

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)

Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (УфИХ УФИЦ РАН)

На правах рукописи

Храмцова Людмила Александровна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМАХ
НА ОСНОВЕ АПРОТОННЫХ ДИПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

Направление 04.06.01 – Химические науки

Направленность Физическая химия

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Уфа – 2024

Работа выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Карасева Елена Владимировна
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник,
заведующая лабораторией
электрохимии
Уфимского Института химии -
обособленного структурного
подразделения Федерального
государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского
центра Российской академии наук

Рецензенты:

Кострюкова Наталья Викторовна
кандидат химических наук, доцент
кафедры безопасности производства и
промышленной экологии
ФГБОУ ВО Уфимского университета
науки и технологий

Овчинников Михаил Юрьевич
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
лаборатории химической физики
Уфимского Института химии -
обособленного структурного
подразделения Федерального
государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского
центра Российской академии наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Электрохимические накопители энергии (электрохимические аккумуляторы) получили широкое распространение в самых разнообразных областях современной техники – электронике, наземном и воздушном транспорте, возобновляемой энергетике и др.

Основными характеристиками аккумуляторов являются удельная энергия, удельная мощность, срок службы и стоимость. Удельная энергия аккумуляторов определяется теоретической удельной энергией используемой электрохимической системы. Наибольшей удельной энергией, 200-260 Вт·ч/кг, обладают литий-ионные аккумуляторы, которые в настоящее время достигли пределов своего развития. Дальнейшее увеличение удельной энергии аккумуляторов возможно только при использовании новых электрохимических систем, обладающих бóльшей теоретической энергией, чем литий-ионные системы.

Перспективной системой является система металлический литий-элементарная сера, удельная энергия которой составляет 2600 Вт·ч/кг, что более чем в 5 раз больше энергии литий-ионных электрохимических систем.

Разработка литий-серных аккумуляторов сталкивается с рядом трудностей, обусловленных тем, что элементарная сера не обладает электрохимической активностью. Электрохимическая активность серы проявляется лишь в растворенном состоянии в электролитных растворах.

Электрохимическое восстановление серы при разряде литий-серных аккумуляторов и окисление сульфида лития при их заряде сопровождается образованием полисульфидов лития – соединений, хорошо растворимых в апротонных электролитных системах. Поэтому актуальными задачами являются исследования влияния природы электролитных растворителей и литиевых солей на растворимость серы и полисульфидов лития, состав и физико-химические свойства образующихся систем.

Решение поставленных задач позволит разработать электролитные системы, обеспечивающие литий-серным аккумуляторам высокие энергетические характеристики и длительный срок эксплуатации в широком диапазоне рабочих температур.

Цель работы.

Установление влияния состава и свойств электролитных систем на основе апротонных диполярных растворителей (АДР) различной природы на растворимость серы и полисульфидов лития различной размерности и свойства образующихся растворов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучить растворимость серы и полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях, различающихся своими электронно-донорными и химическими свойствами, и электролитных системах на их основе.

2. Оценить удельную ионную проводимость растворов полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях, различающихся своими электронно-донорными и химическими свойствами, и электролитных системах на их основе.

3. Оценить применимость метода гальваностатической потенциометрической кулонометрии для исследования состава и электрохимических свойств растворов полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях, различающихся своими электронно-донорными и химическими свойствами, и электролитных системах на их основе.

Степень разработанности темы. Начиная с 2011 года количество научных публикаций и патентов по литий-серным ячейкам (аккумуляторам) начало увеличиваться практически в геометрической прогрессии – по данным базы Scopus на март 2022 года было опубликовано около 1500 статей и выдано более 800 патентов. Опубликованные работы в основном посвящены синтезу и изучению свойств сероуглеродных композитов, влиянию состава и структуры положительных серных электродов на их электрохимические свойства, циклированию отрицательных литиевых электродов в электролитах, содержащих полисульфиды лития, исследованиям влияния состава и свойств электролитов на основные закономерности электрохимических процессов в литий-серных аккумуляторах, теоретическому моделированию механизмов процессов электрохимических превращений серы и полисульфидов лития. Несмотря на большое количество научных публикаций и патентов, коммерчески приемлемые литий-серные аккумуляторы до сих пор не созданы из-за нерешенности ряда фундаментальных проблем и, прежде всего, проблемы создания электролитных систем, обеспечивающих литий-серным аккумуляторам высокую удельную энергию и длительную работоспособность (циклируемость). Проблема создания электролитных систем не может быть решена без фундаментальных исследований свойств электролитных систем на основе апротонных диполярных растворителей различной природы, содержащих полисульфиды лития различной размерности. Однако исследования в этой области носят ограниченный характер, что не позволяет решить проблему создания эффективных электролитов для литий-серных аккумуляторов.

Научная новизна. Впервые изучена:

- растворимость элементарной серы в сульфолане – перспективном растворителе электролитов литий-серных аккумуляторов – и сульфолановых растворах литиевых солей различной природы;

- растворимость полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в сульфолане и электролитах на его основе;

- удельная ионная электропроводность полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в сульфолане и электролитах на его основе;

- оценена возможность использования метода гальваностатической потенциометрической кулонометрии для исследования состава и электрохимических свойств растворов полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях, различающихся своими электронно-донорными и химическими свойствами, и в электролитных системах на их основе.

Объекты исследования. Объектами исследований были выбраны следующие апротонные диполярные растворители, наиболее часто применяемые в литий-серных

аккумуляторах: 1,3-диоксолан, диметиловый эфир этиленгликоля (1,2-диметоксиэтан, глим), диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим), диметиловый эфир триэтиленгликоля (триглим), диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (тетраглим) и сульфолан. В качестве электролитных солей использовали гексафторфосфат лития (LiPF_6 , DN=2.5), бис-(трифторметансульфонил)имид лития ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, DN=5.4), тетрафторборат лития (LiBF_4 , DN=6.0), перхлорат лития (LiClO_4 , DN=8.44) и трифторметансульфонат лития (трифлат лития, LiSO_3CF_3 , DN=16.9). Были изучены растворимость и свойства полисульфидов лития различной размерности – октасульфида лития (Li_2S_8), тетрасульфида лития (Li_2S_4) и дисульфида лития (Li_2S_2) – в выбранных растворителях и электролитах на их основе.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты проведенных исследований позволяют разработать научные подходы к созданию электролитных систем, обеспечивающим литий-серным аккумуляторам высокие энергетические и эксплуатационные характеристики.

Методология и методы исследования. Растворы полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) готовили взаимодействием стехиометрических количеств серы и сульфида лития в апротонных диполярных растворителях и электролитных системах на их основе. Для исследования растворимости серы в апротонных диполярных растворителях и электролитах на их основе использовали метод спектрофотометрии, растворимости полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) – метод обратного йодометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования, удельной ионной электропроводности полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) – метод спектроскопии электрохимического импеданса, состава и электрохимических свойств растворов полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) – метод гальваностатической потенциометрической кулонометрии. Разложение спектров поглощения серы в УФ- и видимой областях на индивидуальные составляющие проводили с помощью программного обеспечения Origin Pro.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований растворимости элементарной серы и полисульфидов лития – Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2 – в апротонных диполярных растворителях, различающихся своими электронно-донорными и химическими свойствами, и электролитных системах на их основе.
2. Результаты исследований электрохимических свойств – удельной электропроводности и электрохимической активности растворов полисульфидов лития – Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2 – в апротонных диполярных растворителях, различающихся своими электронно-донорными и химическими свойствами, и электролитных системах на их основе.
3. Общие закономерности электрохимических превращений серы и полисульфидов лития – Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2 – в электролитных системах, различающихся своими электронно-донорными и химическими свойствами.

Степень достоверности. Достоверность представленных результатов гарантируется высоким методическим уровнем выполнения работы и базируется на значительном объеме

экспериментальных данных, полученных с использованием современного аналитического оборудования, и анализа полученных результатов.

Апробация работы. Материалы научно-квалификационной работы представлены на II Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН «Вершины науки – покорять молодым! Современные достижения химии в работах молодых ученых», Уфа, УФИХ УФИЦ РАН (2021 г.), XVI Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Уфа, УФИХ УФИЦ РАН (2021 г.), на Конкурсе на лучшие научно-исследовательские работы Уфимского Института химии УФИЦ РАН (2021 г.), XVII Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Москва, Сколково (2022 г.), на 9th Workshop «Lithium-sulfur batteries» (Дрезден, 2022 г.).

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; осуществлении экспериментов, подготовке исследуемых образцов и изучении их свойств, интерпретации полученных результатов; подготовке результатов экспериментов к публикации в научных журналах. Автор, совместно с научным руководителем к.х.н. Карасевой Е.В. и д.х.н., проф. Колосницыным В.С., сформулировал цель, задачи и основные научные выводы работы. Результаты исследований, представленные в научно-квалификационной работе, получены лично автором.

Публикации. По материалам научно-квалификационной работы опубликовано 5 статей, 3 из которых входят в систему цитирования Scopus и Web of Science, 2 – в перечень ВАК, и тезисы 6 докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Объем и структура диссертации.

Научно-квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы на тему «Механизмы химических и электрохимических процессов в литий-серных аккумуляторах», экспериментальной части, обсуждения результатов (3 раздела), заключения, выводов и списка цитируемой литературы (159 источников). Объем работы составляет 142 страницы машинописного текста. Работа содержит 38 рисунков и 29 таблиц.

Работа выполнена в лаборатории электрохимии УФИХ УФИЦ РАН в соответствии с планами научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по темам государственного задания «Развитие методов повышения эффективности аккумуляции электрической энергии в электрохимических системах различного типа. Разработка новых электролитов и электродных материалов для суперконденсаторов, литиевых и литий-ионных аккумуляторов, повышающих их удельную энергию, мощность и длительность эксплуатации» (№ гос. регистрации АААА-А17-117011910031-7, АААА-А20-120012090022-1, 2017-2021 гг) и «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии» (№ гос. регистрации 122031400252-2, 2022-2024 гг), а также при финансовой поддержке гранта РНФ (совместный проект с Государственным фондом естественных наук Китая, NSFC), проект №21-43-00006 «Ион-сольватные комплексы полисульфидов лития и их

электрохимическое поведение в литий-серных аккумуляторах», 2021-2023 гг. и гранта РФФИ №21-53-46005 «Электролит как ключевой фактор, определяющий удельную энергию литий-серных аккумуляторов», 2021-2023 гг. Эксперименты выполнены на оборудовании лаборатории электрохимии УФИХ УФИЦ РАН.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность всем сотрудникам лаборатории электрохимии Отдела электрохимической энергетики УФИХ УФИЦ РАН за помощь в подготовке реагентов и проведении отдельных экспериментов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность диссертационного исследования, поставлена цель, определены задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава (литературный обзор) посвящена общим представлениям о литий-серных аккумуляторах, об их устройстве, составе положительного и отрицательного электродов, о применяемых электролитах, методах получения полисульфидов лития (промежуточных продуктов электрохимических превращений серы) и методах исследования их состава, физико-химических и электрохимических свойствах полисульфидов лития в АДР и электролитах на их основе. Также рассматриваются процессы ассоциации-диссоциации полисульфидов лития в АДР и электролитах на их основе, механизмы электрохимических превращений сульфида и полисульфидов лития при заряде и разряде литий-серных аккумуляторов.

Во второй главе представлены объекты исследований, используемые методики подготовки реагентов и объектов к исследованиям, методики приготовления растворов электролитов, серы и полисульфидов лития в апротонных диполярных растворителях и электролитах на их основе, методики изготовления серных электродов, а также методы определения состава и свойств полисульфидов лития.

В третьей главе представлены результаты определения растворимости элементарной серы в апротонных диполярных растворителях, в 1М растворах бис(трифторметансульфонил)имида лития, в сульфолановых растворах литиевых солей с концентрацией 1М. Оценено влияние концентрации перхлората лития на растворимость элементарной серы в сульфолане. В разделе 3.2 представлены результаты определения растворимости полисульфидов лития различной размерности – ди-, тетра- и октасульфидов лития – в апротонных диполярных растворителях и в сольватных комплексах литиевых солей с сульфоланом, проведена оценка влияния концентрации перхлората лития на скорость образования и растворимость полисульфидов лития в сульфолане.

В четвертой главе представлены результаты определения удельной ионной проводимости растворов полисульфидов лития различной размерности – ди-, тетра- и октасульфидов лития – в апротонных диполярных растворителях различной природы и в сольватных комплексах литиевых солей с сульфоланом. Оценено влияние концентрации

перхлората лития на удельную электропроводность полисульфидов лития различной размерности в сульфолане.

В пятой главе представлены результаты оценки возможности применения метода гальваностатической потенциометрической кулонометрии для определения состава (содержания сульфидной и общей серы) полисульфидов лития различной размерности в АДР и электролитах на их основе.

Обсуждение результатов

1. Определение растворимости элементарной серы и полисульфидов лития в апротонных диполярных растворителях и электролитных системах на их основе

В твердофазном состоянии элементарная сера не обладает электрохимической активностью, однако сера способна растворяться в апротонных диполярных растворителях (АДР) и электролитах на их основе. Далее растворенная сера из раствора электролита сорбируется на углеродных частицах положительного электрода литий-серных аккумуляторов и в сорбционном состоянии вступает в электрохимические реакции. Поэтому при разработке электролитных систем для литий-серных аккумуляторов стоит придавать большое значение исследованиям растворимости серы.

1.1 Растворимость элементарной серы в апротонных диполярных растворителях

Растворимость серы была изучена методом спектрофотометрии в 1,3-диоксолане, 1,2-диметоксиэтаноле (глиме), диглиме, триглиме, тетраглиме и сульфолане. Полученные спектры поглощения представлены на рисунке 1.1. По полученным значениям коэффициентов молярной экстинкции рассчитывали содержание серы в ее насыщенных растворах при различных длинах волн – 225, 265 и 284 нм, соответствующих положениям максимумов на спектрах

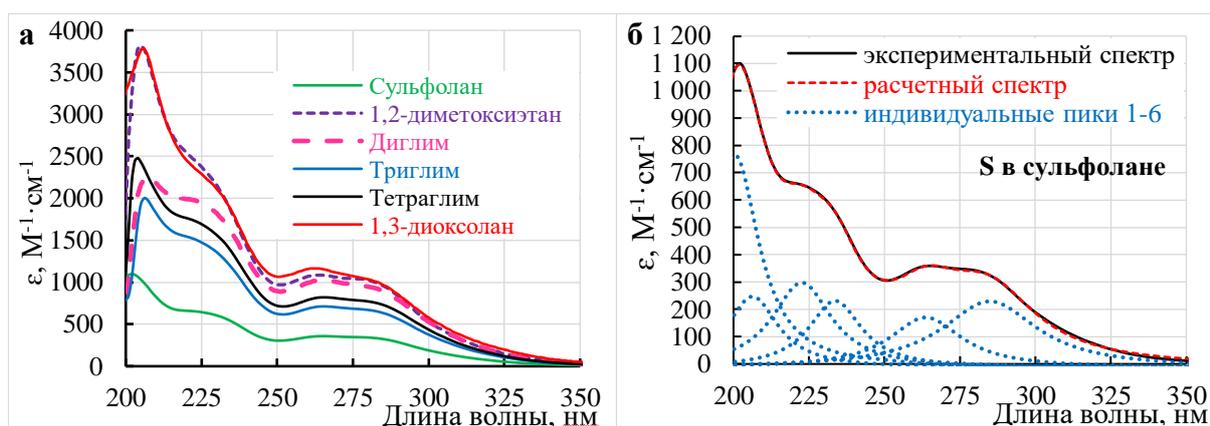


Рисунок 1.1 – Электронные спектры поглощения растворов серы в апротонных растворителях при 30 °С: а – коэффициенты молярной экстинкции растворов серы в АДР; б – спектр поглощения раствора серы в сульфолане, подвергнутый обработке в программе OriginPro2016 с использованием функции распределения Лоренца

Рассчитанные значения растворимости серы в растворителях приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Растворимость серы в апротонных диполярных растворителях при 30 °С

Растворитель	Растворимость серы в растворе, $\times 10^{-3}$ моль/л			
	225 нм	265 нм	284 нм	Среднее
Диглим	66.2	66.3	66.6	66.4
Сульфолан	80.7	84.0	81.1	82.0
1,3-Диоксолан	91.0	92.3	96.3	93.2
Тетрагим	93.8	93.0	92.9	93.2
1,2-Диметоксиэтан	113.8	119.6	109.6	114.2
Тригим	118.4	115.2	112.2	115.2

Из полученных данных следует, что сера лучше всего растворима в триглиме (115.2×10^{-3} моль/л), а меньше всего – в диглиме (66.4×10^{-3} моль/л). Анализ полученных данных показал, что каких-либо взаимосвязей между свойствами изученных апротонных растворителей и растворимостью серы в них не наблюдается.

1.2 Растворимость элементарной серы в 1М растворах $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в апротонных диполярных растворителях

Одной из перспективных литиевых солей для электролитов литий-серных аккумуляторов является бис(трифторметансульфонил)имид лития ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$). Поэтому методом спектрофотометрии нами была изучена растворимость серы в 1М растворах $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в АДР, которые считаются наиболее подходящими растворителями для электролитов литий-серных аккумуляторов.

В таблице 1.2 приведены рассчитанные значения концентрации серы в растворах. Наибольшая растворимость серы наблюдается в 1М растворе $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в 1,3-диоксолане – 30.6×10^{-3} моль/л, а наименьшая в 1М растворе $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в сульфолане – 9.0×10^{-3} моль/л.

Таблица 1.2 – Растворимость серы в 1М растворах $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в апротонных диполярных растворителях при 30 °С

Растворитель	Растворимость серы в 1М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в АДР, $\times 10^{-3}$ моль/л			
	225 нм	265 нм	284 нм	Среднее
Сульфолан	9.4	8.9	9.0	9.0
1,2-Диметоксиэтан	19.9	19.6	19.3	19.6
Диглим	20.6	20.6	20.5	20.6
Тригим	23.3	23.0	23.5	23.3
Тетрагим	28.7	28.6	28.7	28.7
1,3-Диоксолан	31.8	29.2	30.8	30.6

Исследования показали, что по мере увеличения содержания этилен-оксидных звеньев в глинах растворимость серы в присутствии бис(трифторметансульфонил)имида лития увеличивается.

1.3 Растворимость элементарной серы в сульфолановых растворах литиевых солей (1М)

Нами было изучено влияние природы аниона литиевых солей на растворимость серы в сульфолане. Спектры поглощения по форме и положениям максимумов схожи со спектрами серы в АДР и в 1М растворах $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в АДР.

Установлено, что природа аниона влияет на растворимость серы, однако корреляции между DN аниона и растворимостью серы не наблюдается (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Растворимость серы в 1М сульфолановых растворах литиевых солей при 30 °С

Фоновая соль, (с = 1М)	Растворимость серы в 1М растворе фоновой соли в сульфолане, $\times 10^{-3}$ моль/л			
	225 нм	265 нм	284 нм	Среднее
$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$	8.9	9.1	9.0	9.0
LiCF_3SO_3	9.7	10.1	10.1	9.9
LiPF_6	13.3	13.0	13.0	13.1
LiClO_4	15.8	15.7	15.8	15.8
LiBF_4	19.8	19.8	19.7	19.8

Наибольшая растворимость серы наблюдается в 1М сульфолановом растворе тетрафторбората лития – 19.8×10^{-3} моль/л, наименьшая – в 1М сульфолановом растворе $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ – 9.0×10^{-3} моль/л.

1.4 Влияние концентрации перхлората лития на растворимость элементарной серы в сульфолане

Для оценки влияния концентрации литиевой соли на электронные спектры и растворимость серы в сульфолане были зарегистрированы электронные спектры поглощения серы в сульфолановых растворах перхлората лития различной концентрации – 0.5М, 1.0М, 1.5М, 2.0М и 2.35М (рисунок 1.2).

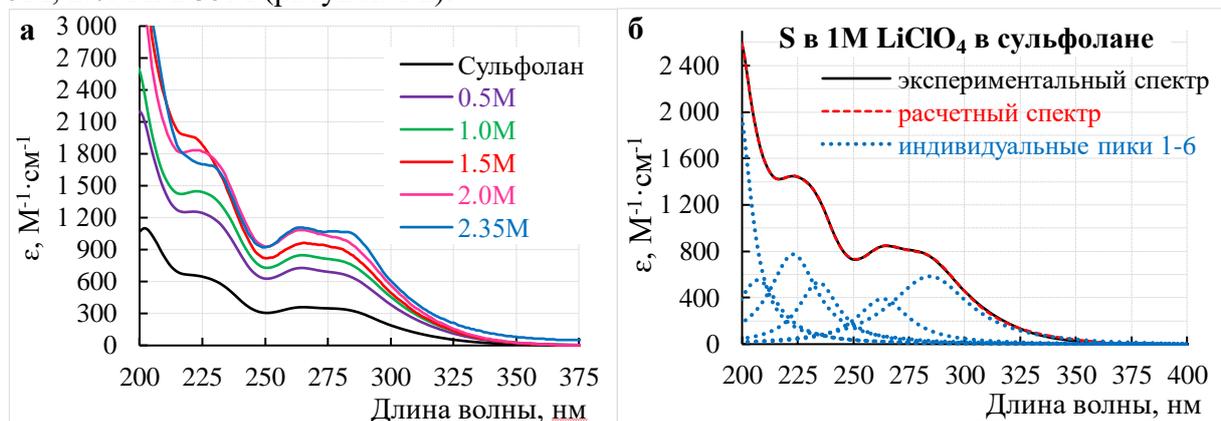


Рисунок 1.2 – Электронные спектры поглощения растворов серы в растворах LiClO_4 в сульфолане при 30 °С: а – коэффициенты молярной экстинкции ненасыщенных растворов серы. Концентрация перхлората лития в сульфолане указана в легенде; б – спектр коэффициента экстинкции раствора серы в 1М LiClO_4 в сульфолане, подвергнутый обработке в программе OriginPro2016 с использованием функции распределения Лоренца

Исследования показали, что с ростом концентрации растворов перхлората лития в сульфолане положение максимумов полос поглощения практически не изменяются, а коэффициенты молярной экстинкции изменяются сложным образом (рисунок 1.3). Влияние концентрации перхлората лития на интенсивность полос поглощения и растворимость серы может быть объяснена изменением интенсивности взаимодействия серы с молекулами «свободного» и «связанного с катионом лития» сульфолана.

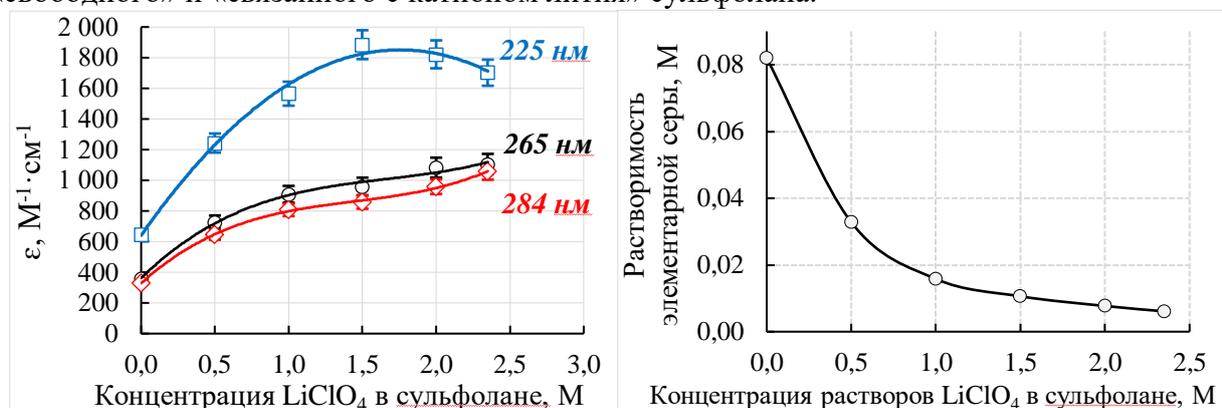


Рисунок 1.3 – Влияние концентрации растворов перхлората лития в сульфолане на молярные коэффициенты экстинкции серы при различных длинах волн (слева) и растворимость серы в сульфолановых растворах перхлората лития различной концентрации (справа) при 30 °С.

Таким образом, исследования по изучению растворимости серы в апротонных растворителях и электролитах на их основе при 30 °С, проведенные нами, показали, что:

- растворимость серы в изученных апротонных растворителях не коррелирует с их физико-химическими свойствами (донорными числами, акцепторными числами и диэлектрической проницаемостью);

- по растворимости серы изученные апротонные растворители располагаются в ряд: диглим (66.4×10^{-3} моль/л) < сульфолан (82.0×10^{-3} моль/л) < 1.3-диоксолан (93.2×10^{-3} моль/л) = тетраглим (93.2×10^{-3} моль/л) < глим (114.2×10^{-3} моль/л) < триглим (115.2×10^{-3} моль/л);

- введение $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в апротонные растворители уменьшает растворимость серы в 3-9 раз;

- в 1М сульфолановых растворах литиевых солей растворимость серы в 4-9 раз ниже, чем в сульфолане. Растворимость серы в 1М сульфолановых растворах наиболее высока в присутствии тетрафторбората лития (19.8×10^{-3} моль/л), чуть ниже в LiClO_4 (15.8×10^{-3} моль/л), и затем в LiPF_6 (13.1×10^{-3} моль/л), LiCF_3SO_3 (9.9×10^{-3} моль/л) и $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (9.0×10^{-3} моль/л);

- увеличение концентрации литиевых солей приводит к уменьшению растворимости серы в апротонных растворителях. Увеличение содержания перхлората лития в сульфолане приводит к существенному нелинейному снижению растворимости серы – при увеличении концентрации перхлората лития с 0.5М до 2.35М растворимость серы уменьшается почти в 6 раз, с 32.9×10^{-3} моль/л до 5.8×10^{-3} моль/л.

1.5 Растворимость полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях и электролитных системах на их основе

Полисульфиды лития являются промежуточными продуктами электрохимических превращений серы и растворяются в электролитах. Растворимость и формы существования полисульфидов лития в электролитах во многом определяют энергетические (удельную энергию и мощность) и эксплуатационные (длительность циклирования и срок службы) характеристики ЛСА.

Поскольку при электрохимическом восстановлении серы первоначально образуется октасульфид лития, первоначально была изучена его растворимость в сульфолане и сульфолановых растворах перхлората лития. Так как полисульфиды лития склонны к реакциям со- и диспропорционирования, в их растворах могут существовать длинноцепные полисульфиды лития с большим и меньшим количеством атомов серы в полисульфидной цепи. При характеристике растворов полисульфидов лития обычно используют номинальный состав полисульфидов лития, отражающий среднее количество атомов серы в их составе. По этой причине под растворами окта-, тетра- и дисульфидов лития мы подразумеваем растворы длинно-, средне- и короткоцепных полисульфидов лития, номинальный состав которых формально описываются формулами Li_2S_8 , Li_2S_4 и Li_2S_2 , соответственно.

1.6 Растворимость полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях

Для оценки растворимости полисульфидов лития были приготовлены растворы Li_2S_8 , Li_2S_4 и Li_2S_2 в тех же растворителях, что и растворы серы – в 1,3-диоксолане, 1,2-диметоксиэтаноле, диглиме, триглиме, тетраглиме и сульфолане.

На примере октасульфида лития первоначально была оценена скорость их образования в АДР. Скорость образования октасульфида лития в АДР оценивали по изменениям интенсивности полос поглощения в электронных спектрах поглощения через определенные промежутки времени. Эволюция электронных спектров поглощения раствора Li_2S_8 в сульфолане в процессе их образования представлена на рисунке 1.4.

Проведенные исследования показали, что скорость образования полисульфидов лития существенно зависит от природы растворителя. Октасульфид лития быстрее всего образуется в сульфолане и триглиме, а медленнее всего – в глиме и 1,3-диоксолане. Примерно через 100 часов непрерывного перемешивания изменения в спектрах поглощения прекращались, что могло свидетельствовать о насыщении растворов октасульфидами лития.

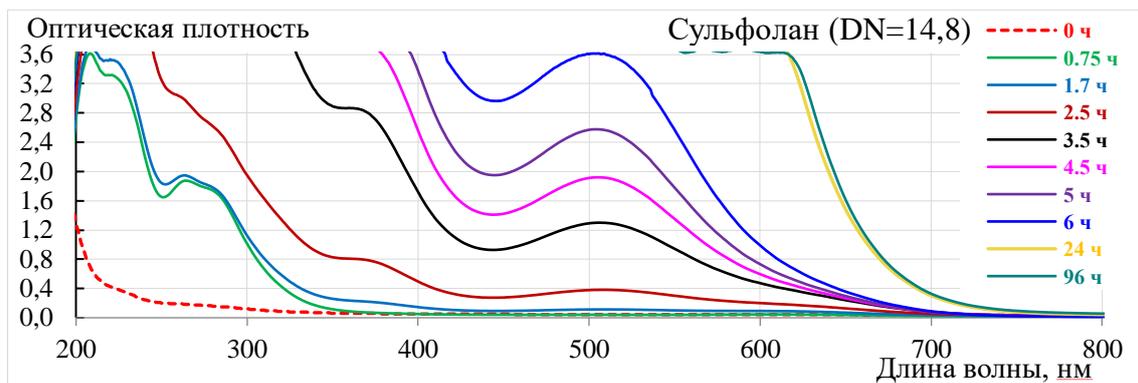


Рисунок 1.4 – Эволюция электронных спектров поглощения растворов октасульфида лития в сульфолане в процессе их образования. Числа на диаграмме – время в часах от момента приготовления раствора до регистрации спектра поглощения.

Через 100 часов после начала контакта смеси серы и сульфида лития с АДР и непрерывного перемешивания, жидкую фазу отделяли от нерастворившейся твердой фазы центрифугированием. В растворе методом обратного йодометрического титрования определяли концентрацию полисульфидов лития, полученные данные представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Растворимость полисульфидов лития различной размерности в апротонных диполярных растворителях

Растворитель	DN	AN	ϵ	Динамическая вязкость, мПа·с	Растворимость полисульфидов лития при $t=30^\circ\text{C}$, (± 0.01) моль/кг		
					Li_2S_2	Li_2S_4	Li_2S_8
Сульфолан	14.8	19.2	44.0	10.019	0.07	0.27	0.33
1,2-Диметоксиэтан	18.6	10.9	7.20	0.9735	< 0.01	0.21	0.35
Триглим	14.0	10.5	7.53	1.886	0.005	0.21	0.29
1,3-Диоксолан	18.0	-	9.80	0.714	0.08	0.22	0.32

Результаты определения растворимости полисульфидов лития различной размерности в АДР показали, что:

- корреляции между свойствами растворителей и растворимостью полисульфидов лития не наблюдается;
- растворимость полисульфидов лития в апротонных диполярных растворителях изменяется в зависимости от размера полисульфидной цепи – с увеличением длины цепи от Li_2S_2 до Li_2S_8 увеличивается и их растворимость.

1.7 Влияние концентрации перхлората лития на скорость образования и растворимость полисульфидов лития в сульфолане

Растворимость октасульфида лития в сульфолане и сульфолановых растворах перхлората лития определяли методом йодометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки. Было установлено, что растворимость октасульфида лития уменьшается по мере увеличения концентрации перхлората лития в сульфолане (рисунок 1.5).

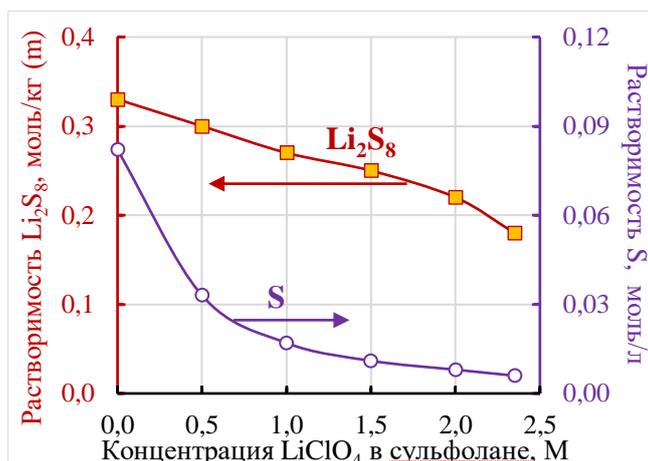


Рисунок 1.5 – Влияние концентрации перхлората лития на растворимость серы и октасульфида лития в сульфолане при 30 °С.

Поскольку в октасульфид лития входит 8 атомов серы, мы пересчитали полученную концентрацию на элементарную серу и сопоставление показало, что растворимость серы в форме октасульфида лития в сульфолане и сульфолановых растворах перхлората лития существенно, на один-два порядка, выше растворимости элементарной серы. Расчетные данные сведены в таблицу 1.5.

Таблица 1.5 – Растворимость серы и октасульфида лития в сульфолановых растворах перхлората лития (30 °С)

Концентрация LiClO_4 , М	Растворимость в сульфолане		
	S, моль/л	Li_2S_8 , моль/кг	S в форме Li_2S_8 , моль/кг
0	0.082	0.33	2.64
0.5	0.033	0.30	2.40
1.0	0.017	0.27	2.16
1.5	0.011	0.25	2.00
2.0	0.008	0.22	1.76
2.35	0.006	0.18	1.44

Помимо исследований растворимости октасульфида лития, нами была оценена растворимость тетра- и дисульфидов лития в сульфолановых растворах перхлората лития различных концентраций, полученные результаты представлены в таблице 1.6 и рисунке 1.6.

Таблица 1.6 – Растворимость полисульфидов лития различной размерности в сульфолановых растворах перхлората лития различных концентраций

Концентрация раствора LiClO_4 в сульфолане, М	Растворимость полисульфидов лития при $t=30^\circ\text{C}$, (± 0.01) моль/кг		
	Li_2S_2	Li_2S_4	Li_2S_8
0.0	0.07	0.27	0.33
0.5	0.20	0.29	0.30
1.0	0.16	0.25	0.27
1.5	0.13	0.23	0.25
2.0	0.08	0.20	0.22
2.35	0.09	0.21	0.18

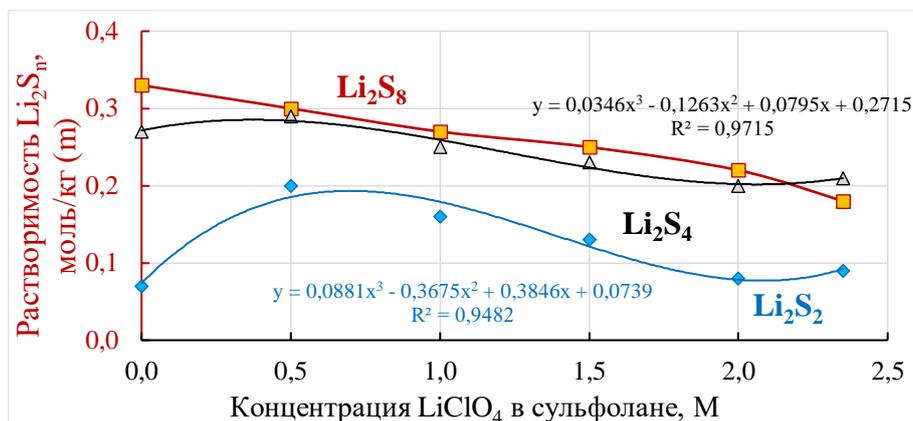


Рисунок 1.6 – Влияние концентрации перхлората лития на растворимость полисульфидов лития различной размерности в сульфолане при 30 °C.

Анализ результатов определения растворимости полисульфидов лития в сульфолановых растворах перхлората лития показал, что корреляции между концентрацией перхлората лития и растворимостью ди- и тетрасульфидов лития в сульфолане не наблюдается.

1.8 Растворимость полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в сольватных комплексах литиевых солей с сульфоланом

В работе была изучена растворимость полисульфидов лития различной размерности в сольватных комплексах перхлората лития и бис(трифторметансульфонил)имида лития с сульфоланом. Полученные данные по растворимости сведены в таблицу 1.7.

Таблица 1.7 – Растворимость полисульфидов лития различной размерности в сольватных комплексах литиевых солей с сульфоланом

Растворитель	Растворимость полисульфидов лития при $t=30^\circ\text{C}$, ($\pm 0,01$) моль/кг		
	Li_2S_2	Li_2S_4	Li_2S_8
Сульфолан	0,07	0,27	0,33
$\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{Сульфолан}$ (2,35М)	0,09	0,21	0,18
$\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2 \cdot 4\text{Сульфолан}$ (1,9М)	0,04	0,09	0,12

Из таблицы 1.7 следует, что растворимость тетрасульфида и октасульфида лития в сольватных комплексах перхлората и бис(трифторсульфонил)имида лития с сульфоланом меньше, чем в сульфолане, а растворимость Li_2S_2 – сопоставима. С увеличением длины полисульфидной цепи растворимость в сульфолане и в сольватном комплексе $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ с сульфоланом увеличивается.

Таким образом, исходя из полученных экспериментальных данных по определению растворимости серы и полисульфидов лития различной размерности в АДР и электролитах на их основе, можно сделать следующие выводы:

- метод спектрофотометрии является удобным и простым методом определения растворимости серы в АДР и электролитах на его основе. Введение литиевых солей в АДР приводит к уменьшению растворимости серы. Корреляция между природой литиевой соли и растворимостью серы в сульфолане не наблюдается. Увеличение концентрации литиевой соли (перхлората лития) приводит к уменьшению растворимости серы.

- метод обратного йодометрического титрования является удобным и простым методом определения растворимости полисульфидов лития различной размерности в АДР и

электролитах на его основе. Корреляция между свойствами растворителей и растворимостью октасульфидов лития отсутствует. Увеличение концентрации литиевых солей приводит к уменьшению растворимости октасульфида лития в сульфолане.

- корреляции между свойствами растворителей и растворимостью полисульфидов лития различной длины не наблюдается. Растворимость полисульфидов лития в АДР и электролитах на их основе в 3-4 раза выше растворимости элементарной серы. С увеличением длины полисульфидной цепи в ряду $\text{Li}_2\text{S}_2 - \text{Li}_2\text{S}_4 - \text{Li}_2\text{S}_8$ растворимость полисульфидов лития в АДР и электролитах на их основе увеличивается. Увеличение концентрации литиевой соли (перхлората лития) в сульфолане приводит к уменьшению растворимости октасульфида лития, а растворимость тетра- и дисульфида лития изменяется сложным образом. Растворимость тетрасульфида и октасульфида лития в сольватных комплексах перхлората и бис(трифторсульфонил)имида лития с сульфоланом меньше, чем в сульфолане, а растворимость Li_2S_2 – сопоставима.

2.1 Удельная ионная проводимость растворов полисульфидов лития (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях различной природы

Скорость электрохимической реакции, которая определяет мощность аккумуляторов, во многом зависит от электропроводности электролита. Электропроводность электролитной системы может существенно изменяться в процессе заряда и разряда литий-серных аккумуляторов из-за растворения полисульфидов лития и образования их кластеров. Удельная электропроводность зависит от концентрации носителей ионов, вязкости раствора и температуры. Поэтому нами была изучена удельная электропроводность растворов полисульфидов лития различной размерности в АДР, электролитных системах на их основе и сольватных комплексах литиевых солей с АДР.

В качестве растворителей использовали 1,3-диоксолан, 1,2-диметоксиэтан, триглим, и сульфолан. Удельную электропроводность определяли в микро-ячейках с блокирующими электродами из полированной нержавеющей стали методом спектроскопии электрохимического импеданса с помощью потенциостата-гальваностата BioLogic SP-200 при температуре 30°C. Полученные результаты представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Удельная электропроводность растворов полисульфидов лития в апротонных диполярных растворителях при 30 °С

Растворитель	Растворитель			Растворимость в АДР, моль/кг			Удельная ионная электропроводность, $\times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		
	DN	Динамическая вязкость, мПа·с	ϵ	Li_2S_2	Li_2S_4	Li_2S_8	Li_2S_2	Li_2S_4	Li_2S_8
1,2-Диметоксиэтан	18.6	0.455	7.07	< 0.01	0.21	0.35	0.15	0.63	2.09
1,3-Диоксолан	18.0	0.714	9.8	0.08	0.22	0.32	0.02	0.19	0.20
Триглим	14.0	1.886	7.5	0.005	0.21	0.29	0.14	0.50	0.84
Сульфолан	14.8	10.019	43.3	0.07	0.27	0.33	0.44	0.88	0.96

Из полученных данных видно, что удельная электропроводность растворов полисульфидов лития увеличивается с увеличением длины полисульфидной цепи для всех изученных АДР. С увеличением диэлектрической проницаемости растворителей удельная электропроводность также возрастает.

Сопоставление значений удельной электропроводности сульфолановых растворов литиевых солей и полисульфидов лития близких концентраций показывает, что они сопоставимы – удельная электропроводность сульфолановых растворов наиболее употребимых литиевых солей в 1.5-2 раза выше электропроводности полисульфидов лития (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Удельная электропроводность растворов литиевых солей и полисульфидов лития в сульфолане при 30 °С

Система литиевая соль – сульфолан	Концентрация соли, моль/кг	Удельная ионная электропроводность, $\times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
LiPF ₆	0.182	1.53
LiClO ₄	0.210	1.26
LiBF ₄	0.196	1.00
LiCF ₃ SO ₃	0.193	0.79
LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.234	1.63
LiNO ₃	0.247	0.24
Li ₂ S ₈	0.33	0.96
Li ₂ S ₄	0.27	0.88
Li ₂ S ₂	0.07	0.44

2.2 Влияние концентрации перхлората лития на удельную ионную проводимость растворов полисульфидов лития (Li₂S₈, Li₂S₄, Li₂S₂) в сульфолане

Растворение полисульфидов лития в сульфолановых растворах литиевых солей может приводить к увеличению вязкости раствора, а вязкость может оказывать существенное влияние на электропроводность растворов. Нами было изучено влияние концентрации LiClO₄ (0.25М, 0.5М, 1М, 1.5М, 2М, 2.35М) на удельную ионную проводимость сульфолановых растворов полисульфидов лития различной размерности. Полученные результаты представлены в таблице 2.3 и на рисунке 2.1.

Таблица 2.3 – Влияние концентрации LiClO₄ на удельную ионную проводимость сульфолановых растворов полисульфидов лития (30°С)

Концентрация LiClO ₄ , М	Удельная ионная электропроводность, $\times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$			
	без Li ₂ S _n	Li ₂ S ₂	Li ₂ S ₄	Li ₂ S ₈
0 (сульфолан)	-	0.44	0.88	0.96
0.25	1.28	1.54	1.41	1.25
0.50	1.91	1.97	1.59	1.08
1.00	2.22	2.08	1.49	0.94
1.50	2.10	1.88	1.19	0.74
2.00	1.78	1.37	0.78	0.70
2.35	1.46	1.10	0.65	0.72

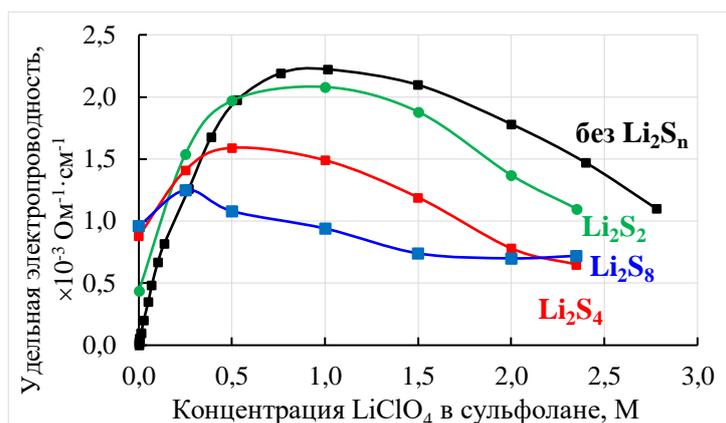


Рисунок 2.1 – Влияние концентрации LiClO₄ и длины полисульфидной цепи на удельную ионную проводимость сульфолановых растворов полисульфидов лития при 30 °С.

Исследования показали, что насыщение растворов перхлората лития в сульфолане полисульфидами лития приводит к снижению удельной ионной проводимости растворов – насыщение длинноцепными полисульфидами лития приводит примерно к двукратному уменьшению электропроводности. Электропроводность насыщенных растворов длинноцепных полисульфидов лития в сульфолане слабо зависит от содержания в них перхлората лития. Уменьшением длины полисульфидной цепи увеличивает электропроводность сульфолановых растворов перхлората лития.

2.3 Удельная ионная проводимость полисульфидов лития (Li₂S₈, Li₂S₄, Li₂S₂) в сольватных комплексах литиевых солей с сульфоланом

Образование полисульфидов лития в процессе электрохимических превращений серы приводит к связыванию части молекул электролитного растворителя в сольватных оболочках ионов лития полисульфидов лития. В связи с этим мы полагаем, что в процессе работы литий-серных ячеек (аккумуляторов) с большим содержанием серы в положительных электродах возможно образование смеси сольватных комплексов литиевых солей и сольватных комплексов полисульфидов лития с растворителем. Электропроводность образующихся смесей сольватных комплексов литиевых солей и сольватных комплексов полисульфидов лития с растворителем должна быть много ниже электропроводности растворов электролитов за счет увеличения вязкости системы. Нами была оценена удельная ионная проводимость высококонцентрированных электролитных систем на основе сульфолана, насыщенных полисульфидами лития различной размерности. Мольное отношение литиевая соль : сульфолан было 1 : 4. Полученные данные представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Электропроводность полисульфидов лития в сольватных комплексах LiA × 4Сульфолан при 30 °С

Сульфолан / электролиты на основе сульфолана	Динамическая вязкость раствора литиевой соли в сульфолане, мПа·с	Удельная ионная электропроводность, ×10 ⁻³ Ом ⁻¹ см ⁻¹				Растворимость, моль/кг		
		без Li ₂ S _n	Li ₂ S ₂	Li ₂ S ₄	Li ₂ S ₈	Li ₂ S ₂	Li ₂ S ₄	Li ₂ S ₈
Без литиевой соли	10.019	-	0.44	0.88	0.96	0.07	0.27	0.33
2.35M LiClO ₄	143.98	1.46	1.10	0.65	0.72	0.09	0.24	0.18
1.9M LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	88.79	1.69	1.24	1.24	1.00	0.04	0.09	0.12

Исследования показали, что растворимость тетрасульфида и октасульфидов лития в сольватных комплексах перхлората и бис(трифторметансульфонил)имида лития с сульфоланом меньше, чем в сульфолане. Насыщение сольватных комплексов литиевых солей с сульфоланом полисульфидами лития уменьшает электропроводность образующихся систем. Это указывает на то, что октасульфиды лития более склонны к образованию кластеров, чем тетрасульфид лития.

3.1 Исследования состава и электрохимических свойств растворов полисульфидов лития в апротонных диполярных растворителях и электролитных системах на их основе методом гальваностатической потенциометрической кулонометрии

При заряде и разряде литий-серных аккумуляторов образуются смеси сольватных комплексов литиевых солей и сольватных комплексов полисульфидов лития с растворителем. Состав и физико-химические свойства смесей сольватных комплексов, прежде всего электропроводность и вязкость, определяют энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов – удельную энергию, мощность и длительность циклирования.

Определение состава сольватных комплексов полисульфидов лития с АДР, особенно с серосодержащими растворителями, требует применения дополнительных аналитических методов. Для определения состава полисульфидов лития необходимо определить содержание сульфидной (S^{2-}) и общей серы (S). Отношение количества общей серы к количеству сульфидной серы характеризует среднюю степень полисульфидности, n , в Li_2S_n .

Содержание сульфидной серы (концентрацию полисульфидов лития) в растворах определяли методом обратного йодометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Содержание общей серы может быть определено методом Шёнигера, однако из-за достаточно большой абсолютной погрешности (1-10%), трудозатратности и сложности исполнения, нами была оценена возможность применения метода гальваностатической потенциометрической кулонометрии для определения содержания общей серы в полисульфидах лития различной размерности.

Метод гальваностатической потенциометрической кулонометрии заключается в измерении ёмкости электрохимической ячейки, содержащей исследуемый раствор полисульфидов лития в АДР, электролитах и сольватных комплексах на их основе, при её гальваностатической поляризации в заданном диапазоне потенциалов.

Для определения оптимальных условий определения состава полисульфидов лития методом гальваностатической потенциостатической кулонометрии в предварительных экспериментах было изучено влияние плотности тока (0.05 mA/cm^2 , 0.1 mA/cm^2 и 0.3 mA/cm^2) на глубину электрохимического восстановления и окисления полисульфидов лития. Полученные данные показали, что оптимальное значение плотности тока, при которой происходит полное электрохимическое восстановление полисульфидов лития, лежит в диапазоне $0.05\text{-}0.1 \text{ mA/cm}^2$. Поэтому во всех последующих экспериментах по оценке средней степени полисульфидности методом гальваностатической потенциометрической кулонометрии электрохимические ячейки поляризовали плотностью тока 0.05 mA/cm^2 .

По разности разрядных емкостей второго и первого разряда можно вычислить концентрацию полисульфида лития в растворе (рисунок 3.1).

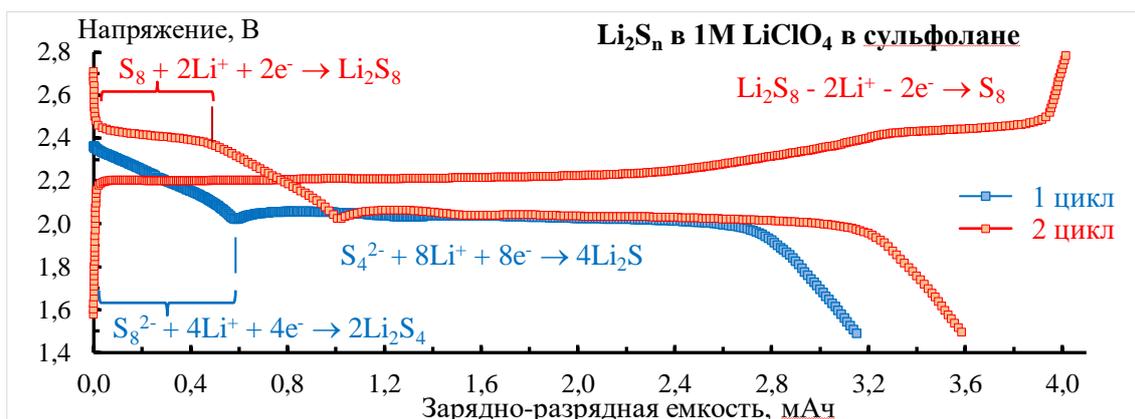


Рисунок 3.1 – Зарядно-разрядные кривые на 1 и 2 циклах электрохимической ячейки с матами из углеродных нанотрубок, содержащих 1М раствор LiClO_4 в сульфолане, насыщенный полисульфидами лития, и предполагаемые реакции электрохимического восстановления и окисления полисульфидов лития. Плотности зарядного и разрядного токов – 0.05 mA/cm^2 , температура – $+30 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 Оценка средней степени полисульфидности полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2), образующихся в сульфолане и триглиме, методом гальваностатической потенциометрической кулонометрии

Сульфолан и триглим являются перспективными растворителями для электролитов литий-серных аккумуляторов – они являются высококипящими растворителями и имеют в своем составе несколько донорных атомов кислорода, сульфолан имеет 2 атома кислорода, а триглим – 4 атома кислорода. Поэтому нами методом гальваностатической потенциометрической кулонометрии была оценена средняя степень полисульфидности полисульфидов лития различной размерности, образующихся при взаимодействии элементарной серы и сульфида лития, взятых в различных мольных соотношениях. Мольные соотношения выбирали таким образом, чтобы в конечном итоге получить растворы, содержащие Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2 . Концентрации образовавшихся растворов полисульфидов лития, определенные методом йодометрического титрования, суммированы в таблице 3.2.

В таблицах 3.1 и 3.2 приведены результаты расчетов растворимости полисульфидов лития различной размерности, полученные методом гальваностатической потенциометрической кулонометрии.

Таблица 3.1 – Концентрация полисульфидов лития различной размерности в сульфолане и триглиме, определенная методом гальваностатической потенциометрической кулонометрии при плотности тока 0.05 mA/cm^2 и $30 \text{ }^\circ\text{C}$

Электролитная система	Ёмкость ячейки, $\text{mA} \cdot \text{час}$			Концентрация серы, моль/кг		
				$C_{\text{Сактив}}$	$C_{\text{Собщ}}$	$C_{\text{PS в р-ре}}$
	1 разряд	1 заряд	2 разряд	1 разряд	1 заряд	2 разряд
Li_2S_2 в сульфолане	0.50	0.66	0.65	0.22	0.29	0.29
Li_2S_4 в сульфолане	1.79	1.64	1.58	1.02	0.93	0.90
Li_2S_8 в сульфолане	3.67	4.58	4.10	1.97	2.46	2.20
Li_2S_2 в триглиме	0.23	4.50	0.15	0.17	3.32	0.11
Li_2S_4 в триглиме	1.07	4.50	1.21	0.61	2.58	0.70
Li_2S_8 в триглиме	3.89	4.51	3.76	2.32	2.69	2.24

Таблица 3.2 – Растворимость полисульфидов лития различной размерности в сульфолане и триглиме, определенная методом йодометрического титрования и гальваностатической потенциометрической кулонометрии при плотности тока 0.05 мА/см² и 30 °С

Электролитная система	Концентрация полисульфидов лития (S ²⁻), моль/кг	
	Йодометрическое титрование	Гальваностатическая хронопотенциометрическая кулонометрия
Li ₂ S ₂ в сульфолане	0.07	0.18
Li ₂ S ₄ в сульфолане	0.27	0.29
Li ₂ S ₈ в сульфолане	0.33	0.29
Li ₂ S ₂ в триглиме	0.01	0.13
Li ₂ S ₄ в триглиме	0.21	0.20
Li ₂ S ₈ в триглиме	0.29	0.31

* Электрохимические ячейки не достигали при заряде потенциал 2.8В

3.3 Оценка состава и растворимости коротко- и длинноцепных полисульфидности полисульфидов (номинальные составы Li₂S₂ и Li₂S₈) в сульфолановых растворах перхлората лития различной концентрации методом гальваностатической потенциометрической кулонометрии

Влияние перхлората лития на электрохимическую активность растворов полисульфидов лития различной размерности в сульфолане были оценены в растворах следующих концентраций: 0.5М; 1.0М; 1.5М; 2.0М; 2.35М. В таблице 3.3 приведены полученные значения растворимости полисульфидов лития, определенные методом йодометрического титрования и методом гальваностатической потенциометрической кулонометрии, и сопоставление этих значений.

Таблица 3.3 – Влияние концентрации LiClO₄ на растворимость полисульфидов лития различной размерности в сульфолане, определенная методом йодометрического титрования и гальваностатической потенциометрической кулонометрии при плотности тока 0.05 мА/см² и 30 °С

Электролит	Растворимость S _n ²⁻ , моль/кг	
	Йодометрическое титрование	Гальваностатическая хронопотенциометрическая кулонометрия
Li₂S₈		
Сульфолан	0.33	0.28
0.5М LiClO ₄ в сульфолане	0.30	0.28
1М LiClO ₄ в сульфолане	0.27	0.27
1.5М LiClO ₄ в сульфолане	0.25	0.23
2М LiClO ₄ в сульфолане	0.22	0.18
2.35М LiClO ₄ в сульфолане	0.18	0.27
Li₂S₂		
0.5М LiClO ₄ в сульфолане	0.20	0.05
1М LiClO ₄ в сульфолане	0.16	0.04
2.35М LiClO ₄ в сульфолане	0.09	0.05

Основываясь на полученных данных, можно сделать вывод, что концентрация литиевой соли слабо влияет на растворимость полисульфидов лития.

3.4 Оценка средней степени полисульфидности коротко- и длинноцепных полисульфидов (номинальные составы Li_2S_2 и Li_2S_8) в сольватных комплексах литиевых солей с сульфоланом методом гальваностатической потенциометрической кулонометрии

Электрохимическая активность полисульфидов лития была также изучена в сольватных комплексах перхлората лития и бис(трифторсульфонилимида) лития с сульфоланом – $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{Сульфолан}$ (2.35M) и $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 \cdot 4\text{Сульфолан}$ (1.9M).

На рисунке 3.2 представлены зарядно-разрядные кривые 1 и 2 циклов ячеек с дисульфидами лития в выбранных сольватных комплексах.

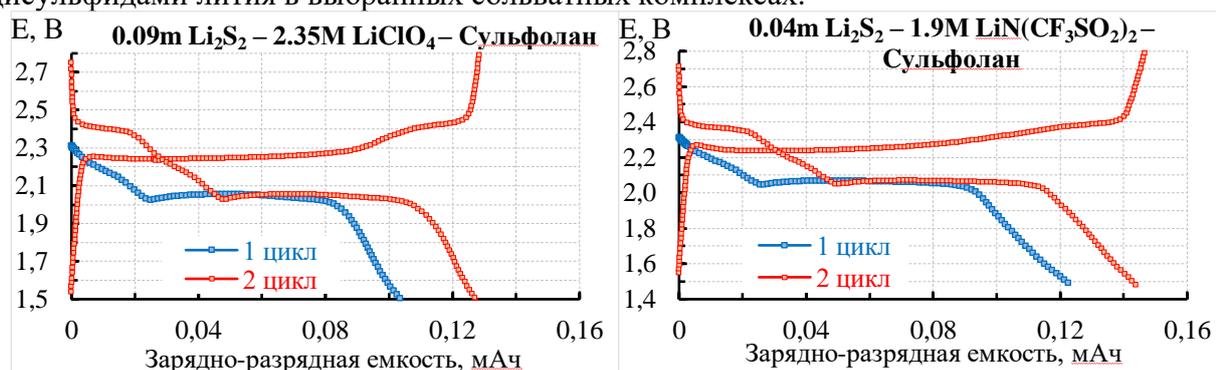


Рисунок 3.2 – Зарядно-разрядные кривые литий-серных ячеек с положительными электродами на основе матов из углеродных нанотрубок, поровое пространство которых заполнено сульфолановыми растворами перхлората и бис(трифторметансульфонил)имида лития, насыщенных короткоцепными полисульфидами лития. Плотность тока – 0.05 mA/cm^2 , температура – $+30 \text{ }^\circ\text{C}$.

В таблице 3.4 приведены результаты определения растворимости дисульфидов лития.

Таблица 5.7 – Растворимость дисульфидов лития в сольватных комплексах литиевых солей с сульфоланом, определенная различными методами

Li_2S_2 в растворителе	Растворимость S_2^{2-} , моль/кг	
	Йодометрическое титрование	Гальваностатическая хронопотенциометрическая кулонометрия
Сульфолан	0.07	0.04
$\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{Сульфолан}$ (2.35M)	0.09	0.05
$\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2 \cdot 4\text{Сульфолан}$ (1.9M)	0.04	0.05

Таким образом, проведенные исследования показали, что растворимость полисульфидов лития, определенная методом гальваностатической потенциометрической кулонометрии, в индивидуальных апротонных растворителях увеличивается с увеличением длины полисульфидной цепи. Растворимость длинноцепных полисульфидов лития (Li_2S_8) в сульфолановых растворах перхлората лития с увеличением концентрации литиевой соли уменьшается, а короткоцепных полисульфидов лития (Li_2S_2) не изменяется. Природа литиевой соли не влияет на растворимость полисульфидов лития в сольватных комплексах изученных литиевых солей с сульфоланом.

Заключение

В результате выполнения научно-квалификационной работы были изучены физико-химические и электрохимические свойства полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях, различающихся своими электронно-донорными и химическими свойствами, и в электролитных системах на их

основе. Методом спектрофотометрии определена растворимость элементарной серы в АДР и электролитах на их основе, а методом обратного йодометрического титрования – растворимость полисульфидов лития различной размерности. Методом спектроскопии электрохимического импеданса оценена удельная ионная проводимость полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях и электролитах на их основе. Оценена возможность использования метода гальваностатической потенциометрической кулонометрии для исследования состава и электрохимических свойств растворов полисульфидов лития различной размерности в апротонных диполярных растворителях и электролитных системах на их основе.

ВЫВОДЫ

1. Методом спектрофотометрии изучена растворимость элементарной серы в апротонных диполярных растворителях, электролитных системах и сольватных комплексах на их основе при 30 °С. По растворимости серы изученные апротонные растворители располагаются в ряд: диглим (66.4×10^{-3} моль/л) < сульфолан (82.0×10^{-3} моль/л) < 1.3-диоксолан (93.2×10^{-3} моль/л) = тетрагим (93.2×10^{-3} моль/л) < глим (114.2×10^{-3} моль/л) < тригим (115.2×10^{-3} моль/л).
2. Присутствие в АДР электролитной соли уменьшает растворимость элементарной серы; в сульфолановых растворах литиевых солей (1М) она в 4-9 раз ниже, чем в сульфолане. Показано, что природа литиевой соли влияет на растворимость серы, однако корреляции между свойствами анионов литиевых солей и растворимостью серы в их сульфолановых растворах не обнаружено. Растворимость серы в сульфолановых растворах литиевых солей составляет: LiBF_4 – 20.0×10^{-3} моль/л, LiClO_4 – 17.0×10^{-3} моль/л, LiPF_6 – 12.9×10^{-3} моль/л, LiSO_3CF_3 – 10.0×10^{-3} моль/л и $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ – 9.0×10^{-3} моль/л.
3. Увеличение концентрации литиевой соли приводит к уменьшению растворимости элементарной серы. С ростом содержания перхлората лития в сульфолане наблюдается существенное нелинейное снижение растворимости серы – при увеличении концентрации перхлората лития с 0.5М до 2.35М растворимость серы уменьшается почти в 6 раз, с 32.9×10^{-3} моль/л до 5.8×10^{-3} моль/л.
4. Изучена растворимость полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях, электролитных системах и сольватных комплексах на их основе при 30 °С. Установлено, что какой-либо корреляции между донорно-акцепторными свойствами, диэлектрической проницаемостью АДР и растворимостью полисульфидов лития не наблюдается. С увеличением длины полисульфидной цепи их растворимость в АДР увеличивается.
5. Октасульфид лития (номинальный состав Li_2S_8) обладает умеренной растворимостью в сульфолане и сульфолановых растворах перхлората лития ($0.33 \div 0.18$ моль/кг). Растворимость серы в форме Li_2S_8 в сульфолане и сульфолановых растворах LiClO_4 существенно, более чем на два порядка, выше растворимости элементарной серы.

Увеличение концентрации литиевой соли (LiClO_4) в сульфолане приводит к уменьшению растворимости октасульфида лития, а растворимость Li_2S_4 и Li_2S_2 изменяется сложным образом. Растворимость Li_2S_4 и Li_2S_8 в сольватных комплексах литиевых солей с сульфоланом – $\text{LiClO}_4 \times 4$ Сульфолан и $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 \times 4$ Сульфолан – меньше, чем в сульфолане, а растворимость Li_2S_2 – сопоставима.

6. Изучена удельная ионная электропроводность растворов полисульфидов лития различной размерности (Li_2S_8 , Li_2S_4 , Li_2S_2) в апротонных диполярных растворителях, электролитных системах и сольватных комплексах на их основе при 30 °С. Установлено, что удельная электропроводность растворов полисульфидов лития увеличивается с увеличением длины полисульфидной цепи для всех изученных растворителей. С увеличением диэлектрической проницаемости растворителей удельная электропроводность также возрастает.
7. Сопоставление значений удельной электропроводности сульфолановых растворов литиевых солей и полисульфидов лития близких концентраций показывает, что удельная электропроводность сульфолановых растворов наиболее употребимых литиевых солей в 1.5-2 раза выше электропроводности полисульфидов лития. Насыщение растворов LiClO_4 в сульфолане полисульфидами лития приводит к снижению удельной ионной проводимости растворов – с увеличением длины полисульфидной цепи степень снижения проводимости растворов возрастает.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Karaseva E.V., **Khramtsova L.A.**, Lobov A.N., Kuzmina E.V., Eroglu D., Kolosnitsyn V.S. Features of cycling of lithium-sulfur cells with electrolytes based on sulfolane solutions of LiPF_6 and LiBF_4 // Journal of Power Sources (**Q1**) 2022. 548. 231980. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231980.
2. Карасева Е.В., **Храмцова Л.А.**, Шакирова Н.В., Кузьмина Е.В., Колосницын В.С. Растворимость серы в электролитных системах на основе сульфолана для литий-серных аккумуляторов // Журнал общей химии (**Q4**), 2023. Т. 93. № 5. С. 813-820. doi: 10.31857/S0044460X23050165.
3. Karaseva E.V., Ionina A.M., **Khramtsova L.A.**, Shakirova N.V., Kolosnitsyn V.S. Solubility of lithium octasulfide in sulfolane solutions of lithium perchlorate // Russian J. of General Chemistry (**Q4**), 2024. № 7. P. 1689-1695. doi: 10.1134/S1070363224070119.
4. **Храмцова Л.А.**, Карасева Е.В., Шакирова Н.В., Колосницын В.С. Растворимость серы в апротонных диполярных растворителях // Башкирский химический журнал (**ВАК**). 2022. Т. 29. №4. С. 102-109. doi: 10.17122/bcj-2022-4-92-95.
5. **Храмцова Л.А.**, Карасева Е.В., Колосницын Д.В., Кузьмина Е.В., Колосницын В.С. Исследование взаимодействия полисульфидов лития с растворами литиевых солей в сульфолане методом спектрофотометрии // Вестник БашГУ (**ВАК**), 2021. Т. 26. №2. С. 378-383. doi: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.18.

Тезисы докладов:

1. Karaseva E., **Khramtsova L.**, Savvina A., Kolosnitsyn D., Kuzmina E., Kolosnitsyn V. On problems of optimizing amount of electrolyte in lithium-sulfur batteries // 9th Workshop Lithium-sulfur batteries, On-line, Dresden, November 28-29, 2022 (Online Meeting).
2. Карасева Е.В., Кузьмина Е.В., **Храмцова Л.А.**, Лобов А.Н., Колосницын В.С. Сольватные комплексы полисульфидов лития. Состав, строение, свойства // «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»: Материалы XVII Международной конференции 14 – 18 ноября 2022 года. – Москва, Сколково. С. 30-31.
3. **Храмцова Л.А.**, Карасева Е.В., Шакирова Н.В., Колосницын В.С. Растворимость элементарной серы в сульфолановых растворах перхлората лития // «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»: Материалы XVII Международной конференции 14-18 ноября 2022 года. – Москва, Сколково. С. 188-189.
4. Карасева Е.В., Кузьмина Е.В., Колосницын Д.В., **Храмцова Л.А.**, Шеина Л.В., Иванов А.Л., Саввина А.А., Шакирова Н.В., Мочалов С.Э., Колосницын В.С. Влияние солевого состава электролитов на удельную энергию и длительность циклирования литий-серных аккумуляторов // Конкурс на лучшие научно-исследовательские работы Уфимского Института химии УФИЦ РАН // Сборник тезисов. Уфа – 2021. С. 53-55.
5. **Храмцова Л.А.**, Карасева Е.В., Колосницын В.С. Особенности циклирования литий-серных аккумуляторов с электролитами на основе тетрафторбората лития // «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»: Материалы XVI Международной конференции 20-24 сентября 2021 года. Уфа. С. 117-118.
6. **Храмцова Л.А.**, Карасева Е.В., Колосницын Д.В., Кузьмина Е.В., Колосницын В.С. Исследование взаимодействия полисульфидов лития с растворами литиевых солей в сульфолане методом спектрофотометрии // Вершины науки – покорять молодым! : Материалы II Всероссийской молодежной научно-практической конференции (г. Уфа, 25–28 мая 2021 г.) – Уфа: Башк. энцикл., 2021. – 200 с. С. 163-165.