УДК 528.563 + 544.353.2 + 544.018.4

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.23

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ВАКУУМНАЯ ГРАВИМЕТРИЯ – УДОБНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА СОЛЬВАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ С АПРОТОННЫМИ ДИПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© А. А. Саввина*, Е. В. Карасева, Е. В. Кузьмина,
С. Э. Мочалов, Н. В. Шакирова, В. С. Колосницын

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

Тел.: +7 (347) 235 58 00.

*Email: asavvina@gmail.com

Методом автоматизированной вакуумной гравиметрии изучено влияние температуры испарения растворителя (40 °С, 50 °С, 60 °С и 70 °С) на состав образующихся сольватных комплексов трифторметансульфоната лития с сульфоланом (SL). Было обнаружено, что состав сольватных комплексов трифторметансульфоната лития с сульфоланом определяется температурой их образования. Увеличение температуры приводит к увеличению количества молекул сульфолана, входящих в состав сольватного комплекса. Предположено, что различие в составе сольватных комплексов, существующих в системе трифторметансульфонат лития – сульфолан при различных температурах, обусловлено конкуренцией атомов кислорода сульфоновой и сульфонатной групп за место в координационной сфере катиона лития.

Ключевые слова: автоматизированная вакуумная гравиметрия, сульфолан, трифторметансульфонат лития, сольватные комплексы, литий-серные аккумуляторы.

Введение

В настоящее время перспективным классом жидких электролитных систем для энергоемких электрохимических накопителей энергии являются сольватные ионные жидкости (СИЖ) [1–6]. Сольватные ионные жидкости представляют собой сольватные комплексы литиевых солей с апротонными диполярными растворителями (АДР) [7–10]. Главное отличие сольватных ионных жидкостей от растворов литиевых солей состоит в отсутствии в системе «растворитель-соль» свободного растворителя [11–12]. Все молекулы растворителей связаны в сольватных оболочках катиона лития. Состав и свойства сольватных комплексов литиевых солей определяются структурой и свойствами анионов и молекул АДР, входящих в их состав. В системе литиевая соль – апротонный диполярный растворитель могут существовать несколько сольватных комплексов различного состава, электрохимические свойства [13] которых, такие как ионная электропроводность, числа переноса иона лития, катодная и анодная устойчивость, могут существенно различаться. Для конструирования сольватных комплексов, обладающих необходимыми электрохимическими и физико-химическими свойствами [14–15], важно знание состава сольватных комплексов, которые могут существовать в системах литиевая соль – апротонный диполярный растворитель.

Удобным методом оценки состава сольватных комплексов может быть метод вакуумной гравиметрии, основанный на регистрации изменения массы раствора соли при длительном вакуумировании. Обычно подобного рода исследования производят периодически взвешиванием исследуемых образцов после их вакуумирования в течение неко-

торого времени [16]. Исследования ведут до достижения постоянного веса образцов. Такой способ реализации метода вакуумной гравиметрии трудоемок и не всегда позволяет определить состав исследуемых образцов с необходимой точностью.

Для повышения производительности исследований и точности получаемых результатов нами был разработан автоматизированный прибор – вакуумный термогравиметрический анализатор, позволяющий непрерывно регистрировать изменение веса исследуемого образца при его выдержке в вакууме при заданной температуре. В настоящем сообщении суммированы результаты исследований состава сольватных комплексов, образующихся в системе трифторметансульфонат лития–сульфолан.

Экспериментальная часть

Тетраметиленсульфон (сульфолан, 99%, Sigma-Aldrich) осушали выдержкой над свежепрокаленными молекулярными ситами 4Å и очищали двойной вакуумной перегонкой. Трифторметансульфонат лития (трифлат лития, 99.995% Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки и осушки.

Для исследований объемно-весовым методом был приготовлен 1 М раствор LiSO_3CF_3 в сульфолане. Все работы по приготовлению раствора проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание H_2O 10–20 ppm). Содержание воды в приготовленном растворе, определенное методом кулонометрического титрования на приборе Titroline®7500 KF trace (SI Analytics) в среде реактива Фишера, составило 80.1 ± 7 ppm. Приготовленный раствор хранили в герметичных стеклянных пузырьках в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха.

Рис. 1. Фото (слева) и блок-схема (справа) вакуумного гравиметрического анализатора.

- 1 – вакуумный насос; 2 – система осушки атмосферного воздуха; 3 – манометр;
4 – термостатируемые весы; 5 – стеклянный купол прибора; 6 – монитор;
7 – цифровой терморегулятор.

Изучение состава сольватных комплексов перхлората лития с сульфоланом ($\text{LiSO}_3\text{CF}_3 \cdot n\text{Solv}$) осуществляли с помощью вакуумного гравиметрического анализатора (прибор разработан и изготовлен в рамках выполнения проекта РФФИ №14-29-04032 «Разработка новых электродных материалов на основе комплексных соединений полисульфидов лития для аккумуляторов с высокой плотностью энергии», 2014–2016 гг., рук. проф. В. С. Колосницын). Схема и фотография прибора представлены на рис. 1.

Удаление избыточного растворителя из 1М раствора LiSO_3CF_3 в сульфолане проводили в режиме динамического вакуума при температурах 40°, 50°, 60° и 70 °С.

Определение состава сольватных комплексов осуществляли следующим образом. В перчаточном боксе в тигель, объемом 2.21 см³ (диаметр 3.5 см, высота стенки 0.23 см), изготовленный из нержавеющей стали, с помощью шприца вносили 1.5 мл 1М раствора LiSO_3CF_3 в сульфолане и взвешивали с точностью 0.0001 г. Тигель со взвешенным раствором электролита переносили в эксикаторе, заполненным молекулярными ситами 4Å, устанавливали на термостатируемые весы вакуумного гравиметрического анализатора и взвешивали. С помощью цифрового терморегулятора задавали требуемую температуру и в условиях динамического вакуума регистрировали кривую потери массы электролита. Эксперимент проводили до достижения постоянной массы образца (обычно время испарения сульфолана составляло 70–80 ч). Сольватное число образующихся сольватных комплексов ($\text{LiSO}_3\text{CF}_3 \cdot n\text{Solv}$) рассчитывали из кривой потери массы, согласно уравнению (1):

$$n = \frac{(m(\text{ост.}) - m(\text{LiSO}_3\text{CF}_3))}{M(\text{Solv})} \cdot \frac{M(\text{LiSO}_3\text{CF}_3)}{m(\text{LiSO}_3\text{CF}_3)}, \quad (1)$$

где:

- n – сольватное число комплексов $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 \cdot n\text{Solv}$;
 $m(\text{ост.})$ – масса раствора после удаления избыточного растворителя, г;
 $M(\text{Solv})$ – молекулярная масса сульфолана, г/моль;
 $m(\text{LiSO}_3\text{CF}_3)$ – масса трифлата лития, содержащегося в пробе, рассчитанная из состава и массы исходного раствора, г;
 $M(\text{LiSO}_3\text{CF}_3)$ – молекулярная масса трифлата лития, г/моль.

Результаты и обсуждение

Кривые потери массы 1М растворов LiSO_3CF_3 в сульфолане, полученные при вакуумном изотермическом испарении растворителя при различных температурах, представлены на рис. 2.

Видно, что полученные при 40 °С и 50 °С кривые потери массы исследуемого раствора схожи между собой по форме (рис. 2а; 2б) и отличаются от кривых, полученных при 60 °С и 70 °С (рис. 2в; 2г). В течение первых нескольких часов при 40 °С и 50 °С наблюдается быстрое уменьшение массы исследуемого раствора, затем масса раствора остается практически неизменной в течение 55–65 ч. При температурах 60 °С и 70 °С на кривых потери массы исследуемого раствора после начального участка быстрого уменьшения массы наблюдается участок ее стабилизации с последующим более медленным уменьшением массы раствора.

Температура испарения растворителя влияет на наклон участка быстрого уменьшения массы исследуемого раствора в начальный период времени, по которому мы можем оценить скорость удаления растворителя из исследуемого раствора. Так, при 40 °С быстрое уменьшение массы исследуемого раствора до ее стабилизации происходит в течение примерно первых 12 ч, при 50 °С – в течение 5 ч, при 60 °С – в течение 4 ч и при 70 °С – в течение 3 ч.

Температура испарения растворителя влияет и на значение сольватного числа образующихся сольватов трифторметансульфоната лития с сульфоланом. При температурах 40 °С и 50 °С образуются моносольваты, при 60 °С – дисольваты, а при 70 °С – трисольваты трифторметансульфоната лития с сульфоланом.

Влияние температуры на состав сольватных комплексов трифторметансульфоната лития с сульфоланом, вероятно, обусловлено различиями в составе координационной сферы иона лития. Исходя из полученных экспериментальных данных можно предположить, что в состав координационной сфе-

ры иона лития в сольватных комплексах, существующих при температурах 40 °С и 50 °С, наряду с молекулой сульфолана входит и анион трифторметансульфоновой кислоты. Возможно, что координация катиона лития осуществляется тремя атомами кислорода трифлатного аниона. По мере увеличения температуры происходит последовательное вытеснение атомов кислорода трифлатного аниона из координационной сферы иона лития и заполнение освободившихся координационных мест молекулами сульфолана. Высказанное предположение является лишь гипотезой и требует более глубоких экспериментальных исследований.

Рис. 2. Кривые потери массы и изменения мольного отношения растворитель: соль (сольватное число) 1М растворов LiSO_3CF_3 в сульфолане, полученные при вакуумном изотермическом испарении растворителя при различных температурах.

Выводы

Проведенное исследование показало перспективность применения вакуумной изотермической гравиметрии для исследований состава сольватных комплексов солей с различными растворителями, существующих в системах соль – растворитель при различных температурах.

Исследование системы трифторметансульфонат лития – сульфолан показало, что даже в достаточно ограниченном диапазоне температур (40°–70 °С) в этой системе возможно существование сольватных комплексов различного состава. Обнаруженная закономерность объяснена конкуренцией атомов кислорода сульфоновой и сульфонатной групп за место в координационной сфере иона лития.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №АААА-А20-120012090022-1 «Развитие методов повышения эффективности аккумулярования 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».

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Химия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Ueno K., Yoshida K., Tsuchiya M., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. Glyme-Lithium Salt Equimolar Molten Mixtures: Concentrated Solutions or Solvate Ionic Liquids? // J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 116. No. 36. Pp. 11323–11331.
2. Plechkova N. V., Seddon K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 123. No. 36. Pp. 123–150.
3. Kawazoe T., Hashimoto K., Kitazawa Y., Kokubo H., Watanabe M. Polymer electrolyte containing solvate ionic liquid with increased mechanical strength formed by self-assembly of ABA-type ionomer triblock copolymer // Electrochim. Acta. 2017. Vol. 235. Pp. 287–294.
4. Kido R., Ueno K., Iwata K., Kitazawa Y., Imaizumi S., Mandai T. Li⁺ ion transport in polymer electrolytes based on a glyme-Li salt solvate ionic liquid // Electrochim. Acta. 2015. Vol. 175. Pp. 5–12.
5. Armand M., Endres, F., MacFarlane D. R., Ohno H., Scrosati B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future // Nat. Mater. 2009. Vol. 8. Pp. 621–629.
6. Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. No. 26. Pp. 5567–5580.
7. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J.-W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., Watanabe M. Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. No. 8. Pp. A1304–A1310.
8. Tamura T., Yoshida K., Hachida T., Tsuchiya M., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. Physicochemical Properties of Glyme-Li Salt Complexes as a New Family of Room-temperature Ionic Liquids // Chem. Lett. 2010. Vol. 39. No. 7. Pp. 753–755.
9. Yoshida K., Tsuchiya M., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. Correlation between Battery Performance and Lithium Ion Diffusion in Glyme-Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Equimolar Complexes // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159. No. 7. Pp. A1005–A1012.
10. Tachikawa N., Yamauchi K., Takashima E., Park J.-W., Dokko K., Watanabe M. Reversibility of electrochemical reactions of sulfur supported on inverse opal carbon in glyme-Li salt molten complex electrolytes // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. No. 28. Pp. 8157–8159.
11. Austen Angell C., Ansari Y., Zhao Z. Ionic liquids: past, present and future // Faraday Discuss. 2011. Vol. 154. Pp. 9–27.
12. Bordes Ё., Szala-Bilnik J., P6dua A. H. Exfoliation of graphene and fluorographene in molecular and ionic liquids // Faraday Discuss. 2017. Vol. 206. Pp. 61–75.
13. Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Tsuzuki S., Seki S., Dokko K., Watanabe M. Oxidative-Stability Enhancement and Charge Transport Mechanism in Glyme-Lithium Salt Equimolar Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. Pp. 13121–13129.
14. Egorova K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. Pp. 7132–7189.
15. Tang S., Baker G. A., Zhao H. Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. No. 10. Pp. 4030–4066.
16. Vinar M., Krajnec Z., Prah6k D., Sedl6k V., Gronych T., Hajduk T., Tesar J. Gravimetric flow standard in the vacuum and hermetic modes // Measurement Science and Technology. 2018. Vol. 29. No. 9. Pp. 095011.

Поступила в редакцию 12.05.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.23

**AUTOMATED VACUUM GRAVIMETRY – A CONVENIENT METHOD
FOR STUDYING THE COMPOSITION OF SOLVATE COMPLEXES
OF LITHIUM SALTS WITH APROTONIC DIPOLAR SOLVENTS**

© A. A. Savvina*, E. V. Karaseva, E. V. Kuzmina,
S. E. Mochalov, N. V. Shakirova, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 58 00.

**Email: asavvina@gmail.com*

The effect of the solvent evaporation temperature (40 °C, 50 °C, 60 °C, and 70 °C) on the composition of the resulting solvate complexes of lithium trifluoromethanesulfonate with sulfolane was studied by the method of automated vacuum gravimetry. It was found that the composition of the solvate complexes of lithium trifluoromethanesulfonate with sulfolane is determined by the temperature of their formation. With an increase in the solvent evaporate temperature, the number of sulfolane molecules included in the solvation complex increases. Thus, at 40 and 50 °C – $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 \cdot \text{Sulfolane}$, at 60 °C – $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 \cdot 2\text{Sulfolane}$, and at 70 °C – $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 \cdot 3\text{Sulfolane}$ are formed. It is assumed that the difference in the composition of the solvate complexes existing in the lithium trifluoromethanesulfonate – sulfolane system at different temperatures is due to the competition between the oxygen atoms of the sulfonic and sulfonate groups for a position in the coordination sphere of the lithium ion. As the temperature increases, the oxygen atoms of the trifluoromethanesulfonate anion are successively dislodged from the coordination sphere of the lithium ion and the vacated coordination sites are filled with sulfolane molecules. It is shown that vacuum isothermal gravimetry is a promising method for studying the composition of solvate complexes of salts with various solvents that exist in salt-solvent systems at different temperatures.

Keywords: lithium polysulfides, sulfolane, lithium trifluoromethanesulfonate, electrolyte, spectrophotometry method, lithium-sulfur batteries.

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

REFERENCES

1. Ueno K., Yoshida K., Tsuchiya M., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. J. Phys. Chem. Vol. 2012. Vol. 116. No. 36. Pp. 11323–11331.
2. Plechkova N. V., Seddon K. R. Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 123. No. 36. Pp. 123–150.
3. Kawazoe T., Hashimoto K., Kitazawa Y., Kokubo H., Watanabe M. Electrochim. Acta. 2017. Vol. 235. Pp. 287–294.
4. Kido R., Ueno K., Iwata K., Kitazawa Y., Imaizumi S., Mandai T. Electrochim. Acta. 2015. Vol. 175. Pp. 5–12.
5. Armand M., Endres F., MacFarlane D. R., Ohno H., Scrosati B. Nat. Mater. 2009. Vol. 8. Pp. 621–629.
6. Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I. Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. No. 26. Pp. 5567–5580.
7. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J.-W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., Watanabe M. J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. No. 8. Pp. A1304–A1310.
8. Tamura T., Yoshida K., Hachida T., Tsuchiya M., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. Chem. Lett. 2010. Vol. 39. No. 7. Pp. 753–755.
9. Yoshida K., Tsuchiya M., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159. No. 7. Pp. A1005–A1012.
10. Tachikawa N., Yamauchi K., Takashima E., Park J.-W., Dokko K., Watanabe M. Chem. Commun. 2011. Vol. 47. No. 28. Pp. 8157–8159.
11. Austen Angell C., Ansari Y., Zhao Z. Faraday Discuss. 2011. Vol. 154. Pp. 9–27.
12. Bordes I., Szala-Bilnik J., Pbdue A. H. Faraday Discuss. 2017. Vol. 206. Pp. 61–75.
13. Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Tsuzuki S., Seki S., Dokko K., Watanabe M. J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. Pp. 13121–13129.
14. Egorova K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Chem. Rev. 2017. Vol. 117. Pp. 7132–7189.
15. Tang S., Baker G. A., Zhao H. Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. No. 10. Pp. 4030–4066.
16. Viar M., Krajnc Z., Prahbk D., Sedlbk V., Gronych T., Hajduk T., Tesash J. Measurement Science and Technology. 2018. Vol. 29. No. 9. Pp. 095011.

Received 12.05.2021.