

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.015.3

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ЭТИЛЕНКАРБОНАТ–СУЛЬФОЛАН

© 2021 г. О. Г. Резнищих^{a,*}, А. С. Истомина^a, С. С. Борисевич^{b,c}, Е. Ю. Евщик^{a,b},
Е. А. Сангинов^{a,b}, О. В. Бушкова^{a,b}, Ю. А. Добровольский^{b,d}

^a Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург, Россия

^b Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

^c Российская академия наук, Уфимский федеральный исследовательский центр,
Уфимский институт химии, Уфа, Россия

^d Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
Новочеркасск, Россия

*e-mail: olga_rezn@mail.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 02.10.2020 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые равновесия в бинарной системе этиленкарбонат (ЕС)—сульфофан (SL) в интервале температур от -150 до $+50$ °С и построена ее фазовая диаграмма. Отмечено, что она относится к простому эвтектическому типу с точкой эвтектики 70 мас. % сульфолана, -16 °С. Отмечена склонность растворов ЕС—SL в диапазоне составов от 50 до 75 мас. % SL к переохлаждению; метастабильная жидкая фаза характеризуется температурой стеклования $T_g = -105$ °С. Заторможенность достижения равновесного состояния в средней области составов можно объяснить наличием сильных диполь-дипольных взаимодействий между разнородными молекулами ЕС и SL и увеличением их относительного вклада с понижением температуры. Сделан вывод, что квантово-химические расчеты энергии Гиббса образования изолированных димеров разного сорта, выполненные методом M052X, основанным на теории функционала плотности, подтверждают это предположение.

Ключевые слова: система этиленкарбонат–сульфофан, фазовая диаграмма, дифференциальная сканирующая калориметрия, квантово-химические расчеты, димеры

DOI: 10.31857/S0044453721060224

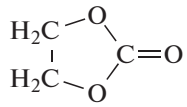
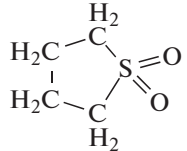
Дипольные апротонные растворители широко используются как основа для жидких неводных и гелевых электролитов в литиевых химических источниках тока и пост-литиевых электрохимических системах [1–3]. Кроме того, они применяются как пластификаторы для полиэлектролитов – пленочных полимерных материалов с униполярной катионной проводимостью, перспективных для использования в металл-ионных аккумуляторах нового поколения. Как правило, индивидуальные растворители не позволяют получить электролиты с желаемым набором электрохимических и физико-химических характеристик и широким диапазоном рабочих температур, поэтому обычно используют смеси двух и более компонентов [1–3].

В электролитах для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) массового производства в качестве растворителей преимущественно используется семейство эфиров угольной кислоты (карбонаты). Ключевым компонентом смешанного растворителя является этиленкарбонат (ЕС) с цик-

лическим строением, обеспечивающий стабильность процессов внедрения-экстракции лития в графитовый электрод за счет эффективной пассивации его поверхности продуктом своего электровосстановления – этилендикарбонатом лития (LEDC) [1]. Помимо ЕС, в состав смешанного растворителя входит один или несколько диалкилкарбонатов линейного строения – диметилкарбонат (DMC), диэтилкарбонат (DEC) или этилметилкарбонат (EMC); они играют вспомогательную роль, формируя нужные физико-химические характеристики электролитного раствора, так как ЕС при комнатной температуре находится в кристаллическом состоянии (табл. 1) [1, 2].

Серьезные проблемы с безопасностью, вызванные необходимостью разбавлять этиленкарбонат высоколетучими и горючими линейными карбонатами [4], заставляют обратить внимание на поиск новых вариантов соразтворителей среди малолетучих высококипящих жидкостей. В этой связи, особый интерес представляет сульфолан

Таблица 1. Физико-химические характеристики компонентов

| Параметр | ЕС | SL | Литература |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| |  |  | |
| <i>M</i> | 88.06 | 120.16 | |
| <i>T</i> _{пл} , °С | 36.4 | 28.5 | [3] |
| <i>T</i> _{кип} , °С | 238 | 285 | [5] |
| <i>T</i> _{ФП} , °С | – | 15.5 | [6] |
| <i>μ</i> , Д | 4.93 | 4.81 | [3] |
| <i>ρ</i> , г/см ³ | 1.32 (40°С) | 1.26 (30°С) | [7] |
| <i>η</i> , мПа с | 1.50 (40°С) | 10.07 (30°С) | [10] |
| <i>ε</i> | 90 (40°С) | 60 (20°С); 43.3 (30°С) | [5] |
| <i>DN</i> | 16.4 | 14.8 | [3] |
| <i>AN</i> | ~19.1* | 19.2 | [3, 9] |

* Оценочная величина [9].

(SL), отличающийся высокой растворяющей способностью по отношению к солям металлов в сочетании с высокой устойчивостью к окислению на аноде и повышенной огнестойкостью [2, 8]. Однако подобно ЕС, сульфолан при 25°С является твердым веществом (табл. 1) и нуждается в разбавлении соразтворителем для получения жидкой фазы.

Пределы гомогенно-жидкого состояния, ограничивающие рабочий интервал температур электролита, определяются фазовыми равновесиями в системе. В этой связи, целью настоящей работы было построение фазовой диаграммы бинарной системы сульфолан–этиленкарбонат. (Насколько можно судить, в литературе она отсутствует; удалось обнаружить лишь фрагментарные сведения [10, 11]). Для исследования фазовых равновесий использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Интерпретацию полученных результатов выполняли с учетом данных квантово-химических расчетов межмолекулярных взаимодействий ЕС–ЕС, SL–SL и ЕС–SL.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по приготовлению образцов для исследования, а также хранение исходных веществ и готовых смесей проводили в перчаточном боксе “MBraun Unilab Pro” в атмосфере сухого аргона (содержание воды <0.1 ppm). Для получения бинарных смесей использовали безводные этиленкарбонат (99%, “Sigma Aldrich”) и сульфо-

лан (99%, “Sigma Aldrich”). Остаточное содержание воды по данным ИК-спектроскопии не превышало 20 ppm (ИК-спектрометр с фурье-преобразованием Bruker Vertex 70). Приготовление смесей ЕС–SL проводили весовым методом; масса готовых растворов составляла от 10 до 20 г, точность взвешивания компонентов 0.0001 г. Поскольку температуры плавления этиленкарбоната и сульфолана выше комнатной (табл. 1), растворители предварительно нагревали до их температуры плавления. После 30 мин перемешивания на магнитной мешалке готовые растворы перед исследованиями выдерживали не менее 24 ч при комнатной температуре.

Термическое поведение бинарных смесей этиленкарбонат – сульфолан исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием прибора DSC 214 Polyma (NETZSCH, Германия). Перед измерениями прибор калибровали по температуре и чувствительности, используя комплект стандартных образцов (C₁₀H₁₂, In, Sn, Bi, Zn, CsCl, чистота 99.999%) согласно стандарту ASTM E 967. Систематическая погрешность определения температуры составляла <0.8°С, относительная погрешность измерения удельной теплоты <3%. Навеску готовой смеси массой от 16 до 40 мг помещали в одноразовый тигель Concavus, обеспечивающий высокую воспроизводимость измерений, и герметично запечатывали холодной сваркой. Измерительная камера прибора продувалась сухим азотом со скоростью 40 мл/мин. Измерения проводили в интервале температур от –150 до +50°С по следующей температурной программе: нагрев до 50°С и изотермическая выдержка в течение 15 мин для дополнительной гомогенизации образца, охлаждение до –150°С со скоростью 10°С/мин, изотермическая выдержка 3 мин, затем нагрев до +50°С со скоростью 10°С/мин. Для проверки воспроизводимости результатов сегменты охлаждения и нагрева повторяли дважды; кроме того, для отдельных образцов измерения проводили в двух параллелях. Температуры фазовых переходов определяли из кривых нагрева, принимая (в соответствии с общепринятой практикой [12]) за температуру солидуса начало первого эндотермического эффекта, а за температуру ликвидуса – максимум второго эндотермического эффекта. Дополнительную коррекцию значений температуры ликвидуса выполняли с использованием стандартного образца галлия с температурой плавления 29.8°С (ГСО 2312-82) [13, 14]. Температуру перехода сульфолана из кристаллической в мезоморфную фазу, а также температуру плавления мезоморфной фазы SL определяли по началу соответствующих эндотермических эффектов. За температуру стеклования *T*_g принимали температуру середины эффекта.

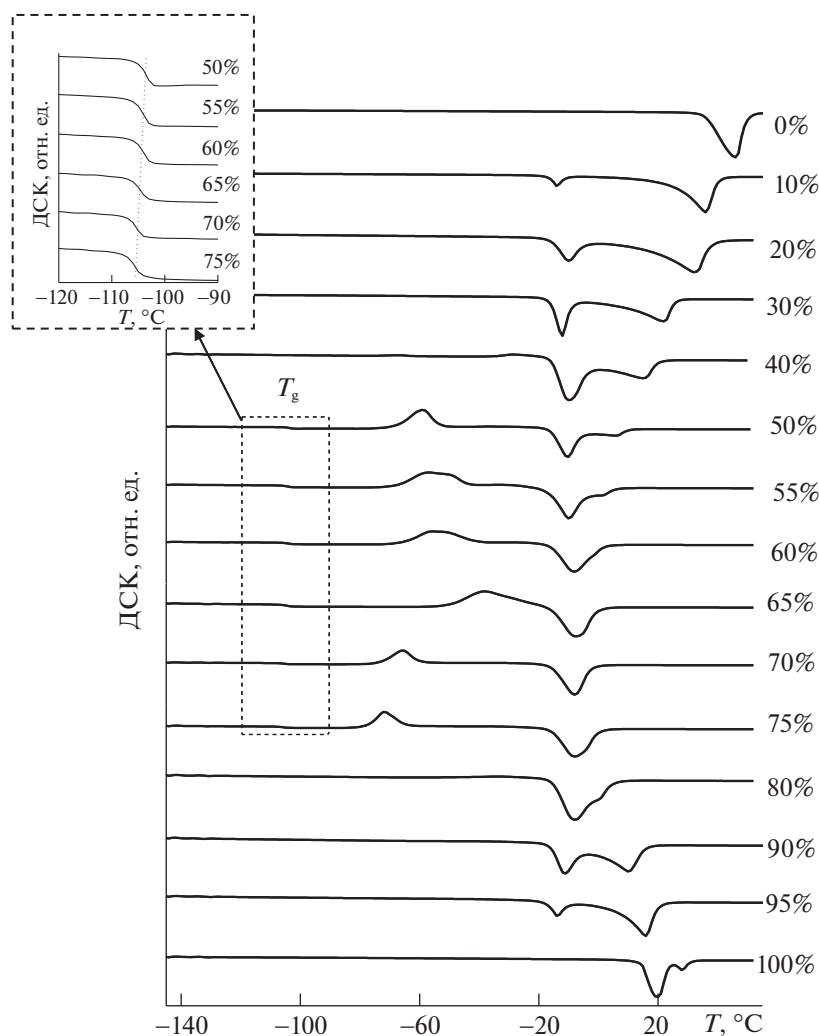


Рис. 1. ДСК-кривые нагрева бинарных смесей этиленкарбонат–сульфолан (содержание SL в мас. % указано на рисунке). На вставке к рисунку приведен увеличенный фрагмент области стеклования.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Все квантово-химические расчеты проводили с помощью программного продукта GAUSS-IAN09-C01 [15]. Стартовую геометрию димерных комплексов EC–EC, SL–SL и EC–SL выбирали из соображений симметрии с учетом полярности атомов. Геометрические параметры предполагаемых структур оптимизировали с последующим решением колебательной задачи. Применяли широко используемый метод расчета M052X [16], основанный на теории функционала плотности, с дисперсионной поправкой [17] и базисным набором TZVP [18]. Отсутствие мнимых частот в матрице вторых производных волновых функций свидетельствует о достижении минимума на потенциальной энергетической поверхности системы. Расчеты проводили в приближении газовой фазы для изолированных димеров при температурах 25 и –70°C и атмосферном давлении. Энер-

гию Гиббса (ΔG) образования димерных комплексов молекул растворителей оценивали как разницу в суммах свободных энергий комплекса и исходных молекул растворителя, исходя из второго следствия закона Гесса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и в табл. 2 приведены результаты измерений сигнала ДСК в режиме нагрева для исследуемых образцов бинарной системы этиленкарбонат–сульфолан в интервале от –150 до +50°C. Фазовая диаграмма системы EC–SL, построенная на основании полученных данных, приведена на рис. 2. Можно видеть, что она имеет простой эвтектический вид, что свидетельствует о неограниченной взаимной растворимости компонентов в жидкой фазе и полном отсутствии взаимной растворимости в твердом состоянии. Эвтектическая температура близка к –16°C, а эв-

Таблица 2. Значения температуры эвтектики ($T_{эвт}$), температуры ликвидуса ($T_{ликв}$) и энтальпии плавления эвтектики ($\Delta H_{эвт}$) для системы ЕС–SL

| Содержание SL | | $T_{эвт}, ^\circ\text{C}$ | $T_{ликв}, ^\circ\text{C}$ | $-\Delta H_{эвт}, \text{Дж/г}$ |
|---------------|--------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| мас. % | мол. % | | | |
| 0 | 0 | | 36.4 | 0 |
| 10 | 7.5 | -16.3 | 33.5 | 11.3 |
| 20 | 15.5 | -14.6 | 27.5 | 24.8 |
| 30 | 23.9 | -15.5 | 22.8 | 34.7 |
| 40 | 32.8 | -15.6 | 15.8 | 44.5 |
| 50 | 42.3 | -15.4 | 5.9 | 66.3 |
| 55 | 47.2 | -15.7 | 0.5 | 67.3 |
| 60 | 52.4 | -15.3 | -2.4 | 80 |
| 65 | 57.6 | -14.9 | -9.5 | 82.2 |
| 70 | 63.1 | -15.7 | -15.7 | 90.4 |
| 75 | 68.7 | -15.8 | -9.5 | 81.7 |
| 80 | 74.6 | -15.2 | -3.1 | 50 |
| 90 | 86.8 | -15.6 | 8.1 | 29.7 |
| 95 | 93.3 | -17.2 | 13.15 | 13.6 |
| 96.7 | 95.6 | -16.9 | 13.8* | 2.1 |
| | | | 18.7 | |
| 98.4 | 97.8 | -18.8 | 14.3* | 5.6 |
| | | | 21.3 | |
| 100 | 100 | — | 15.1* | 0 |
| | | | 26.4 | |

* Фазовый переход.

тектический состав соответствует 70 мас. % сульфолана. Положение эвтектики подтверждает приведенный там же треугольник Таммана, по-

строенный с использованием интегральных величин эндотермических эффектов, характеризующих плавление эвтектической смеси [12].

Как видно из рис. 1, на кривой нагрева индивидуального этиленкарбоната присутствует единственный эндотермический эффект при 36.4°C , отвечающий его плавлению. На кривой нагрева индивидуального сульфолана, помимо плавления при 26.4°C , наблюдается значительно более интенсивный эндотермический эффект при 15.1°C , обусловленный фазовым переходом из кристаллической фазы в мезоморфную (пластический кристалл), характеризующуюся свободным вращением молекул SL [6]. Правая ветвь ликвидуса на рис. 2 отражает этот фазовый переход и имеет вид, типичный для бинарных систем сульфолан–диполярный апротонный растворитель (например, [6, 19, 20]).

В интервале составов менее 50 и более 75 мас. % сульфолана на кривых нагрева наблюдается только два эндотермических эффекта, отвечающих плавлению эвтектической смеси и одного из компонентов. Кривые охлаждения этих образцов содержат экзотермические эффекты, отвечающие полной кристаллизации компонентов бинарной смеси (температуры кристаллизации в ходе охлаждения приведены в табл. 3). В этой области составов кривые охлаждения и нагрева хорошо воспроизводятся при повторных измерениях и не изменяются при варьировании условий измерений (охлаждение до -150 и до -90°C). Это свидетельствует о равновесном характере всех фазовых переходов, зафиксированных в областях составов 0–40 и 80–100 мас. % SL.

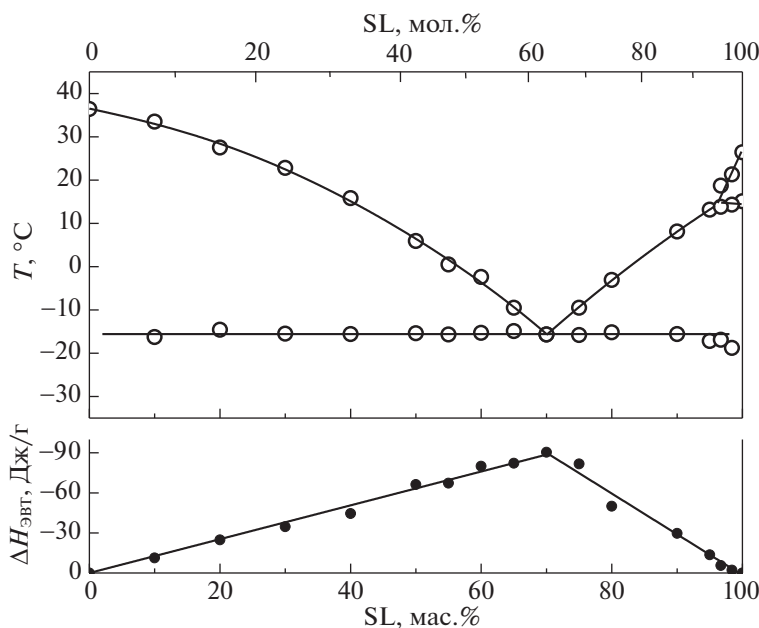


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы этиленкарбонат–сульфолан.

Таблица 3. Характеристики тепловых эффектов на кривых охлаждения от +50 до –150°C

| Содержание SL | | $T_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$ | | $T_g, ^\circ\text{C}$ |
|---------------|--------|------------------------------------|-------|-----------------------|
| мас. % | мол. % | | | |
| 0 | 0 | 7 | | – |
| 10 | 7.5 | 4 | –34 | – |
| 20 | 15.5 | –17 | –36 | – |
| 30 | 23.9 | –25 | –34 | – |
| 40 | 32.8 | – | –52 | – |
| 50 | 42.3 | – | – | –109.6 |
| 55 | 47.2 | – | – | –110.5 |
| 60 | 52.4 | – | – | –111.8 |
| 65 | 57.6 | – | – | –113.4 |
| 70 | 63.1 | – | –66 | –112.7 |
| 75 | 68.7 | – | –67 | –114.4 |
| 80 | 74.6 | – | –58 | – |
| 90 | 86.8 | –34 | –68 | – |
| 95 | 93.3 | –24 | –65 | – |
| 100 | 100 | 21 | –15** | – |

* По максимуму пика.

** Фазовый переход.

Совершенно иной тип термического поведения наблюдался в средней области составов от 50 до 75 мас. % SL. На кривых охлаждения этих образцов практически отсутствовали тепловые эффекты кристаллизации (за исключением едва заметных пиков у составов 70 и 75 мас. % SL), зато появились эффекты стеклования (табл. 3), что свидетельствует о переохлаждении жидкой фазы

в данном интервале составов. Поэтому кристаллизация компонентов происходит уже в процессе нагрева после расстеклования растворов ($T_g \sim -105^\circ\text{C}$), и на кривых ДСК в интервале от ~ -80 до $\sim -45^\circ\text{C}$ появляются соответствующие экзотермические эффекты, предшествующие эндотермическим эффектам плавления (рис. 1). На рис. 3 суммированы тепловые эффекты, относящиеся к фазовым и релаксационным переходам в метастабильной области системы в процессе нагрева. Измерения кривых ДСК в более узком интервале отрицательных температур (от -90 до $+50^\circ\text{C}$), не охватывающем стеклование, не изменили характера кривых охлаждения этих образцов, однако повлияли на форму кривых нагрева ниже температуры солидуса: двойные пики экзотермических эффектов стали неразделяющимися и несколько сдвинулись по шкале температуры (рис. 3). Повторные измерения в тех же режимах тоже оказывали некоторое (хотя и небольшое) влияние на контур и положение экзотермических пиков. Указанные особенности поведения, явно имеющие кинетическое происхождение, наблюдались только в интервале составов 50–60 мас. % SL (заштрихованная область на рис. 3), тогда как для образцов с 65–75 мас. % SL тепловые эффекты кристаллизации оставались почти неизменными (правая ветвь на рис. 3).

Особенности термического поведения системы EC–SL в средней области составов однозначно указывают на переход в метастабильное состояние переохлажденного раствора. Причиной этого, по-видимому, является резкое возрастание вязкости с понижением температуры в области концентраций 50–75 мас. % SL, что препятствует достижению состояния истинного равновесия и кристаллизации компонентов. (При температурах вблизи комнатной вязкость в системе EC–SL ведет себя обычным образом – монотонно возрастает с ростом концентрации сульфолана [11]).

Несмотря на метастабильность системы EC–SL в средней области составов при пониженных температурах, тепловые эффекты плавления на кривых нагрева, используемые для определения температур солидуса и ликвидуса, хорошо воспроизводятся как при повторных измерениях в одних и тех же условиях, так и при варьировании нижней границы температурного интервала измерений (-150 и -90°C). Использование другого режима охлаждения, включающего в себя изотермическую выдержку в течение 30 мин в области температуры кристаллизации, индивидуальной для каждого образца (табл. 3), с последующим охлаждением до -90°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ позволило избежать переохлаждения таких растворов и полностью завершить кристаллизацию в процессе охлаждения, т.е. предотвратить переход в метастабильное состояние переохлажденного раствора и получить затем кривые нагрева, отве-

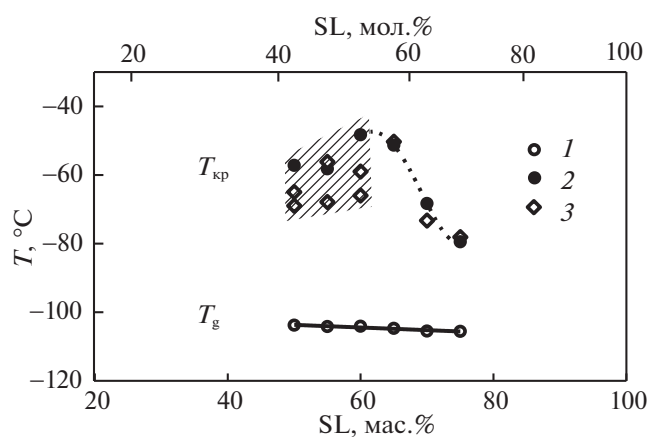


Рис. 3. Тепловые эффекты на кривых нагрева, характеризующие фазовые и релаксационные переходы в метастабильной области системы EC–SL: 1 – температура стеклования; 2 – температура кристаллизации (измерения от -90°C); 3 – температура кристаллизации (измерения от -150°C).

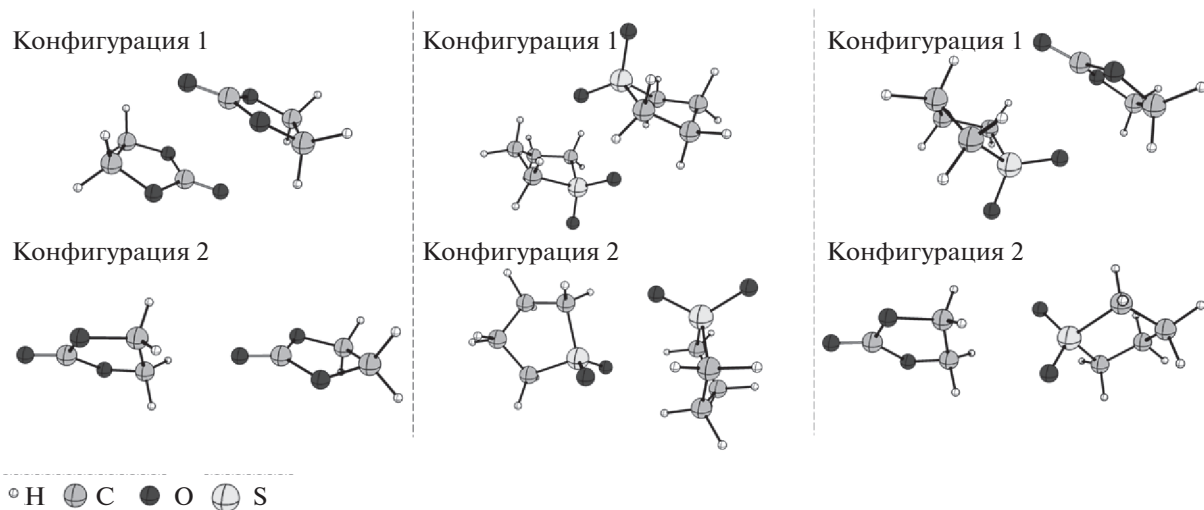


Рис. 4. Оптимизированные структуры димеров $(EC)_2$ (слева), $(SL)_2$ (в центре) и гетеромолекулярных ассоциатов $(EC-SL)$ (справа). (Конфигурация 1 – циклический (антипараллельный) димер; конфигурация 2 – линейный димер).

чающие достижению истинного равновесия. В этих условиях кривые нагрева имели типичный вид с двумя эндотермическими эффектами (за исключением эвтектического состава с единственным эндотермическим эффектом). Важно отметить, что температуры солидуса и ликвидуса для всех изученных образцов (включая склонную к переходу в метастабильное состояние среднюю область концентраций) не зависели от нижней температурной границы или режима охлаждения, что подтверждает корректность полученных результатов.

Из рис. 3 видно, что переход в метастабильное состояние, предположительно обусловленный резким ростом вязкости растворов с понижением

Таблица 4. Энергии Гиббса образования изолированных димерных ассоциатов из молекул растворителей

| № | Координация комплексов | $\Delta G_{\text{обр}}$, кДж/моль | |
|---|----------------------------------------------------------|------------------------------------|-------|
| | | 25°C | -70°C |
| 1 | $EC + EC \rightleftharpoons (EC)_2$ (конфигурация 1) | 2.5 | -11.2 |
| 2 | $EC + EC \rightleftharpoons (EC)_2$ (конфигурация 2) | 4.5 | -4.0 |
| 3 | $SL + SL \rightleftharpoons (SL)_2$ (конфигурация 1) | -2.2 | -18.3 |
| 4 | $SL + SL \rightleftharpoons (SL)_2$ (конфигурация 2) | -5.7 | -20.9 |
| 5 | $EC + SL \rightleftharpoons (EC-SL)$ (конфигурация 1) | -9.2 | -23.6 |
| 6 | $EC + SL \rightleftharpoons (EC-SL)$ (конфигурация 2) | -0.2 | -9.3 |

температуры, характерен для составов с мольным отношением компонентов, близким к 1 : 1. Это позволяет предположить, что причиной наблюдаемых отклонений могут быть особенности диполь-дипольных взаимодействий между разнородными молекулами этиленкарбоната и сульфолана. В этой связи, нами были выполнены квантовохимические расчеты структуры и устойчивости изолированных димерных ассоциатов, образованных одинаковыми $(EC-EC)$ и $(SL-SL)$ и разными $(EC-SL)$ молекулами компонентов. При проведении расчетов рассматривали две возможных конфигурации димеров – циклическую, или антипараллельную (конфигурация 1) и линейную типа голова–хвост (конфигурация 2). Оптимизированные структуры линейных и циклических димеров приведены на рис. 4, а их энергетические характеристики суммированы в табл. 3. Интересной особенностью линейных димеров, образованных двумя молекулами сульфолана, является их Т-образная конфигурация с разворотом плоскости кольца одной из молекул почти перпендикулярно плоскости кольца второй молекулы (рис. 4). Как оказалось, она наиболее энергетически выгодна, тогда как для гетеромолекулярного димерного комплекса $EC-SL$ более вероятно циклическая (антипараллельная) конфигурация (табл. 4). Величины ΔG , рассчитанные для образования димеров при 25 и -70°C, со всей определенностью указывают на повышение вероятности ассоциации молекул растворителей с понижением температуры. Димеризация молекул этиленкарбоната, маловероятная при 25°C и возможная при -70°C, скорее всего, приведет к образованию ассоциатов с циклической структурой (табл. 4). Несмотря на оценочный характер выполненных квантово-химических расчетов, отно-

сящихся к взаимодействию двух молекул в газовой фазе, их результаты позволяют судить о высоком взаимном сродстве разнородных молекул этиленкарбоната и сульфолана, обусловленном, по-видимому, близостью химической структуры и физико-химических свойств этих растворителей (табл. 1).

Представляет интерес сравнить исследуемую бинарную систему ЕС–SL с широко используемыми на практике смешанными растворителями на основе этиленкарбоната, в которых вторым компонентом является диалкилкарбонат линейного строения (DMC, DEC или EMC [21, 22]), а также со смесями ЕС с циклическими пропиленкарбонатом (PC) [21] и γ -бутиролактоном (GBL) [23]. При использовании в качестве смешанного растворителя для неводных электролитов в первую очередь представляют интерес составы вблизи эвтектических, так как именно они дают возможность наиболее значительно понизить рабочую температуру. При этом для оптимизации физико-химических и транспортных свойств электролита желательно, чтобы содержание этиленкарбоната в смешанном растворителе было достаточно высоким. Однако среди диалкилкарбонатов только DMC определенно дает фазовую диаграмму простого эвтектического типа с температурой эвтектики -8.6°C и эвтектическим составом 29.2 моль % ЕС [22].

Для двух других систем ЕС–EMC и ЕС–DEC экспериментально определяется только одна ветвь ликвидуса, относящаяся к ЕС, а температура эвтектики близка к $T_{\text{пл}}$ диалкилкарбоната [21, 22]; это говорит о максимальном смещении точки эвтектики от ЕС к соразстворителю. Как показано в [21, 24], такой характер фазовых диаграмм обусловлен плохой взаимной совместимостью компонентов, значительно различающихся не только по своей структуре, но и по температурам плавления. Очень похожи между собой фазовые диаграммы систем ЕС–PC [21, 24] и ЕС–GBL [23], где совместимость компонентов заметно выше, но разница в температурах плавления компонентов остается очень большой (-43°C у GBL и -53°C у PC против 36.4 у ЕС). Обе они относятся к простому эвтектическому типу. В изученной нами системе ЕС–SL с циклическим строением молекул обоих компонентов и близкими температурами плавления эвтектический состав оказался наиболее близким к эквимолярному (37 мол. % ЕС), а эвтектическая температура лежит на 52°C ниже, чем температура плавления индивидуального ЕС и на 44°C ниже, чем $T_{\text{пл}}$ сульфолана. Учитывая, что добавление литиевой соли в оптимальной для электропроводности концентрации $\sim 1\text{ M}$ [1], как правило, не меняет вида фазовой диаграммы бинарной системы, а лишь несколько снижает температуры фазовых переходов [22],

можно рекомендовать смесь ЕС–SL в качестве основы для получения электролитных растворов с нижним пределом рабочих температур $\sim -20^\circ\text{C}$.

Таким образом, сульфолан оказался очень эффективным соразстворителем для этиленкарбоната. Добавление SL существенным образом расширяет интервал гомогенно-жидкого состояния этой бинарной системы на основе высококипящих растворителей, делая ее привлекательной для практического использования в жидких и полимерных электролитных системах для металл-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00014). Квантовохимические расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере УФИЦ УФИХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu K. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11503. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
2. Ue M., Sasaki Y., Tanaka Y., Morita M. Nonaqueous Electrolytes with Advances in Solvents // In: T.R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue (Eds). Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. New York: Springer Science+Business Media, 2014. P. 93. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3_1
3. Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1993. 220 с. Demakhin A.G., Ovsyannikov V.M., Ponomarenko S.M. Elektrolitnye sistemy dlya litievyh HIT. Saratov: Izd-vo Sarat. un-ta, 1993. 220 p. (in Russian).
4. Eshetu G.G., Bertrand J.-P., Lecocq A. et al. // J. Power Sources. 2014. V. 269. P. 804. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.065>
5. Watanabe Y., Kinoshita S.-I., Wada S. et al. // J. Power Sources. 2008. V. 179. P. 770. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.006>
6. Jannelli L., Lopez A., Jaleti R., Silvestri L. // J. Chem. Eng. Data 1982. V. 27. P. 28.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с. Gordon J., Ford R.A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. New York: Wiley, 1972.
8. Máca J., Vondrák J., Sedlaříková M. // ECS Trans. 2014. V. 48. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.1149/04801.0135ecst>
9. Johnson P.H. The properties of ethylene carbonate and its use in electrochemical applications: A Literature Review // Lawrence Berkeley Lab., CA (USA), 1985. № LBL-19886. <https://escholarship.org/uc/item/8cg2t9r3>
10. Maca J., Frk M., Sedlarikova M. // RE&PQJ. 2013. V. 1. № 11. P. 218. <https://doi.org/10.24084/repqj11.261>
11. Morita M., Goto M., Matsuda Y. // J. Appl. Electrochem. 1992. V. 22. P. 901.
12. Rycerz L. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 113. P. 231. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3097-0>

13. *Becket G., Quah S., Hill J.* // J. Therm. Anal. Calorim. 1993. V. 40. № 2. P. 537.
<https://doi.org/10.1007/bf02546623>
14. *Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.* Differential Scanning Calorimetry. Second Edition. Berlin: Springer, 2003. 298 p.
15. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2010.
16. *Zhao Y., Schultz N.E., Truhlar D.G.* // J. Chem. Theory and Comput. 2006. V. 2. P. 364.
<https://doi.org/10.1021/ct0502763>
17. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
18. *Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5829.
<https://doi.org/10.1063/1.467146>
19. *Jannelli L., Pansini M.* // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. P. 428.
20. *Jannelli L., Inglese A., Sacco A., Ciani P.* // Zeitschrift für Naturforschung A. 1975. V. 30. № 1. P. 87.
21. *Ding M.S.* // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. P. 276.
<https://doi.org/10.1021/je034134e>
22. *Ding M.S., Xu K., Jow T.R.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 5. P. 1688.
23. *Chagnes A., Allouchi H., Carre B. et al.* // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 589.
24. *Ding M.S.* // J. Solution Chem. 2005. V. 34. № 3. P. 343.
<https://doi.org/10.1007/s10953-005-3054-z>