Campbell, D.L., Juba, B.W., Romàn-Kustas, J., Ferreira, S.R., and Chalamala, B., Degradation of commercial lithium-ion cells as a function of chemistry and cycling conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, p. 120532.