

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЫ В ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОЛАНА ДЛЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2023 г. Е. В. Карасева^{1,*}, Л. А. Храмцова¹, Н. В. Шакирова¹,
Е. В. Кузьмина¹, В. С. Колосницын¹

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
пр. Октября 69, Уфа, 450054 Россия
*e-mail: karaseva@anrb.ru

Поступило в редакцию 19 февраля 2023 г.
После доработки 11 апреля 2023 г.
Принято к печати 12 апреля 2023 г.

Спектрофотометрическим методом определена растворимость серы в сульфолане и сульфолановых растворах литиевых солей LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiSO_3CF_3 и $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ – перспективных электролитных системах для литий-серных аккумуляторов. Установлено, что растворимость серы в сульфолане при 30°C составляет 82.0 мМ., а в сульфолановых растворах литиевых солей (1 М.) она в 4–9 раз ниже, чем в сульфолане. Зависимость растворимости серы от концентрации литиевых солей нелинейна: в 0.5 М. растворе LiClO_4 в сульфолане растворимость серы составляет 32.9 мМ., а в 2.35 М. – 5.8 мМ.

Ключевые слова: растворимость серы, сульфолан, литиевые соли, электронные спектры поглощения, литий-серные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044460X23050165, **EDN:** DDFIAO

Литий-серные аккумуляторы являются перспективным типом электрохимических накопителей энергии, поскольку теоретическая удельная энергия электрохимической системы литий–сера составляет 2600–2654 Втч/кг, что предопределяет возможность создания на ее основе аккумуляторов с удельной энергией в 1.5–2.0 раза большей по сравнению с удельной энергией лучших образцов литий-ионных аккумуляторов [1, 2].

В литий-серных аккумуляторах активным материалом положительных электродов является элементарная сера. Элементарная сера в твердофазном состоянии не обладает электрохимической активностью. Однако сера способна растворяться в апротонных диполярных растворителях и электролитных растворах на их основе. Из электролитных растворов сера сорбируется на поверхности углеродных частиц, входящих в состав серных

электродов, и в сорбированном состоянии подвергается электрохимическим превращениям. Поэтому электрохимические свойства положительных электродов литий-серных аккумуляторов в существенной мере определяются растворимостью серы в электролитных растворах и сорбционными свойствами углеродных материалов.

Растворимости серы в апротонных диполярных растворителях и электролитах литий-серных аккумуляторов на их основе уделяется достаточно много внимания. Так, по данным работы [3], растворимость серы в диглиме, триглиме и тетраглиме при 25°C составляет 0.19 мас% (≈ 55.8 мМ. для диглима, ≈ 58.3 мМ. для триглима и ≈ 59.9 мМ. для тетраглима), в бутиловом эфире триэтиленгликоля – 0.16 мас% (≈ 49.0 мМ.), в метиловых эфирах дипропилен- и трипропиленгликоля – 0.11 мас% (≈ 32.4 и ≈ 33.1 мМ. соответственно), в метиловом

Таблица 1. Физические свойства анионов литиевых солей

Параметр ^a	Анион литиевой соли				
	[PF ₆] ⁻	[N(SO ₂ CF ₃) ₂] ⁻	[BF ₄] ⁻	[ClO ₄] ⁻	[SO ₃ CF ₃] ⁻
DN [18–19]	2.5	5.4	6.0	8.4	16.9
<i>r</i> , Å [20]	3.10	4.5 [21]	3.10	3.05	3.33
<i>V</i> , Å ³ [22]	69	147	49	55	–

^a *r* – ионные радиусы анионов литиевых солей, Å; *V* – ван-дер-ваальсовы объемы анионов литиевых солей, Å³.

эфире диэтиленгликоля – 0.08 мас% (≈25.6 мМ.) и в диэтиленгликоле – всего 0.03 мас% (≈10.6 мМ.).

Растворимость элементарной серы, определенная методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, в диметиловом эфире диэтиленгликоля составила 10.259 мМ., в 1,2-диметоксиэтаноле – 9.957 мМ. и в гамма-бутиролактоне – 3.888 мМ. Введение литиевой соли [LiN(SO₂CF₃)₂] приводило к уменьшению растворимости элементарной серы в этих растворителях [4].

Растворимость элементарной серы в 1 М. растворе LiN(SO₂CF₃)₂ в смеси 1,2-диметоксиэтан–1,3-диоксолан (1:1 об.), содержащем 2 мас% LiNO₃ в качестве добавки, – электролите, наиболее часто упоминаемом в научных статьях по литий-серным аккумуляторам, составила при 25°C около 5 мМ. (0.13 мас%) [5], в 0.98 М. LiN(SO₂CF₃)₂ в диметиловом эфире тетраэтиленгликоля при 30°C – 32.0 мМ. [6], в сольватных ионных жидкостях на основе различных литиевых солей с диметиловыми эфирами триэтиленгликоля и тетраэтиленгликоля – до 10 мМ. [7].

Перспективным растворителем для электролитных систем литий-серных аккумуляторов является сульфолан, так как он обладает высокой диэлектрической проницаемостью (43.3 [8], 44.0 [9], 60 [10]), хорошо растворяет литиевые соли различной природы [11], в том числе и полисульфиды лития – промежуточные продукты электрохимических превращений серы [12–14]; имеет высокую окислительную устойчивость (до 6.3 В относительно Li/Li⁺ [15]) и высокую температуру вспышки (>166°C [16]). Сульфолан не токсичен и не образует газообразных продуктов при взаимодействии с металлическим литием, что обеспечивает пожаро- и взрывобезопасность электролитов на его

основе. Однако сведений о растворимости серы в сульфолане и электролитах на его основе немного. Так, по данным работы [17], растворимость серы в 1 М. растворах LiN(SO₂CF₃)₂ в смесях сульфолан (СЛ)–1,2-диметоксиэтан (ДМЭ) различного состава (об.:об.) после 50-ти зарядно-разрядных циклов литий-серных ячеек составила 2.42 (СЛ:ДМЭ = 9:1), 3.11 (СЛ:ДМЭ = 8:2), 3.27 (СЛ:ДМЭ = 7:3) и 3.5 мМ. (СЛ:ДМЭ = 6:4).

Целью настоящей работы было изучение растворимости серы в сульфолане и сульфолановых растворах солей LiBF₄, LiClO₄, LiPF₆, LiSO₃CF₃ и LiN(SO₂CF₃)₂. Растворимость серы была изучена методом спектрофотометрии, так как он является простым и удобным методом, широко используемым для определения составов растворов серы и полисульфидов лития в электролитах литий-серных аккумуляторов.

Влияние аниона литиевой соли на растворимость серы в сульфолане. В качестве электролитов литий-серных аккумуляторов могут быть использованы сульфолановые растворы различных литиевых солей. Физические свойства анионов литиевых солей влияют (табл. 1) на физико-химические свойства их сульфолановых растворов (табл. 2). В большинстве случаев с усилением донорных свойств анионов электропроводность растворов литиевых солей уменьшается.

Исследования показали, что сульфолан и растворы серы в сульфолане поглощают только в ультрафиолетовой области (200–300 нм), поглощения в видимой области не наблюдается (рис. 1а). Спектры поглощения ненасыщенного и насыщенного растворов серы в сульфолане подобны, что указывает на отсутствие влияния концентрации растворов на форму спектров поглощения.

Таблица 2. Физико-химические свойства 1 М. растворов литиевых солей в сульфолане при 30°C [11]

Параметр	Литиевая соль				
	LiPF ₆	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	LiBF ₄	LiClO ₄	LiSO ₃ CF ₃
$\chi \times 10^3$, См·см ⁻¹	2.80	2.79	1.66	2.22	0.87
$\eta \times 10^3$, Па·с	31.3	28.1	23.6	27.4	25.2
$\chi\eta \times 10^6$, См·см ⁻¹ ·Па·с	87.6	78.4	39.2	60.8	21.9
ρ , г/см ³	1.344	1.368	1.306	1.317	1.325
$E_{\text{акт}}^{\chi}$, кДж/моль	18.4	19.3	17.1	17.6	17.9
$E_{\text{акт}}^{\eta}$, кДж/моль	25.6	23.8	24.7	23.0	22.9

Для определения количества, положения и интенсивности полос поглощения спектры были разделены на индивидуальные составляющие. На рис. 1б представлен разделенный на индивидуальные составляющие спектр поглощения раствора серы в сульфолане. Видно, что в спектре наблюдается шесть полос (с максимумами поглощения 200.47, 206.32, 222.63, 233.68, 263.70 и 284.92 нм).

Полученные нами спектры поглощения серы в сульфолане и сульфолановых растворах литиевых солей по форме и положению полос схожи со спек-

трами поглощения серы в растворах LiN(SO₂CF₃)₂ в диметилевого эфире тетраэтиленгликоля [6] и смеси диметилевого эфира тетраэтиленгликоля с 1,3-диоксоланом (1:1 об.) [23]. Три максимума (245, 265 и 289 нм) из шести зарегистрированных нами были обнаружены ранее в спектрах поглощения растворов серы различной концентрации в диметилевого эфире тетраэтиленгликоля [24]. Максимальное поглощение серы наблюдалось для полосы с максимумом при 265 нм. В спектрах поглощения серы (S₈) в метаноле и метилциклогексане

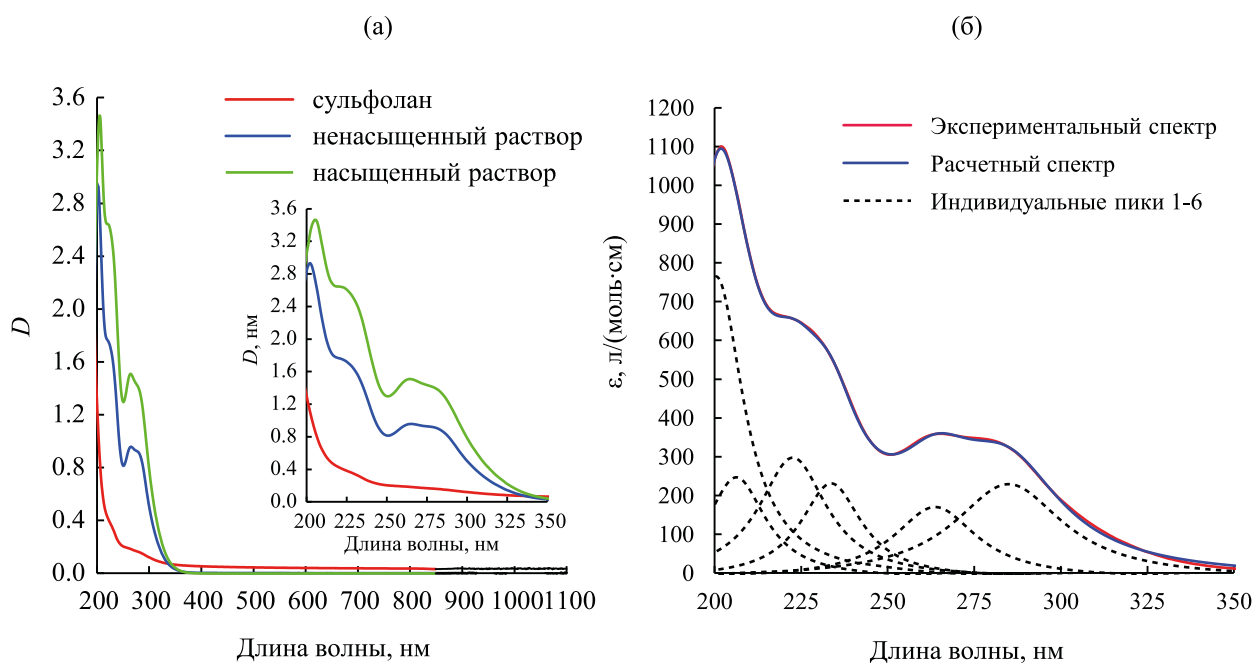


Рис. 1. Спектры поглощения сульфолана, ненасыщенного и насыщенного растворов серы в сульфолане при 30°C (а) и спектр поглощения раствора серы в сульфолане, подвергнутый обработке в программе OriginPro2016 с использованием функции распределения Лоренца (б).

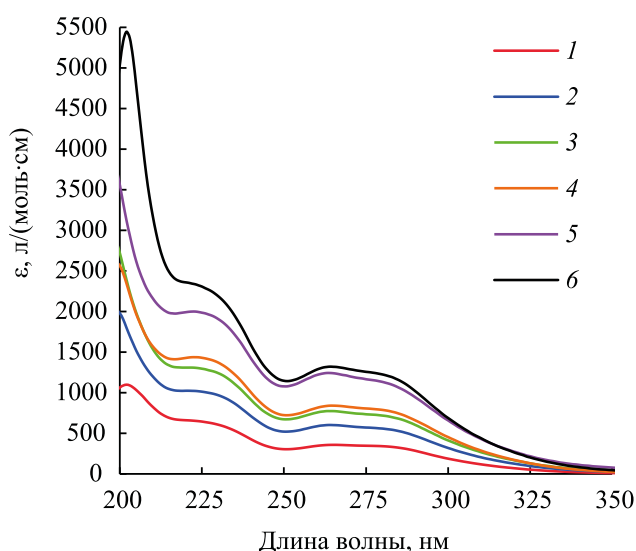


Рис. 2. Электронные спектры поглощения серы в сульфолане и сульфолановых растворах литиевых солей (1 М.): 1 – сульфолан, 2 – LiBF_4 , 3 – LiPF_6 , 4 – LiClO_4 , 5 – $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, 6 – LiSO_3CF_3 .

было показано три максимума [25], а в спектрах поглощения 0.78 мМ. раствора серы в этаноле – два, при 264 и 274 нм [26].

Введение литиевой соли в сульфолан не приводит к увеличению количества полос поглощения в спектрах. Природа аниона литиевой соли влияет на интенсивность полос поглощения, но не влияет на их положение (рис. 2). Наименьшая интенсивность полос поглощения растворов серы наблюдается в сульфолане, а наибольшая – в сульфолановом растворе трифторметансульфоната лития.

Поскольку соотношение интенсивностей полос в спектрах серы в растворах различного состава

могут различаться, растворимость серы в сульфолане и сульфолановых растворах литиевых солей рассчитывали по интенсивности поглощения при трех длинах волн (225, 265 и 284 нм), полученные данные суммированы в табл. 3. Было установлено, что выбор длины волны не влияет на рассчитанные значения растворимости серы. Разброс в рассчитанных величинах растворимости серы не превышал 5%.

Из полученных данных следует, что сера лучше всего растворима в сульфолане (82.0 мМ.); введение литиевой соли приводит к уменьшению растворимости серы. Наибольшая растворимость серы (20.0 мМ.) наблюдается для 1 М. сульфоланового раствора LiBF_4 , а наименьшая (9.0 мМ.) – для 1 М. сульфоланового раствора $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Анализ полученных данных показал, что какой-либо взаимосвязи между свойствами анионов литиевых солей и растворимостью серы в сульфолановых растворах этих литиевых солей не наблюдается.

Влияние концентрации литиевой соли на растворимость серы в сульфолане. Концентрация фоновой литиевой соли оказывает влияние как на физико-химические свойства сульфолановых растворов, так и на закономерности электрохимических превращений серы в литий-серных аккумуляторах [27]. 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 (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 и 2.35 М.).

С ростом концентрации растворов перхлората лития в сульфолане положение максимумов

Таблица 3. Растворимость серы в 1 М. растворах литиевых солей в сульфолане при 30°C

Литиевая соль (1 М.)	Растворимость серы, мМ. ^a			
	225 нм	265 нм	284 нм	средняя
Сульфолан	80.7	84.0	81.1	82.0
LiBF_4	20.1	20.0	20.0	20.0
LiClO_4	17.1	16.9	17.0	17.0
LiPF_6	13.1	12.9	12.8	12.9
LiCF_3SO_3	9.7	10.2	10.2	10.0
$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	9.3	8.7	8.9	9.0

^a Растворимость представлена как атомная концентрация S.

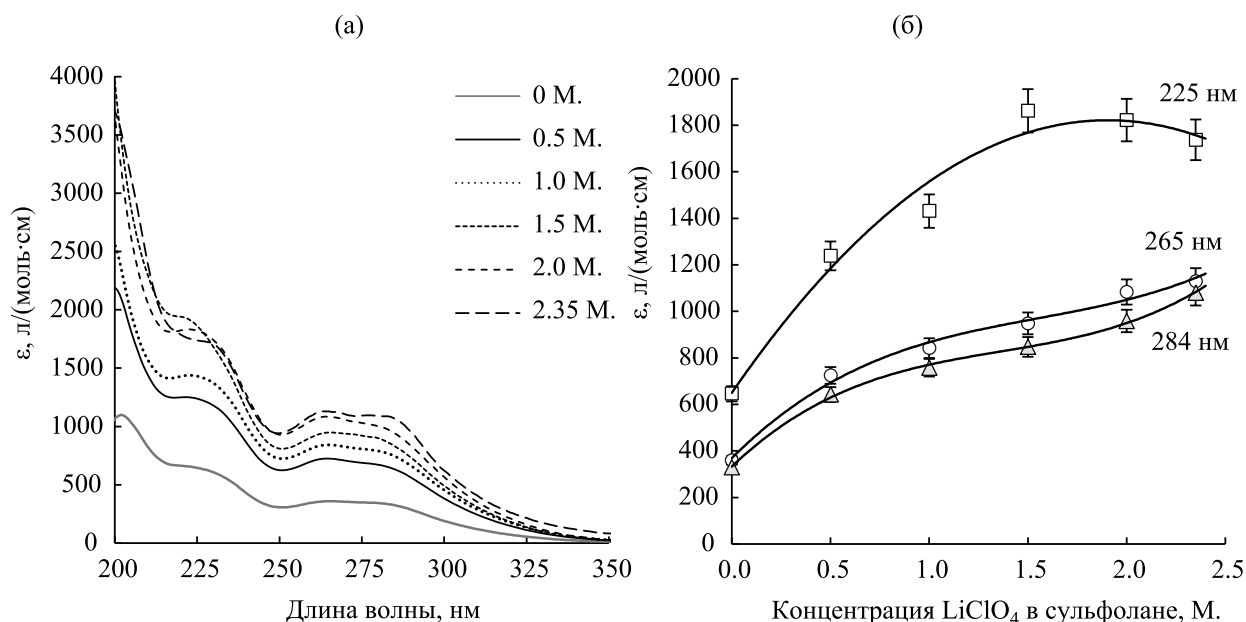


Рис. 3. Спектры поглощения серы в сульфолане и сульфолановых растворах перхлората лития различной концентрации (а) и влияние концентрации растворов перхлората лития в сульфолане на молярные коэффициенты экстинкции серы при различных длинах волн (б).

полос поглощения практически не изменяются (рис. 3а), а коэффициенты молярной экстинкции изменяются сложным образом (рис. 3б). Характер изменения интенсивности полос поглощения серы

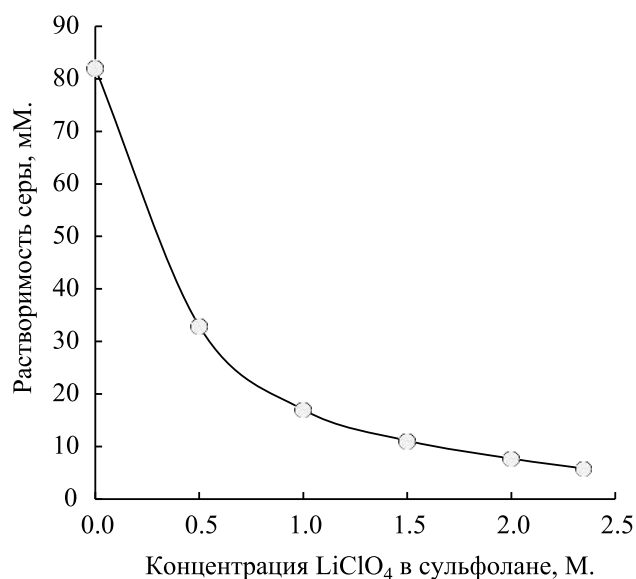


Рис. 4. Растворимость серы в сульфолановых растворах перхлората лития различной концентрации при 30°C.

в зависимости от концентрации растворов перхлората лития в сульфолане различен. Так, например, интенсивность полосы поглощения с максимумом 225 нм первоначально увеличивается, а затем снижается. Изменение интенсивности полос поглощения с максимумами 265 и 284 нм с увеличением концентрации LiClO_4 имеет более сложный характер. Первоначально, в области разбавленных растворов перхлората лития, интенсивность полос поглощения быстро увеличивается, затем, в области умеренных концентрации, скорость увеличения интенсивности полос поглощения снижается, а затем вновь увеличивается.

Растворимость серы в сульфолане существенно уменьшается по мере увеличения концентрации раствора перхлората лития (рис. 4). Так, в индивидуальном сульфолане растворимость серы составляет 82.0 мМ., а в 2.35 М. сульфолановом растворе перхлората лития – более чем на порядок меньше, 5.8 мМ.

Влияние концентрации перхлората лития на интенсивность полос поглощения и растворимость серы может быть объяснена изменением интенсивности взаимодействия серы с молеку-

лами свободного и связанного с катионом лития сульфолана.

Таким образом, растворимость серы в сульфолане при 30°C составила 82.0 мМ., что соизмеримо с ее растворимостью в растворителях семейства глимов. В 1 М. сульфолановых растворах литиевых солей растворимость серы в 4–9 ниже, чем в сульфолане. Природа аниона литиевой соли оказывает влияние на растворимость серы в сульфолане: LiBF_4 – 20.0 мМ., LiClO_4 – 17.0 мМ., LiPF_6 – 12.9 мМ., LiSO_3CF_3 – 10.0 мМ. и $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ – 9.0 мМ. Какой-либо корреляции между свойствами анионов литиевых солей и растворимостью серы в сульфолановых растворах этих литиевых солей не обнаружено. Увеличение концентрации литиевых солей в сульфолане приводит к увеличению молярных коэффициентов экстинкции полос поглощения и существенному нелинейному снижению растворимости серы. Так, при увеличении концентрации перхлората лития с 0.5 до 2.35 М. растворимость серы уменьшается почти в 6 раз, с 32.9 до 5.8 мМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сера (99.5%, Acros) была осушена под вакуумом при 40°C в течение 48 ч над молекулярными ситами 4 Å. Литиевые соли – LiBF_4 (anhydrous, 99.99%, Sigma-Aldrich), LiClO_4 (battery grade, 99.995%, Aldrich), LiPF_6 (battery grade, $\geq 99.99\%$, Sigma Aldrich), LiSO_3CF_3 (99,995 %, Aldrich) и $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (99.95% trace metals basis, Sigma-Aldrich) – использовали без дополнительной очистки. Сульфолан (99%, Aldrich) был дважды перегнан под вакуумом в среде сухого аргона. Растворы литиевых солей в сульфолане были приготовлены объемно-весовым методом растворением навесок литиевой соли в заданном объеме сульфолана. Содержание воды в изученных электролитных растворах, определенное методом кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с помощью автоматического титратора Titroline®7500 KF (SI Analytics), не превышало 50 ppm.

Определение растворимости серы. Растворимость серы в сульфолане и сульфолановых растворах литиевых солей определяли спектрофотометрическим методом, регистрируя электронные спектры поглощения ненасыщенных и насыщенных растворов серы.

Ненасыщенные растворы с известной концентрацией готовили растворением известных навесок серы в заданных объемах сульфолана и сульфолановых растворов литиевых солей при непрерывном перемешивании (200 об/мин) до полного растворения навески. Полноту растворения серы контролировали визуально – считали, что навески серы полностью растворились, если визуально раствор был прозрачным, и после центрифугирования раствора при скорости 2500 об/мин в течение 15 мин на дне стеклянного сосуда не наблюдалось твердой фазы.

Насыщенные растворы серы готовили растворением навесок серы в заданных объемах сульфолана и сульфолановых растворов литиевых солей при непрерывном перемешивании (200 об/мин) на магнитной мешалке до прекращения изменений в спектрах поглощения. Обычно время насыщения растворов серой не превышало 5 сут. После приготовления насыщенные растворы серы центрифугировали при скорости 2500 об/мин в течение 15 мин, отделяли жидкую фазу в стеклянные герметичные сосуды и хранили при 30°C.

Электронные спектры поглощения растворов серы регистрировали в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 0.5 мм на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 в видимом и ультрафиолетовом диапазонах (200–1100 нм) при $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$. При заполнении кюветы промывали исследуемыми растворами не менее 2 раз. В качестве растворов сравнения использовали соответствующие исходные сульфолановые растворы литиевых солей или чистый сульфолан, не содержащие серу. Электронный спектр поглощения сульфолана регистрировали относительно воздуха.

Приготовление, хранение и центрифугирование растворов серы, а также заполнение кювет проводили при $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Приготовление растворов серы и заполнение кювет осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере аргона (содержание воды и кислорода было < 0.1 м. д.).

Из электронных спектров поглощения ненасыщенных растворов серы с известной концентрацией рассчитывали коэффициенты молярной экстинкции по закону Бугера–Ламберта–Бера (1):

$$\varepsilon = \frac{D}{cl}. \quad (1)$$

Здесь ϵ – коэффициент молярной экстинкции исследуемого раствора, $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ($л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$); D – оптическая плотность исследуемого раствора; c – концентрация серы в исследуемом растворе, M ; l – длина оптического пути, cm .

По полученным значениям коэффициентов молярной экстинкции по уравнению (2) рассчитывали содержание серы в ее насыщенных растворах при различных длинах волн – 225, 265 и 284 нм.

$$c = \frac{D}{\epsilon l}. \quad (2)$$

Для определения количества, положения и интенсивности полос спектры поглощения растворов серы подвергали обработке в программе OriginPro2016 с использованием функции распределения Лоренца, так как она наиболее точно описывает полученные спектры поглощения растворов серы.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Карасева Елена Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Храмцова Людмила Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6307-6315>

Шакирова Надежда Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2003-7639>

Кузьмина Елена Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Колосницын Владимир Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии» (№ 122031400252-2) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S.S. // J. Power Sources. 2013. Vol. 231. P. 153. doi 10.1016/j.jpowsour.2012.12.102
2. Zu C.-X., Li H. // Energy Environ. Sci. 2011. Vol. 4. P. 2614. doi 10.1039/c0ee00777c
3. Sciamanna S.F., Lynn S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. Vol. 27. N 3. P. 485.
4. Zheng D., Zhang X., Li C., McKinnon M.E., Sadok R.G., Qu D., Yu X., Lee H.-S., Yang X.-Q., Qu D. // J. Electrochem. Soc. 2015. Vol. 162. N 1. P. A203. doi 10.1149/2.1011501jes
5. Harks P.P.R.M.L., Robledo C.B., Verhallen T.W., Notten P.H.L., Mulder F.M. // Adv. Energy Mater. 2016. Article no. 1601635. doi 10.1002/aenm.201601635
6. Park J.W., Yamauchi K., Takashima E., Tachikawa N., Ueno K., Dokko K., Watanabe M. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. N 9. P. 4431. doi 10.1021/jp400153m
7. Ueno K., Park J.-W., Yamazaki A., Mandai T., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. P. 20509. dx.doi.org/10.1021/jp407158y
8. Vaughn J.W., Hawkins C.F. // J. Chem. Eng. Data. 1964. Vol. 9. P. 140. doi 10.1021/je60020a047
9. Burwell R.L., Langford C.H. // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. P. 3799. doi 10.1021/ja01523a079
10. Xu K., Angell C.A. // Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149. N 7. P. A920. doi 10.1149/1.1483866
11. Колосницын В.С., Шеина Л.В., Мочалов С.Э. // Электрохимия. 2008. Т. 44. Вып. 5. С. 620; Kolosnitsyn V.S., Sheina L.V., Mochalov S.E. // Russ. J. Electrochem. 2008. Vol. 44. N 5. P. 575. doi 10.1134/S102319350805011X
12. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Karaseva E.V. // ECS Transaction. 2009. Vol. 19. P. 25. doi 10.1149/1.3247062
13. Karaseva E.V., Khramtsova L.A., Lobov A.N., Kuzmina E.V., Eroglu D., Kolosnitsyn V.S. // J. Power Sources. 2022. Vol. 548. Article no. 231980. doi 10.1016/j.jpowsour.2022.231980
14. Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D., Ugata Y., Matsumae Y., Liu J., Thomas M.L., Dokko K., Watanabe M. // J. Phys. Chem. (C). 2019. Vol. 123. N 23. P. 14229. doi 10.1021/acs.jpcc.9b02625
15. Wang, Y., Xing, L., Li, W., Bedrov, D. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. Vol. 4. P. 3992. doi 10.1021/jz401726p
16. Jow T.R., Xu K., Borodin O., Ue M. Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries. Modern aspects of electrochemistry. Springer Science+Business Media, 2014. Vol. 58. P. 476. doi 10.1007/978-1-4939-0302-3
17. Yoon S., Lee Y.-H., Shin K.-H., Cho S.B., Chung W.J. // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 145. P. 170. doi 10.1016/j.electacta.2014.09.007

18. Linert W., Jameson R.F., Taha A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993. Vol. 21. P. 3181. doi 10.1039/DT9930003181
19. Linert W., Camard A., Armand M., Michot C. // Coord. Chem. Rev. 2002. Vol. 226. P. 137. doi 10.1016/S0010-8545(01)00416-7
20. Naejus R., Coudert R., Willmann P., Lemordant D. // Electrochim. Acta. 1998. Vol. 43. N 3–4. P. 275. doi 10.1016/s0013-4686(97)00073-x
21. Salomon M. // J. Solution Chem. 1993. Vol. 22. N 8. P. 715. doi 10.1007/bf00647411
22. Han H.-B., Zhou S.-S., Zhang D.-J., Feng S.-W., Li L.-F., Liu K., Feng W.-F., Nie J., Li H., Huang X.-J., Armand M., Zhou Z.-B // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 3623. doi 10.1016/j.jpowsour.2010.12.040
23. Košir U., Cigi I.K., Markelj J., Talian S.D., Dominko R. // Electrochim. Acta. 2020. Vol. 363. Article 137227. doi 10.1016/j.electacta.2020.137227
24. Cañas N.A. PhD Dissert. (Dr.-Ing.). Stuttgart, 2015. 189 p.
25. Steudel R., Jensen D., Gobel P., Hugo P. // Ber. Buns. physik. Chem. 1988. Vol. 92. N 2 P. 118. doi 10.1002/bbpc.198800031
26. Heatley X.G., Page E.J. // Analyt. Chem. 1952. Vol. 24. N 11. P. 1854. doi 10.1021/AC60071A047
27. Karaseva E.V., Kuzmina E.V., Kolosnitsyn D.V., Shakirova N.V., Sheina L.V., Kolosnitsyn V.S. // Electrochim. Acta. 2019. Vol. 296. P. 1102. doi 10.1016/j.electacta.2018.11.019

Sulfur Solubility in Sulfolane Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries

E. V. Karaseva^{a,*}, L. A. Khramtsova^a, N. V. Shakirova^a, E. V. Kuzmina^a, and V. S. Kolosnitsyn^a

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia
**e-mail: karaseva@anrb.ru*

Received February 19, 2023; revised April 11, 2023; accepted April 12, 2023

The solubility of sulfur in sulfolane and sulfolane solutions of lithium salts [LiBF₄, LiClO₄, LiPF₆, LiSO₃CF₃ and LiN(SO₂CF₃)₂], promising electrolytes for lithium-sulfur batteries, was determined by UV-vis spectroscopy. It was found that the solubility of sulfur in sulfolane at 30°C is 82.0 mM, and in sulfolane solutions of lithium salts (1 M) is 4–9 times lower than in pure sulfolane. The dependence of sulfur solubility on the concentration of lithium salts is not linear, it is 32.9 and 5.8 mM for sulfolane solutions of 0.5 M LiClO₄ and 2.35 M LiClO₄, respectively.

Keywords: sulfur solubility, sulfolane, lithium salts, absorption spectra, lithium-sulfur batteries