

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.6.018.462

СОЛЬВАТНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ

© 2022 г. Л. В. Шеина<sup>а,\*</sup>, Е. В. Карасева<sup>а,\*\*</sup>, Е. А. Батталова<sup>а</sup>, С. П. Иванов<sup>а</sup>, В. С. Колосницын<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

\*e-mail: sheina.l.v@gmail.com

\*\*e-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 29.10.2021 г.

Принята к публикации 02.12.2021 г.

Исучена возможность применения метода газожидкостной хроматографии (ГЖХ) для установления состава растворов литиевых солей в апротонных диполярных растворителях и сольватных ионных жидкостей. В качестве объектов исследований использованы растворы перхлората и трифторметансульфоната лития в сульфолане и сольватные комплексы перхлората лития с сульфоланом, полученные двумя методами – прямым взаимодействием исходных компонентов в заданном мольном соотношении и взаимодействием компонентов в общем растворителе с последующим его удалением испарением. Показано, что ГЖХ служит удобным методом установления содержания сольватирующего растворителя в составе растворов и сольватных ионных жидкостей; присутствие литиевой соли в анализируемых растворах не влияет на время удерживания, но приводит к увеличению степени асимметрии хроматографического пика растворителя и проявлению эффекта “хвостования”. Установлено, что присутствие соли в исследуемой системе также не снижает точности определения содержания растворителя; ошибка определения методом ГЖХ содержания растворителя в растворах литиевых солей и сольватных комплексах не превышает 1%.

*Ключевые слова:* сульфолан, литиевые соли, сольватные комплексы, литиевые аккумуляторы, газожидкостная хроматография

DOI: 10.31857/S0044453722060243

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), обладая наибольшей удельной энергией, получают все большее распространение в самых разнообразных областях современной техники. Массовое применение ЛИА требует существенного повышения их взрыво- и пожаробезопасности. Безопасность ЛИА во многом определяется свойствами используемых электролитных систем. Традиционными жидкими электролитами являются растворы литиевых солей в апротонных диполярных растворителях (АДР), как правило, в смесях органических карбонатов с содержанием солей ~1 моль/л [1, 2]. Основные недостатки таких электролитных растворов – низкая электрохимическая устойчивость и высокая пожаро- и взрывоопасность [3]. В настоящее время в качестве альтернативных и перспективных жидких электролитов для литий-ионных и литиевых аккумуляторов рассматриваются высококонцентрированные неводные растворы, в которых содержание литиевых солей составляет ~3 моль/л или более [4–6]. При такой концентрации солей

практически все молекулы растворителей связаны в сольватных оболочках катиона лития, и доля свободных молекул растворителя настолько мала, что электролитная система, по своей сути, представляет собой не “соль в растворителе”, а “растворитель в соли” [4]. Этот новый класс электролитов, находящихся в жидкофазном состоянии при температурах, близких к комнатным, получил название сольватные ионные жидкости [1, 4, 5]. Сольватные ионные жидкости (СИЖ) по своей химической природе представляют сольватные комплексы литиевых солей с АДР. Отсутствие свободного растворителя приводит к тому, что электрохимическая и термическая устойчивость СИЖ выше, чем исходных компонентов – растворителей и литиевых солей [6–8].

Сольватные ионные жидкости могут быть синтезированы несколькими способами: прямым взаимодействием литиевой соли и растворителя в заданном мольном соотношении; взаимодействием литиевых солей и АДР в растворах вспомогательных растворителей с последующим их

удалением испарением при атмосферном или пониженном давлении. В процессах получения СИЖ и их осушки возможно частичное удаление основного электролитного растворителя, что может привести к изменению их состава. Поэтому необходим простой и надежный способ установления фактического состава сольватных ионных жидкостей. Таким количественным аналитическим методом определения содержания растворителя в СИЖ может быть газожидкостная хроматография.

Цель данной работы — оценка возможности применения метода газожидкостной хроматографии для установления состава сольватных ионных жидкостей. В качестве объектов исследований были использованы 1 М раствор перхлората лития в сульфолане и сольватные ионные жидкости на основе сульфолана с молярным соотношением соль : растворитель, равным 1 : 4. Для выявления влияния природы аниона фоновой соли методом газожидкостной хроматографии также были изучены составы сульфолановых растворов трифторметансульфоната лития.

Выбор сульфолана в качестве объекта исследования был обусловлен тем, что сульфолан является перспективным растворителем для электролитных систем, предназначенных для применения в литиевых и литий-ионных аккумуляторах на основе высокопотенциальных катодных материалов, поскольку он обладает высокой анодной устойчивостью [9, 10]. Однако невысокая катодная устойчивость сульфолана ограничивает возможность его применения в электролитных системах для аккумуляторов с металлическим литиевым электродом [11]. Этот недостаток сульфолановых электролитных систем может быть преодолен путем увеличения концентрации литиевых солей. Поэтому большой интерес вызывают СИЖ на основе сольватных комплексов литиевых солей с сульфоланом [12].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тетраметиленсульфон (сульфолан, 99%, Sigma-Aldrich), который очищали и осушали двойной вакуумной перегонкой. Содержание воды по результатам кулонометрического титрования в среде реактива Фишера составляло  $40 \pm 5$  ppm. Этанол (ГОСТ 18300-87) осушали двух-трехкратной обработкой свежепрокаленным  $\text{CuSO}_4$  до содержания остаточной воды 0.1 мас. %. Ацетонитрил ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ), “х.ч.” ГОСТ 110097-86, очищали перегонкой и осушали обработкой цеолитами марки 4 Å.

Перхлорат лития (95%, Acros Organics) очищали перекристаллизацией из водного раствора и осушали в вакууме при  $100^\circ\text{C}$  в присутствии цеолитов марки 4 Å. Трифторметансульфонат (три-

флат) лития (99.995%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки и осушки.

Калибровочные растворы сульфолана (СЛ) в ацетонитриле (АН) готовили объемно-весовым методом. Содержание сульфолана в калибровочных растворах варьировали от 6.6 до 30.2 об. %. Электролитные растворы литиевых солей в сульфолане готовили и хранили в перчаточном боксе, заполненном сухим воздухом (точка росы  $-56^\circ\text{C}$ ).

Сольватные ионные жидкости (сольватные комплексы перхлората лития с сульфоланом), состава  $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{СЛ}$ , получали двумя методами: 1) прямым взаимодействием исходных компонентов в молярном соотношении соль : растворитель, равном 1 : 4; 2) взаимодействием исходных компонентов в молярном соотношении соль : растворитель, равном 1 : 4, во вспомогательном растворителе, в качестве которого использовали безводный этанол. После полного растворения всех компонентов этанол отгоняли на ротаторном испарителе марки ИКА®RV 8 (Германия) при температуре  $30-50^\circ\text{C}$  и вакууме 10 мм рт.ст.

Содержание влаги в полученных сольватных ионных жидкостях по результатам кулонометрического титрования в среде реактива Фишера составляло 180–200 ppm. Дополнительную осушку полученных СИЖ осуществляли азеотропной сушкой добавлением в систему обезвоженного бензола и последующей отгонкой азеотропной смеси бензол–вода на ротаторном испарителе. После дополнительной осушки содержание влаги в СИЖ уменьшалось до 80–90 ppm.

Кулонометрическое титрование в среде реактива Фишера органических растворителей и электролитных растворов осуществляли с использованием автоматического титратора Titro-Line®7500 KF trace (SI Analytics).

Термическую стабильность сульфолана, литиевых солей и электролитных растворов оценивали методом термогравиметрии. Термогравиметрический анализ (ТГА) осуществляли на модернизированном дериватографе марки MOM-1000 (Венгрия) при атмосферном давлении в закрытом корундовом тигле, нагревая образцы со скоростью 5 К/мин.

Хроматографические исследования (ГЖХ анализ) проводили на газовом хроматографе “Хромос ГХ-1000” (“Химаналитсервис”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Использовали насадочную стальную колонку длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм. В качестве твердого носителя использовали Инертон АW с размером зерна 0.125–0.160 мм, а жидкой фазы — Carbowax 20M (10% от массы носителя).

Скорость газа-носителя, гелия, составляла  $60.0 \pm 0.1$  мл/мин, водорода и воздуха —  $5.0 \pm 0.1$  мл/мин. Пробу анализируемого образца в

количестве  $1.0 \pm 0.02$  мкл вводили в испаритель хроматографа микрошприцем (Hamilton США). Хроматографированию подвергали 10%-ные растворы объектов исследований в ацетонитриле. Обработку результатов ГЖХ-анализа (определенные площади хроматографического пика сульфолана) осуществляли посредством интегратора хроматографа. Для количественного определения содержания сульфолана в электролитных системах методом ГЖХ использовали метод абсолютной калибровки и метод сравнения со стандартным образцом [13].

Асимметрию хроматографических пиков сульфолана оценивали по коэффициентам асимметрии [14, 15], которые рассчитывали на 10 и 50% высоты пика по формуле:

$$K_{as} = \mu_T / \mu_\Phi, \quad (1)$$

где  $K_{as}$  – коэффициент асимметрии хроматографического пика;  $\mu_T$  – полуширина тыла пика на 10 или 50% высоты;  $\mu_\Phi$  – полуширина фронта пика на 10 или 50% высоты.

Число теоретических тарелок ( $N$ ) рассчитывали по формуле [13–16]:

$$N = 5.545(t_R / \mu_{0.5})^2, \quad (2)$$

где  $t_R$  – время удерживания сульфолана, мин;  $\mu_{0.5}$  – ширина пика сульфолана на полувысоте пика, мин.

Для обеспечения необходимой точности для каждого образца получали 5–6 хроматограмм. Точность определения содержания сульфолана составила 0.1–0.8%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температура, как рабочий параметр, имеет важное значение в проведении ГЖХ-анализа [15, 16]. С одной стороны, температура хроматографирования должна обеспечивать эффективное разделение компонентов изучаемой системы, с другой стороны, не должно быть их термического разложения при проведении анализа. Чтобы достичь определенного баланса (температура/время удерживания), необходимо подобрать оптимальные условия проведения ГЖХ-анализа (температуру термостата колонки, испарителя и детектора). С целью установления оптимальных температурных параметров хроматографирования мы оценили методом ТГА термическую стабильность исходных компонентов (литиевых солей и сульфолана) и электролитных растворов (рис. 1).

Термическое разложение литиевых солей (перхлората и трифлата лития) в твердом состоянии происходит при температурах 400–450°C. Сульфолан и растворы литиевых солей в сульфолане – термически устойчивы до температуры 200°C (рис. 1а и 1б). Потеря массы электролит-

ных растворов и сольватного комплекса сопровождается эндоэффектом с температурой максимума ~250°C (рис. 1в и 1г), что указывает на процесс испарения сульфолана в температурном диапазоне от 150 до 300°C, а не на термическое разложение электролитов.

Результаты термогравиметрических исследований показали, что термического разложения индивидуальных соединений и компонентов электролитных растворов при нагревании до 200–250°C не происходит. Поэтому для проведения хроматографического анализа были установлены следующие температурные режимы: температура термостата колонки 230°C, испарителя – 250°C и детектора – 240°C.

Хроматографические исследования показали, что вне зависимости от состава изученных растворов время удерживания сульфолана составляет  $8.7 \pm 0.1$  мин (рис. 2а и 2б). Однако состав исследуемых растворов влияет на форму хроматографических пиков.

Хроматографический пик, соответствующий сульфолану, имеет выраженную асимметрию (рис. 3). Присутствие в анализируемом растворе перхлората лития несколько увеличивает степень асимметрии сульфолановых пиков и изменяет их форму. На хроматограммах растворов, содержащих неорганическую соль, проявляется так называемое “хвостование” хроматографических пиков, т.е. размывание нижней части тыла пика. С увеличением концентрации соли ширина фронта пика остается неизменной, а ширина тыла пика увеличивается (рис. 3).

Изменения коэффициента асимметрии сульфоланового пика в растворах, содержащих литиевую соль, по сравнению с калибровочными растворами, слабо заметны на полувысоте пика (табл. 1). Наибольшее увеличение ширины тыла пика ( $\mu_T$ ) при введении в анализируемый раствор литиевой соли проявляется на 10% его высоты, при этом ширина фронтальной части пика ( $\mu_\Phi$ ) остается практически без изменений (табл. 1).

Введение солей в исследуемые растворы сульфолана приводит к уменьшению числа теоретических тарелок (табл. 1), что свидетельствует об ухудшении эффективности разделения хроматографической колонки. Повышение степени асимметрии сульфоланового пика по мере увеличения концентрации электролитной соли может быть объяснено с позиций кинетической теории хроматографии.

В калибровочных растворах молекулы сульфолана находятся в свободном состоянии. В растворах, содержащих литиевые соли, часть молекул сульфолана связана в сольватных оболочках катиона лития, а часть – остается свободной. Доля “связанных” молекул сульфолана увеличивается по мере увеличения концентрации соли в раство-

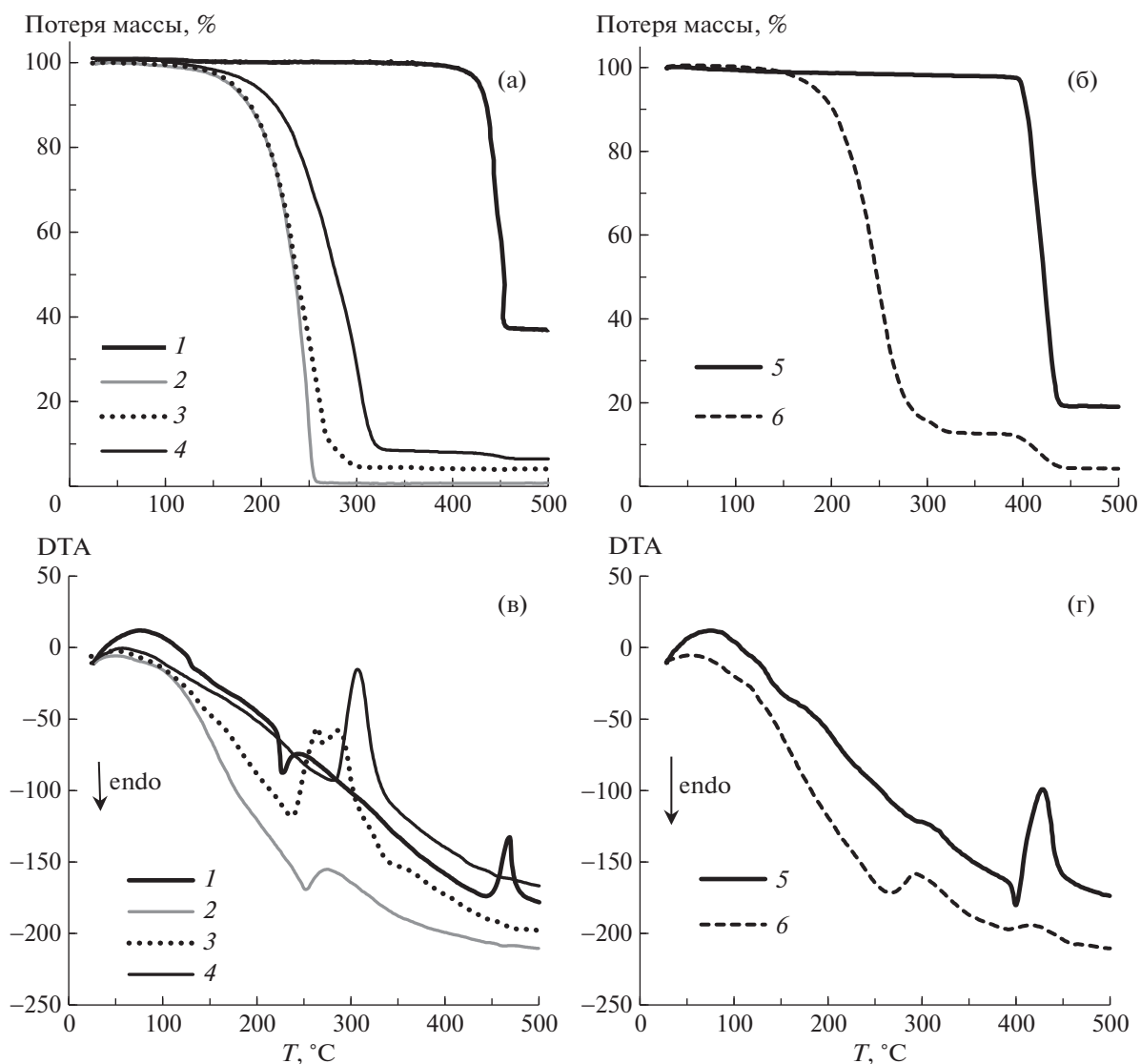


Рис. 1. Кривые потери массы (а, б) и тепловых эффектов (в, г); 1 –  $\text{LiClO}_4$  (тв.), 2 – сульфолана, 3 – 1М раствора  $\text{LiClO}_4$  в сульфолане, 4 – сольватного комплекса  $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{СЛ}$ , 5 –  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  (тв.), 6 – 1М раствора  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  в сульфолане.

ре. Скорость испарения “связанного” сульфолана из неподвижной фазы в процессе хроматографического анализа будет ниже, чем скорость испарения “свободного” сульфолана. Поэтому присутствие солей в исследуемых растворах и приводит к увеличению ширины тыльной области хроматографического пика.

Закономерности изменения ширины хроматографических пиков с увеличением концентрации соли в исследуемом растворе хорошо согласуются с результатами термогравиметрического анализа: на термограммах чистого сульфолана и сульфолановых растворов литиевых солей скорость изменения массы сульфолана при его испарении – различна (рис. 1а). Размывание сульфоланового пика не влияет на точность определения его пло-

щади и воспроизводимости результатов хроматографирования.

Сравнение методов определения содержания сульфолана показало, что и метод абсолютной калибровки, и метод сравнения со стандартным образцом дают аналогичные результаты, которые хорошо согласуются с расчетным составом исследуемой системы (табл. 2).

Содержание сульфолана в электролитных растворах, установленное методом газожидкостной хроматографии, совпадает с расчетным в пределах достигнутой точности хроматографического анализа (табл. 3).

ГЖХ-анализ полученных сольватных комплексов показал, что при синтезе сольватного комплекса перхлората лития с сульфоланом ме-

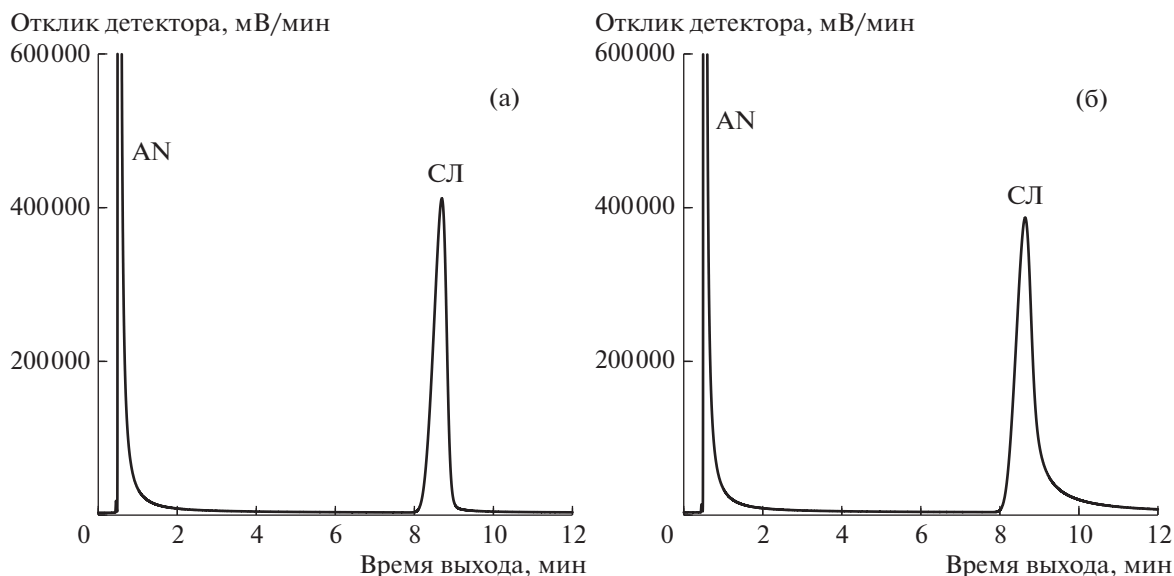


Рис. 2. Хроматограммы ацетонитрильных растворов сульфолана (а) ( $C_{\text{СЛ}} = 10.3$  об. %) и сольватной ионной жидкости  $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{СЛ}$  (б) ( $C_{\text{СЛ}} = 15.79$  об. %).

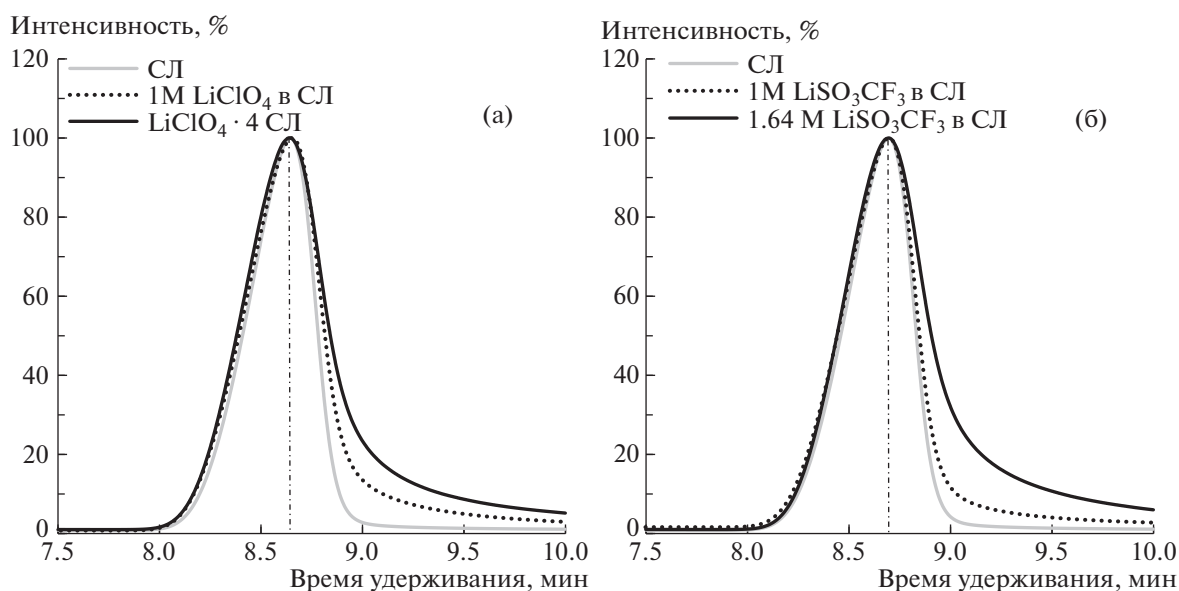


Рис. 3. Нормированные пики сульфолана на хроматограммах ацетонитрильных растворов сульфолана, 1М раствора  $\text{LiClO}_4$  в сульфолане, сольватного комплекса  $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{СЛ}$  (а) и сульфолановых растворов  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  (б).

тодом использования вспомогательного растворителя происходит частичное испарение основного электролитного растворителя (сульфолана) — содержание сульфолана в синтезированном сольватном комплексе ниже расчетного (табл. 3).

Таким образом, на примере растворов литиевых солей в сульфолане и сольватных комплексов литиевая соль — сульфолан показано, что газожидкостная хроматография служит удобным методом установления их состава. Присутствие ли-

тиевой соли в анализируемых растворах не влияет на время удерживания, но приводит к увеличению степени асимметрии хроматографического пика растворителя и проявлению эффекта “хвостования”. Присутствие соли в исследуемой системе также не снижает точности определения содержания растворителя. Ошибка определения содержания растворителя в растворах литиевых солей и сольватных комплексах методом ГЖХ не превышает 1%.

**Таблица 1.** Коэффициенты асимметрии ( $K_{as}$ ) сульфоланового хроматографического пика при хроматографировании калибровочных и электролитных растворов ( $t_R$  – время удерживания СЛ, I и II – ширина пика на 10 и 50% высоты пика соответственно, мин)

Объект исследования	$t_R$ , мин	I			II			N
		$\mu_{\phi}$	$\mu_T$	$K_{as}$	$\mu_{\phi}$	$\mu_T$	$K_{as}$	
Сульфолан (СЛ)	8.68	0.43	0.26	0.61	0.22	0.16	0.73	2893
LiClO <sub>4</sub> в СЛ (C = 1.0 М)	8.67	0.49	0.37	0.74	0.24	0.16	0.66	2354
LiClO <sub>4</sub> в СЛ (C = 1.99 М)	8.65	0.43	0.40	0.94	0.22	0.18	0.80	2585
LiClO <sub>4</sub> · 4СЛ (СИЖ)	8.64	0.50	0.76	1.52	0.26	0.20	0.77	1956
LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> в СЛ (C = 1.0 М)	8.69	0.48	0.34	0.71	0.26	0.15	0.58	2491
LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> в СЛ (C = 1.64 М)	8.63	0.46	0.86	1.87	0.26	0.21	0.81	1869

**Таблица 2.** Результаты определения содержания сульфолана в сольватном комплексе LiClO<sub>4</sub> · 4СЛ, полученные методами ГЖХ-анализа (I – абсолютной калибровки, II – сравнения со стандартным образцом (СО))

Расчет		I			II				
$C_{СЛ}$ , моль	$C_{СЛ}$ , об. %	$S_{СЛ}$ , В мин	$C_{СЛ}$ , об. %	$C_{СЛ}$ , моль	$C_{СО}$ , об. %	$S_{СО}$ , В мин	$S_{СЛ}$ , В мин	$C_{СЛ}$ , об. %	$C_{СЛ}$ , моль
4.0	15.16	235.46	15.13	4.0	10.3	824.34	1213.7	15.16	4.0

**Таблица 3.** Расчетное и определенное методом ГЖХ-анализа содержание сульфолана ( $C_{расч}$  и  $C_{эксп}$ ) в растворах литиевых солей и сольватных комплексах, полученных различными методами ( $\delta$  – относительная ошибка)

Соль	$C_{соли}$ , М	$C_{расч}$ , моль	$C_{расч}$ , об. %	$S_{СЛ}$ , В мин	$C_{эксп}$ , моль	$C_{эксп}$ , об. %	$\delta$ , %
LiClO <sub>4</sub>	1.0	9.9	14.82	228.53	9.1	14.70	0.8
LiClO <sub>4</sub>	2.0	4.8	11.48	177.81	4.7	11.42	0.5
LiClO <sub>4</sub>	2.4	4.0	15.16	235.46	4.0	15.13	0.2
LiClO <sub>4</sub> *	2.4	4.0	15.79	241.68	3.7	15.53	–
LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1.64	5.6	14.65	228.03	5.6	14.66	0.03

\* Сольватный комплекс получен методом использования вспомогательного растворителя.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (совместный проект с Государственным фондом естественных наук Китая, NSFC), проект RSF–NSFC № 21–43–00006 “Ион-сольватные комплексы полисульфидов лития и их электрохимическое поведение в литий-серных аккумуляторах”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jow T.R., Xu K., Borodin O. et al. // New York: Springer Science + Business Media, 2014. V. 58. 476 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
- Xu K. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11503. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
- Chen S., Zheng J., Yu L. et al. // Joule. 2018. V. 2. P. 1548. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.05.002>
- Watanabe M., Dokko K., Ueno K. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018. V. 91. P. 1660. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180216>
- Yamada Y., Yamada A. // J. Chem. Lett. 2017. V. 46. P. 1056. <https://doi.org/10.1246/cl.170284>
- Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 14229. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02625>
- Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 13121. <https://doi.org/10.1021/ja203983r>
- Yamada Y., Yamada A. // J. of The Electrochem. Society. 2015. V. 162. № 14. P. A2406. <https://doi.org/10.1149/2.0041514jes>

9. *Wu F., Zhou H., Bai Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 27. P. 15098.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b04477>
10. *Wang Y., Xing L., Li W. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 3992.  
<https://doi.org/10.1021/jz401726p>
11. *Li C., Wang P., Li S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 30. P. 25744.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b05125>
12. *Alvarado J., Schroeder M.A., Zhang M. et al.* // J. Materials Today. 2018. V. 21. № 4. P. 341.  
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.005>
13. Количественный анализ хроматографическими методами / Пер. с англ. Под ред. Э.М. Кэц. М.: Мир, 1990. 336 с.
14. Экспериментальные методы химической кинетики. Гл. 7. Газожидкостная хроматография / Под ред. Н.М. Эмануэля и М.Г. Кузьмина. Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 326–381.
15. *Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др.* Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.
16. *Айвазов Б.В.* Введение в хроматографию. М.: Высшая школа, 1983. 240 с.