

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 197–206

*Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 197–206

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-197-206>, EDN: YHKSMЕ

Научная статья

УДК 544.6.018.462

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА И ТЕТРАФТОРБОРАТА ЛИТИЯ В СМЕСИ СУЛЬФОЛАНА И СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

Л. Г. Голубятникова<sup>✉</sup>, В. Ю. Мишинкин, Д. Р. Гарипов, Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра РАН  
Россия, 450054, г. Уфа, пр-т Октября, д. 71*

**Голубятникова Людмила Григорьевна**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики, [golubyatnikova\\_luda@mail.ru](mailto:golubyatnikova_luda@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9900-8587>

**Мишинкин Вадим Юрьевич**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики, [mishinkin-vadim@yandex.ru](mailto:mishinkin-vadim@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0661-0400>

**Гарипов Дмитрий Русланович**, лаборант лаборатории новых материалов для электрохимической энергетики, [dimka.garipov00@mail.ru](mailto:dimka.garipov00@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0004-6550-8830>

**Кузьмина Елена Владимировна**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики, [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

**Колосницын Владимир Сергеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом электрохимической энергетики, [kolos@anrb.ru](mailto:kolos@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

**Аннотация.** Изучены температурные зависимости физико-химических свойств (вязкость, плотность, электропроводность) и температуры плавления 1М растворов солей лития ( $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiBF}_4$ ) в смеси сульфолана и сернистого ангидрида (~1 М). Показано, что введение 1М (5 мас.%) сернистого ангидрида в 1М растворы  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiBF}_4$  в сульфолане увеличивает удельную и скорректированную электропроводности, плотности, энергии активации электропроводности и вязкого течения электролитных растворов и уменьшает вязкость и температуры плавления.

**Ключевые слова:** электролит, сернистый ангидрид, сульфолан, электропроводность, плотность, вязкость, дифференциально сканирующая калориметрия

**Финансирование работы.** Работа выполнена в рамках государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН № 121111900148-3.

**Для цитирования:** Голубятникова Л. Г., Мишинкин В. Ю., Гарипов Д. Р., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С. Физико-химические свойства растворов перхлората и тетрафторбората лития в смеси сульфолана и сернистого ангидрида // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 4. С. 197–206. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-197-206>, EDN: YHKSMЕ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Physical and chemical properties of lithium perchlorate and tetrafluoroborate solutions in the mixture of sulfolane and sulfurous anhydride

L. G. Golubyatnikova<sup>✉</sup>, V. Yu. Mishinkin, D. R. Garipov, E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences  
71 Oktyabrya Ave., Ufa 450054, Russia*

Ludmila G. Golubyatnikova, [golubyatnikova\\_luda@mail.ru](mailto:golubyatnikova_luda@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9900-8587>

Vadim Yu. Mishinkin, [mishinkin-vadim@yandex.ru](mailto:mishinkin-vadim@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0661-0400>

Dmitriy R. Garipov, dimka.garipov00@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0004-6550-8830>

Elena V. Kuzmina, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Vladimir S. Kolosnitsyn, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

**Abstract.** The temperature dependencies of physical and chemical properties (viscosity, density, electrical conductivity) and the melting temperature of 1M solutions of lithium salts ( $\text{LiClO}_4$  and  $\text{LiBF}_4$ ) in the mixture of sulfolane and sulfurous anhydride (~1M) were studied. It was shown that the introduction of 1M (5% wt.) of sulfurous anhydride into 1M solutions of  $\text{LiClO}_4$  and  $\text{LiBF}_4$  in sulfolane increased the specific and corrected electrical conductivity, densities, activation energy of electrical conductivity and viscous flow of electrolyte solutions; and reduced viscosity and melting temperatures.

**Keywords:** electrolyte, sulfur dioxide, sulfolane, electrical conductivity, density, viscosity, differential scanning calorimetry

**Financial support.** The work was carried out within the framework of the State assignment on the topic of research work of the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences No. 121111900148-3.

**For citation:** Golubyatnikova L. G., Mishinkin V. Yu., Garipov D. R., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S. Physical and chemical properties of lithium perchlorate and tetrafluoroborate solutions in the mixture of sulpholane and sulfurous anhydride. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 197–206 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-4-197-206>, EDN: YHKSME

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Потребность в энергоемких, мощных аккумуляторах с повышенной безопасностью и широким температурным диапазоном работоспособности обуславливает необходимость разработки электролитных систем с заданными свойствами: высокой электропроводностью, низкими температурами плавления, высокими температурами вспышки, высокой окислительной и восстановительной устойчивостью.

Выбор солей для электролитных систем в первую очередь основывается на физико-химических свойствах солей и их растворов – растворимость соли, степень ее электролитической диссоциации, ионная подвижность, числа переноса и прочее. Не менее важными свойствами являются термическая и электрохимическая стабильности, токсичность и стоимость. В качестве электролитных солей для литийионных аккумуляторов используют соли лития, такие как  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ . Перхлорат лития представляет собой соль сильной кислоты и имеет высокую растворимость, хорошую ионную проводимость в неводных растворителях и высокую анодную стой-

кость. Гексафторфосфат лития, наиболее часто используемая соль в коммерческих источниках тока, обладает высокой окислительной стабильностью и высокой проводимостью в органических карбонатах. Однако существенным недостатком  $\text{LiPF}_6$  является термическая и гидролитическая неустойчивость. Тетрафторборат лития нетоксичен и безопасен. Растворы  $\text{LiBF}_4$  в апротонных диполярных растворителях обладают невысокой проводимостью, поэтому его применение оправдано при температурах выше  $50^\circ\text{C}$  [1].

В качестве растворителей, перспективных для работы с высоковольтными катодами, в настоящее время рассматриваются серосодержащие растворители, такие как сульфолан (СЛ) и его производные, поскольку на их основе возможно создать безопасные растворы электролитов. В частности, сульфолан обладает высокой температурой вспышки  $160^\circ\text{C}$  [2], а при взаимодействии сульфолана и металлического лития даже при повышенных температурах легколетучие соединения не образуются [3]. Растворы литиевых солей в сульфоне (в том числе сульфолане) обладают высокой окислитель-

ной стабильностью выше 5 В относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [3, 4].

Существенным недостатком растворов литиевых солей в сульфолане являются высокие значения вязкости и температур плавления и относительно низкие значения удельной электропроводности [5]. Понизить вязкость и температуру плавления возможно введением добавок. Одной из таких добавок может быть сернистый ангидрид. Известно, что растворы  $\text{LiAlCl}_4$  в  $\text{SO}_2$  обладают высокой электропроводностью, достигающей  $100 \text{ мОм}^{-1}\text{см}^{-1}$ , низкой вязкостью и температурами плавления, не горят [6–10].

Диоксид серы обладает высокой растворимостью в апротонных диполярных растворителях (АДР), которая обусловлена взаимодействием в системах: донор электронов – растворитель и акцептор электронов – диоксид серы. В соответствии с этим с повышением донорного числа растворителя растворимость  $\text{SO}_2$  растет [11, 12], а с ростом концентрации соли падает. При этом растворенный  $\text{SO}_2$  весьма прочно связан в растворе. Электрическая проводимость, вязкость, плотность растворов зависят от концентрации соли и диоксида серы. Публикации по свойствам таких растворов немногочисленны [13–15]. Достоинством подобного рода электролитных систем (растворов литиевых солей в смесях АДР и сернистого ангидрида) является высокая электропроводность, а также повышенные пожаро- и взрывобезопасность. Известно, что добавка диоксида серы в электролитные растворы улучшает эффективность SEI (solid interface electrolyte, твердый межфазный электролит) отрицательного электрода [16].

Таким образом, растворы литиевых солей в смесях сернистого ангидрида и сульфолана могут быть перспективными электролитными растворами для литий-ионных и пост литий-ионных аккумуляторов с повышенной безопасностью, широким температурным диапазоном работоспособности.

Целью настоящей работы было исследование влияния введения сернистого ан-

гидрида в 1 М растворы перхлората и тетрафторбората лития в сульфолане на физико-химические свойства: плотность, вязкость, электропроводность и температуры застывания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали перхлорат лития («ч.», ТУ 2621-098-04806898-2003) тетрафторборат лития (98%, Sigma-Aldrich, США), тетраметилсульфон (сульфолан, 99%, Sigma-Aldrich) и сернистый ангидрид (двуокись серы, ГОСТ 2918-79).

Сульфолан ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$ ) осушали вакуумной перегонкой в среде аргона при температуре  $86.0\text{--}86.5^\circ\text{C}$  и давлении  $0.09\text{--}0.08 \text{ мм рт. ст.}$  Контроль чистоты перегнанного сульфолана и отсутствие в нем влаги контролировали методами инфракрасной (жидкая пленка, стекла KBr) и электронной спектроскопии (кварцевые кюветы толщиной 1 мм при термостатировании  $30^\circ\text{C}$ ), газо-жидкостной хроматографией (детектор пламенно-ионизационный, капиллярная колонка SolGel-1MS, 12%-ный раствор сульфолана в ацетонитриле) и титрованием по Карлу Фишеру с использованием автоматического титратора TitrolineR7500 KF trace (SI Analytics, Германия). Содержание влаги в сульфолане составило 16.4 ppm. ИК спектры сульфолана записывали на Фурье-спектрофотометре Bruker Tensor 27 (США). ГЖХ записывали на газовом хроматографе Shimadzu (Япония). ЭСП электролитных растворов регистрировали на двухлучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Япония).

Сернистый ангидрид ( $\text{SO}_2$ , ГОСТ 2918-79) использовали без предварительной очистки.

Перхлорат лития ( $\text{LiClO}_4$ ) очищали двойной перекристаллизацией из его водного раствора и осушали в сушильном шкафу до постоянной массы, постепенно поднимая температуру от  $50$  до  $125^\circ\text{C}$ . Дообезвоживание соли проводили в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $95^\circ\text{C}$

и давлении 1 bar в присутствии молекулярных сит (тип 4A, Sigma-Aldrich) в течение 10 сут., дважды в сутки дополнительно сушили в условиях динамического вакуума в течение 1 ч.

Тетрафторборат лития ( $\text{LiBF}_4$ ) не подвергали перекристаллизации, а только досушили в вакууме в присутствии молекулярных сит аналогично перхлорату лития.

Содержание воды в солях контролировали кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру 1M растворов солей в сульфолане с известным содержанием воды.

Растворы электролитов готовили объемно-весовым методом. Взвешивание веществ осуществляли на лабораторных аналитических весах AND GR202 (Япония), точность  $\pm 0.01$  мг при взвешивании массы до 50 г и  $\pm 0.1$  мг при взвешивании массы до 250 г.

Первоначально готовили 1M растворы литиевых солей в сульфолане. Сернистый ангидрит охлаждали сухим льдом и в конденсированном виде приливали в растворы литиевых солей в сульфолане.

Удельную электропроводность электролитных растворов измеряли в кондуктометрических ячейках с платиновыми черненными электродами, откалиброванными по стандартным растворам KCl [17]. Плотность растворов электролитов определяли стандартным пикнометрическим методом в пикнометрах с градуированной шкалой объемом 1 мл. Кинематическую вязкость электролитных растворов измеряли в вискозиметрах типа Убеллоде [17], модернизированных для работы с безводными растворами. Динамическую вязкость  $\eta$  растворов рассчитывали как произведение кинематической вязкости на плотность. Термостатирование ячеек при измерении электропроводности, плотности и вязкости осуществляли в воздушном термостате с точностью до  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Физико-химические свойства исследуемых электролитов измеряли в диапазоне температур 25–60°C.

Температуры плавления растворов литиевых солей измеряли методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH 214 Polyma (Netzsch, Германия). Проводили три сканирования в диапазоне температур  $-70$ – $30^\circ\text{C}$ . Первый шаг начинали с охлаждения до  $-70^\circ\text{C}$ . При температурах  $-70^\circ\text{C}$  и  $+30^\circ\text{C}$  образцы выдерживали в течение 60 мин. Скорость нагрева и охлаждения составляла 1 град./мин. Использовали одноразовые завальцовывающиеся алюминиевые тигли. В измерительной камере калориметра поддерживалась аргоновая атмосфера. Масса навесок была порядка 15 мг. Температуру плавления определяли методом касательных по кривой теплового потока при нагреве образца (рис. 1).

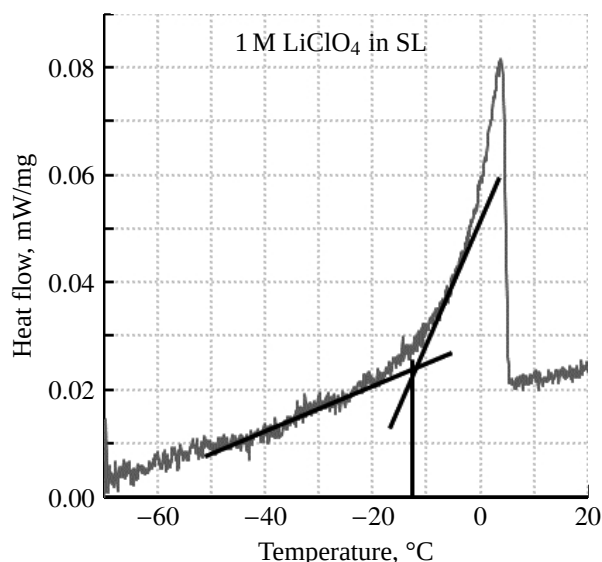


Рис. 1. Термограмма ДСК 1M раствора  $\text{LiClO}_4$  в сульфолане

Fig. 1. DSC thermogram of the 1M solution of  $\text{LiClO}_4$  in sulfolane

Температуру вспышки растворов литиевых солей измеряли анализатором температуры вспышки в закрытом тигле ПЭ-ТВЗ («Экрос-Юг», Россия), работающим по методу Пенски – Мартенса, с использованием модернизированного тигля [2].

Все работы по приготовлению растворов литиевых солей, заполнению пикнометров, вискозиметров, кондуктометрических ячеек, тиглей для ДСК проводили в перча-

точном боксе в атмосфере осушенного воздуха (содержание влаги в атмосфере 10–20 ppm).

Для оценки точности эксперимента и воспроизводимости результатов измерения электропроводности растворов проводили в двух параллельных ячейках. Погрешность в измерении составляла не более 3%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Поскольку обычно наибольшая удельная электропроводность наблюдается для 1М растворов литиевых солей [5] и традиционно в электролитных растворах литий-ионных аккумуляторов концентрация соли составляет 1М, в работе было исследовано влияние добавки SO<sub>2</sub> на физико-химические свойства 1М растворов литиевых солей.

На рис. 2 суммированы температурные зависимости плотности, динамической вязкости, удельной и скорректированной электропроводностей 1М растворов LiClO<sub>4</sub> и LiBF<sub>4</sub> в сульфолане в присутствии и отсутствие добавки SO<sub>2</sub>.

Введение в 1М растворы литиевых солей сернистого ангидрида приводит к незначительному (на 1–1.4%) увеличению плотности (рис. 2, а и таблица). Вязкость 1М раствора LiClO<sub>4</sub> в сульфолане при введении 1М SO<sub>2</sub> уменьшается на 4%, а 1М раствора LiBF<sub>4</sub> в сульфолане – на 12%. Удель-

ная электропроводность растворов LiClO<sub>4</sub> и LiBF<sub>4</sub> при введении сернистого ангидрида увеличивается в 1.5 и 1.2 раза. Корректированная электропроводность 1М растворов LiClO<sub>4</sub> и LiBF<sub>4</sub> в сульфолане также увеличивается при введении ~1М SO<sub>2</sub> в 1.5 и 1.3 раза соответственно.

С ростом температуры удельная электропроводность растворов увеличивается, а вязкость и скорректированная электропроводность уменьшаются (см. рис. 2). Линейность температурных зависимостей удельной электропроводности и вязкости сульфолановых растворов в координатах уравнения Аррениуса в диапазоне температур 25–60°C позволила рассчитать энергии активации электропроводности, вязкого течения и трансмиссионные коэффициенты. Результаты расчетов суммированы в таблице. Введение сернистого ангидрида в 1М растворы литиевых солей в сульфолане увеличивает энергию активации электропроводности примерно на 10%. Энергия активации вязкого течения раствора перхлората лития в сульфолане увеличивается на 1.8%, а тетрафторбората лития уменьшается на 4.5%. Трансмиссионные коэффициенты увеличиваются при введении сернистого ангидрида в 1М растворы LiClO<sub>4</sub> и LiBF<sub>4</sub> в сульфолане на 10 и 17% соответственно.

На кривых нагрева термограмм ДСК 1М растворов LiClO<sub>4</sub> и LiBF<sub>4</sub> в сульфолане

Физико-химические свойства растворов солей лития в сульфолане и в смеси сернистый ангидрид-сульфолан  
Table. Physical and chemical properties of solutions of lithium salts in sulfolane and in the mixture of sulfurous anhydride and sulfolane

Электролит	$\chi \times 10^3$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\eta \times 10^3$ , Па·с	$\chi\eta \times 10^6$ , Па·с·Ом <sup>-1</sup> × × см <sup>-1</sup>	$\rho$ , г·см <sup>-3</sup>	$E_\chi$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$E_\eta$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$E_\chi/E_\eta$	$t_{\text{плавления}}$ , °С
1М LiClO <sub>4</sub> в 1 SO <sub>2</sub> СЛ	3.5	24.6	86.1	1.333	19.8	23.4	0.85	-24.7
1М LiClO <sub>4</sub> в СЛ	2.3	25.6	58.9	1.314	17.6	23.0	0.77	-11.4
1М LiBF <sub>4</sub> в 1М SO <sub>2</sub> СЛ	2.1	19.7	48.3	1.318	19.1	23.6	0.81	-22.6
1М LiBF <sub>4</sub> в СЛ	1.7	22.3	37.9	1.305	17.1	24.7	0.69	-8.8

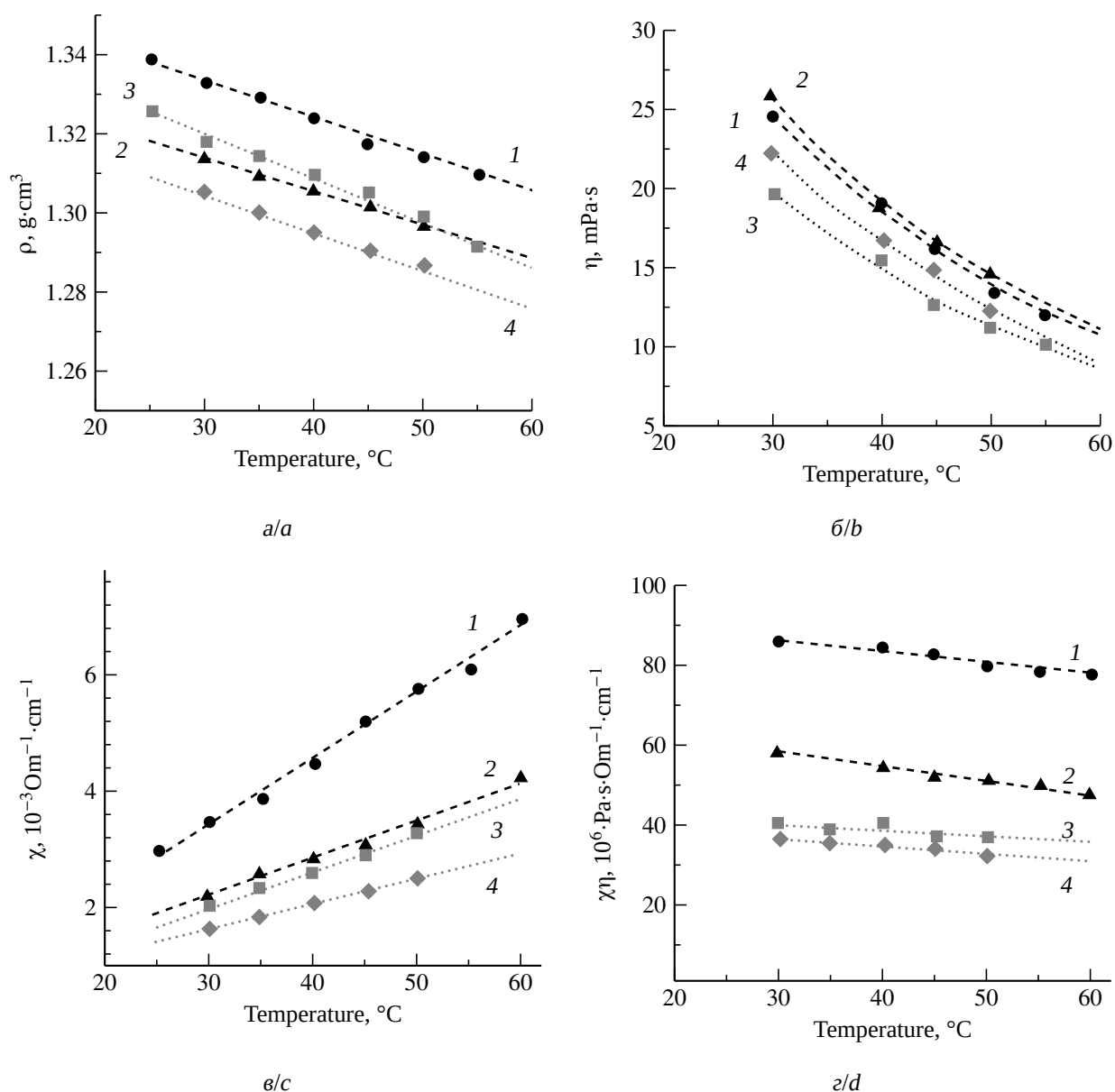


Рис. 2. Температурные зависимости плотности (а), динамической вязкости (б), удельной электропроводности (в), скорректированной электропроводности (г): 1 – 1М LiClO<sub>4</sub> в 1М SO<sub>2</sub> СЛ, 2 – 1М LiClO<sub>4</sub> в СЛ [5], 3 – 1М LiBF<sub>4</sub> в 1М SO<sub>2</sub> СЛ, 4 – 1М LiBF<sub>4</sub> в СЛ [5]

Fig. 2. The temperature dependencies of density (a), dynamic viscosity (b), specific electrical conductivity (c) and corrected electrical conductivity (d): 1 – 1M LiClO<sub>4</sub> in 1M SO<sub>2</sub> SL, 2 – 1M LiClO<sub>4</sub> in SL [5], 3 – 1M LiBF<sub>4</sub> in 1M SO<sub>2</sub> SL, 4 – 1M LiBF<sub>4</sub> in SL [5]

с добавкой и без SO<sub>2</sub> наблюдается один несимметричный уширенный пик (рис. 3), а на кривых охлаждения – один четкий узкий пик. Различие форм и положения пиков на кривых нагрева и охлаждения ДСК указывает на нахождение растворов литиевых солей в метастабильном состоянии. Введе-

ние сернистого ангидрида (~1М) понижает температуры их застывания и плавления на 10–20°C (см. таблицу).

Получены температуры вспышки изучаемых электролитов, которые равны 168, 171, 167, 169°C для 1М LiClO<sub>4</sub> в СЛ, 1М LiClO<sub>4</sub> в 1.1М SO<sub>2</sub> СЛ, 1М LiBF<sub>4</sub> в СЛ,

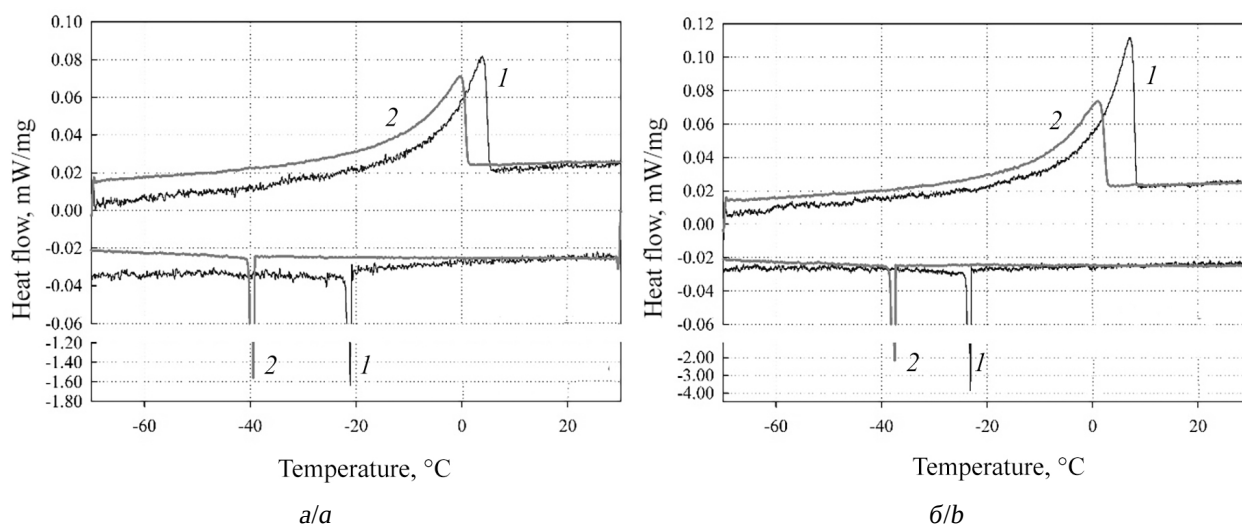


Рис. 3. Термограммы ДСК растворов: *a* – 1M LiClO<sub>4</sub> в СЛ (кривая 1), 1M LiClO<sub>4</sub> в 1.1M SO<sub>2</sub> СЛ (кривая 2);  
*б* – 1M LiBF<sub>4</sub> в СЛ (кривая 1), 1M LiBF<sub>4</sub> в 0.9M SO<sub>2</sub> СЛ (кривая 2)

Fig. 3. DSC thermograms of solutions: *a* – 1M LiClO<sub>4</sub> into SL curve 1), 1M LiClO<sub>4</sub> in 1M SO<sub>2</sub> SL (curve 2); *b* –  
 1M LiBF<sub>4</sub> in SL (curve 1), 1M LiBF<sub>4</sub> in 1M SO<sub>2</sub> SL (curve 2)

1M LiBF<sub>4</sub> в 0.9M SO<sub>2</sub> СЛ соответственно. Добавление сернистого ангидрида к электролитным системам существенно не изменяет температуру вспышки, а различия от значений температуры вспышки растворителя (температура вспышки СЛ 165°C) лежат в пределах экспериментальных погрешностей.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Увеличение удельной электропроводности растворов литиевых солей в сульфолане с ростом температуры обусловлено уменьшением вязкости среды (уменьшением сопротивления движению ионов).

Увеличение удельной электропроводности 1M растворов литиевых солей в сульфолане при введении сернистого ангидрида может быть обусловлено уменьшением вязкости растворов, количеством (степень диссоциации) и подвижностью носителей заряда. Увеличение скорректированной электропроводности и незначительное уменьшение вязкости указывает на то, что введение SO<sub>2</sub> в 1M растворы LiClO<sub>4</sub> и LiBF<sub>4</sub> в сульфолане приводит либо к увеличению степени диссо-

циации соли, либо к увеличению подвижности частиц.

Поскольку диэлектрическая проницаемость сернистого ангидрида составляет 15.6 (при 32°F) [18], а сульфолана – 43.3 (при 30°C) [19], введение сернистого ангидрида в сульфолановые растворы должно уменьшить полярность среды и можно ожидать снижения степени диссоциации солей и, как следствие, уменьшения удельной электропроводности, что не наблюдается. Наиболее вероятно, что молекулы сернистого ангидрида могут вытеснять молекулы сульфолана из сольватной оболочки катиона лития. Замещение молекул сульфолана в сольватных оболочках катиона лития молекулами SO<sub>2</sub> приведет к уменьшению размера сольватированного катиона лития и, как следствие, к увеличению его подвижности.

С целью исследования механизма переноса заряда в 1M растворах LiClO<sub>4</sub> и LiBF<sub>4</sub> в сульфолане с добавкой SO<sub>2</sub> (~1M) были рассчитаны трансмиссионные коэффициенты (см. таблицу). В случае осуществления эстафетного механизма переноса заряда отношение  $E_{\chi}/E_{\eta} < 1$  [20]. Следует отметить, что это – оценочный характер, так как в него в качестве составной части входит

энтальпия электролитической диссоциации соли, что может приводить к уменьшению отношения энергий активации электропроводности и вязкого течения [20]. Поскольку значение величины  $E_{\chi}/E_{\eta}$  для растворов  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiBF}_4$  в сульфолане меньше, чем для растворов солей лития в 1М растворе  $\text{SO}_2$  в сульфолане (см. таблицу), то можно предположить следующее:

- 1) значения константы электролитической диссоциации перхлората лития и тетрафторбората лития выше в чистом сульфолане, чем в растворе  $\text{SO}_2$  в сульфолане;
- 2) во всех изученных растворах одновременно возможно осуществление механизмов ионотропного и ион-миграционного переноса заряда;
- 3) введение сернистого ангидрида в 1М растворы  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiBF}_4$  в сульфолане уменьшает долю ионотропного механизма проводимости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние введения сернистого ангидрида в 1М растворы  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiBF}_4$  в сульфолане на физико-химические свойства (электропроводность, вязкость, плотность, температуры плавления и вспышки).

Введение сернистого ангидрида в количестве 1М в 1М растворы  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiBF}_4$  в сульфолане увеличивает удельную и скорректированную электропроводности, плотности, энергии активации электропроводности и вязкого течения электролитных растворов и уменьшает вязкости и температуры плавления.

Таким образом, введение добавки сернистого ангидрида в растворы литиевых солей в сульфолане может быть использовано для улучшения их свойств и применения в качестве электролитных растворов литиевых и литий-ионных аккумуляторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Study of  $\text{LiBF}_4$  as electrolyte salt for Li-ion battery // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149, iss. 5. P. A586–A590.
2. Мишинкин В. Ю., Камалова Г. Б., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С. Модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ для определения пожаробезопасности электролитных систем энергоёмких аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2023. Т. 23, № 2. С. 80–86. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-80-86>
3. Шеина Л. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Галлямов А. Г., Просочкина Т. Р., Колосницын В. С. Термохимическая и электрохимическая стабильность электролитных систем на основе сульфолана // *Журнал прикладной химии.* 2018. Т. 91, вып. 9. С. 1257–1264.
4. Sun X. G., Angell C. A. New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries: Part I. Oligoethercontaining sulfones // *Electrochem. Commun.* 2005. Vol. 7. P. 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.jelecom.2005.01.010>
5. Колосницын В. С., Шеина Л. В., Мочалов С. Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане // *Электрохимия.* 2008. Т. 44, № 5. С. 620–623.
6. Gao T., Wang B., Wang F., Li R., Wang L., Wang D.  $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ : A promising inorganic electrolyte for stable Li metal anode at room and low temperature // *Ionics.* 2019. Vol. 25. P. 4137–4147. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02994-7>
7. Grundish N., Amos C., Goodenough J. B. Communication – Characterization of  $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$ . Inorganic Liquid  $\text{Li}^+$  Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165, iss. 9. P. 1694–1696. <https://doi.org/10.1149/2.0291809jes>
8. Cho J.-H., Ha J. H., Oh J., Lee S. B., Kim K.-B., Lee K.-Y. Facile Modification of  $\text{LiAlCl}_4$  Electrolytes for Mg-Li Hybrid Batteries by the Conditioning-Free Method // *J. Phys. Chem. C.* 2020. Vol. 124. P. 25738–25747. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07914>
9. Park C. W., Oh S. M. Performances of Li/LixCoO<sub>2</sub> cells in  $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$  electrolyte // *J. Power Sources.* 1997. Vol. 08. P. 338–343. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02518-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02518-4)
10. Пат. 2248071 РФ, МПК H01M 6/14, H01M 10/40. Способ приготовления раствора электролита для Li/SO<sub>2</sub> аккумулятора / Плешаков М. С., Белоненко С. А., Ялюшев Н. И., Кундрюцков Д. Н., Пичугина Н. А., Федотов Д. Б. № 2003111059/09 ; Заявл. 17.04.2003 ; Опубл. 10.03.2005, Бюл. № 7.
11. Кедринский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И. Литиевые источники тока. М. : Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
12. Демахин А. Г., Овсянников В. М., Пономаренко С. М. Электролитные системы литиевых



ХИТ. Саратов : Издательство Саратовского университета, 1993. 220 с.

13. Yair Ein-Eli, Thomas S. R., Koch V., Aurbach D., Markovsky B. Schechter A. Ethylmethylcarbonate, a Promising Solvent for Li-Ion Rechargeable Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, iss. 9. P. 195–197.

14. Чудинов Е. А., Кедринский И. А., Карлова О. В. Особенности электровосстановления диоксида серы на графитовом электроде литий-ионного аккумулятора // *Электрохимическая энергетика*. 2010. Т. 10, № 1. С. 48–53.

15. Zlatilova P., Moshtev R. Conductivity of LiAlCl<sub>4</sub> solutions in nitromethane containing SO<sub>2</sub> // *J. Power Sources*. 1984. Vol. 12. P. 31–37.

16. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск : ИПК «Платина», 2002. 268 с.

17. Абросимов В. К., Королев В. В., Афанасьев В. Н. Экспериментальные методы химии растворов: денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. М. : Химия, 1997. 351 с.

18. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М. : Мир, 1972. 534 с.

19. Big Chemical Encyclopedia. URL: [https://chempedia.info/info/sulfolane\\_constant/](https://chempedia.info/info/sulfolane_constant/) (дата обращения: 02.10.2023).

20. Карапетянс Ю. А., Эйчис А. Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М. : Химия, 1989. 256 с.

## REFERENCES

1. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Study of LiBF<sub>4</sub> as electrolyte salt for Li-ion battery. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A586–A590.

2. Mishinkin V. Yu., Kamalova G. B., Kuz'mina E. V., Kolosnitsyn V. S. Modernization of the PE-TVZ flash point analyzer to determine the fire safety of electrolyte systems of energy-intensive batteries. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 80–86 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-80-86>

3. Sheina L. V., Kuz'mina E. V., Karaseva E. V., Gallyamov A. G., Prosochkina T. R., Kolosnitsyn V. S. Thermochemical and electrochemical stability of electrolyte systems based on sulfolane. *Zurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2018, vol. 91, no. 9, pp. 1257–1264 (in Russian).

4. Sun X. G., Angell C. A. New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries: Part I. Oligoether-containing sulfones. *Electrochem. Commun.*, 2005, vol. 7, pp. 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.lelecom.2005.01.010>

5. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of solutions of lithium salts in sulfolane. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2008, vol. 44, no. 5, pp. 620–623 (in Russian).

6. Gao T., Wang B., Wang F., Li R., Wang L., Wang D. LiAlCl<sub>4</sub>·3SO<sub>2</sub>: A promising inorganic electrolyte for stable Li metal anode at room and low temperature. *Ionics*, 2019, vol. 25, pp. 4137–4147. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02994-7>

7. Grundish N., Amos C., Goodenough J. B. Communication – Characterization of LiAlCl<sub>4</sub>·xSO<sub>2</sub>. Inorganic Liquid Li<sup>+</sup> Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, no. 9, pp. 1694–1696. <https://doi.org/10.1149/2.0291809jes>

8. Cho J.-H., Ha J. H., Oh J., Lee S. B., Kim K.-B., Lee K.-Y. Facile Modification of LiAlCl<sub>4</sub> Electrolytes for Mg-Li Hybrid Batteries by the

Conditioning-Free Method. *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, pp. 25738–25747. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07914>

9. Park C. W., Oh S. M. Performances of Li/LixCoO<sub>2</sub> cells in LiAlCl<sub>4</sub>·3SO<sub>2</sub> electrolyte. *J. Power Sources*, 1997, vol. 8, pp. 338–343. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02518-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02518-4)

10. Pleshakov M. S., Belonenko S. A., Yalyshev N. I., Kundryutskov D. N., Pichugina N. A., Fedotov D. V. *Sposob prigotovleniya rastvora electrolita dlya Li/SO<sub>2</sub> accumulatora* [Method for preparing an electrolyte solution for a Li/SO<sub>2</sub> battery]; Pat. 2248071 RF, MPK H01M 6/14, H01M 10/40, application of March 10, 2003 (in Russian).

11. Kedrinskiy I. A., Dmitrenko V. Ye., Grudyanov I. I. *Litiyevyye istochniki toka* [Lithium current sources]. Moscow, Energoatomizdat, 1992. 240 p. (in Russian).

12. Demakhin A. G., Ovsyannikov V. M., Ponomarenko S. M. *Elektrolitnyye sistemy litiyevykh KHIT* [Electrolyte systems of lithium CITs. Saratov, Saratov State University Publ., 1993. 220 p. (in Russian).

13. Yair Ein-Eli, Thomas S. R., Koch V., Aurbach D., Markovsky B. Schechter A. Ethylmethylcarbonate, a Promising Solvent for Li-Ion Rechargeable Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 9, pp. 195–197.

14. Chyudinov E. A., Kedrinskiy I. A., Karlova O. V. Features of electroreduction of sulfur dioxide on the graphite electrode of a lithium-ion battery. *Electrochemical Energetics*, 2010, vol. 10, no. 1, pp. 48–53 (in Russian).

15. Zlatilova P., Moshtev R. Conductivity of LiAlCl<sub>4</sub> solutions in nitromethane containing SO<sub>2</sub>. *J. Power Sources*, 1984, vol. 12, pp. 31–37.

16. Kedrinskiy I. A., Yakovlev V. G. *Li-ionnyye akkumulyatory* [Li-ion batteries]. Krasnoyarsk, ИПК “Платина”, 2002. 268 p. (in Russian).

17. Abrosimov V. K., Korolev V. V., Afanas'yev V. N. *Ekspperimental'nyye metody khimii rastvorov: densimetriya, viskozimetriya, konduktometriya i drugie metody* [Experimental methods of solution chemistry: Densimetry, viscometry, conductometry and other methods]. Moscow, Khimiya, 1997. 351 p. (in Russian).

18. Gammet L. *Osnovy fizicheskoi organicheskoi khimii* [Fundamentals of physical organic chemistry].

Moscow, Mir, 1972. 534 p. (in Russian).

19. Big Chemical Encyclopedia. Available at: [https://chempedia.info/info/sulfolane\\_constant/](https://chempedia.info/info/sulfolane_constant/) (accessed October 2, 2023).

20. Karapetyans Yu. A., Eychis A. N. *Fiziko-khimicheskiye svoystva elektrolitnykh rastvorov* [Physicochemical properties of electrolyte non-aqueous solutions]. Moscow, Khimiya, 1989. 256 p. (in Russian).

---

Поступила в редакцию 17.10.2023; одобрена после рецензирования 31.10.2023; принята к публикации 04.12.2023  
The article was submitted 17.10.2023; approved after reviewing 31.10.2023; accepted for publication 04.12.2023