УДК 539.196

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-4-69–78

К. Ш. Рабаданов[1, 2], М. А. Ахмедов[1, 2], М. М. Гафуров[2], А. Г. Магомедова[1], З. Ю. Кубатаев[2]

ИК-спектры высококонцентрированных растворов перхлората лития в пропилен карбонате, «Наполненных» нано – Al_2O_3

[1] Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; rksh83@mail.ru;

[2] Институт физики им. Х. И. Амирханова ДФИЦ РАН; Россия, 367032, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; muhamadahmedov@mail.ru

Аннотация. В данной статье рассматриваются структурные и динамические характеристики гетерофазных электролитных систем на основе пропиленкарбоната (PC), перхлората лития ($LiClO_4$) и нанодисперсного оксида алюминия (Al_2O_3) методами инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии. Анализ полученных спектров показал, что в чистых растворах LiClO -PC доминируют сольватированные ионы, межионные взаимодействия которых влияют на положение и ширину характерных полос колебаний пропиленкарбоната и перхлорат-ионов. Повышение концентрации LiClO приводит к усилению ионных ассоциаций, появлению контактных ионных пар и более сложных ионных комплексов, о чём свидетельствуют расщепление и изменение интенсивностей полос ν (F) перхлорат-ионов, а также проявление запрещённого в симметричном состоянии колебания ν . Ввод наночастиц Al O и изменение объёмного содержания жидкой фазы (φL) вызывают перестройку сольватационной оболочки, перераспределение типов ионных взаимодействий, а также изменение структурного состояния PC. Установлено, что уменьшение доли жидкой фазы усиливает образование контактных ионных пар и адсорбцию ионов на поверхности нанодисперсного оксида алюминия, ограничивая динамическую подвижность молекул PC.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, перхлорат лития, пропиленкарбонат, нанодисперсный оксид алюминия, гетерофазные электролитные системы, ИК-Фурье спектроскопия, сольватация, ион-ассоциированные, объёмное содержание жидкой фазы (φL).

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (Li-ion батареи, LIB) являются ключевыми элементами современных систем накопления и преобразования энергии. Они определяют прогресс в области портативной электроники, электромобилей и стационарных энергетических систем. Высокая удельная емкость, длительный ресурс и широкий рабочий диапазон этих устройств обусловливают постоянный интерес к исследованию механизмов переноса ионов, а также к оптимизации свойств используемых электролитов. Центральную роль в работе LIB играет электролит, характеристики которого определяют стабильность, селективность и эффективность транспорта ионов лития между электродами [1–4].

Циклический эфир угольной кислоты пропиленкарбонат (ПК) $C_4H_6O_3$ активно используется в электрохимической технологии с 1958 г. Первоначальный интерес к этому соединению был связан с его исключительно высокой диэлектрической проницаемостью и способностью растворять значительные количества солей лития [5; 6]. Однако дальнейшее совершенствование свойств электролитов требует расширения их функциональных возможностей и повышения ионной проводимости. Одним из перспективных направлений является введение наноматериалов, в частности нанодисперсных оксидов металлов (Al_2O_3, TiO_2, SiO_2 и др.), способных модифицировать микроструктуру межфазных границ, изменять взаимодействия между ионами и молекулами растворителя и создавать условия для более эффективного переноса лития [7–13].

Добавление наночастиц оксидов металлов в жидкий электролит влияет на сольватационные оболочки ионов, меняет локальную структуру межфазного слоя и перераспределяет концентрацию сольватированных ионов и их ассоциатов. Показано, что присутствие нанодисперсного Al_2O_3 усиливает взаимодействие Li^+ с карбонильными группами ПС [7–9]. Вместе с тем механизмы, определяющие изменения транспортных характеристик таких нанокомпозитных систем при варьировании их состава и структуры, остаются недостаточно изученными. Сравнительные исследования систем с наночастицами TiO_2 и SiO_2 демонстрируют различия в механизмах формирования межфазных структур и динамике переноса ионов, что подчеркивает необходимость комплексного подхода [8; 12].

Цель данной работы – исследование механизма взаимодействий компонентов электролита $LiClO_4$-ПС, модифицированного наночастицами Al_2O_3, методом инфракрасной (ИК) Фурье спектроскопии.

Экспериментальная часть

Пропиленкарбонат (Aldrich, ≥ 98 %) выдерживали над молекулярными ситами и перегоняли в вакууме. Тригидрат перхлората лития (Aldrich) дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и превращали в безводную соль путем нагрева в вакууме. Безводный перхлорат лития сушили в вакууме форвакуумного насоса при температуре 150 °С не менее 24 часов. В качестве наполнителя использовался наноразмерный оксид алюминия (Al_2O_3) дисперсностью порядка 20 нм и удельной поверхностью $S_{уд}$ = 120 м^2/г. Гетерофазные системы растворов x$LiClO_4$-(1–x) ПС (x = 0; 0.2; 0.3; 0.35; 0.4; 0.45 в мольных долях) с порошком Al_2O_3 готовили путем тщательного перетирания смеси в агатовой ступке в течение 10 минут. Все операции по приготовлению образцов проводили в сухом перчаточном боксе.

Спектры ИК поглощения измерялись на ИК-Фурье спектрометре VERTEX-70 (фирма «Брукер», Германия) с разрешением 1 см$^{-1}$. Спектры были получены путем усреднения 128 последовательных сканирований. Все эксперименты проводились при постоянной температуре 26 °С.

Значения объёмной доли жидкой фазы φ_L определяются следующим уравнением:

$$\phi_L = V_L/(V_L + V_S),$$

где V_L и V_S – объёмы жидкой и твёрдой фаз соответственно. В данной работе значения V_L и V_S определены из следующих соотношений: $V_L = W_L/\rho_L$ и $V_S = W_S/\rho_S$, где W_L и ρ_L –

масса и плотность жидкой фазы, а Ws и ρs – масса и плотность твёрдой фазы соответственно.

Результаты и обсуждение

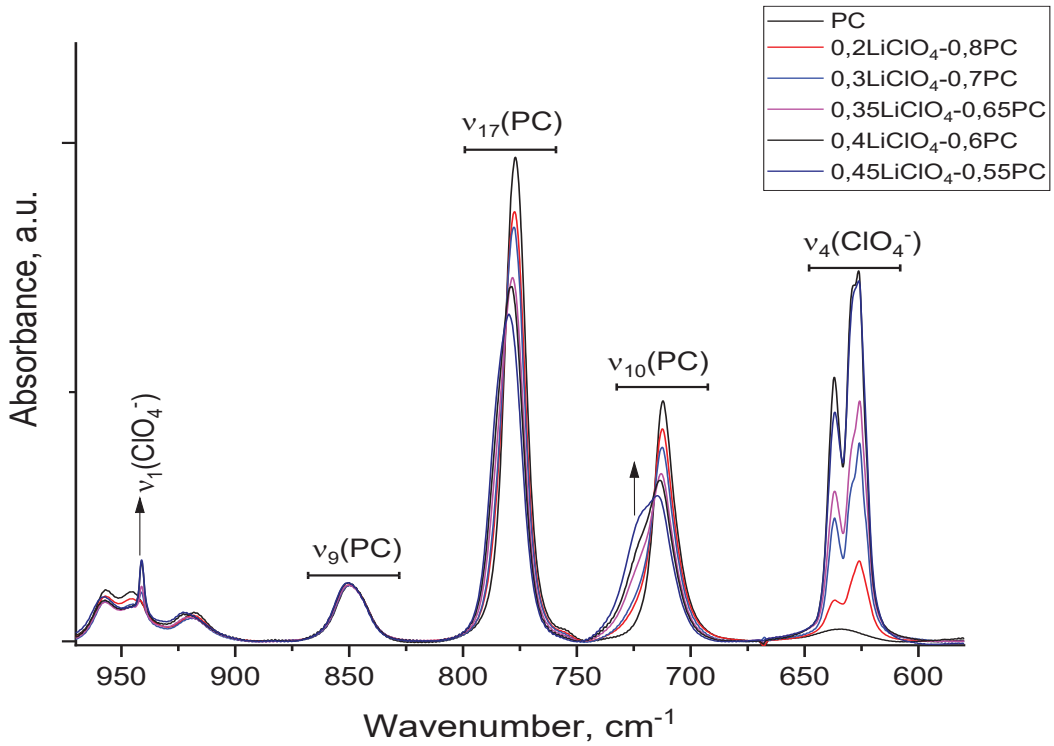


Рис. 1. Спектры ИК поглощения $xLiClO_4$–(1–x) PC (x = 0; 0.2; 0.3; 0.35; 0.4; 0.45 в мольных долях)

Известно, что в растворах $LiClO_4$/PC основные взаимодействия осуществляются между катионом Li^+ и молекулами растворителя. Поскольку PC слабо сольватирует анионы, изменения в его спектре можно рассматривать как отражение взаимодействия Li^+ с молекулами PC [13–15]. Ранее показано, что при добавлении $LiClO_4$ большинство ИК-полос PC мало изменяются по частоте и форме, за исключением полос при ~ 1791, 850, 711 и 776 $см^{-1}$. В исследуемом диапазоне (600–1000 $см^{-1}$) наибольшую чувствительность к сольватации проявляют полосы, соответствующие симметричному колебанию кольца (ν_{10} ~ 710 $см^{-1}$), деформационным колебаниям кольца (ν_{17} ~ 710 $см^{-1}$) и деформационному колебанию кольца с участием атомов O и C (ν_9 ~ 850 $см^{-1}$) (рис. 1).

Анализ ИК-спектров указывает на смещение полосы с 776 до 778 $см^{-1}$, увеличение ширины полосы при 711 $см^{-1}$ и появление плечевого пика при 722 $см^{-1}$. Интенсивность плеча растет с повышением концентрации соли. Эти изменения свидетельствуют о сильном взаимодействии Li^+ с молекулами PC, преимущественно через карбонильную группу и кольцо PC, что согласуется с данными [16; 17]. Расщепление некоторых

полос, таких, как деформация кольца PC, указывает на сосуществование в растворе двух типов молекул PC: свободных (711 $см^{-1}$) и связанных с катионом лития (722 $см^{-1}$).

О характере межионного взаимодействия в исследуемых растворах можно судить по полосам поглощения колебаний перхлорат иона. Свободный перхлорат иона обладает тетраэдрической симметрией Td и имеет 9 колебательных степеней свободы, распределенных между четырьмя нормальными колебаниями: симметричным валентным $\nu_1(A_1)$ (~ 935 $см^{-1}$) и деформационным $\nu_2(E)$ (~ 935 $см^{-1}$), антисимметричным валентным $\nu_3(F_2)$ (~ 1100 $см^{-1}$) и деформационным $\nu_4(F_2)$ (~ 625 $см^{-1}$). В ИК-спектре активны трижды вырожденные колебания $\nu_3(F_2)$ и $\nu_4(F_2)$. Спектры ИК поглощения растворов $LiClO_4$-PC. В слаборазбавленных растворах в области колебания $\nu_4(F_2)$ перхлорат иона наблюдали одиночную полосу, положение которой одинаково (625 $см^{-1}$) и не зависит от природы катиона [17–19]. С ростом концентрации соли полоса расщепляется на две. Положение первой мало отличается от положения первоначальной полосы, вторая же смещена в высокочастотную область. Положение расщепленных полос не зависит от концентраций полос. Расщепление полосы поглощения ν_4 перхлорат аниона в высококонцентрированных растворах может быть обусловлено понижением симметрии аниона при взаимодействии его с катионом с образованием контактных ионных пар или более сложных ассоциатов. Данное предположение подтверждается также проявлением полносимметричного валентного колебания ν_1 ~ 940 $см^{-1}$, запрещённого в ИК-спектре свободного иона ClO_4^- из-за высокой симметрии группы Td. Интенсивность этого пика растет с ростом концентрации соли. Эти изменения свидетельствуют о переходе системы от состояния, в котором доминируют свободные ионы и разделённые ионные пары, к состоянию с преобладанием контактных ионных пар или более сложных ион-ассоциированных комплексов в высококонцентрированных электролитных системах. Суммарно данные изменения показывают, что повышение концентрации $LiClO_4$ вызывает усиление взаимодействий между ионами и растворителем, нарушение симметрии ClO_4^- и реорганизацию структуры PC.

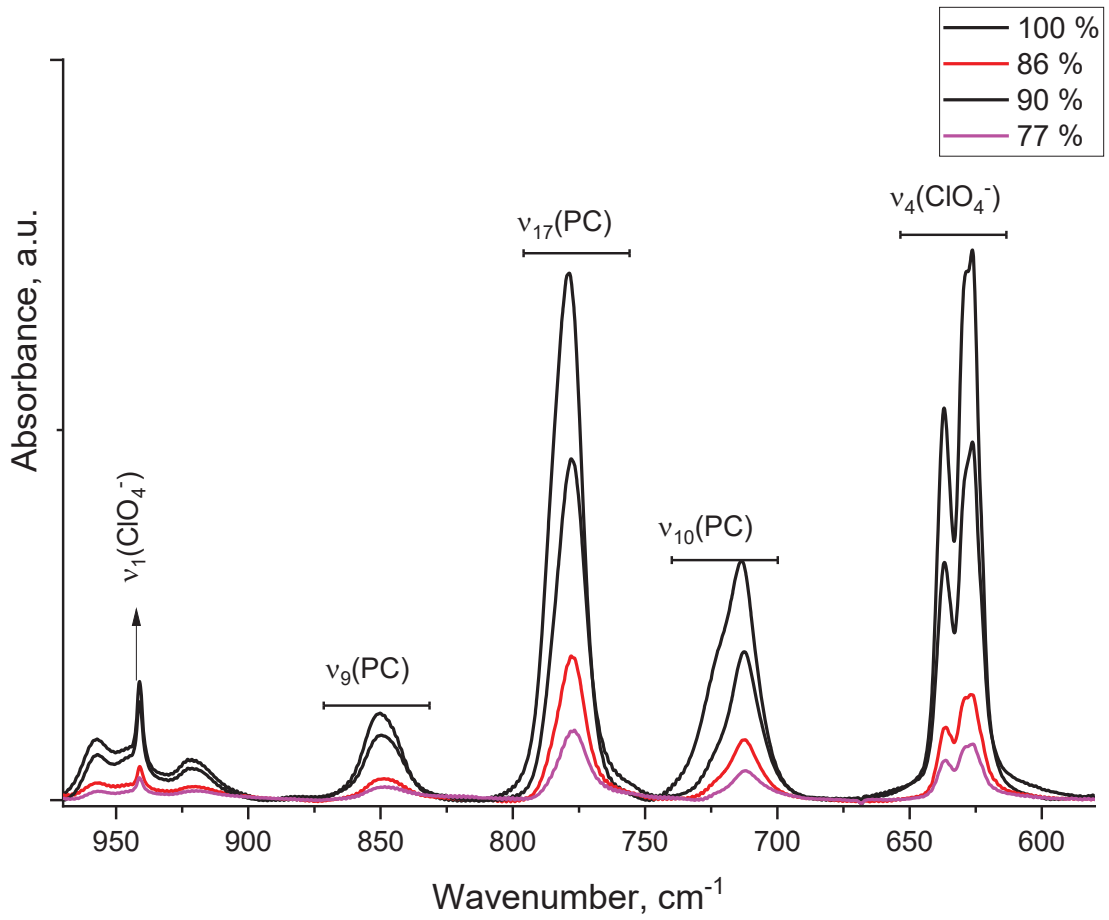


Рис. 2. ИК-спектры системы $0.4LiClO_4$–0.6PC + Al_2O_3 при различном объемном содержании жидкой фазы ϕ_L

На рис. 2 представлены ИК-спектры системы $0.4LiClO_4$–0.6PC с добавлением Al_2O_3 при изменении объемного содержания жидкой фазы (изменение концентрации нанопорошка оксида алюминия). Переходя к рассмотрению ИК спектров в гетерофазной системе $xLiClO_4$-(1–x) PC + Al_2O_3, можно заметить, что контуры колебательных ИК полос при наполнении раствора наноразмерными частицами оксида алюминия претерпевают еще более заметные изменения. Анализ спектров показывает снижение интенсивности основных пиков, связанных с колебательными модами пропиленкарбоната (PC) и перхлорат-аниона (ClO_4^-), что может быть связано как с процессами адсорбции на поверхности Al_2O_3, так и с уменьшением концентрации исследуемых молекул из-за снижения доли жидкой фазы. Снижение интенсивности скелетных колебаний PC, представленных пиком в области ~ 850–800 $см^{-1}$ (ν_9), также связано с уменьшением концентрации молекул PC в системе, поскольку доля жидкой фазы уменьшается. Кроме того, взаимодействие молекул PC с поверхностью Al_2O_3 может ограничивать их динамическую подвижность, что дополнительно влияет на интенсивность данного пика.

Аналогичные тенденции наблюдаются также для внутриплоскостных деформаций кольца PC (~ 712 см$^{-1}$, ν_{10}) и асимметричного растяжения ClO_4^- (~ 635–600 см$^{-1}$, ν_4). Во всех случаях уменьшение интенсивности пиков указывает на ограниченность доступной сольватационной среды и перераспределение компонентов между жидкой и твердой фазами. Таким образом, уменьшение интенсивности пиков в спектрах может быть связано с двумя основными факторами: снижением концентрации исследуемых молекул из-за уменьшения доли жидкой фазы и процессами адсорбции молекул PC и ионов ClO_4^- на поверхности Al_2O_3.

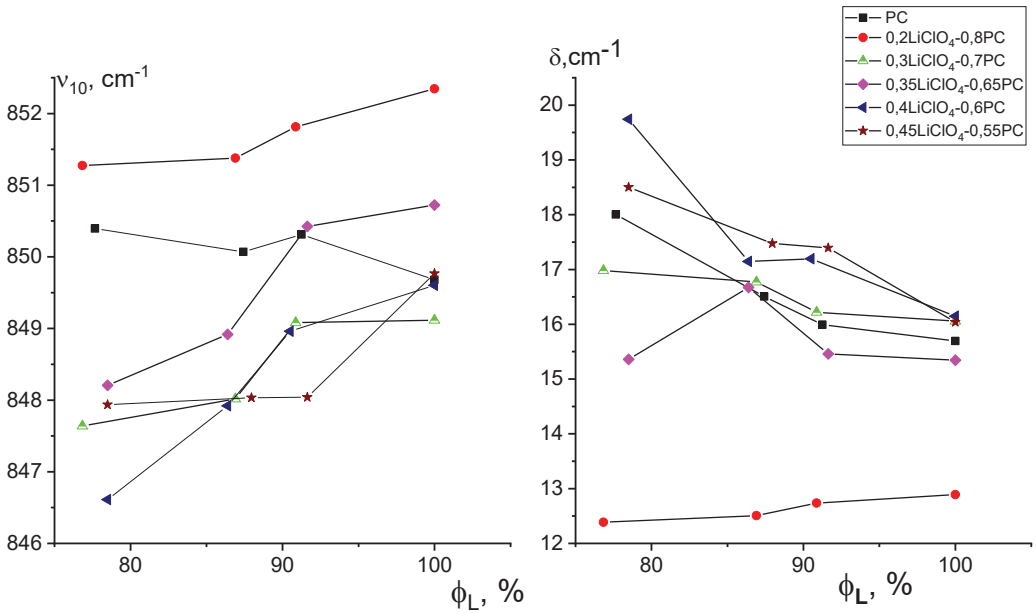


Рис 3. Зависимости частоты и полуширины колебания ν_9 пропиленкарбоната (PC) от объемного содержания жидкой фазы (φ_L) в системах $LiClO_4$-PC+Al_2O_3

На рисунке представлены зависимости частоты и полуширины колебания ν_9 пропиленкарбоната (PC) от объемного содержания жидкой фазы (φ_L) в системах с различным содержанием перхлората лития ($LiClO_4$). Колебание ν_9 связано со скелетной структурой PC, и его параметры являются индикаторами структурных изменений в системе, включая взаимодействия PC с ионами Li^+ и ClO_4^-, а также влияние твердой фазы Al_2O_3. Частота колебания ν_9 демонстрирует сдвиг в область высоких значений с увеличением φ_L. Этот сдвиг отражает ослабление взаимодействий молекул PC с ионами Li^+ и ClO_4^- и переход к более однородной сольватационной среде. При низких значениях φ_L (меньше 90 %) в системах с высокой концентрацией $LiClO_4$ (например, 0.45$LiClO_4$-0.55PC) частота ν_9 находится в более низком диапазоне, что свидетельствует о сильных ионных взаимодействиях и структурных ограничениях молекул PC. Напротив, в системах с низкой концентрацией $LiClO_4$ (0.2$LiClO_4$-0.8PC) частота ν_9 остается практически неизменной, указывая на слабое влияние ионных взаимодействий. Полуширина пика ν_9 уменьшается с увеличением φ_L для всех систем. Это связано с уменьшением структурной неоднородности раствора, что обусловлено ослаблением ионных взаимодействий и адсорбционных процессов на поверхности Al_2O_3.

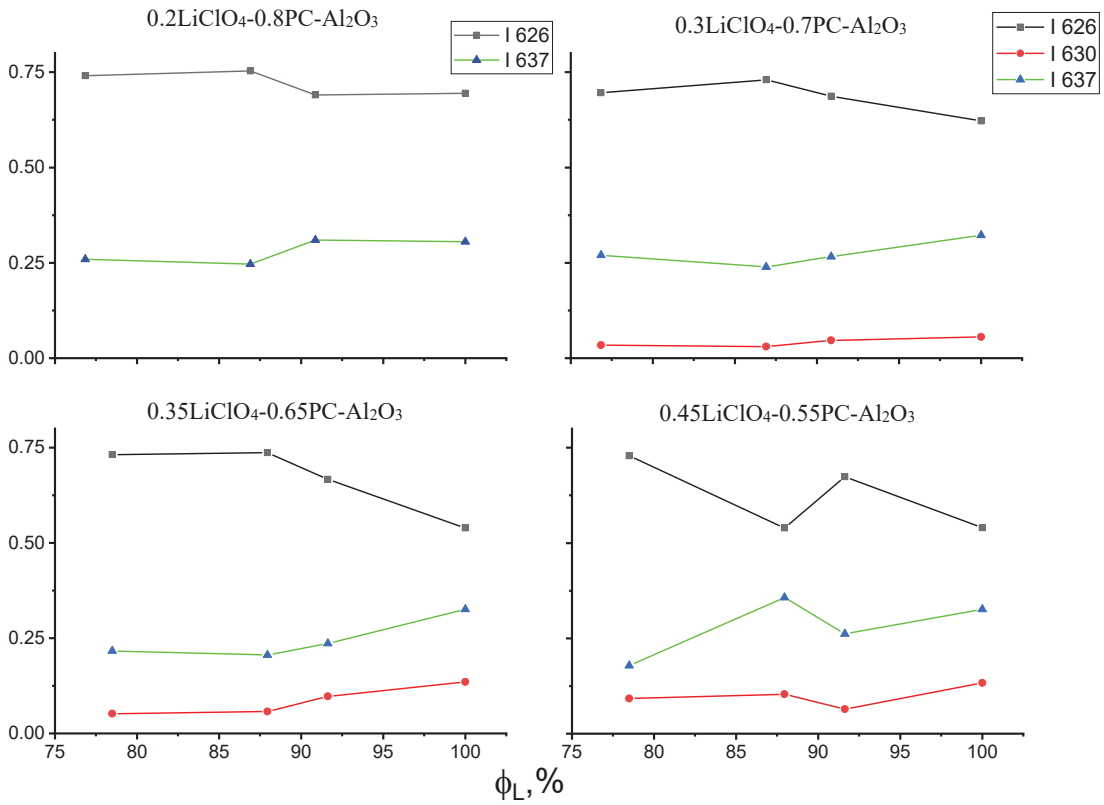


Рис. 4. Концентрационная зависимость относительных интенсивностей компонентов сложного контура $\nu_4(F_2)$ перхлорат иона в системе $xLiClO_4$–$(1–x)PC + Al_2O_3$ от объемного содержания жидкой фазы

На предоставленных графиках проанализированы изменения относительных интенсивностей колебательных полос, связанных с различными состояниями перхлорат-ионов (ClO_4^-), в зависимости от объемного содержания жидкой фазы в системе $xLiClO_4$–$(1–x)PC + Al_2O_3$. Рассмотрены три основных состояния ClO_4^-: сольватированные ионы (I_{626}), контактные ионные пары (I_{637}) и более сложные ион-ассоциированные комплексы (I_{630}). Влияние объемного содержания жидкой фазы на эти компоненты было проанализировано для различных концентраций $LiClO_4$. Интенсивность пика I_{626}, соответствующего сольватированным ионам ClO_4^-, в целом уменьшается с уменьшением объемного содержания жидкой фазы. Это связано с уменьшением общего количества свободных молекул PC, доступных для сольватации, а также с увеличением адсорбции ионов ClO_4^- на поверхности Al_2O_3. При низких концентрациях $LiClO_4$ (например, $0.2LiClO_4$-0.8PC) изменение интенсивности пика I_{626} происходит более плавно, тогда как при высоких концентрациях ($0.45LiClO_4$-0.55PC) уменьшение интенсивности становится более выраженным, что связано с уменьшением числа свободных ClO_4^- в растворе. Интенсивность пика I_{637}, отражающего образование контактных ионных пар (Li^+–ClO_4^-), имеет тенденцию увеличиваться с уменьшением объемного содержания жидкой фазы. Это связано с усилением взаимодействий между Li^+ и ClO_4^- при уменьшении количества молекул PC, доступных для сольватации. Для всех кон-

центраций $LiClO_4$ интенсивность пика I_{637} достигает максимума при объемном содержании жидкой фазы 85–90 %, а затем либо остается стабильной, либо уменьшается из-за доминирования процессов адсорбции ионов на твердой фазе. Интенсивность пика I_{630}, соответствующего более сложным ассоциированным структурам, слабо изменяется при разных объемных долях жидкой фазы, что указывает на относительную устойчивость этих комплексов в системе. В системах с высокой концентрацией $LiClO_4$ интенсивность пика I_{630} немного возрастает, что может быть связано с увеличением вероятности образования ассоциированных комплексов при дефиците молекул PC. Таким образом, с уменьшением объемного содержания жидкой фазы снижается доля сольватированных ионов ClO_4^- (I_{626}), что связано с ограничением доступной сольватационной среды и усилением взаимодействий ионов с твердой фазой Al_2O_3. Контактные ионные пары (I_{637}) становятся более доминирующими при уменьшении содержания жидкой фазы, достигая максимума при 85–90 % жидкой фазы. Это отражает усиление взаимодействий между ионами Li^+ и ClO_4^-. Ассоциированные комплексы (I_{630}) демонстрируют минимальные изменения, что указывает на их устойчивость в системе независимо от содержания жидкой фазы.

Выводы

Таким образом, систематический анализ ИК-спектров высококонцентрированных систем $LiClO_4$-PC, модифицированных наночастицами Al_2O_3, позволил выявить механизмы сольватации и формирования контактных ионных пар и ион-ассоциированных комплексов, а также оценить влияние нанооксидов на перераспределение ионов и молекул растворителя. Полученные данные углубляют понимание структурно-динамических свойств электролитов и могут быть использованы при разработке и оптимизации материалов для перспективных электрохимических устройств.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-23-00247, https://rscf.ru/project/23-23-00247.

Литература

1. Zhao, Y. Electrolyte engineering via ether solvent fluorination for developing stable non-aqueous lithium metal batteries / Y. Zhao, T. Zhou, M. Mensi et al. // Nat. Commun. 2023. No. 14. – P. 299. – URL: https://doi.org/10.1038/s41467-023-35934-1

2. Wang, H. Liquid electrolyte: The nexus of practical lithium metal batteries / H. Wang, Z. Yu, X. Kong et al. // Joule. 2022. No. 6 (3). – Pp. 588–616. – URL: https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.12.018

3. Ma, B. Molecular-docking electrolytes enable high-voltage lithium battery chemistries / B. Ma, H. Zhang, R. Li et al. // Nat. Chem. 2024. No. 16. – Pp. 1427–1435. – URL: https://doi.org/10.1038/s41557-024-01585-y

4. Efaw, C. M. Localized high-concentration electrolytes get more localized through micelle-like structures / C. M. Efaw, Q. Wu, N. Gao et al. // Nat. Mater. 2023. No. 22. – Pp. 1531–1539. – URL: https://doi.org/10.1038/s41563-023-01700-3

5. Yun, J. A Binary Cyclic Carbonates-Based Electrolyte Containing Propylene Carbonate and Trifluoropropylene Carbonate for 5V Lithium-Ion Batteries / J. Yun, L. Zhang,

Q. Qu et al. // Electrochim. Acta, 2015. No. 167. – Pp. 151–159. – URL: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.159

6. Wang, Z. Rejuvenating propylene carbonate-based electrolytes by regulating the coordinated structure toward all-climate potassium-ion batteries / Z. Wang, K. Luo, J.-F. Wu et al. // Energy Environ. Sci. 2024. No. 17 (1). – Pp. 274–283. – URL: https://doi.org/10.1039/D3EE03340F

7. Maki, H. Solvent molecule mobilities in propylene carbonate-based electrolyte solutions coexisting with fumed oxide nanoparticles / H. Maki, M. Takemoto, R. Sogawa, M. Mizuhata // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. Vol. 562. – Pp. 270–279.

8. Salem, N. Nanotechnology for lithium-ion batteries / N. Salem, Y. Abu-Lebdeh / A book: Nanostructure Science and Technology. – New York: Springer, 2012. – 282 p.

9. Mizuhata, M. Transport properties of non-aqueous lithium electrolyte coexisting with porous solid materials: Montmorillonite-based electrolyte composite system / M. Mizuhata, F. Ito, Sh. Deki // Journal of Power Sources. 2005. No. 146 (1–2). – Pp. 365–370. – URL: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.020.

10. Rabadanov, K. Sh. Raman spectra of filled ionic solutions $xLiClO_4$-$(1–x)(CH_3)_2SO$ + R(R = Al_2O_3, SiO_2) / K. Sh. Rabadanov, M. M. Gafurov, M. A. Akhmedov, D. I. Rabadanova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2023. Vol. 87 (S1). – Pp. S14–S20.

11. Гафуров, М. М. ИК спектры гетерофазных систем $xLiClO_4$-$(1–x)(CH_3)2SO$ + Al_2O_3 / М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, М. Б. Атаев, А. М. Амиров // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. № 80 (5). – С. 781–784.

12. Bhattacharyya, A. J. Second phase effects on the conductivity of non-aqueous salt solutions: “Soggy sand electrolytes” / A. J. Bhattacharyya, J. Maier // Adv. Mater., 2004. No. 16 (9–10). – Pp. 811–814.

13. Zhang, B. B. FTIR spectroscopic study of Li+ solvation in the solutions of $LiBF_4$ in propylene carbonate, dimethyl sulfoxide, and their mixtures / B. B. Zhang, Y. Zhou, X. Li, X. F.Ren, H. E. Nian, Y. Shen, Q. Yun // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. Vol. 8. – P. 12735.

14. Zhang, B. B. FTIR spectroscopic studies of lithium tetrafluoroborate in propylene carbonate+ diethyl carbonate mixtures. Spectrochim / B. B. Zhang, Y. Zhou, X. Li, X. F. Ren, H. E. Nian, Y. Shen, Q. Yun // Acta A. 2014. No. 122. – P. 59.

15. Рабаданов, К. Ш. Исследование сольватации в системе перхлорат лития–пропиленкарбонат-диметилкарбонат методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / К. Ш. Рабаданов, М. М. Гафуров, М. А. Ахмедов и др. // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2024. № 67 (5). – С. 36–42.

16. Barthel, J. FTIR Spectroscopy of Ion Solvation of $LiClO_4$ and LiSCN in Acetonitrile, Benzonitrile, and Propylene Carbonate / J. Barthel, R. Buchner, E. Wismeth // J. Solution Chem. 2000. No. 29. – Pp. 937–954. – URL: https://doi.org/10.1023/A:1005186701329

17. Brooksby, P. A. Infrared (attenuated total reflection) study of propylene carbonate solutions containing lithium and sodium perchlorate / P. A. Brooksby, W. R. Fawcett

// Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2006. No. 64 (2). – Pp. 372–382. – URL: https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.033

18. Перелыгин, И. С. Ионная сольватация / И. С. Перелыгин. – М.: Наука, 1987. – С. 100–198.

19. Герцберг, Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М.: Иностранная литература, 1948.

Поступила в редакцию 26 ноября 2024 г.
Принята 4 декабря 2024 г.

УДК 539.196

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-4-69–78

IR Spectra of Highly Concentrated Solutions of Lithium Perchlorate in Propylene Carbonate Filled with nano – Al_2O_3

K. Sh. Rabadanov[1, 2], M. A. Akhmedov[1, 2], M. M. Gafurov[2], A. G. Magomedova[1], Z. Yu. Kubataev[2]

[1] Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; rksh83@mail.ru;

[2] Institute of Physics named after Amirkhanov DFRC RAS; Russia, 367032, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45; muhamadahmedov@mail.ru

Abstract. This work investigates structural and dynamic characteristics of heterophase electrolyte systems based on propylene carbonate (PC), lithium perchlorate ($LiClO_4$) and nanodispersed aluminum oxide (Al_2O_3) by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The analysis of the obtained spectra showed that in pure $LiClO_4$-PC solutions, solvated ions dominate, the inter-ion interactions of which affect the position and width of the characteristic vibration bands of propylene carbonate and perchlorate ions. Increasing concentration of $LiClO_4$ leads to the strengthening of ionic associations, the appearance of contact ionic pairs and more complex ionic complexes, as evidenced by the splitting and change in the intensities of the $\nu_4(F_2)$ bands of perchlorate ions, as well as the manifestation of the ν_1 vibration forbidden in the symmetric state. The introduction of Al_2O_3 nanoparticles and the change in the volume content of the liquid phase (φL) cause the rearrangement of the solvation shell, the redistribution of the types of ionic interactions, and the change in the structural state of PC. It is found that the decrease of the liquid phase fraction enhances the formation of contact ion pairs and adsorption of ions on the surface of nanodispersed aluminum oxide, limiting the dynamic mobility of PC molecules.

Keywords: lithium-ion batteries, lithium perchlorate, propylene carbonate, nanodispersed aluminum oxide, heterophase electrolyte systems, FTIR spectroscopy, solvation, ion-associated, volume content of liquid phase (φL).

Received 26 November, 2024
Accepted 4 December, 2024