УДК 543.48+544.6.018.4

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ С РАСТВОРАМИ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В СУЛЬФОЛАНЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

© Л. А. Храмцова*, Е. В. Карасева, Д. В. Колосницын,
Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 69.

Тел.: +7 (347) 235 58 00.

*Email: khramtsovala@mail.ru

Методом спектрофотометрии изучено взаимодействие полисульфидов лития с растворами тетрафторбората лития и перхлората лития в сульфолане. Установлено, что формы существования полисульфидов лития в растворах определяются их концентрацией и присутствием литиевых солей. Разбавление растворов полисульфидов лития сульфоланом приводит к увеличению степени электролитической диссоциации и уменьшению гомолитической диссоциации полисульфидов лития. Введение литиевых солей в растворы полисульфидов лития подавляет их электролитическую диссоциацию и снижает растворимость.

Ключевые слова: полисульфиды лития, тетрафторборат лития, перхлорат лития, сульфолан, электролит, метод спектрофотометрии, литий-серный аккумулятор.

Введение

Электрохимические накопители энергии получили широкое распространение в самых разнообразных областях современной техники – электронике, транспорте, возобновляемой энергетике и др. Основными характеристиками аккумуляторов являются: удельная энергия и мощность, срок службы, безопасность для природы и человека, стоимость.

Удельная энергия аккумуляторов определяется теоретической удельной энергией используемой электрохимической системы. Перспективной системой является система металлический литий-элементарная сера, удельная энергия которой составляет 2600 Вт·ч/кг [1].

В твердом состоянии сера и сульфид лития – активные материалы положительного электрода в заряженном и разряженном состоянии – электрохимически не активны. Однако и сера, и сульфид лития способны растворяться в апротонных электролитных системах, сорбироваться на поверхности электронпроводящих материалов, таких как углерод, и в сорбированном состоянии вступать в электрохимические реакции. Электрохимическое восстановление серы и окисление сульфида лития протекает через образование промежуточных продуктов – полисульфидов лития Li_2S_n (схема 1).

Полисульфиды лития – это соли полисульфатных кислот, они хорошо растворимы во многих апротонных электролитных системах. В электролитных растворах полисульфиды лития подвергаются электролитической и гомолитической диссо-

циации. Степень и электролитической, и гомолитической диссоциации полисульфидов лития зависит от их основности (длины полисульфидной цепи), концентрации в электролитных растворах, природы растворителей и фоновых солей. Глубина и скорость электрохимических превращений серы и сульфида лития определяются растворимостью и формой существования полисульфидов лития в растворах. О составе, растворимости и формах существования полисульфидов лития в растворах можно судить по электронным спектрам поглощения их растворов в ультрафиолетовой и видимой областях [2–7].

Целью настоящей работы было исследование влияния природы и концентрации фоновых солей на растворимость и формы существования полисульфидов лития в электролитных системах на основе сульфолана.

Экспериментальная часть

Объектами исследований были растворы тетрасульфида лития, тетрафторбората лития (battery grade, 99.99%, Sigma-Aldrich) и перхлората лития (99.99%, Sigma-Aldrich) в сульфолане (99%, Sigma-Aldrich).

Растворы литиевых солей (LiBF_4 и LiClO_4) готовили растворением навесок солей в сульфолане. Содержание воды в приготовленных растворах солей по результатам кулонометрического титрования в среде реактива Фишера на приборе Titroline®7500 KF trace (SI Analytics) не превышало 30 ppm.

Схема 1

где: $m+n=16$.

Раствор полисульфидов лития был приготовлен растворением серы (reagent grade, purified by sublimation, ≈ 100 mesh, Sigma-Aldrich) и сульфида лития (99.9%, ≈ 200 mesh, Lorad Chemical Corp.) в сульфолане в следующем стехиометрическом отношении:

Полисульфиды лития обладают высокой реакционной способностью, легко окисляются кислородом воздуха и подвергаются гидролизу. Поэтому все работы по приготовлению растворов тетрафторбората лития, перхлората лития и полисульфида лития проводили в перчаточном боксе, заполненном осушенным аргоном высшего сорта (Ar) 99.993% (содержание влаги – не более 0.0009% об., кислорода – не более 0.0007% об.). Полученные растворы тетрафторбората и перхлората лития в сульфолане были бесцветными, а раствор тетрасульфида лития имел темно-коричневую окраску.

Приготовление смешанных растворов полисульфидов лития и литиевых солей также проводили в аргоновом боксе с соблюдением всех мер предосторожности для предотвращения попадания воды и кислорода. Состав приготовленных растворов полисульфидов лития (PS) и литиевых солей представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав растворов полисульфидов лития

Обозначение раствора	Концентрация, моль/л		
	Li_2S_4	LiClO_4	LiBF_4
PS	0.04	0	0
PS – LiBF_4	0.04	0	0.16
PS – LiClO_4	0.04	0.16	0

Электронные спектры поглощения растворов литиевых солей и полисульфидов лития снимали в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.5 мм на спектрофотометре СФ-2000 в видимом и ультрафиолетовом диапазонах при комнатной температуре. Заполнение кювет проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного аргона. Заполненные исследуемыми растворами кюветы тщательно герметизировали для предотвращения попадания влаги и кислорода воздуха при съемке спектров поглощения.

Спектры поглощения растворов полисульфидов лития регистрировали через определенные промежутки времени после их приготовления.

Результаты и их обсуждение

Электронные спектры поглощения растворов тетрасульфида лития в сульфолане и в растворах

литиевых солей в зависимости от времени выдержки после приготовления представлены на рис. 1 (а-в). Наблюдения за поведением растворов показали, что после их приготовления происходят изменения в спектрах и выпадение в осадок плохо растворимых соединений.

На спектре поглощения раствора полисульфида лития в сульфолане, полученного разбавлением более концентрированного раствора (рис. 1а), наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом 620 нм и коэффициентом экстинкции ≈ 400 . В коротковолновой области спектра наблюдается крыло более интенсивной полосы поглощения. В процессе выдержки раствора происходит уменьшение интенсивности полосы с максимумом 620 нм, и через 100 ч она практически полностью исчезает. Одновременно происходит снижение интенсивности поглощения полосы, наблюдаемой в коротковолновой области спектра. Через 190 ч после разбавления раствора полисульфида лития в спектре поглощения начинает проявляться широкая полоса со сложной структурой и максимумом поглощения 480 нм. В процессе дальнейшей выдержки разбавленного раствора полисульфида лития интенсивность этой полосы продолжала уменьшаться.

Разбавление растворов полисульфидов лития растворами перхлората и тетрафторбората лития приводит к аналогичным изменениям в спектрах поглощения растворов (рис. 2б и 2в). Однако через 75–100 ч после разбавления из растворов полисульфидов лития, содержащих литиевые соли, начинает выпадать осадок, количество которого постепенно увеличивается. Также следует отметить, что интенсивность поглощения этих растворов в области 400–550 нм ниже, чем раствора, не содержащего литиевые соли.

Спектры поглощения различных форм полисульфидов лития достаточно хорошо изучены. Отнесения полос к различным формам полисульфидов лития по данным различных исследователей суммированы в табл. 2.

Анализируя полученные нами данные с учетом результатов опубликованных исследований (табл. 2), можно предположить, что широкая полоса поглощения с максимумом 620 нм относится к анион-радикалу $\text{S}_3^{\cdot-}$, который находится в равновесии с молекулярной формой полисульфида лития. При разбавлении растворов полисульфидов лития растворителем происходит смещение равновесия реакции электролитической диссоциации в сторону образования ионных форм полисульфидов лития, а гомолитической диссоциации – в сторону образования молекулярных форм (схема 2).

Рис. 1. Эволюция электронных спектров поглощения растворов полисульфидов лития в процессе перемешивания (цифры в легенде – время перемешивания растворов в часах).

Таблица 2

Максимумы поглощения дианионов и анион-радикалов полисульфидов в неводных средах

Растворитель	$\lambda_{\text{макс.}} \text{ нм}$							
	S_8	S_8^{2-}	S_7^{2-}	S_6^{2-}	S_5^{2-}	S_4^{2-}	S_3^{2-}	$S_3^{\cdot-}$
Диметилсульфоксид		355 [5] 490 [3,8,9,5] 492 [11]		350 [8] 450 [9] 475 [3,8,11] 505 [12] 618 [10]		325 [8] 420 [3,8,9,11] 435 [12]	270 [8,9]	610 [9] 612-620 [3,8,9] 617 [8] 618 [5]
Диметилформамид		490 [13] 360 [5] 505 [4,5]	470 [13]	340 [13] 450 [13] 460 [5] 618 [4]	435 [13]	420 [13]	334 [13]	280 [13] 600 [13]-617 [8]
Тетрагидрофуран	280 [14]			480 [14]		420 [14] 450 [7]		625 [7]
Диметиловый эфир тетраэтиленгликоля	280 [15] 265 [16]	560 [15]		300 [15] 470 [15]		420 [15] 425 [16]		615 [16]-617 [15] 600-620 [18]
Диметиловый эфир тетраэтиленгликоля: 1,3-Диоксолан [15] Жидкий аммиак	280	560		470	450	420	340	265 617
Гексаметилфосфор- триамид						410 [6,17]		610 [6,17] 620 [5]
Ацетонитрил [4] Диметилацетамид [5]		480 365 518		613 450-460		350		618
Полиэтиленоксид 1,3-Диоксолан : 1,2-Диметоксиэтан	265-285 [19]	560 [8]		350 [8] 470 [8]		300 [19] 320 [8] 420 [8, 19]	266 [19]	617 [18] 617 [8]
1,2-Диметоксиэтан [20]		430				400		610

Схема 2

В результате смещения равновесий интенсивность полосы поглощения с максимумом 620 нм, относящейся к анион-радикалу $S_3^{\cdot-}$, уменьшается и увеличивается интенсивность полосы поглощения, наблюдаемой в высокочастотной области спектра и относящейся к молекулярной форме полисульфида лития.

При введении в систему литиевых солей равновесие реакции электролитической диссоциации полисульфидов лития также смещается в сторону образования молекулярных форм полисульфидов лития. Однако при разбавлении раствора полисульфида лития раствором литиевой соли интенсивность полосы поглощения с максимумом 620 нм изменяется более сложным образом. Первоначаль-

но происходит уменьшение ее интенсивности, затем – увеличение и потом вновь уменьшение. Характер изменения интенсивности полосы поглощения с максимумом 620 нм объясняется параллельным протеканием двух процессов, идущих с различной скоростью. Первоначально, после введения раствора соли в раствор полисульфидов лития, происходит уменьшение интенсивности полосы 620 нм вследствие разбавления раствора. Последующее увеличение ее интенсивности объясняется смещением реакции электролитической диссоциации полисульфидов лития в сторону образования молекулярных форм полисульфидов лития и их гомолитической диссоциации с образованием анион-радикала $S_3^{\cdot-}$. Однако вследствие того, что об-

щая концентрация полисульфидов лития в растворе – невелика, происходит распад кластеров полисульфидов с образованием сульфида лития и серы. Распад кластеров и выделение из раствора сульфида лития и серы приводит к уменьшению содержания полисульфидов лития в растворе и в конечном итоге к уменьшению интенсивности поглощения в области спектра, характерной для молекулярных и ионных форм полисульфидов лития.

Растворимость молекулярных форм полисульфидов лития определяется их концентрацией, но особенно является то, что их растворимость увеличивается с ростом концентрации. Это объясняется склонностью молекулярных форм полисульфидов лития к образованию молекулярных кластеров. При разбавлении кластеры полисульфидов лития распадаются с образованием в конечном итоге серы и сульфида лития. Поэтому после разбавления растворов полисульфидов лития растворителем (сульфоаном) первоначально происходит увеличение интенсивности полос поглощения с максимумом 620 и 500 нм, а затем – их уменьшение.

Заключение

Проведенное исследование показало, что формы существования полисульфидов лития в растворах определяются их концентрацией и присутствием литиевых солей. Разбавление растворов полисульфидов лития сульфоаном приводит к увеличению степени электролитической диссоциации и уменьшению гомолитической диссоциации полисульфидов лития. Введение литиевых солей в растворы полисульфидов лития подавляет их электролитическую диссоциацию и снижает растворимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (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».

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruce P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J. M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage // *Nature Materials*. 2011. No. 11(1). Pp. 19–29. doi: 10.1038/NMAT3191.
2. Bandoz-Lambling J., Bannaterre R., Cauquis G., Delamar M., Demange G. La reduction du soufre en milieu organique // *Electrochimica Acta*. 1976. No. 21. Pp. 119–131.
3. Rauh R. D., Shuker F. S., Marston J. M., Brummer S. B. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. No. 39. Pp. 1761–1766.
4. Fujinaga T., Kuwamoto T., Okazaki S., Hojo M. Electrochemical reduction of elemental sulfur in acetonitrile // *The chemical society of Japan*. 1980. V. 53. No. 10. Pp. 2851–2855.
5. Paris J., Plichon V. Electrochemical reduction of sulfur in demethylacetamide // *Electrochimica Acta*. 1981. Vol. 26. No. 12. Pp. 1823–1829.
6. Dubois P., Lelieur J. P., Lepoutre G. Chemical species in solutions of sulfur in liquid ammonia // *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26. No. 12. Pp. 1897–1902.
7. Tobishima S.-I., Yamamoto H., Martsuda M. Study on the reduction species of sulfur by alkali metals in nonaqueous solvents // *Electrochimica Acta*. 1997. Vol. 42. No. 6. Pp. 1019–1029.
8. Zou Q., Lu Y.-C. Solvent-dictated lithium sulfur redox reactions: An operando UV–vis spectroscopic study // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. No. 7. Pp. 1518–1525.
9. Kim B. S., Park S. M. In Situ Spectroelectrochemical Studies on the Reduction of Sulfur in Dimethyl Sulfoxide Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140. No. 1. Pp. 115–122.
10. Giggenbach W. F. Equilibria involving polysulfide ions in aqueous sulfide solutions up to 240° // *Inorganic chemistry*. 1974. Vol. 13. No. 7. Pp. 1724–1730.
11. Martin R. P., Doub W. H., Roberts J. L., Sawyer D. T. Further studies of the Electrochemical Reduction of sulfur in aprotic solvents // *Inorg. Chem.* 1973. Vol. 12. No. 8. Pp. 1921–1925.
12. Bonnatere R., Cauquis G. Spectrophotometric study of the electrochemical reduction of sulphur in organic media // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972. No. 5. Pp. 293.
13. Han D. H., Kim B. S., Choi S. J., Jung Y., Kwak J., Park S. M. Time-Resolved In Situ Spectroelectrochemical Study on Reduction of Sulfur in N,N'-Dimethylformamide // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151. No. 9. Pp. E283–E290.
14. Marceau H., Kim C. S., Paoletta A., Ladouceur S., Lagace M., Chaker M., Vijn A., Guerfi A., Julien C. M., Mauger A., Armand M., Hovington P., Zaghib B. In operando scanning electron microscopy and ultraviolet–visible spectroscopy studies of lithium/sulfur cells using all solid-state polymer electrolyte // *J. Power Sources*. 2016. No. 319. Pp. 247–254.
15. Barchasz C., Molton F., Duboc C., Lepretre J. C., Patoux S., Alloin F. Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identifications // *Anal. Chem.* 2012. No. 84. Pp. 3973–3980. doi: 10.1021/ac2032244.
16. Canas N. A., Fronczek D. N., Wagner N., Latz A., Friedrich K. A. Experimental and theoretical analysis of products and reaction intermediates of lithium–sulfur batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2014. No. 118. Pp. 12106–12114.
17. Dubois P., Lelieur J. P., Lepoutre G. Identification and characterization of lithium polysulfides in liquid ammonia // *Inorg. Chem.* 1988. Vol. 27. No. 1. Pp. 73–80.
18. Wujcik K. H. Fundamental studies of lithium sulfur battery reaction mechanisms / A dissertation Chemical Engineering of the University of California, Berkeley. 2016. 104 p.
19. He Q., Freiberg A. T. S., Patel M. U. M., Qian S., Gasteiger H. A. Operando Identification of Liquid Intermediates in Lithium–Sulfur Batteries via Transmission UV–vis Spectroscopy // *Journal of The Electrochemical Society*. 2020. No. 167. 080508. doi: 10.1149/1945-7111/ab8645.
20. Kawase A., Shirai S., Yamoto Y., Arakawa R., Takata T. Electrochemical reactions of lithium–sulfur batteries: An analytical study using the organic conversion technique // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. No. 16. Pp. 9344–9350.

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.18

**STUDY OF THE INTERACTION OF LITHIUM POLYSULFIDES
WITH SOLUTIONS OF LITHIUM SALTS IN SULFOLANE
BY THE SPECTROPHOTOMETRY METHOD**

© **L. A. Khramtsova***, **E. V. Karaseva**, **D. V. Kolosnitsyn**,
E. V. Kuzmina, **V. S. Kolosnitsyn**

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Scientific Center of RAS
69 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 58 00.

**Email: khramtsovala@mail.ru*

The interaction of lithium polysulfides with solutions of lithium tetrafluoroborate and lithium perchlorate in sulfolane was studied by spectrophotometry. Observations of the solutions behavior showed that after their preparation, changes in the electronic absorption spectra and the precipitation of poorly soluble compounds occur. The absorption spectra of a solution of lithium polysulfides in sulfolane, prepared by diluting a more concentrated solution, exhibit a broad absorption band with a maximum at 620 nm and a wing of a more intense absorption band in the short-wavelength region of the spectrum. During solution storing, the intensity of the band with a maximum of 620 nm was decreasing with its complete disappearance after 100 hours. Simultaneously, there were a decrease in the absorption intensity of the band observed in the short-wavelength region of the spectrum and the appearance of a broad band with a complex structure and an absorption maximum of 480 nm, the intensity of which was decreasing with time. Dilution of sulfolane solutions of lithium polysulfides with solutions of lithium perchlorate and lithium tetrafluoroborate leads to similar changes in the absorption spectra of solutions. It was found that the species of lithium polysulfides in solutions are determined by their concentration and the presence of lithium salts. Dilution of lithium polysulfide solutions with sulfolane leads to an increase in the degree of electrolytic dissociation and a decrease in homolytic dissociation of lithium polysulfides. The introduction of lithium salts into solutions of lithium polysulfides suppresses their electrolytic dissociation and reduces their solubility.

Keywords: lithium polysulfides, lithium tetrafluoroborate, lithium perchlorate, sulfolane, electrolyte, spectrophotometry method, lithium-sulfur battery.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Bruce P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J. M. *Nature Materials*. 2011. No. 11(1). Rr. 19–29. doi: 10.1038/NMAT3191.
2. Bandoz-Lambling J., Bannaterre R., Cauquis G., Delamar M., Demange G. *Electrochimica Acta*. 1976. No. 21. Rr. 119–131.
3. Rauh R. D., Shuker F. S., Marston J. M., Brummer S. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. No. 39. Rr. 1761–1766.
4. Fujinaga T., Kuwamoto T., Okazaki S., Hojo M. *The chemical society of Japan*. 1980. Vol. 53. No. 10. Pp. 2851–2855.
5. Paris J., Plichon V. *Electrochimica Acta*. 1981. Vol. 26. No. 12. Pp. 1823–1829.
6. Dubois P., Lelieur J. P., Lepoutre G. *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26. No. 12. Pp. 1897–1902.
7. Tobishima S.-I., Yamamoto H., Martsuda M. *Electrochimica Acta*. 1997. Vol. 42. No. 6. Pp. 1019–1029.
8. Zou Q., Lu Y.-C. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. No. 7. Rr. 1518–1525.
9. Kim B. S., Park S. M. *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140. No. 1. Rr. 115–122.
10. Gigenbach W. F. *Inorganic chemistry*. 1974. Vol. 13. No. 7. Pp. 1724–1730.
11. Martin R. P., Doub W. H., Roberts J. L., Sawyer D. T. *Inorg. Chem.* 1973. Vol. 12. No. 8. Pp. 1921–1925.
12. Bonnaterre R., Cauquis G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972. No. 5. Pp. 293.
13. Han D. H., Kim B. S., Choi S. J., Jung Y., Kwak J., Park S. M. *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151. No. 9. Rr. E283–E290.
14. Marceau H., Kim C. S., Paoletta A., Ladouceur S., Lagace M., Chaker M., Vijn A., Guerfi A., Julien C. M., Mauger A., Armand M., Hovington P., Zaghib K. *J. Power Sources*. 2016. No. 319. Rr. 247–254.
15. Barchasz C., Molton F., Duboc C., Lepretre J. C., Patoux S., Alloin F. *Anal. Chem.* 2012. No. 84. Rr. 3973–3980. doi: 10.1021/ac2032244.
16. Canas N. A., Fronczek D. N., Wagner N., Latz A., Friedrich K. A. *J. Phys. Chem. Pp.* 2014. No. 118. Rr. 12106–12114.
17. Dubois P., Lelieur J. P., Lepoutre G. *Inorg. Chem.* 1988. Vol. 27. No. 1. Pp. 73–80.
18. Wujcik K. H. *Fundamental studies of lithium sulfur battery reaction mechanisms / A dissertation Chemical Engineering of the University of California, Berkeley*. 2016.
19. He Q., Freiberg A. T. S., Patel M. U. M., Qian S., Gastei-ger H. A. *Journal of The Electrochemical Society*. 2020. No. 167. 080508. doi: 10.1149/1945-7111/ab8645.
20. Kawase A., Shirai S., Yamoto Y., Arakawa R., Takata T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. No. 16. Pp. 9344–9350.

Received 14.05.2021.