

УДК 544.6.018.462

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БИС-(ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНИЛ)ИМИДА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ

© 2024 г. Л.В. Шеина^а, *, Е.В. Карасева^а, В.С. Колосницын^а

Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, Уфимский Институт химии, Уфа, Россия

*E-mail: sheina.l.v@gmail.com

Поступила в редакцию 17.07.2023

После доработки 15.08.2023

Принята к публикации 17.08.2023

Изучены физико-химические свойства (электропроводность, вязкость и плотность в температурном диапазоне 30–50 °С), электрохимическая и термическая устойчивости растворов бис-(трифторметансульфонил)имида лития в сульфолане в диапазоне концентраций от 0.001 до 1.89 М. Показано, что растворы бис-(трифторметансульфонил)имида лития в сульфолане обладают высокой электрохимической устойчивостью (5.75 В отн. Li/Li⁺) и умеренной электропроводностью (2.75×10^{-3} Ом⁻¹·см⁻¹ при 30 °С для 1 М раствора), соизмеримыми с сульфолановыми растворами гексафторфосфата лития.

Строение и транспортные свойства сульфолановых растворов бис-(трифторметансульфонил)имида лития определяются их концентрацией. В разбавленных растворах бис-(трифторметансульфонил)имид лития слабо ассоциирован. По мере увеличения концентрации степень электролитической диссоциации LiN(SO₂CF₃)₂ первоначально уменьшается, а затем возрастает. Увеличение степени электролитической диссоциации бис-(трифторметансульфонил)имида лития с ростом концентрации объяснено образованием ионных тройников и более сложных ионных ассоциатов. С увеличением температуры константа ассоциации и предельная эквивалентная электропроводность LiN(SO₂CF₃)₂ в сульфолане возрастают вследствие снижения степени самоассоциации и разрушения структуры растворителя.

Особенностью сульфолановых растворов бис-(трифторметансульфонил)имида лития является склонность к образованию устойчивых переохлажденных растворов.

Ключевые слова: бис-(трифторметансульфонил)имид лития, сульфолан, электролитные растворы, литиевые аккумуляторы.

DOI: 10.31857/S0044453724030099, **EDN:** QPNHGG

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ К СТАТЬЕ

1. Приготовление электролитных растворов LiN(SO₂CF₃)₂ в сульфолане

Первоначально готовили растворы с примерной концентрацией 1.0; 0.1 и 0.01 m LiN(SO₂CF₃)₂ в сульфолане (базовые растворы) по 50–60 г в стеклянных пузырьках объемом 100 мл. Пузырьки были тщательно промыты и просушены, а все процедуры приготовления растворов проводили в воздушном перчаточном боксе (точка росы –56 °С). В стеклянные пузырьки помещали якоря магнитных мешалок и взвешивали. Затем в пузырьки, снабженные якорем магнитной мешалки, помещали навески соли, взвешивали на аналитических весах. Затем добавляли расчетное количество сульфолана, нагретого до 30–35 °С (при комнатной температуре сульфолан находится в кристаллической форме), и взвешивали на аналитических весах. Пузырьки с растворами

герметизировали с помощью резиновой пробки и алюминиевой клипсы. Растворы перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре не менее 12–15 часов до полного растворения соли и гомогенизации растворов.

Растворы других концентраций (в количестве 25–30 г) готовили в атмосфере сухого бокса методом последовательного разбавления базовых растворов сульфоланом. Для этого из пузырька с базовым раствором с помощью сухого медицинского шприца отбирали расчетную навеску соответствующего базового раствора, помещали в чистый предварительно взвешенный пузырек с якорем мешалки и взвешивали. Добавляли расчетное количество сульфолана (30–35 °С) и вновь взвешивали. Пузырек с разбавленным раствором герметизировали с помощью резиновой пробки и алюминиевой клипсы. Перед исследованиями разбавленный раствор перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре не менее 12 часов до полной гомогенизации.

Высококонцентрированные растворы ($C = 1.5$ и 1.9 м) готовили аналогично приготовлению базовых растворов – растворением навески соли в расчетном количестве сульфолана.

Исходя из массы соли и растворителя, рассчитывали точную молярную концентрацию растворов в моль/кг (m). Молярную концентрацию всех изученных растворов рассчитывали из молярной концентрации после определения их плотности.

Таблица 1S. Физико-химические свойства растворов $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ в сульфолане

C, моль/л	T, °C				
	30	35	40	45	50
Удельная электропроводность, $\chi \times 10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$					
0.0008	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
0.0016	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
0.0031	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04
0.0063	0.05	0.05	0.06	0.07	0.08
0.013	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14
0.031	0.22	0.25	0.27	0.30	0.32
0.063	0.43	0.48	0.53	0.58	0.63
0.126	0.80	0.91	0.99	1.09	1.19
0.303	1.63	1.86	2.03	2.24	2.46
0.570	2.39	2.71	3.01	3.33	3.68
0.836	2.71	3.07	3.46	3.86	4.28
1.064	2.75	3.12	3.55	3.99	4.44
1.490	2.41	2.79	3.19	3.64	4.09
1.890	1.69	1.97	2.29	2.64	3.02
Динамическая вязкость, $\eta \times 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$					
0.031	9.71	8.58	7.81	6.70	6.23
0.063	10.36	9.03	8.18	7.27	6.46
0.126	11.52	9.85	8.86	7.77	6.91
0.303	14.07	11.78	10.44	9.06	8.03

C, моль/л	T, °C				
	30	35	40	45	50
0.57	17.10	14.47	12.61	11.06	9.78
0.836	21.09	18.14	15.58	13.87	12.17
1.064	26.92	23.18	19.69	17.53	15.24
1.49	48.72	40.54	34.78	29.35	25.04
1.89	88.79	70.70	58.58	48.85	41.13
Плотность, ρ г/см ⁻³					
0.031	1.268	1.264	1.258	1.253	1.248
0.063	1.270	1.266	1.261	1.256	1.251
0.126	1.277	1.272	1.268	1.263	1.257
0.303	1.293	1.287	1.285	1.281	1.276
0.57	1.323	1.318	1.313	1.308	1.303
0.836	1.349	1.345	1.341	1.336	1.334
1.064	1.374	1.373	1.367	1.364	1.361
1.49	1.418	1.414	1.409	1.403	1.400
1.89	1.466	1.460	1.457	1.452	1.446
Корректированная электропроводность, χ·η × 10 ⁶ Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ ·Па·с					
0.031	2.11	2.10	2.10	2.08	2.02
0.063	4.41	4.37	4.30	4.22	4.09
0.126	9.19	8.98	8.75	8.48	8.22
0.303	22.91	21.88	21.20	20.30	19.74
0.57	40.80	39.16	37.95	36.88	35.95
0.836	57.10	55.69	53.91	53.48	52.03
1.064	73.92	72.40	69.90	69.87	67.62
1.49	117.60	113.07	110.99	106.86	102.30
1.89	149.70	139.06	133.91	128.76	124.02

Таблица 2S. Характеристики тепловых эффектов на кривых нагревания / охлаждения для системы LiN(SO₂CF₃)₂ – сульфолан при скорости 1 К/мин

C _{соли} , М	Нагрев от -70 до 50 °C			Охлаждение от 50 до -70 °C		
	t нач. эндо-пика, °C	t max эндо-пика, °C	ΔH, Дж/г	t нач. экзо-пика, °C	t max экзо-пика, °C	ΔH, Дж/г
0	14.8	15.9	69.2±0.1	26.0	25.8	-66.5±0.1
	26.8	27.7	10.1±0.1	-10.0	-10.5	-11.6±0.1

$C_{\text{соли}},$ М	Нагрев от -70 до 50 °С			Охлаждение от 50 до -70 °С		
	t нач. эндо-пика, °С	t max эндо-пика, °С	$\Delta H,$ Дж/г	t нач. экзо-пика, °С	t max экзо-пика, °С	$\Delta H,$ Дж/г
0.21	-17.2	-14.3	10.2 ± 0.2	-3.1	-3.6	-3.8 ± 0.1
	6.1	13.6	58.5 ± 0.4	-22.2	-22.7	-54.2 ± 0.1
0.44	-15.0	-14.0	18.0 ± 0.1	-26.4	-27.2	-2.5 ± 0.1
	3.4	9.0	37.1 ± 0.3	-32.9	-33.1	-40.0 ± 0.1
	-	-	-	-45.4	-49.2	-7.9 ± 0.1
1.0*	-16.3	-13.5	50.5 ± 0.5	-50.2	~ -53	-38 ± 2
	-	~ -4.5				
1.89	-45.5 (экзо)	-38.4	-37.1 ± 0.2	отсутствует		
	-6.3	-4.5	48.1 ± 0.2	отсутствует		

* Для 1М раствора точно определить температуру начала второго эндо-пика было невозможно, т.к. пик сильно вытянут относительно оси температуры. Поскольку эндо-пики на кривых нагревания располагаются близко друг к другу, в таблице приведен суммарный тепловой эффект нагревания. Экзотермические пики на кривых охлаждения при обработке результатов не разделяли (неразделимые пики).

При обработке термограмм ДСК за температуру солидуса принимали температуру начала первого эндо-пика, а за температуру ликвидуса – температуру максимума второго эндо-пика на кривых нагревания, согласно [1–3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ding M.S., Xu K. and Jow T.R. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 62. P. 177. doi: 10.1023/A:1010175114578.
2. Rycerz L. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 113. P. 231. doi: 10.1007/s10973-013-3097-0.
3. Резницких О.Г., Истомина А.С., Борисевич С.С. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 867. [Rez-nitskikh O.G., Istomina A.S., Borisevich S.S. et al. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2021. V. 95. No. 6. P. 1121. doi: 10.1134/S0036024421060224].