УДК 541.136.3 + 544.6.018.47-039.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-4-79–92

К. Ш. Рабаданов[1, 2], М. А. Ахмедов[1, 2], А. Г. Магомедова[1]

Спектроскопическое исследование свойств растворов литий перхлората в смеси этиленкарбонат-диметилкарбонат

[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 статье даны результаты исследования электролитной системы перхлората лития в бинарных органических растворителях этиленкарбонат (EC) и диметилкарбонат (DMC) методом спектроскопии электрохимического импеданса и ЯМР-спектроскопии. Установлено, что с увеличением удельной ионной проводимости (УИП) от концентрации $LiClO_4$ в EC–DMC растет число носителей заряда в растворе. С ростом концентрации соли 1/,0 моль/л $LiClO_4$ наблюдается насыщение. Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к росту УИП из-за взаимного влияния ионов и возможного ограничения подвижности в высококонцентрированных растворах. Эквивалентная электрическая проводимость от корня концентрации демонстрирует сложное поведение: сначала наблюдается резкий рост проводимости, затем снижение при более высоких концентрациях, что может быть связано с взаимодействием ионов и образованием ионных пар, ограничивающих подвижность заряженных частиц в растворе. Результаты исследования ^{1}H- и ^{13}C-ЯМР-спектров подтверждают, что соотношение сигналов протонов и углеродов соответствует структурным особенностям растворителей EC и DMC. Показано, что введение $LiClO_4$ вызывает смещение химических сдвигов карбонильных углеродов ($\delta \sim 0{,}1$ ppm) и оказывает незначительное влияние на алкильные углероды ($\delta \sim 0.05$ ppm). Результаты ^{7}Li–ЯМР-спектра для системы $xLiClO_4$–EC–DMC указывают на наличие взаимодействий, где ионы лития преимущественно взаимодействуют с карбонильными группами растворителей.

Ключевые слова: бинарные растворители, электролиты, этиленкарбонат, диметилкарбоната, импеданс, перхлорат лития, ионная динамика, диффузия, ионная проводимость, ЯМР-спектроскопия.

Введение

Современные литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают ключевую позицию среди энергоносителей благодаря своей высокой энергоемкости, долговечности и эффективности. В последнее десятилетие электролитные растворы играют важную роль в производительности и долговечности аккумуляторов [1; 2]. Однако текучие жидкие электролиты, основанные на органических растворителях, имеют недостатки: недостаточную электрохимическую стабильность, высокую летучесть и воспламеняемость [2–4], которые приводят к образованию пассивирующих слоев на анодах и катодах, снижению емкости и безопасности систем [5–8].

Традиционные жидкие литиевые электролиты (соли в органических растворителях) обладают высокой ионной проводимостью при комнатной температуре (~10 мСм·см$^{-1}$) и хорошей смачиваемостью для высокомощных электродных материалов, но являются в основном анионными проводниками [8–12]. Считается, что эти материалы имеют преимущества с точки зрения безопасности и изготовления устройств, часто являясь чистыми литиевыми проводниками [12–14].

Комбинирование органических растворителей, таких как этиленкарбонат (EC), диметилкарбонат (DMC), диметоксиэтан (DME) и пропиленкарбонат (PC), в бинарных системах позволяет оптимизировать свойства электролитов. Например, использование смесей EC–DMC, EC–DME, PC–DMC, PC–DME и EC–PC обеспечивает широкий диапазон ионной проводимости, электрохимической и термической стабильности. Однако улучшение свойств электролитов требует изучения их взаимодействия с добавками [14–18].

Цель статьи – показать результаты исследования свойств жидких электролитов перхлората лития в бинарных органических электролитах (EC–DMC) методами спектроскопии электрохимического импеданса и ЯМР-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Для приготовления электролитных систем были использованы: диметилкарбонат (Sigma Aldrich), перхлорат лития (Sigma Aldrich), этиленкарбонат (Sigma Aldrich). Перед использованием перхлорат лития высушивали при температуре более 140 ºС и вакуумном давлении 50 Па. Используемые растворители обезвоживали с использованием молекулярного сита – цеолита NaX.

Измерения электропроводности и импеданса были проведены с помощью потенциостата-гальваностата P-45X (Electrochemical instruments, Россия) при температуре 25 ºС на литиевых электродах диаметром 1.0 см, расположенных на расстоянии 0.11 см друг от друга.

Значение удельной электрической проводимости (σ, См/см) определено по формуле [19]:

$$\sigma = \frac{k}{R} = \frac{l}{S \cdot R}, \quad (1)$$

где k – постоянная ячейки, l – расстояние между электродами, см; R – сопротивление, Ом; S – площадь электрода, см^2. Значение мнимого (Z'') сопротивления было рассчитано из активного (Z') сопротивления по уравнению (3) [20]:

$$tg\ \delta = Z' / Z'', \quad (2)$$

где δ – угол потерь, изменяющийся от +90º до –90º.

Эквивалентная молярная проводимость λ (См · м^2 · моль$^{-1}$ · экв.$^{-1}$) связана с удельной электропроводностью (ЭП) σ соотношением (3):

$$\Lambda = \sigma / C = \sigma \cdot V, \quad (3)$$

где C – концентрация (молярность или нормальность) раствора, V – разбавление. Если концентрация раствора выражена в моль/л, а удельная ЭП в См/см, то формула (3) преобразуется в вид (4):

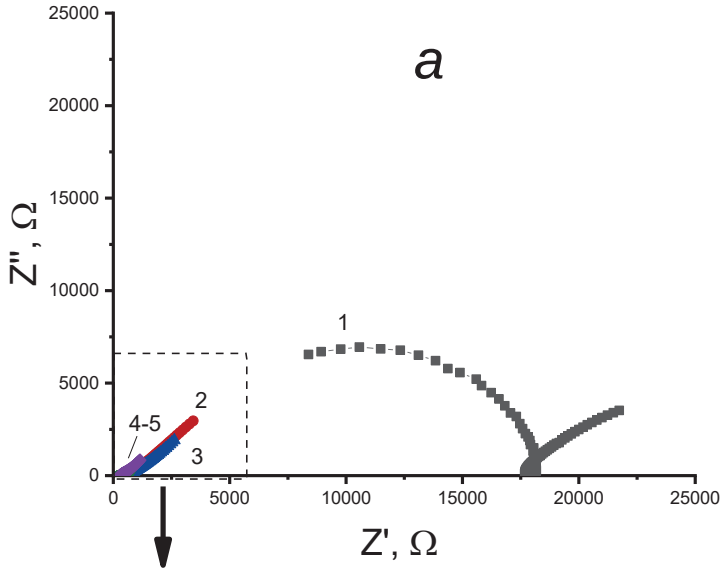
$$\lambda = 10^3 \sigma / C. \quad (4)$$

По полученным значениям строят графики зависимости в координатах С, моль/л – σ (или С – lg(σ, См/см) и √С моль/л – λ, См·см^2/моль-экв.

Спектры высокого разрешения для ^{1}H, ^{7}Li, ^{13}C ядер были зарегистрированы на спектрометре ЯМР-Bruker Avance III 500 МГц. Измерения на частотах 500, 194, 132, 126 МГц для ^{1}H, ^{7}Li, ^{23}Na, ^{13}C соответственно проводились при комнатной температуре (22±1 °C). Для исследования методом ЯМР 0,5 мл образца помещали в стандартную 5-мм ЯМР-ампулу. Также для калибровки шкалы химического сдвига и получения спектров высокого разрешения в ампулу с образцом опускают запаянный капилляр с $CDCl_3$ внутри. Таким образом, шкала химических сдвигов была откалибрована по сигналу $CDCl_3$ в капилляре в качестве внешнего стандарта (7,24 м.д. для ^{1}H, 77, 23 м.д. для ^{13}C). Спектры ЯМР ^{1}H, ^{7}Li и ^{23}Na были получены с использованием стандартной последовательности π/2 импульсов, FID. Параметры последовательности: длительность π/2 – 14,5 мкс (^{1}H), 9 мкс (^{7}Li), 16 мкс (^{23}Na); число накоплений *ns* – 4 (^{1}H), 8 (^{7}Li), 32 (^{23}Na); задержка между циклами прохождения последовательности *d1* – 16 с (^{1}H), 1 с (^{7}Li), 1 с (^{23}Na). Для получения спектров ЯМР ^{13}C использовали стандартную последовательность из библиотеки TopSpin (Bruker) zgpg 30. Последовательность представляет собой накопление сигналов от 30^0 импульсов с подавлением спин-спинового взаимодействия ^{1}H в течение всего времени эксперимента. Число повторений *ns* = 256, задержка между повторениями *d1* = 1.0 с.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены спектры электрохимического импеданса (ЭИС) электролитной системы $LiClO_4$–этиленкарбонат–диметилкарбонат (EC–DMC) при соотношении 1:1 в зависимости от концентрации $LiClO_4$.



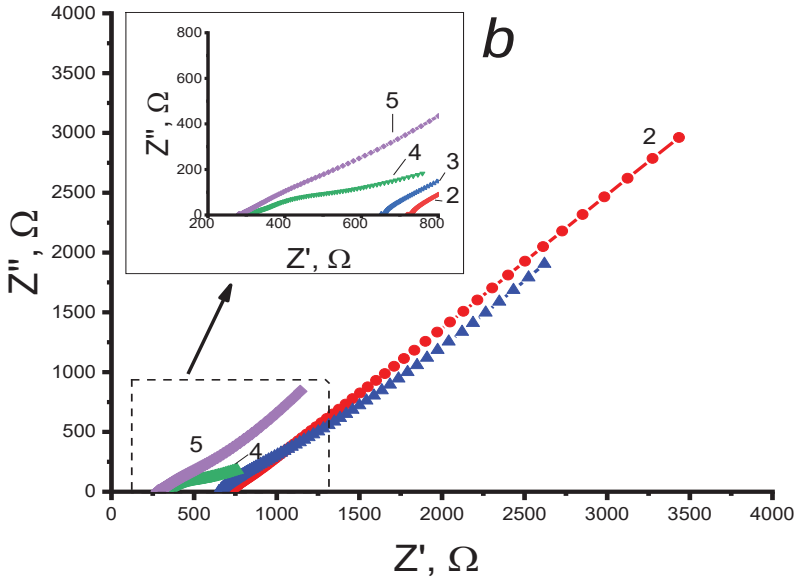


Рис. 1. Спектры электрохимического импеданса электролитной системы $LiClO_4$ – EC–DMC в зависимости от концентрации $LiClO_4$, моль/л: 0 (1); 0.1(2); 0.5(3); 1.0 (4); 2.0 (5) в растворе EC–DMC при соотношении 1:1

Спектры ЭИС в исходной бинарной смеси EC–DMC (рис. 1, табл. 1) имеют 2 формы незавершенных полуокружностей, пересекающихся при частоте ≈ 100 кГц и $0.48 \cdot 10^3$ Ом/см, что может указывать на наличие двух различных процессов, происходящих в системе. Эти полуокружности представляют собой элементы, связанные с различными механизмами переноса заряда или диффузии, и могут свидетельствовать о сложной электрохимической динамике. В отсутствие ионов лития (L^{i+}) движение может быть обусловлено объемным сопротивлением отдельных зерен за счет взаимодействия протонов бинарного комплекса EC–DMC.

Таблица 1

Анализ данных спектров импеданса в электролитной системе $LiClO_4$ – EC–DMC в зависимости от концентрации $LiClO_4$

$C_м(LiClO_4)$ EC–DMC = 1:1	$R_e \cdot 10^3$, Ом/см	$\sigma_e \cdot 10^{-3}$, См/см	$R_{об} \cdot 10^3$, Ом/см	$R_f \cdot 10^3$, Ом/см^2	φ°	C_{dl}, Ф
0.0	0.48	0.03	0.82	0.32	2.26	5,04E-12
0.1	1.91	0.52	1.29	2.72	0.02	5,86E-11
0.5	1.73	0.58	9.88	2,46	0.02	6,49E-11
1.0	75.02	1.21	2.86	1.17	0.05	1,36E-10
2.0	82.9	1.33	4.31	1.06	0.05	1,50E-10

Как видно из рисунка 1, спектры электрохимического импеданса в зависимости от концентрации $LiClO_4$ в смеси EC–DMC при соотношении 1:1 имеют формы незавершенной полуокружности с характерными элементами сдвига фаз и импеданса Варбурга при частотах от 700 кГц до 10 Гц. С увеличением концентрации $LiClO_4$ в смеси EC–DMC растет удельная ионная проводимость (УИП). На основе полученных данных

сопротивлений R_e, $R_{об}$, R_f были определены значения диэлектрической проницаемости (ε, Ф/м), толщины двойного электрического слоя (d_{dl}, м), коэффициентов диффузии (D, м/с), подвижности (μ, м^2/В · с) и концентрации заряда (n).

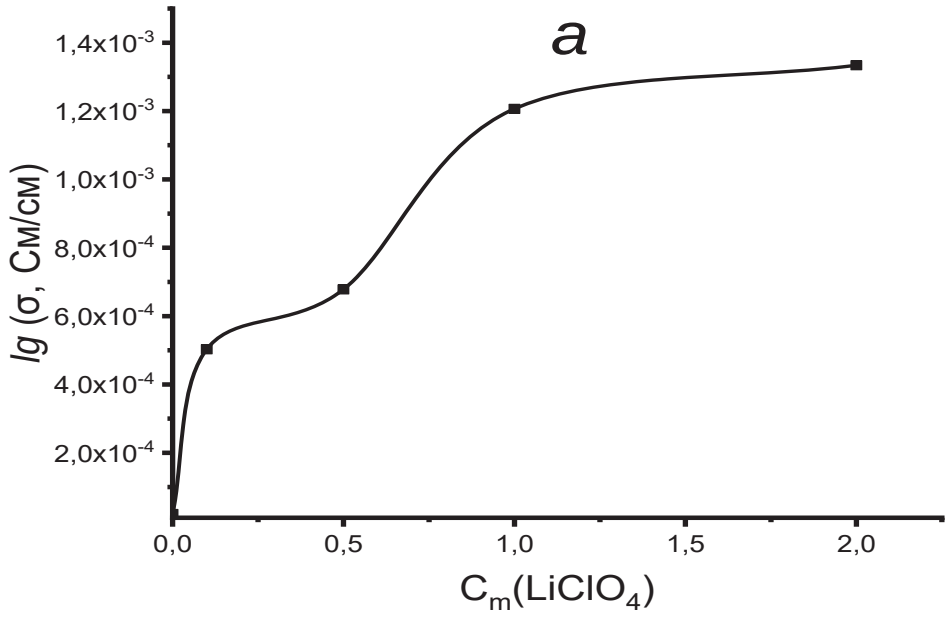
Таблица 2

Электрофизические параметры электролитной системы $LiClO_4$ – EC–DMC в зависимости от концентрации $LiClO_4$

$C_м(LiClO_4)$ в EC–DMC = 1:1	ε, Ф/м (35 кГц)	$d_{dl} \cdot 10^{-4}$, м	$D \cdot 10^{-8}$, м/с	$\mu \cdot 10^{-7}$, м^2/В·с	$n \cdot 10^{15}$
0	0,11	1,91	526,58	208.7	0,79
0,1	0,13	0,20	0,58	2,29	474
0,5	0,17	0,23	0,52	2,05	780
1	0,35	0,23	1,54	6,08	903
2	0,38	0,23	1,7	6,74	541

Из таблицы 2 видно, что в электролитной системе $LiClO_4$ – EC–DMC с увеличением концентрации соли $LiClO_4$ возрастают значения диэлектрической проницаемости, толщины двойного электрического слоя (при 0.1 – 0.5 моль/л $LiClO_4$) и концентрации заряда (n), тогда как значения коэффициентов диффузии и подвижности падают с увеличением концентрации соли.

На рисунке 2 представлены зависимости удельной ионной проводимости (σ, См/см) и эквивалентной электропроводности (Λ, См·см^2 / моль·экв.) от концентрации в электролитной системе $LiClO_4$ в смеси этиленкарбонат–диметилкарбонат (EC–DMC) при соотношении 1:1.



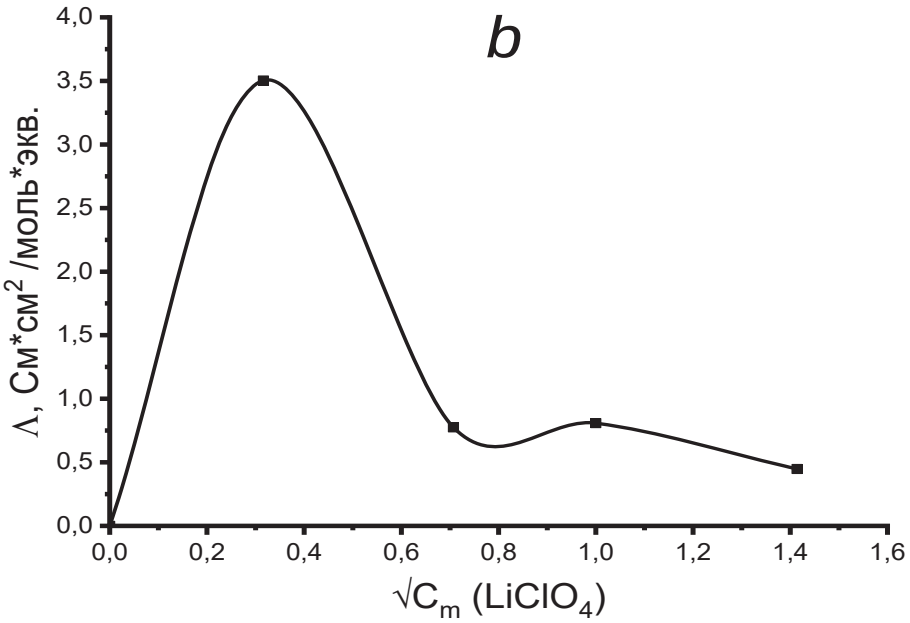


Рис. 2. Зависимости удельной ионной проводимости (*а*) и эквивалентной электропроводности (*б*) от концентрации в электролитной системе $LiClO_4$ в EC–DMC = 1:1

Удельная ионная проводимость (УИП) в исходной бинарной смеси растворителя EC–DMC (рис. 2*а*) ожидаемо очень низка – $1.4 \cdot 10^{-5}$ См/см и осуществляется за счет протонов, так как в растворе отсутствуют ионы Li^+. Наблюдаемый резкий рост УИП до $3.5 \cdot 10^{-4}$ См/см при концентрации 0.1 моль/л $LiClO_4$ в EC–DMC свидетельствует о том, что добавление Li^+-ионов значительно увеличивает подвижность заряженных частиц в растворе. Дальнейшее увеличение концентрации до 0.5 моль/л $LiClO_4$ в EC–DMC приводит к незначительному росту проводимости до 3.87 х 10^{-4} См/см. Это может указывать на то, что с увеличением концентрации происходит некоторое затруднение в движении ионов из-за взаимодействия между ними. При достижении 1 моль/л $LiClO_4$ в EC–DMC проводимость возрастает до $8.08 \cdot 10^{-4}$ См/см, что указывает на продолжение роста подвижности ионов, а при концентрации 2 моль/л $LiClO_4$ в EC–DMC наблюдается максимальное значение проводимости – $8.94 \cdot 10^{-4}$ См/см. Это говорит о том, что в пределах данной концентрации система достигает своего предела по УИП.

Зависимость удельной ионной проводимости от концентрации $LiClO_4$ в EC–DMC показывает характерный рост проводимости с возрастанием концентрации ионов, что связано с возрастанием числа носителей заряда в растворе. Однако с ростом концентрации на определенном этапе может наблюдаться насыщение, что приводит к повышению проводимости из-за взаимного влияния ионов и возможного ограничения подвижности в высококонцентрированных растворах.

Для обнаружения эффектов ион-ионного взаимодействия была построена зависимость эквивалентной электропроводности (*Λ*) от корня концентрации (√(См ($LiClO_4$ в EC–DMC), моль/л – *Λ*, См·см^2 / моль·экв.) $LiClO_4$ в EC–DMC (1:1).

При увеличении концентрации до 0.1 моль/л эквивалентная электропроводность резко повышается до $3.5 \cdot 10^{-4}$ См·см²/моль·экв., что указывает на значительное возрас-

тание подвижности ионов в растворе. При дальнейшем увеличении концентрации до 0.5 моль/л наблюдается резкое падение эквивалентной электропроводности до $7.74 \cdot 10^{-4}$ См·см²/моль·экв., что может свидетельствовать о том, что ионы начинают взаимодействовать друг с другом, и это приводит к снижению подвижности. При достижении концентрации 1 моль/л эквивалентная электропроводность увеличивается до $8.08 \cdot 10^{-4}$ См·см²/моль·экв., что говорит о некотором восстановлении подвижности ионов, тогда как при концентрации 2 моль/л эквивалентная электропроводность ощутимо снижается до $4.47 \cdot 10^{-4}$ См·см²/моль·экв. и указывает на то, что на высоких концентрациях происходит значительное затруднение движения ионов из-за их взаимодействия и возможного образования ионных пар.

Таким образом, кривая зависимости удельной проводимости от корня концентрации демонстрирует сложное поведение: сначала наблюдается резкий рост проводимости с увеличением концентрации, затем – снижение при более высоких концентрациях, что может быть связано с взаимодействием ионов и образованием ионных пар, ограничивающих подвижность заряженных частиц в растворе. Такое поведение подчеркивает важность оптимизации концентрации для достижения максимальной проводимости в электролитических системах.

На рисунке 3 представлены сигналы химических сдвигов на протонных ЯМР-спектрах для смеси этиленкарбонат–диметилкарбонат. Для бинарной смеси растворителей EC–DMC, указанной в ^{1}H–ЯМР-спектре, можно предложить следующее расшифрование сигналов протонного ЯМР (500 MHz, в хлороформе-*d*):

^{1}H NMR (500 MHz, chloroform-*d*) δ 4.82 (d, *J* = 1.4 Hz, 4H), 4.01 (d, *J* = 1.6 Hz, 5H), где:

- δ 4.82 (дуплет, *J* = 1.4 Hz, 4H) – сигнал, соответствующий метиленовым протонам (-CH_2-) этиленкарбоната. Он представляет собой дуплет из-за спин-спинового взаимодействия с соседними протонами;
- δ 4.01 (дуплет, *J* = 1.6 Hz, 5H) – сигнал, связанный с метильными протонами (-OCH_3) диметилкарбоната. Небольшой константой спин-спинового взаимодействия (*J* = 1.6 Hz) можно объяснить взаимодействие с другими соседними атомами.

Для смеси этиленкарбоната (EC) и диметилкарбоната (DMC) согласно данным (рис. 4) ^{13}C ЯМР-спектра (126 MHz, хлороформ-*d*) можно предложить следующую расшифровку сигналов:

^{13}C NMR (126 MHz, chloroform-*d*) δ 156.81 (A(s)), 156.54 (B(s)), 65.63 (C(s)), 54.74 (D(s)), где:

- δ 156.81 (A, синглет) соответствует карбонильному углероду (C = O) в этиленкарбонате (EC);
- δ 156.54 (B, синглет) соответствует карбонильному углероду (C = O) в диметилкарбонате (DMC);
- δ 65.63 (C, синглет) связан с метиленовыми углеродами (-CH_2-) в этиленкарбонате;
- δ 54.74 (D, синглет) принадлежит метильным углеродам (-OCH_3) в диметилкарбонате.

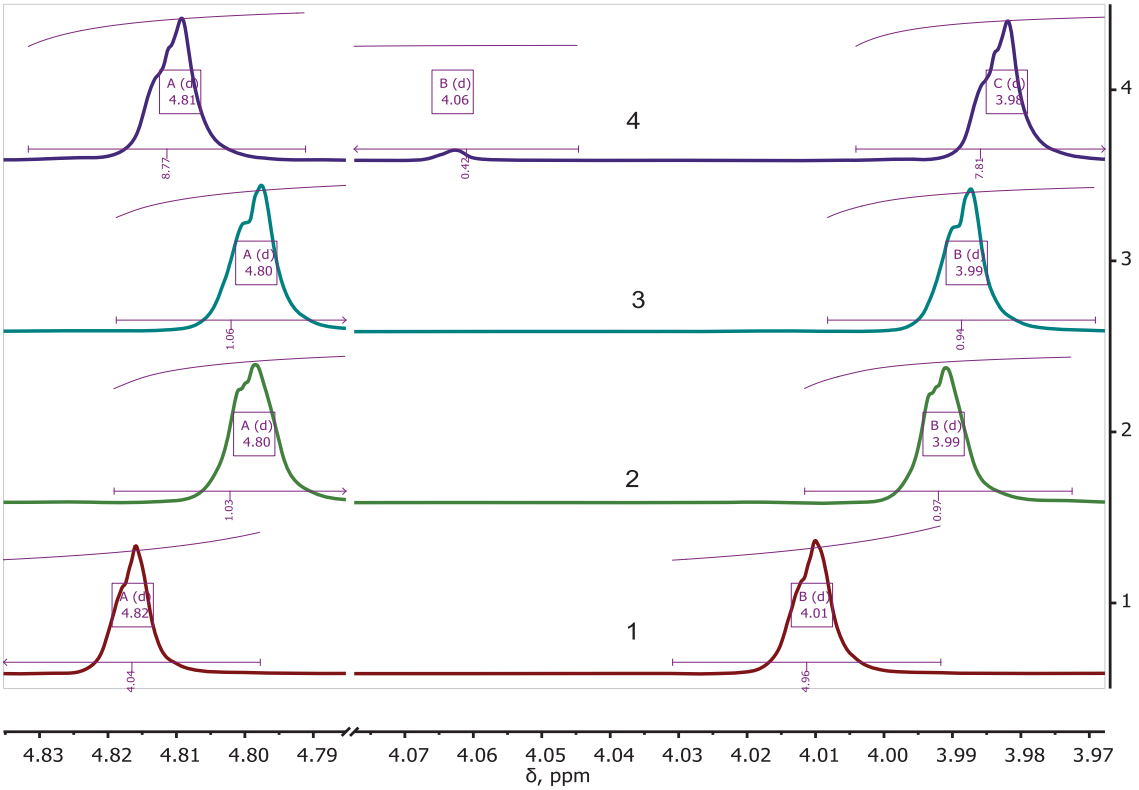


Рис. 3. ^{1}H–ЯМР-спектра системы xLiClO$_4$ – EC–DMC, где x = 0 (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 1.0 (4) моль/л LiClO$_4$, растворенного в смеси растворителей этиленкарбонат (EC) – диметилкарбонат (DMC) при соотношении 1:1

На основании ЯМР-анализа протонного (^{1}H) и углеродного (^{13}C) ЯМР-спектров подтверждается наличие в химическом составе этиленкарбоната (EC) и диметилкарбоната (DMC). Для каждого компонента четко идентифицированы сигналы протонов и углеродов, характерные для их структур, т. е. соотношение сигналов протонов и углеродов соответствует структурным особенностям растворителей. Химические сдвиги и отсутствие дополнительных сигналов указывают на высокую чистоту компонентов смеси и отсутствие значительных побочных продуктов или примесей.

При сравнении ПМР–спектров (рис. 4) смеси этиленкарбонат–диметилкарбонат в соотношении 1:1 и той же смеси с добавлением 0.1 моль/л LiClO$_4$ обнаружено, что добавление 0.1 моль/л LiClO$_4$ в этиленкарбонат–диметилкарбонат (1:1) не оказывает заметного влияния на химические сдвиги и параметры спектра ^{1}H NMR в условиях эксперимента. Это может указывать на слабое взаимодействие ионов лития с протонами растворителей в данной концентрации.

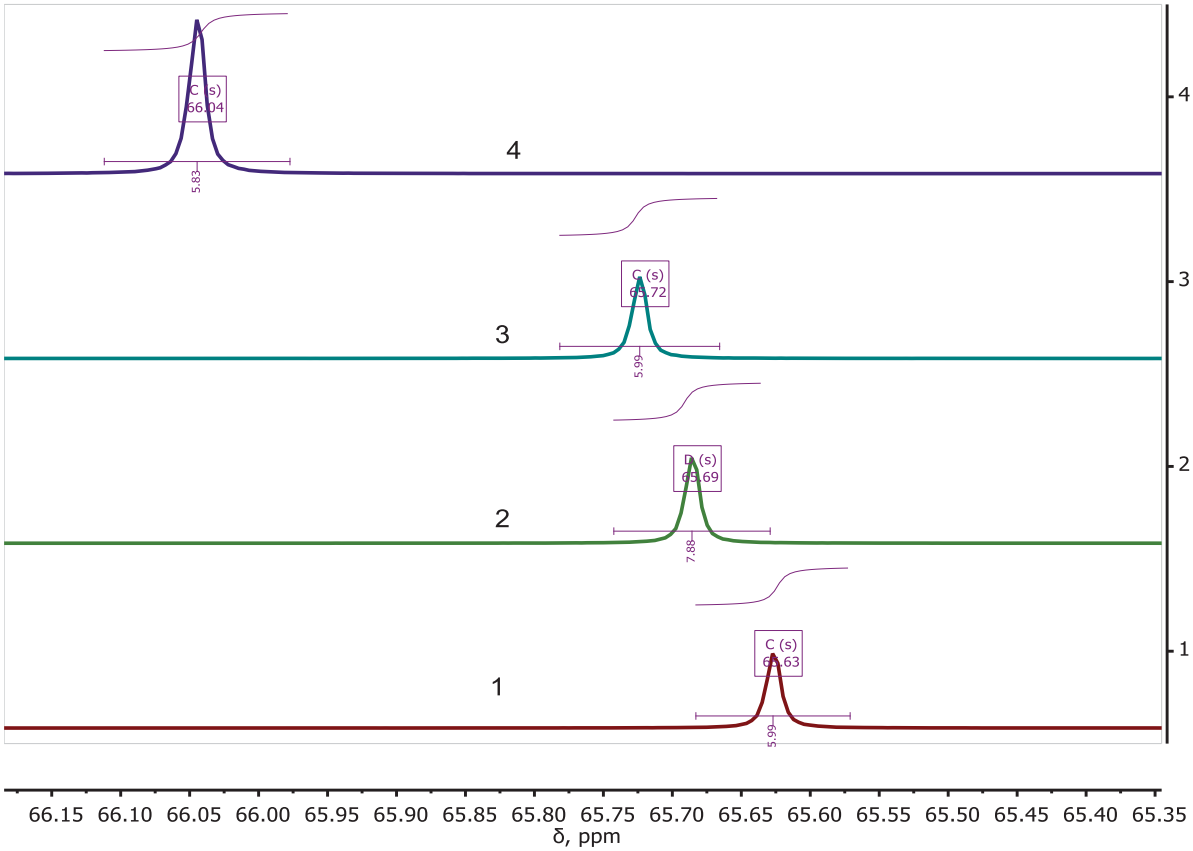


Рис. 4. ^{13}C–ЯМР-спектра системы x$LiClO_4$ – EC–DMC, где x = 0 (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 1.0 (4) моль/л $LiClO_4$ растворенного в смеси растворителей этиленкарбонат (EC) – диметилкарбонат (DMC) при соотношении 1:1

Сравнивая ^{13}C–ЯМР-спектры (рис. 4) для смеси растворителей этиленкарбонат–диметилкарбонат (1:1) и той же смеси с добавлением 0.1 моль/л $LiClO_4$, можно отметить следующие особенности:

- добавление соли вызывает небольшие сдвиги карбонильных сигналов (0.02–0.13 ppm), что указывает на слабое взаимодействие ионов Li^+ с карбонильными группами обоих растворителей;
- химические сдвиги алкильных углеродов изменяются слабо (до 0.06 ppm), что указывает на незначительное влияние соли на эти атомы.

Интегральная интенсивность сигналов остается неизменной, что подтверждает равное количество компонентов в обеих смесях.

Таким образом, введение $LiClO_4$ вызывает смещение химических сдвигов карбонильных углеродов ($\delta \sim 0.1$ ppm) и оказывает незначительное влияние на алкильные углероды ($\delta \sim 0.05$ ppm). Эти изменения свидетельствуют о возможных специфических взаимодействиях ионов Li^+ с карбонильными группами этиленкарбоната и диметилкарбоната, что характерно для координационных эффектов и отражает слабое взаимодействие ионов лития с растворителями, наиболее выраженное для карбонильных групп.

Для расшифровки спектров ^{7}Li–ЯМР системы xLiClO$_4$ – EC–DMC при различных концентрациях были рассмотрены полученные значения химических сдвигов и их интерпретация (табл. 3). Спектры ЯМР были получены на частоте 194 МГц в растворителе дейтерированный хлороформ (chloroform-*d*).

Таблица 3

Данные ^{7}Li–ЯМР-спектра системы xLiClO$_4$ – EC–DMC в зависимости от концентрации

$C_м$(LiClO$_4$) моль/л в EC–DMC = 1:1	δ ^{7}Li, ppm	Сигнал
0.1	-0.03	T, синглет
0.2	-0.07	T, синглет
0.5	-0.24	B, синглет

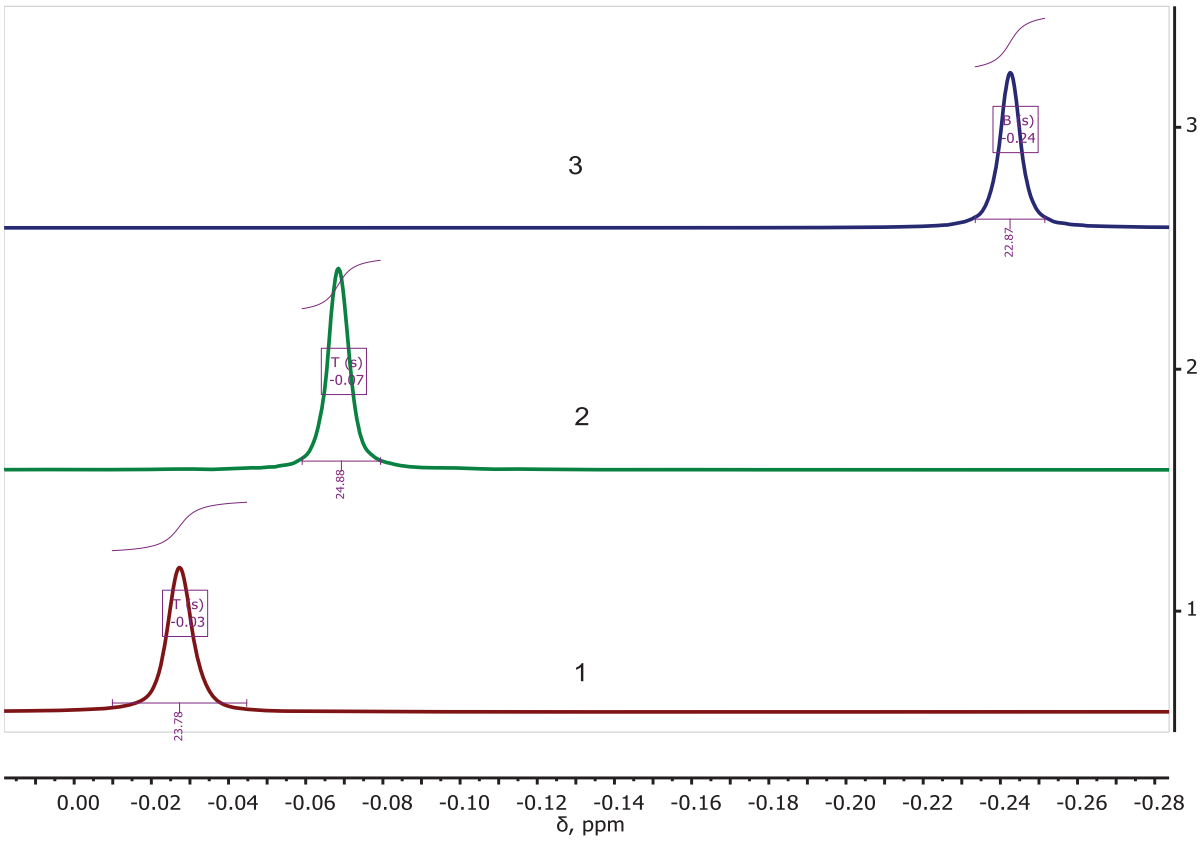


Рис. 5. ^{7}Li–ЯМР-спектра системы xLiClO$_4$ – EC–DMC, где *x* = 0.1 (1); 0.2(2); 1.0 (3) моль/л LiClO$_4$, растворенного в смеси растворителей этиленкарбонат (EC) – диметилкарбонат (DMC) при соотношении 1:1. Растворитель – chloroform-*d*

При увеличении концентрации LiClO$_4$ наблюдается снижение значения химического сдвига от – 0.03 до – 0.24 ppm. Это может указывать на увеличение взаимодействия литиевых ионов с растворителем и другими компонентами системы, что приво-

дит к изменению электронной среды вокруг лития. Повышение концентрации соли $LiClO_4$ может приводить к выраженным эффектам экранирования, что объясняет наблюдаемое смещение химического сдвига в отрицательную область при более высоких концентрациях. Изменения в химическом сдвиге также могут быть связаны с изменением структуры ионов в растворе, а именно с образованием различных комплексов или кластеров лития в зависимости от концентрации.

Таким образом, результаты ^{7}Li–ЯМР-спектра системы x$LiClO_4$ – EC–DMC показывают интересные изменения при различных концентрациях литий хлорита, что может быть полезно для дальнейшего изучения электролитических свойств данной системы и ее применения в электрохимических ячейках.

Выводы

В электролитной системе $LiClO_4$ в смеси этиленкарбонат и диметилкарбонат (EC–DMC) при соотношении 1:1 наблюдается сложная электрохимическая динамика, что подтверждается спектрами электрохимического импеданса (ЭИС). Две незавершенные полуокружности в координатах Найквиста указывают на наличие различных процессов переноса заряда и диффузии в системе. С увеличением концентрации $LiClO_4$ в растворе наблюдается рост удельной ионной проводимости, а также увеличение диэлектрической проницаемости и толщины двойного электрического слоя, в то время как коэффициенты диффузии и подвижности ионов уменьшаются. Эти изменения подчеркивают влияние концентрации соли на характеристики электролита и его поведение в процессе ионного переноса.

По результатам анализа ^{1}H-, ^{13}C- и ^{7}Li–ЯМР-спектров установлено, что увеличение концентрации $LiClO_4$ приводит к значительным изменениям в химическом сдвиге, что отражает преобразование в окружении ионов лития в зависимости от их координации с анионами и растворителем. Эти данные могут быть полезны для понимания поведения литиевых электролитов в различных системах, особенно в контексте разработки батарей и других электрохимических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-00247 на оборудовании центров коллективного пользования ДГУ и ДФИЦ РАН.

Литература

1. 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, Д. И. Рабаданова, А. Г. Магомедова // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. – Иваново: Ивановский государственный химико-технический университет, 2024. Т. 67, вып. 5. – С. 36–42.

2. De Blasio, P. CALiSol-23: Experimental electrolyte conductivity data for various Li-salts and solvent combinations / P. De Blasio, J. Elsborg, T. Vegge, E. Flores, A. Bhowmik // Scientific Data. 2024. Vol. 11. – 750 p.

3. Lee, H. Why does dimethyl carbonate dissociate li salt better than other linear carbonates? Critical role of polar conformers / H. Lee, S. Hwang, M. Kim, K. Kwak, etc. // J. Phys. Chem. Lett. 2020. Vol. 11. – Pp. 10382–10387.

4. Huang, Z. A comprehensive review on liquid electrolyte design for low-temperature lithium/sodium metal batteries / Z. Huang, Z. Xiao, R. Jin, Z. Li, etc. // Energy amp; Environ. Sci. 2024. Vol. 17. – Pp. 5365–5386.

5. Huang, Y., Cao B., Geng Z., Li H. Advanced electrolytes for rechargeable lithium metal batteries with high safety and cycling stability / Y. Huang, B. Cao, Z. Geng, H. Li // Acc. Mater. Res. 2024. Vol. 5. – Pp. 184–193.

6. Bouguern, M. D. The critical role of interfaces in advanced Li-ion battery technology: A comprehensive review / M. D. Bouguern, M. R. Kumar, K. Zaghib // J. Power Sources. 2024. Vol. 623. – 235457 p.

7. Liu, L. Low concentration electrolyte: A new approach for achieving high performance lithium batteries / L. Liu, Z. Shadike, N. Wang, Y. Chen, etc. // eScience. 2024. Vol. 4. – 100268 p.

8. Zhang, X. A dicarbonate solvent electrolyte for high performance 5 V-Class Lithium-based batteries / X. Zhang, P. Xu, J. X. Duan, etc. // Nat. Commun. 2024. Vol. 15, no. 1. – 536 p.

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

10. Борисевич, С. С. Алгоритм теоретической оценки электрохимической устойчивости электролитов литий-ионных аккумуляторов на примере LiBF4 в смеси ЭК/ДМК / С. С. Борисевич, Е. Ю. Евщик, М. Г. Ильина // Электрохимия, 2022. Т. 58, № 11. – С. 766–778.

11. Хидиров, Ш. Ш. Ионная проводимость сульфата лития в воде и диметилсульфоксиде / Ш. Ш. Хидиров, М. А. Ахмедов, С. И. Сулейманов и др. // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. 2021. Т. 36, № 11. – С. 106–114.

12. Кузьмина, А. А. Особенности работы электродов литий-ионного аккумулятора при пониженных температурах / А. А. Кузьмина, Т. Л. Кулова, Е. К. Тусеева [и др.] // Электрохимия, 2020. Т. 56, № 11. – С. 994–1001.

13. Тюнина, Е. Ю. Электрохимические свойства растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат–ацетонитрил / Е. Ю. Тюнина, М. Д. Чекунова // Электрохимия, 2019. Т. 55, № 2. – С. 222–232.

14. Гафуров, М. М. Спектроскопическое исследование процессов сольватации и ассоциации в растворах соли лития в ионных и апротонных растворителях / М. М. Гафуров, С. А. Кириллов, К. Ш. Рабаданов [и др.] // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55, № 11. – С. 72–76.

15. Han, S. Structure and dynamics in the lithium solvation shell of nonaqueous electrolytes / S. Han // Scientific Reports. 2019. Vol. 9. – 5555 p.

16. Бушкова, О. В. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор) / О. В. Бушкова, Т. В. Ярославцева, Ю. А. Добровольский // Электрохимия, 2017. Т. 53, № 7. – С. 763–787.

17. Ярмоленко, О. В. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов / О. В. Ярмоленко,

А. В. Юдина, А. А. Игнатова // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16, вып. 4. – С. 155–195.

18. Flamme B. Guidelines to design organic electrolytes for lithium-ion batteries: environmental impact, physicochemical and electrochemical properties / B. Flamme, Garcia G. Rodriguez, M. Weil etc. // Green Chem. 2017. Vol. 19. – Pp. 1828–1849.

19. Буянова, Е. С. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: учебное пособие для вузов / Е. С. Буянова, Ю. В. Емельянова. – Екатеринбург: УрГУ, 2008. – 70 с.

20. Шольц, Ф. Электроаналитические методы. Теория и практика / Ф. Шольц. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 326 с.

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

UDC 541.136.3 + 544.6.018.47-039.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-4-79–92

Spectroscopic Study of Properties of Solutions of Lithium Perchlorate in Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixture

K. Sh. Rabadanov[1, 2], M. A. Akhmedov[1, 2], A. G. Magomedova[1]

[1] Dagestan State University; Russia, 367032, 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. The study investigates the electrolyte system of lithium lithium perchlorate in binary organic solvents ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) by electrochemical impedance spectroscopy and NMR spectroscopy. The research has found that as the specific ionic conductivity (SIC) increases from the concentration of $LiClO_4$ in EC–DMC, the number of charge carriers in solution increases. As the salt concentration of 1,0 mol/L $LiClO_4$ increases, saturation is observed. Further increase in concentration does not lead to a significant increase in the EIR due to the mutual influence of ions and possible mobility limitation in highly concentrated solutions. The equivalent electrical conductivity from the root of the concentration shows a complex behaviour: first a sharp increase in conductivity is observed, followed by a decrease at higher concentrations, which may be due to the interaction of ions and the formation of ionic pairs limiting the mobility of charged particles in solution. The data of the analysis of ^1H and ^{13}C NMR spectra confirm that the ratio of proton and car-

bon signals corresponds to the structural features of EC and DMC solvents. It is shown that the introduction of $LiClO_4$ causes a shift in the chemical shifts of carbonyl carbons ($\delta \sim 0.1$ ppm) and a negligible effect on alkyl carbons ($\delta \sim 0.05$ ppm). 7Li–NMR-spectra of the $xLiClO_4$ – EC–DMC system indicate possible specific interactions of Li^+ ions with the carbonyl groups of ethylene carbonate and dimethyl carbonate, which are characteristic of coordination effects and reflect the weak interaction of lithium ions with solvents, most pronounced for carbonyl groups, and may be useful for further study of the electrolytic properties of this system and its application in electrochemical cells.

Keywords: binary solvents, electrolytes, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, impedance, lithium perchlorate, ion dynamics, diffusion, ionic conductivity, NMR spectroscopy.

Received 26 November, 2024
Accepted 4 December, 2024