

УДК 544.6.018

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСТВОРОВ $\text{LiAsF}_6$ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ–N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД

© 2021 г. Е. Ю. Тюнина<sup>а</sup>, \*, М. Д. Чекунова<sup>б</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>б</sup>Ивановский государственный политехнический университет  
Шереметевский просп., 21, Иваново, 153000 Россия

\*e-mail: [tey@isc-ras.ru](mailto:tey@isc-ras.ru)

\*\*e-mail: [marchekunova@mail.ru](mailto:marchekunova@mail.ru)

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.

После доработки 07.08.2020 г.

Принята к публикации 31.08.2020 г.

Измерена удельная электропроводность растворов  $\text{LiAsF}_6$  в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид с молярной концентрацией ионофора от 0.2 до 1.8 моль/кг при температурах 253.15, 273.15, 293.15, 313.15 и 333.15 К. Содержание N,N-диметилформамида в смешанном растворителе изменялось в интервале (0.2–1.0) мольных долей. Концентрационная зависимость удельной электропроводности исследуемой системы подчиняется уравнению Кастела–Амиса, наибольшими значениями удельной электропроводности обладают растворы ионофора в N,N-диметилформамиде. Проведен анализ процесса переноса заряда в исследуемой системе на основе применения теории переходного состояния и обобщения данных по электропроводности, полученных для растворов  $\text{LiClO}_4$  в N,N-диметилформамиде и пропиленкарбонате. Определена величина электрохимического окна для растворов 0.5M  $\text{LiAsF}_6$  в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид, которое ограничивается в катодной области потенциалами выделения лития, а в анодной области потенциалами окисления растворителя.

**Ключевые слова:** гексафторарсенат лития, пропиленкарбонат, N,N-диметилформамид, удельная электропроводность, энергия активации, потенциалы разложения

**DOI:** 10.31857/S0424857021030129

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие физико-химических основ процессов перемещения заряженных частиц на основе выявления эффектов среды на электрохимические характеристики электролитных систем является фундаментальным научным направлением исследований в области электрохимии растворов [1, 2]. Разработка составов жидких органических электролитов для литиевых и литий-ионных источников тока требует применения комплексного подхода, основанного на экспериментальных и теоретических исследованиях и предусматривающего изучение закономерностей влияния природы компонентов, состава системы, температуры на такие важные эксплуатационные характеристики, как электропроводность и электрохимическая стабильность [3–12]. Получение электролитных композиций с оптимальными физико-химическими свойствами является сложной задачей, решаемой в настоящее время в основном эм-

пирически [13]. Понимание того, каким образом неводные растворители и образующиеся электролиты ведут себя на молекулярном уровне, необходимо для создания новых электролитных систем. При работе с индивидуальными растворителями изменять физико-химические свойства среды не представляется возможным. Индивидуальные растворители, как правило, не обеспечивают высокую электропроводность ионофора, в связи с этим широкое распространение получили смешанные растворители [8, 9, 11, 13–15]. Изучение физико-химических свойств электролитных систем на основе смешанных растворителей представляется актуальным для разработки методологии целенаправленного влияния на транспортные характеристики неводных растворов, подбора среды с заданными параметрами и получения смешанного растворителя со свойствами, принципиально отличающимися от свойств индивидуальных растворителей. Нами проведено

кондуктометрическое и электрохимическое исследование растворов  $\text{LiAsF}_6$  в смешанном растворителе пропиленкарбонат (ПК) – N,N-диметилформамид (ДМФА) в широком интервале температур и концентраций. Данная работа является продолжением изучения влияния смешанного растворителя на электрохимические свойства растворов гексафторарсената лития [15] и может представлять интерес для развития теории концентрированных электролитных растворов. Таким образом, накопление экспериментальных данных и учет результатов компьютерного моделирования [16] термодинамических и транспортных свойств для широкого круга систем (жидкие электролиты, расплавы органических солей, индивидуальные растворители и их смеси) будут способствовать углублению наших представлений о природе и свойствах неводных электролитов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соль  $\text{LiAsF}_6$ , синтезированную по методике, описанной в [17]. 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 30 до 90°C, а затем при 95°C в течение 24–26 ч. Высушенную соль анализировали на содержание основного вещества по методике, описанной в [18], и на содержание воды, определяемое с помощью метода кулонометрического титрования по К. Фишеру [19]. Содержание основного вещества составляло не менее 99.5 мас. %, а содержание влаги – не более 0.07 мас. %.

Пропиленкарбонат (“х. ч.”) выдерживали в атмосфере аргона над молекулярными ситами (типа 4 Å) в течение 2 сут и подвергали перегонке при пониженном давлении [20]. N,N-диметилформамид (“х. ч.”) осушался в течение суток над прокаленной окисью бария, а затем подвергался перегонке под вакуумом [21]. Полученные растворители проверяли на содержание воды титрованием по методу К. Фишера [19]. Концентрация воды в исследуемых растворителях не превышала 0.005%.

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

Электропроводность исследуемых растворов электролитов измеряли на установке, включающей автоматический цифровой мост переменного тока P-5083 (Россия). В работе использовали герметичную стеклянную ячейку с двумя электродами из гладкой платины. Калибровку ячейки проводили по водным растворам KCl, используя

данные работы [22]. При определении удельной электропроводности электролитного раствора учитывали поправку на электропроводность растворителя посредством прямого вычитания величины обратного сопротивления растворителя из величины обратного сопротивления исследуемых растворов. Измерения сопротивления растворов выполняли на пяти различных частотах в интервале 1–10 кГц с последующей экстраполяцией на бесконечную частоту. Для поддержания стабильности температуры с точностью лучше, чем 0.005 K, применяли метод двойного термостатирования. Относительная погрешность определения электропроводности ( $\chi$ ) составляла 0.1%.

Потенциалы разложения электролитных растворов измеряли в термостатируемой трехэлектродной ячейке, деаэрируемой аргоном при 298.15 K. В качестве рабочего (с поверхностью 0.1 см<sup>2</sup>) и вспомогательного (в виде тонкой проволоки с поверхностью 0.8 см<sup>2</sup>) электродов использовали платину, впаянную в стекло [15]. Следует отметить, что в современных научных статьях, посвященных исследованию электрохимических свойств электролитных систем на основе литиевых солей, обычно в качестве вспомогательного электрода предпочитают использовать литиевую фольгу [23] или металлический литий [24]. В данной работе, продолжающей серию наших исследований электрохимических свойств жидких электролитов [15, 20, 25, 26], была применена методика определения электрохимической стабильности с использованием в качестве вспомогательного электрода – электрода из платины [27], поскольку сравнение электрохимической стабильности разных электролитных систем более корректно проводить при условии, что значения электрохимических окон получены в условиях одинаковых методик измерения [28].

Потенциалы рабочего электрода измеряли относительно серебряного электрода в растворе, содержащем 0.01 M  $\text{AgNO}_3$  и 0.5 M  $\text{LiAsF}_6$  в ацетонитриле ( $E = 0.305$  В отн. хлоридсеребряного электрода). Вольт-амперные характеристики снимали со скоростью развертки потенциала 0.01 В/с на потенциостате ПИ-50-1 (Беларусь). Для определения потенциалов разложения электролитного раствора логарифмические участки поляризационных кривых экстраполировали до величины тока  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> [29]. Точность измерения потенциалов составляла  $\pm 2.5$ –5 мВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Удельная электропроводность растворов*

Экспериментальные значения удельной электропроводности растворов  $\text{LiAsF}_6$  в смешанном растворителе ПК–ДМФА при разных температурах и концентрациях представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Удельная электропроводность ( $\chi \times 10^3$ , См см<sup>-1</sup>) растворов LiAsF<sub>6</sub> в бинарной системе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид при разных температурах и концентрациях ( $\gamma_2$  – мольная доля N,N-диметилформамида)

$\gamma_2$	$m$ , моль/кг	$T$ , К				
		253.15	273.15	293.15	313.15	333.15
0.2997	0.1964	1.813	3.091	4.546	6.228	8.016
	0.5629	2.880	5.383	8.345	11.89	15.73
	0.8914	2.527	5.313	8.884	13.32	18.27
	1.260	1.789	4.310	7.879	12.54	18.08
	1.447	1.211	3.351	6.668	11.24	16.71
	1.811	0.6984	2.298	5.132	9.365	14.68
	2.242	0.2359	1.132	3.159	6.681	11.44
0.5040	0.2569	2.963	4.730	6.653	8.851	11.08
	0.5615	4.183	7.034	10.35	14.15	18.18
	0.7248	4.281	7.426	11.16	15.56	20.16
	1.204	3.430	6.694	10.96	16.26	22.13
	1.509	2.352	5.423	9.405	14.83	21.04
	1.890	1.052	3.689	7.320	12.43	18.53
	2.252	0.928	2.429	5.457	10.05	15.88
0.7651	0.2034	3.514	5.124	6.901	8.680	10.60
	0.5141	5.986	9.097	12.60	16.16	20.03
	0.7543	6.559	10.43	14.66	19.31	24.29
	1.074	6.209	10.47	15.31	20.75	26.71
	1.403	5.102	9.446	14.45	20.38	26.95
	1.630	4.158	8.135	13.17	19.07	25.86
	1.854	3.211	6.763	11.51	17.59	24.56
1.000	0.1905	4.150	5.776	7.470	9.295	11.12
	0.5973	8.169	11.91	15.99	20.27	24.71
	0.9782	8.917	13.63	18.97	24.67	30.67
	1.405	7.722	12.73	18.51	25.22	32.33
	1.571	6.879	11.85	17.82	24.56	32.03
	2.174	3.892	7.869	13.26	19.83	27.51
	2.639	–	4.759	9.354	14.93	22.20

Изотермы концентрационной зависимости удельной электропроводности ( $\chi$ ) исследуемых растворов характеризуются четким максимумом и могут быть описаны эмпирическим уравнением Кастела–Амиса [30]:

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

где  $a$ ,  $b$  – константы,  $m_{\max}$  – концентрация раствора, соответствующая максимуму электропроводности ( $\chi_{\max}$ ). В табл. 2 представлены полученные коэффициенты уравнения (1), характерные для экстремальной зависимости удельной электропроводности LiAsF<sub>6</sub> в области содержания

N,N-диметилформамид от 0.2997 до 1.000 мольной доли в смеси ПК–ДМФА, с помощью которых можно определить оптимальный состав электролитных растворов при различных температурах. Следует отметить, что экспериментальные данные удельной электропроводности растворов LiAsF<sub>6</sub> в чистом ПК и соответствующие коэффициенты уравнения (1) были приведены ранее в работе [15]. Понижение в бинарном растворителе содержания ДМФА сдвигает максимум на кривой зависимости  $\chi = f(m)$  влево, в область более низких концентраций электролита. С увеличением температуры наблюдается рост удельной электропроводности в исследуемой системе LiAsF<sub>6</sub>/ПК–ДМФА.

**Таблица 2.** Параметры уравнения Кастела–Амиса для концентрированных растворов LiAsF<sub>6</sub> в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид при разных температурах ( $\gamma_2$  – мольная доля N,N-диметилформамида,  $\sigma(\chi)$  – стандартное отклонение удельной электропроводности)

$\gamma_2$	$T, K$	$\chi_{max} \times 10^3, \text{ См см}^{-1}$	$m_{max}, \text{ моль кг}^{-1}$	$a$	$b$	$\sigma(\chi) \times 10^3 *, \text{ См см}^{-1}$
0.2997	253.15	2.880	0.595	0.896	–0.431	0.005
	273.15	5.530	0.707	0.902	–0.281	0.008
	293.15	8.920	0.807	0.941	–0.157	0.011
	313.15	13.26	0.909	0.959	–0.081	0.008
	333.15	18.35	1.016	0.952	–0.053	0.009
0.5040	253.15	4.300	0.679	0.906	–0.334	0.003
	273.15	7.490	0.806	0.841	–0.238	0.001
	293.15	11.46	0.900	0.925	–0.114	0.002
	313.15	16.44	1.016	0.925	–0.070	0.002
	333.15	22.08	1.132	0.926	–0.043	0.001
0.7651	253.15	6.590	0.809	0.815	–0.308	0.001
	273.15	10.69	0.934	0.807	–0.251	0.003
	293.15	15.40	1.028	0.850	–0.154	0.005
	313.15	20.86	1.139	0.884	–0.092	0.002
	333.15	27.07	1.251	0.900	–0.053	0.002
1.000	253.15	8.940	0.914	0.813	–0.263	0.001
	273.15	13.69	1.034	0.811	–0.211	0.001
	293.15	19.19	1.133	0.868	–0.131	0.001
	313.15	25.49	1.248	0.852	–0.113	0.002
	333.15	32.42	1.360	0.862	–0.084	0.001

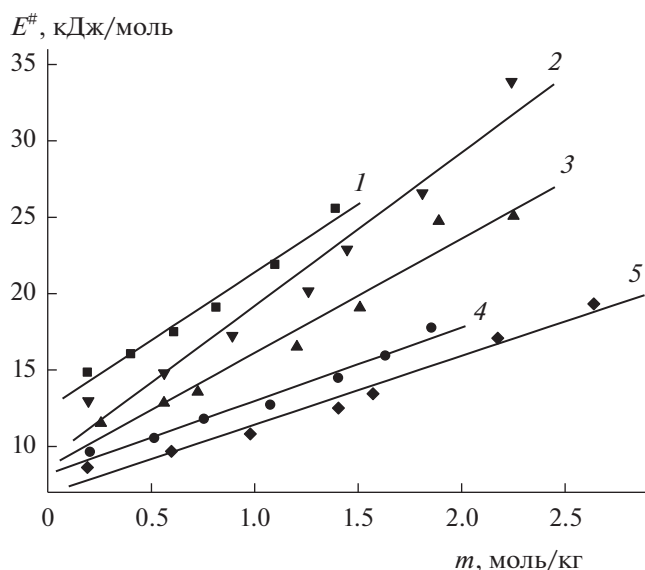
\*  $\sigma(y) = (\sum(y_i^{экспер} - y_i^{расчет})^2/n)^{0.5}$ , где  $y_i^{экспер}$ ,  $y_i^{расчет}$  – экспериментальное и расчетное значения измеряемой величины,  $n$  – число экспериментальных точек.

Согласно теории переходного состояния [31, 32], зависимость удельной электропроводности исследуемых растворов в изученном интервале температур хорошо описывается экспоненциальным уравнением (2):

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

где  $E^\#$  – энергия активации процесса ионной проводимости в электролитном растворе,  $R$  – газовая постоянная,  $A_\chi$  – предэкспоненциальный коэффициент. Зависимости  $\ln \chi = f(1/T)$  при разных концентрациях LiAsF<sub>6</sub> в бинарной смеси ПК–ДМФА по всему составу смешанного растворителя носят линейный характер, что позволило по углу наклона определить значения энергии активации процесса ионной проводимости ( $E^\#$ ) в исследуемых растворах. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости  $E^\# = f(m)$

для растворов LiAsF<sub>6</sub>/ПК–ДМФА. Наименьшими значениями энергии активации процесса ионной проводимости обладают растворы LiAsF<sub>6</sub> в чистом N,N-диметилформамиде, что согласуется с данными по удельной электропроводности. Значения удельной электропроводности исследуемых растворов по всему составу смешанного растворителя подчиняются уравнению (2). Для исследуемых растворов значения удельной электропроводности и энергии активации процесса ионной проводимости связаны обратно пропорциональной зависимостью в изученном интервале концентраций. Согласно теории переходного состояния, это может свидетельствовать о том, что в системе гексафторарсенат лития–смешанный растворитель (ПК–ДМФА) реализуется ион-миграционный механизм переноса ионов [33, 34].



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость энергии активации ионной проводимости для растворов  $\text{LiAsF}_6$  в смешанном растворителе пропиленкарбонат– $\text{N,N}$ -диметилформамид при разных молярных долях (м. д.)  $\text{N,N}$ -диметилформамида ( $\gamma_2$ : 1 – 0.0; 2 – 0.2997; 3 – 0.5094; 4 – 0.7651; 5 – 1.0 м. д.).

Концентрационную зависимость энергии активации ионной проводимости исследуемых растворов можно описать уравнением [34]:

$$E^\# = E^{\#0} + x_2 E^{\#el}, \quad (3)$$

где  $E^{\#0}$  — вклад растворителя в энергию активации ионной проводимости,  $E^{\#el}$  — вклад ионофора в энергию активации ионной проводимости,  $x_2$  — молярная доля растворенного вещества. Параметры уравнения (3) были найдены из линейной зависимости  $E^\# = f(x_2)$ . Значение параметра  $E^{\#el}$  соответствует тангенсу угла наклона прямой, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $E^{\#0}$ . Полученные параметры уравнения (3) для растворов  $\text{LiAsF}_6$  и рассчитанные нами их значения для растворов  $\text{LiClO}_4$  [13] в исследуемых индивидуальных растворителях (ПК, ДМФА) приведены в табл. 3.

Анализ данных табл. 3 показал, что для растворов  $\text{LiAsF}_6$  и  $\text{LiClO}_4$  в ДМФА характерны меньшие вклады растворителя ( $E^{\#0}$ ) в энергию активации ионной проводимости, чем для ПК. Значения параметров  $E^{\#el}$  в уравнении (3), отвечающих за вклад ионофора в энергию активации ионной проводимости, для растворов  $\text{LiClO}_4$  в ДМФА больше, чем для  $\text{LiAsF}_6$  в ДМФА, что согласуется с меньшими значениями удельной электропроводности растворов  $\text{LiClO}_4$  по сравнению с растворами  $\text{LiAsF}_6$  в том же растворителе. Согласно ион-миграционному механизму, перенос заряда осуществляется посредством прыжков ионов из одного положения равновесия в другое под действием электрического поля [31] и параметр  $E^{\#el}$  в уравнении (3) характеризует перемещение ионов растворенного вещества в электрическом поле с учетом взаимодействий ион–растворитель. Поскольку для указанных растворов ионофоров ион лития является общим катионом и вязкость растворителя ДМФА одинаковая, то различие в процессах переноса заряда определяется, прежде всего, перемещением анионов. Согласно литературным данным, кристаллографический радиус арсенат-иона ( $r_{\text{AsF}_6^-} = 3.84 \text{ \AA}$  [35]) больше кристаллографического радиуса перхлорат-иона ( $r_{\text{ClO}_4^-} = 2.40 \text{ \AA}$  [35]), а электропроводность в растворах  $\text{LiAsF}_6$  в ДМФА выше, чем в растворах  $\text{LiClO}_4$  в этом же растворителе. Вероятно, перхлорат-ион в ДМФА подвергается большей сольватации по сравнению с арсенат-ионом, в результате чего образуется сольват-ион  $\text{ClO}_4^-$  с молекулами ДМФА, которому труднее передвигаться, чем иону  $\text{AsF}_6^-$ . Большие по размеру ионы  $\text{AsF}_6^-$  сольватируются хуже, что может быть связано с меньшей напряженностью электрического поля вокруг иона  $\text{AsF}_6^-$  [36].

Несколько иная картина наблюдается в растворах  $\text{LiAsF}_6$  и  $\text{LiClO}_4$  в пропиленкарбонате. Как известно [2, 37], в отличие от иона  $\text{AsF}_6^-$ , перхлорат-ионы в пропиленкарбонате проявляют некоторую склонность к взаимодействию с ионом лития (кон-

**Таблица 3.** Параметры уравнения (3) для растворов  $\text{LiAsF}_6$  и  $\text{LiClO}_4$  в индивидуальных растворителях

Ионофор	Растворитель	$E^{\#0}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$E^{\#el}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$R_{\text{corr}}^*$
$\text{LiAsF}_6$	Пропиленкарбонат	$13.6 \pm 0.6$	$87 \pm 6$	0.978
	$\text{N,N}$ -диметилформамид	$6.5 \pm 0.7$	$74 \pm 6$	0.979
$\text{LiClO}_4$	Пропиленкарбонат [13]	$14.6 \pm 0.4$	$81 \pm 5$	0.978
	$\text{N,N}$ -диметилформамид [13]	$3.8 \pm 1.5$	$111 \pm 10$	0.977

\*  $R_{\text{corr}}$  — коэффициент корреляции уравнения (3).

**Таблица 4.** Параметры уравнения (3) для растворов LiAsF<sub>6</sub> в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид ( $\gamma_2$  – мольная доля ДМФА)

$\gamma_2$	$M^*$ , г моль <sup>-1</sup>	$E^{\#0}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$E^{\#el}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$R_{сог}^{**}$
0.2997	93.40	8.42 ± 1.67	130 ± 15	0.968
0.5094	87.45	8.01 ± 1.09	104 ± 10	0.976
0.7651	79.91	7.93 ± 0.52	70 ± 6	0.982

\*  $M$  – молярная масса смешанного растворителя ПК–ДМФА.

\*\*  $R_{сог}$  – коэффициент корреляции уравнения (3).

станта ассоциации LiClO<sub>4</sub>  $K_A = 1.3$  [моль<sup>-1</sup> дм<sup>3</sup>] [37]) и молекулы растворителя сольватируют возможно образующиеся ионные пары наряду со свободными анионами ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, при этом изменяются их геометрические параметры и перераспределяется электронная плотность. Эти факторы затрудняют сравнение эффектов сольватации свободных анионов AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> на энергию активации ионной проводимости. Кроме того, небольшое снижение величины  $E^{\#el}$  при переходе от аниона AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, имеющего в структуре шесть атомов фтора, координированных мышьяком, к ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-аниону с менее объемной структурой свидетельствует об уменьшении энергетических затрат на образование вакансий (полости) в жидкости и на процесс их перехода в эти вакансии. По-видимому, полученные значения параметра  $E^{\#el}$  для арсенат- и перхлорат-ионов в пропиленкарбонате отражают совокупный эффект от процессов сольватации ионных частиц, образования полости в растворителе и перемещения анионов в образовавшуюся полость.

Различная сольватация ионофоров связана с различными значениями донорных чисел пропиленкарбоната ( $DN_{ПК} = 15.1$  [38]) и N,N-диметилформамида ( $DN_{ДМФА} = 26.6$  [38]). Большее значение донорного числа ДМФА по сравнению с донорным числом ПК обуславливает более сильное влияние взаимодействий растворенное вещество – растворитель на процесс переноса заряда в растворах с ДМФА. Однако кроме сольватации ионов, на процесс их перемещения оказывает существенное воздействие вязкость растворителя. Динамическая вязкость ДМФА ( $\eta = 0.802$  Па с [38]) примерно в три раза меньше, чем ПК ( $\eta = 2.53$  Па с [38]), что приводит к повышению удельной электропроводности ( $\chi$ ) в растворах LiAsF<sub>6</sub> в ДМФА по сравнению с ее значением в системе LiAsF<sub>6</sub>–ПК, несмотря на то, что ионофор LiAsF<sub>6</sub> подвергается большей сольватации в N,N-

диметилформамиде, чем в пропиленкарбонате. Энергия активации ионной проводимости ниже для растворов гексафторарсената лития в ДМФА (рис. 1).

В табл. 4 представлены данные, полученные с использованием уравнения (3), для зависимости энергий активации ионной проводимости от состава бинарной смеси ПК–ДМФА в исследуемых растворах LiAsF<sub>6</sub>. Для перевода моляльной концентрации LiAsF<sub>6</sub> в смешанном растворителе в мольную долю растворенного вещества ( $x_2$ ) применялись молярные массы смешанного растворителя, рассчитанные по формуле (4)

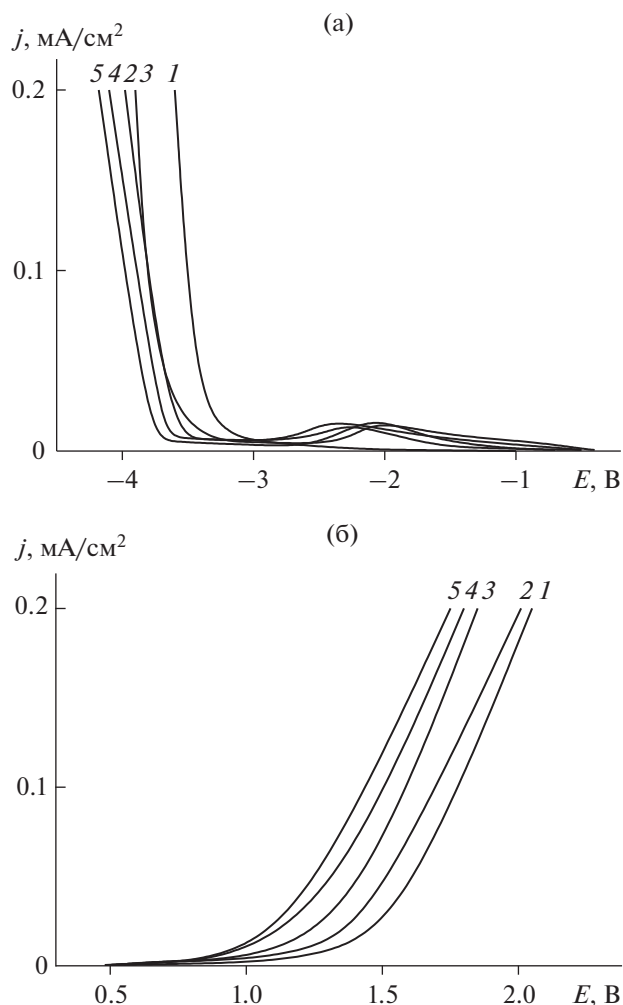
$$M = (M_{ПК}\gamma_1 + M_{ДМФА}\gamma_2), \quad (4)$$

где  $M_{ПК}$ ,  $M_{ДМФА}$  – молярные массы ПК и ДМФА соответственно;  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  – мольные доли ПК и ДМФА соответственно. Добавление к системе LiAsF<sub>6</sub>–ПК второго растворителя приводит сначала к увеличению параметра  $E^{\#el}$  за счет предпочтительной сольватации ионофора молекулами ДМФА, компенсирующееся по мере увеличения содержания N,N-диметилформамида уменьшением вязкости среды, в которой происходит перемещение ионов.

#### Потенциалы разложения

Результаты исследований потенциалов разложения системы LiAsF<sub>6</sub>/ПК–ДМФА при разных соотношениях со-растворителей в смеси представлены в табл. 5 и на рис. 2, что согласуется с данными работы [27]. На катодных поляризационных кривых (рис. 2а) при потенциалах от –2.0 до –2.5 В наблюдаются пики токов, связанные с восстановлением остаточной воды, не удаляемой осушителями [26], а при потенциалах отрицательнее –3.2 В происходит восстановление катиона Li<sup>+</sup> [25].

Анодная устойчивость исследуемых электролитных растворов (рис. 2б) связана с окислением растворителя. В результате окисления пропилен-



**Рис. 2.** Катодные (а) и анодные (б) вольт-амперные кривые 0.5*m* LiAsF<sub>6</sub> растворов в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид при разных мольных долях (м. д.) N,N-диметилформамида ( $\gamma_2$ : 1 – 0.0; 2 – 0.19; 3 – 0.48; 4 – 0.8; 5 – 1.0 м. д.).

карбоната происходит образование интермедиатов за счет раскрытия кольца в структуре растворителя [39], а также возможно образование радикала

**Таблица 5.** Потенциалы разложения раствора LiAsF<sub>6</sub> ( $m = 0.5$  моль кг<sup>-1</sup>) в бинарном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид при 298.15 К ( $\gamma_2$  – мольная доля N,N-диметилформамида)

$\gamma_2$	$E_k$ , В	$E_a$ , В	Электрохимическое окно, В
0	–3.35	1.30	4.65
0.19	–3.45	1.15	4.60
0.48	–3.57	1.01	4.58
0.8	–3.62	0.95	4.57
1	–3.70	0.93	4.63

ацетона и CO<sub>2</sub>, согласно результатам квантово-химических расчетов [40]. В случае N,N-диметилформамида окисление включает стадию отрыва электрона от азота амида, за которой следует стадия потери протона с образованием радикала HCON(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub><sup>•</sup>, который реагирует на электроде с другими компонентами системы [41–43]. Анодная устойчивость исследуемых растворов уменьшается с увеличением донорного числа растворителя.

Потенциалы разложения исследуемой системы зависят от состава растворителя. С увеличением содержания ДМФА в электролитной системе происходит уменьшение потенциалов разложения в анодной области и смещение их в отрицательную сторону в катодной области. Подобное смещение потенциалов выделения лития в отрицательную сторону связано с затруднением стадии десольватации сольватированного иона лития при увеличении донорной способности растворителя. Поскольку ДМФА обладает большим донорным числом по сравнению с ПК, то происходит предпочтительная сольватация ионофора N,N-диметилформамидом.

Сравнение катодных поляризационных кривых, полученных для LiAsF<sub>6</sub> в бинарных смесях пропиленкарбоната с N,N-диметилформамидом и ацетонитрилом (АН) [15], показало последовательное изменение потенциала восстановления иона лития при изменении содержания растворителей в бинарной смеси. В случае электролитных систем на основе ПК–АН катодные потенциалы разложения менялись скачкообразно в зависимости от состава бинарной смеси, что позволило сделать предположение о конкуренции двух процессов: сольватации ионов лития и образования комплекса между молекулами пропиленкарбоната и ацетонитрила [44]. Этого не наблюдалось для исследуемых растворов LiAsF<sub>6</sub> в смеси ПК–ДМФА, что, по-видимому, свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии пропиленкарбоната и N,N-диметилформамида.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, определены электропроводность и потенциалы разложения электролитной системы, содержащей гексафторарсенат лития в смешанном растворителе пропиленкарбонат–N,N-диметилформамид в интервале температур от 253.15 до 333.15 К. Показано, что в исследуемых растворах LiAsF<sub>6</sub>/ПК–ДМФА перенос ионов в изученной области концентраций ионофора осуществляется по ион-миграционному механизму. Максимальными значениями удельной электропроводности обладают растворы ионофора в

N,N-диметилформамиде вследствие незначительной динамической вязкости растворителя. Электролит LiAsF<sub>6</sub>/ПК–ДМФА проявляет высокую химическую стабильность при контакте с литием, о чем свидетельствует достаточно широкое электрохимическое окно, составляющее в среднем 4.6 В при разных составах смешанного растворителя, и пригоден для использования в электрохимических устройствах хранения энергии.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rajput, N.N., Seguin, T.J., Wood, B.M., Qu, X., and Persson, K.A., Elucidating solvation structures for rational design of multivalent electrolytes – A review, *Top. Curr. Chem. (Z)*, 2018, vol. 376, p. 19. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0195-2>
2. Kartha, T.R. and Mallik, B.S., Revisiting LiClO<sub>4</sub> as an electrolyte for Li-ion battery: Effect of aggregation behavior on ion-pairing dynamics and conductance, *J. Mol. Liq.*, 2020, vol. 302, p. 112536. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112536>
3. Flores, E., Åvall, G., Jeschke, S., and Johansson, P., Solvation structure in dilute to highly concentrated electrolytes for lithium-ion and sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 233, p. 134. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.031>
4. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Игнатова, А.А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов. *Электрохим. энергетика*. 2016. Т. 16. № 4. С. 155. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Ignatova, A.A., The state-of-the art and prospects for the development of electrolyte systems for lithium power sources, *Electrochem. Energetics*, 2016, vol. 16, p. 155.]
5. Игнатова, А.А., Тулибаева, Г.З., Ярмоленко, О.В., Фатеев, С.А. Электролитные системы для первичных литий-фторуглеродных источников тока и их работоспособность в широком интервале температур. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 330. [Ignatova, A.A., Tulibaeva, G.Z., Yarmolenko, O.V., and Fateev, S.A., Electrolyte systems for primary lithium fluorocarbon power sources and their working efficiency in a wide temperature range, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 292.] <https://doi.org/10.1134/S1023193517030077>
6. Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4303. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
7. Wu, F. and Wu, C., New secondary batteries and their key materials based on the concept of multi-electron reaction, *Chin. Sci. Bull.*, 2014, vol. 59, p. 3369. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0430-3>
8. Choudhary, Sh., Dhatarwal, P., and Sengwa, R.J., Characterization of conductivity relaxation processes induced by charge dynamics and hydrogen-bond molecular interactions in binary mixtures of propylene carbonate with acetonitrile, *J. Mol. Liq.*, 2017, vol. 231, p. 491. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.036>
9. Mozhzhukhina, N., Longinotti, M.P., Corti, H.R., and Calvo, E.J., A conductivity study of preferential solvation of lithium ion in acetonitrile–dimethyl sulfide mixtures, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 154, p. 456. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.022>
10. Sodeyama, K., Yamada, Y., Aikawa, K., Yamada, A., and Tateyama, Y., Sacrificial anion reduction mechanism for electrochemical stability improvement in highly concentrated Li-salt electrolyte, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 14091. <https://doi.org/10.1021/jp501178n>
11. Cecchetto, L., Salomon, M., Scrosati, B., and Croce, F., Study of a Li–air battery having an electrolyte solution formed by a mixture of an ether-based aprotic solvent and an ionic liquid, *J. Power Sources*, 2012, vol. 213, p. 233. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.038>
12. Черножук, Т.В., Дубовицкая, В.Ю., Калугин, О.Н. Электрическая проводимость и ассоциация Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub> в смесях пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном. *Вісник Харк. нац. ун-ту*. 2009. Т. 17(40). С. 189. [Chernozhyk, T.V., Dubovitskaya, V.Yu., and Kalugin, O.N., Electrical conductivity and association of Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub> in mixtures of propylene carbonate with 1,2-dimethoxyethane, *Visnik Khark. nat. un-tu.* (in Ukrainian), 2009, vol. 17(40), p. 189.]
13. 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.]
14. 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(2), p. A21. <https://doi.org/10.1149/2.0271802jes>
15. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электрохимические свойства растворов LiAsF<sub>6</sub> в смешанном растворителе пропиленкарбонат-ацетонитрил. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 222. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrochemical properties of LiAsF<sub>6</sub> solutions in propylene carbonate – acetonitrile binary mixtures, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 122.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519010142>
16. Borodin, O., Polarizable force field development and molecular dynamics simulations of ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, p. 11463. <https://doi.org/10.1021/jp905220k>
17. Афанасьев, В.Н., Зятькова, Л.А., Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Солевтаторонные взаимодействия в растворах гексафторарсената лития в пропиленкарбонате. *Электрохимия*. 2001. Т. 37. С. 56. [Afanas'ev, 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.]
18. 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. <https://doi.org/10.1021/je960003k>
  19. 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.]
  20. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д., Афанасьев, В.Н. Электрохимические характеристики растворов тетрафторбората тетраэтиламмония в пропиленкарбонате. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 509. [Tyunina, E.Yu., Chekunova, M.D., and Afanasyev, V.N., Electrochemical characteristics of propylene carbonate solutions of tetraethylammonium tetrafluoroborate, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 453.] <https://doi.org/10.1134/S1023193513050157>
  21. 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*, N.Y.—L.: Wiley, 1972. 541 p.]
  22. 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. <https://doi.org/10.1021/ja01283a039>
  23. Колосницын, В.С., Шеина, Л.В., Мочалов, С.Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 620. [Kolosnitsyn, V.S., Sheina, L.V., and Mochalov, S.E., Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 575.] <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>
  24. Стенина, И.А., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Ярославцев, А.Б. Анодный материал на основе наноразмерного титаната лития. *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. №11. С. 1506. [Stenina, I.A., Kulova, T.L., Skundin, A.M., and Yaroslavtsev, A.B., Anode material based on nanosized lithium titanate, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2015, vol. 60, p. 1380.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615110170>
  25. 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. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.08.019>
  26. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электрохимические свойства растворов LiAsF<sub>6</sub> в малополярных апротонных растворителях. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 38. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Electrochemical properties of LiAsF<sub>6</sub> solutions in low-polar aprotic solvents, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 32.] <https://doi.org/10.1134/S1023193515010115>
  27. Зят'кова, 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).]
  28. *Ионные жидкости: теория и практика*, Цивадзе, А.Ю., отв. ред., Иваново: АО Ивановский издательский дом, 2019. 662 с. [Ionic liquids: theory and practice (in Russian), Tsivadze, A. Yu., Ed., Ivanovo: JSC Ivanovskiy Publishing House, 2019. 662 p.]
  29. Фиалков, Ю.Я., Грищенко, В.Ф. *Электровыделение металлов из неводных растворов*, Киев: Наук. думка, 1985. 240 с. [Fialkov, Yu.Ya. and Grischenko, V.F., *Electrolydelenie metallov iz nevodnih rastvorov* (in Russian), Kiev: Nauk. dumka, 1985. 240 p.]
  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. <https://doi.org/10.1021/je60052a029>
  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. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Электропроводность растворов LiAsF<sub>6</sub> 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 LiAsF<sub>6</sub> in aprotic solvents with different permittivity, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2015, vol. 58, p.112.]
  34. Chagnes, A., Carré, B., Willmann, P., and Lemordant, D., Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO<sub>4</sub> in  $\gamma$ -butyrolactone: the quasi lattice approach, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 1783.
  35. Демахин, А.Г., Овсянников, В.М., Пономаренко, С.М. *Электролитные системы литиевых ХИТ*, Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1993. 220 с. [Demahin, A. G., Ovsyannikov, V.M., and Ponomarenko, S.M., *Elekrolitnye sistemy dlya litievyh HIT* (in Russian), Saratov: Izd-vo Sarat. un-ta, 1993. 220 p.]
  36. Измайлов, Н.А. *Электрохимия растворов*, М.: Химия, 1966. 576 с. [Izmailov, N.A., *Electrochemistry of solutions* (in Russian), M.: Chemistry, 1966. 576 p.]
  37. Salomon, M., Conductance of solutions of lithium bis(trifluoromethanesulfone)imid in water, propylene carbonate, acetonitrile and methyl formate at 25°C, *J. Solution Chem.*, 1993, vol. 22, no.8, p. 715.
  38. Izutsu, K., *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002. 415 p.
  39. Kanamura, K., Umegaki, T., Ohashi, M., Toriyama, Sh., Shiraishi, S., and Takehara, Z., Oxidation of propylene

- carbonate containing LiBF<sub>4</sub> or LiPF<sub>6</sub> on LiCoO<sub>2</sub> thin film electrode for lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, p. 433.
40. 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. <https://doi.org/10.1021/jp403436u>
41. *Электрохимия металлов в неводных растворах*, Колотыркин, Я.М., ред., М.: Мир, 1974. 440 с. [*Electrochemistry of metals in non-aqueous solutions* (in Russian), Kolotirkin, Ya.M., Ed., М.: Mir, 1974. 440 p.]
42. Chen, Y., Freunberger, S.A., Peng, Z., Barde, F., and Bruce, P.G., Li–O<sub>2</sub> Battery with a dimethylformamide electrolyte, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 7952. [dx.doi.org/https://doi.org/10.1021/ja302178w](https://doi.org/10.1021/ja302178w)
43. Fadel, E.R., Faglioni, F., Samsonidze, G., Molinari, N., Merinov, B.V., Goddard III, W.A., Grossman, J.C., Mailoa, J.P., and Kozinsky, B., Role of solvent-anion charge transfer in oxidative degradation of battery electrolytes, *Nat. Commun.*, 2019, vol. 10, p. 3360. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11317-3>
44. Тюнина, Е.Ю., Чекунова, М.Д. Физико-химические свойства бинарных растворов пропиленкарбонат-ацетонитрил в интервале 253.15–313.15 К. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. С. 845. [Tyunina, E.Yu. and Chekunova, M.D., Physicochemical properties of binary solutions of propylene carbonate–acetonitrile in the range of 253.15–313.15 K, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2017, vol. 91, p. 894.] <https://doi.org/10.1134/S0036024417050260>