

УДК 544.6.018.47-039.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-1-106-114

Ш.Ш. Хидиров¹, М.А. Ахмедов^{1,2}, Сулейманов С.И.^{1,2}, Эмирбекова З.А.¹, Шамсудинова А.М.¹, А.А. Шайхилова¹, А.М. Амиров²

Ионная проводимость сульфата лития в воде и диметилсульфоксиде

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а;

² Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; muhamadahmedov@mail.ru

На сегодняшний день потребность в хранении и передаче электрической энергии постоянно растет, в связи с этим актуальны исследования в области разработки энергоэффективных химических источников тока – литий-ионных батарей. Одним из важнейших условий для надежной работы литий-ионных батарей является использование литий-ионных электролитов, состоящих из литиевой соли и органического растворителя, отвечающих современным требованиям экологической безопасности, электрохимической, термической и химической устойчивости и т. д. Основными препятствиями для широкого коммерческого использования литий-ионных батарей являются токсичность и коммерческая недоступность некоторых литиевых солей, например гексафторфосфата лития (LiPF_6), гексафторарсената лития (LiAsF_6), трифлата лития (LiCF_3SO_3) и др. Объект исследования данной работы – сульфат лития (Li_2SO_4), являющийся отличным проводником ионов лития, а также устойчивой к гидролизу, термически стабильной, наиболее доступной, среднетоксичной и дешевой солью. В работе исследованы и проанализированы данные проводимости и импеданса сульфата лития в электролитных системах $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--DMSO}$. Удельная ионная проводимость в водном растворе Li_2SO_4 значительно выше, чем в системах, содержащих ДМСО, и достигает максимального значения 0,05 См/см. Удельная молярная проводимость в водном растворе сульфата лития отличается прямолинейностью и подчиняется закону Кольрауша, в отличие от систем, содержащих ДМСО. Спектры электрохимического импеданса водного раствора сульфата лития соответствуют классической форме диффузионного импеданса Варбурга, а электролитной системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--DMSO}$ – полубесконечной диффузии импеданса Варбурга, что связано с протеканием реакции окисления и восстановления ДМСО.

Ключевые слова: ионная проводимость, сульфат лития, диметилсульфоксид, спектры импеданса, литий-ионный электролит.

Введение

подавляющее большинство электролитов представляют собой растворы электролитического типа, которые состоят из солей, растворенных в водных или неводных органических растворителях, и находятся в жидком состоянии в диапазонах функциональных температур [1; 2].

В настоящее время в качестве растворителей, перспективных для работы с высоковольтными катодами, рассматриваются серосодержащие соединения, такие, как сульфоны, сульфолан и его производные. Электролиты на их основе обладают высокой окислительной стабильностью – свыше 5 В относительно электродного потенциала Li^+/Li [3; 4].

Помимо выбора растворителя не менее важным для работоспособности аккумулятора является выбор соли лития LiX . Идеальная литиевая соль должна хорошо растворяться как в водных, так и в неводных органических растворителях, а её анион X^- должен быть достаточно устойчив к электроокислению и электровосстановлению на электродах аккумулятора, химически инертен, не склонен к гидролизу и термическому разложению. Кроме этого, продукты электровосстановления X^- не должны ухудшать транспортные свойства. Наконец, литиевая соль должна быть доступной, дешёвой и нетоксичной [5].

Сульфат лития обладает хорошей растворимостью в воде (25,5 г на 100 мл) [6; 7], однако с повышением температуры она уменьшается. В органических растворителях с увеличением температуры растворимость сульфата лития обратна растворимости воды. В диссертационной работе [8] показано, что с увеличением температуры его растворимость в 1,2-диметоксиэтаноле резко возрастает по сравнению с другими сульфатами щелочных металлов. В формамиде и диметилсульфоксиде (ДМСО) резкого скачка растворимости не происходит, однако она увеличивается постепенно с ростом температуры [9]. Авторами работ [10; 11] показана перспективность использования в качестве растворителя солей лития ДМСО.

Цель настоящей работы – изучение ионной проводимости сульфата лития в воде и диметилсульфоксиде.

Экспериментальная часть. Исследования ионной проводимости и электрохимического импеданса проводились с помощью измерительного электрохимического стенда в Аналитическом центре коллективного пользования ДФИЦ РАН.

Измерительный электрохимический стенд состоит из следующих блоков: персонального компьютера со встроенной программой E7_20.exe для возможности автоматизированного управления блоком, измерителя иммитанса E7-20 для проведения RLC-измерений с использованием двухэлектродной электрохимической ячейки, помещённой в фарадеевский бокс, и блока потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro3 для проведения вольтамперометрических измерений.

Все водные растворы сульфата лития готовились с использованием бидистиллированной воды. Сульфат лития и ДМСО были с квалификацией не ниже ХЧ («Sigma Aldrich», «Экрос»).

Перед измерениями используемую химическую посуду и электродные материалы обрабатывали в ультразвуковой ванне и затем многократно промывали в бидистиллированной воде.

Исследование электропроводности в водных и неводных (в ДМСО) растворах сульфата лития было проведено с помощью RLC-измерителя E7-20 (МНИПИ, Беларусь) при температуре 25 °С с использованием переменного тока при частоте 2 кГц. Подбор частоты проводился с целью предотвращения электрохимических процессов

около электродов, изменяющих состав и сопротивление растворов. Для проведения измерения использовалась двухэлектродная электрохимическая ячейка на платиновых электродах площадью $0,25 \text{ см}^2$, расположенных на расстоянии $0,28 \text{ см}$ друг от друга.

Зависимости удельной и молярной ионной проводимости от концентрации строились по расчетам из общеизвестных формул [12].

Частотные измерения спектров электрохимического импеданса (годографов) при переменном токе в водных и неводных растворах (в ДМСО) сульфата лития были проведены с помощью RLC-измерителя Е7-20 (МНИПИ, Беларусь) в диапазоне от 25 Гц до 1 МГц , амплитуда измерительного сигнала – $1,0 \text{ В}$, количество частот, при которых проводились измерения импеданса, – 100 ; режим снятия данных – автоматический. Все измерения электрохимического импеданса были проведены в автоматизированном режиме параллельно-последовательного подключения [13].

Для снятия годографов (зависимости в координатах $Z' - Z''$) с помощью RLC-измерителя через экспериментально полученные значения реального (активного) (Z') и комплексного (Z) сопротивления и тангенса угла наклона диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) определяли мнимую (реактивную) составляющую импеданса (Z'') по следующим формульным соотношениям:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \nu)} = |Z|e^{i\nu} = Z' + i \cdot Z'', \quad (1)$$

где $U(t)$ – переменное и синусоидальное напряжение постоянной частоты В ; $I(t)$ – значения переменного и синусоидального тока А ; ν – разность фаз между током и напряжением; i – мнимая единица.

Импеданс и адмиттанс связаны между собой зависимостью

$$Y = \frac{1}{Z} = Y' + iY'', \quad (2)$$

где Y' и Y'' – значения активной и мнимой части адмиттанса (проводимости).

Значения активной и мнимой части импеданса и адмиттанса также связаны между собой через тангенс угла наклона диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ ($-90^\circ \leq \delta \leq +90^\circ$) по соотношению

$$\text{tg } \delta = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y''}{Y'}. \quad (3)$$

Одной из важнейших характеристик электрохимической реакции является ее скорость. Ее можно учесть через ток обмена i_0 , из которого в свою очередь может быть напрямую определено фарадеевское сопротивление (R_F):

$$i_0 = \frac{RT}{nFR_F}. \quad (4)$$

Полученные результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены данные зависимости удельной ионной проводимости (σ , См/см) от концентрации сульфата лития в воде (1) и ДМСО (2).

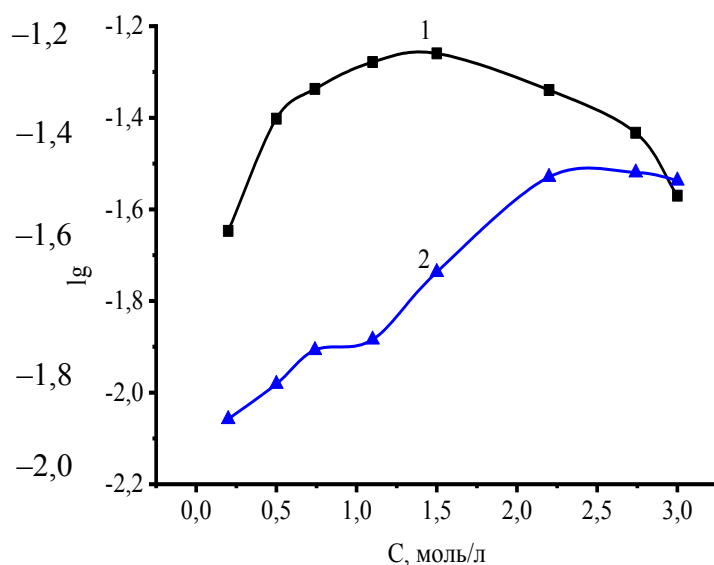


Рис. 1. Зависим σ удельной ионной проводимости (σ , См/см) от концентрации Li_2SO_4 (C , моль/л) в растворах H_2O (1) и ДМСО (2)

В водном растворе сульфата лития (1) наблюдаются наибольшие значения удельной ионной проводимости, максимум достигается при значении концентрации водного раствора сульфата лития, равной 1,5 М. При дальнейшем повышении концентрации удельная электропроводность снижается, что связано с ассоциацией ионов и увеличением вязкости растворов, в результате которых уменьшается подвижность ионов. В растворах Li_2SO_4 – ДМСО характер ионной проводимости имеет другую природу, и максимальное значение достигается при концентрациях ~ 2 М.

На рис. 4 представлены данные зависимости молярной ионной проводимости от концентрации сульфата лития в воде (1) и ДМСО (2).

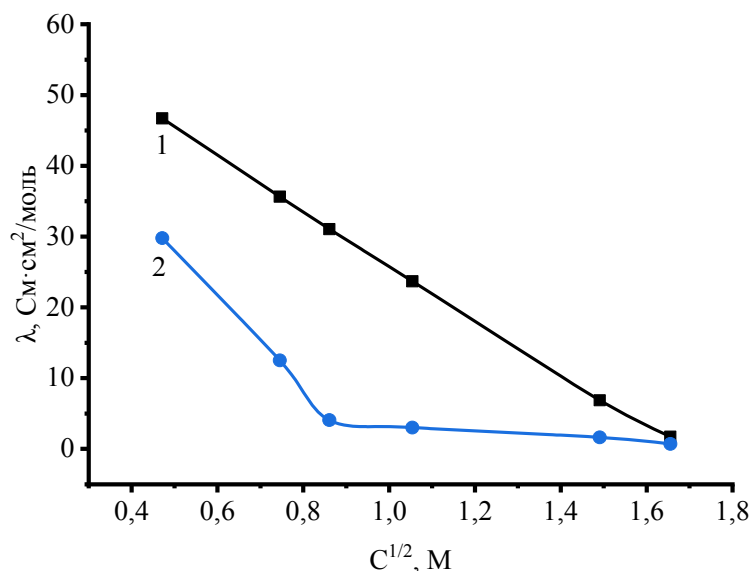


Рис. 2. Зависимость молярной электропроводности от концентрации Li_2SO_4 в растворах: H_2O (1) и ДМСО (2)

Из полученных зависимостей молярной электропроводности от концентрации (рис. 2) видно, что линейная зависимость молярной проводимости подчиняется закону

Кольрауша [12], она наблюдается только в водных растворах сульфата лития и при экстраполировании достигает максимального значения $54,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$, тогда как для системы $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{ДМСО}$ формы кривых молярной электропроводности от $C^{1/2}$ не подчиняются этому закону, и наблюдается уменьшение значения молярной проводимости с увеличением концентрации соли, соответствующее уравнению Дебая–Хюккеля [12] для сильных электролитов.

Представленные на рис. 3 годографы импеданса водных растворов сульфата лития можно разделить на две части. Первая – низкочастотная область от 25 Гц до 10 кГц соответствует классической форме диффузионного импеданса Варбурга.

Фактор рассеивания ($\text{tg } \delta$) в первой части годографа (рис. 3А) составляет 2,74 и характеризует высокие потери в колебательной системе по сопротивлению за счет односторонних процессов адсорбции-десорбции водород- и кислородсодержащих частиц в присутствии Li_2SO_4 в области двойного электрического слоя (ДЭС), протекающих при переменном токе непосредственно на платиновых электродах:

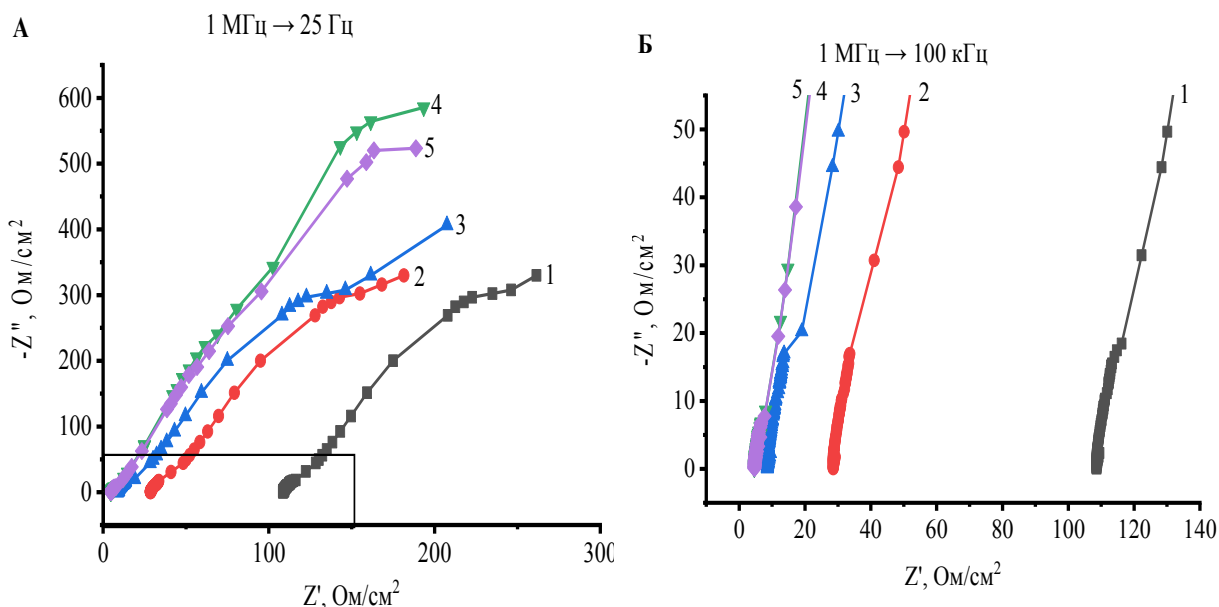
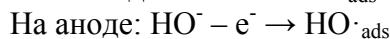


Рис. 3. Годографы импеданса: А – общий вид; Б – на вставке высокочастотная область в водном растворе Li_2SO_4 при концентрации: 0,2 (1); 0,5 (2); 1,1 (3); 2,2 (4); 2,7 (5)

Вторая часть годографа (рис. 5Б) описывает высокочастотную область (более 10 кГц) и соответствует форме спектров диффузионного импеданса Варбурга. Значение фактора рассеивания составляет 1,23 и характеризует процессы ионного транспорта, непосредственно протекающие в самом электролите – водном растворе сульфата лития. Число переноса иона Li^+ в водных растворах не превышает 0,5.

В табл. 1 приведена сравнительная характеристика импеданса исследуемых электролитных систем. Из данных таблиц видно, что максимальное значение ионной проводимости $0,12 \text{ См/см}^2$ при частоте 130 кГц наблюдается в 2,2 М водном растворе Li_2SO_4 .

Таблица 1. Сравнительная характеристика электролитной системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Концентрация соли, М	0,2	0,5	1,1	2,2	2,7
Частота при Z''_{\min} , кГц	340	130	80	80	130
Удельная проводимость при γ''_{\min} , мСм/см ²	33	63	92	120	220
Удельное объемное сопротивление электролита R_V , Ом·см	30,30	15,87	10,86	8,33	4,54
Удельное фарадеевское сопротивление R_F , Ом·см	153,00	152,29	197,92	181,47	186,75
Ток обмена i_0 , мА	0,302	0,303	0,233	0,255	0,247
Емкость ДЭС, мкФ	45,1	36,5	259	386	494
Диффузионный импеданс Варбурга W , Ом	99,37	20,78	6,54	4,29	3,18

На рис. 4 представлены годографы импеданса растворов $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--DMCO}$.

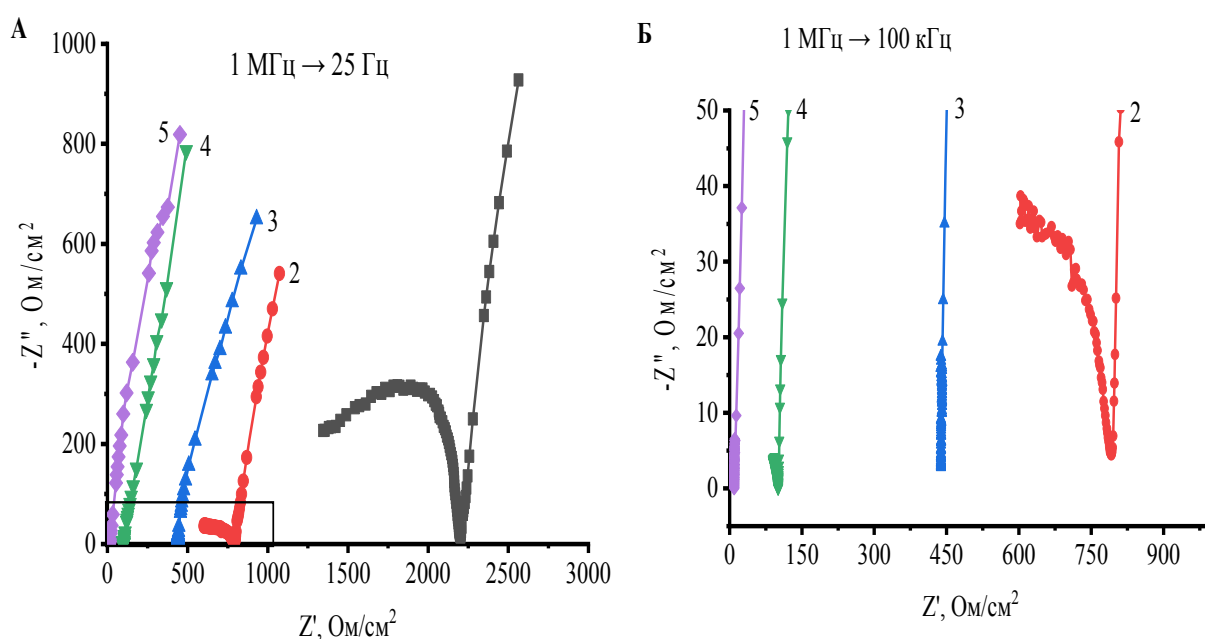
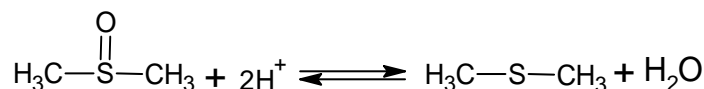


Рис. 4. Годографы импеданса системы А – общий вид; Б – на вставке низкочастотная область раствора $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--DMCO}$ при различных концентрациях соли, М: 0,2 (1); 0,5 (2); 0,7 (3); 1,1 (4); 2,2 (5)

Годографы импеданса растворов $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--DMCO}$ (рис. 4) отличаются от приведенных выше систем тем, что при начальных концентрациях сульфата лития в электролите наблюдается полуокружность полубесконечной диффузии импеданса Варбурга (рис. 4А), связанная с затруднениями при протекании электрохимической реакции на

границе раздела электрод/электролит. Однако с увеличением концентрации соли $C(\text{Li}_2\text{SO}_4) > 0,5 \text{ М}$ в диметилсульфоксиде спектры импеданса вновь принимают форму классического диффузионного импеданса Варбурга. Число переноса иона Li^+ в присутствии ДМСО не превышает 0,65.

По-видимому, это может быть связано с протеканием при переменном токе необратимой электрохимической реакции восстановления и окисления ДМСО на платиновых электродах в области низких частот (25 Гц – 1 кГц) в присутствии Li_2SO_4 с концентрациями $< 0,5 \text{ М}$:



с последующей адсорбцией образующихся частиц на электродах, которая в свою очередь создает на границе двойного электрического слоя диффузионные затруднения для адсорбции ионов лития в электролитной системе растворов ДМСО– Li_2SO_4 .

В табл. 2 приведена сравнительная характеристика импеданса исследуемых электролитных систем Li_2SO_4 в присутствии ДМСО, из которой также видно, что минимум импеданса систем смещается в среднечастотную область с увеличением концентрации соли.

Таблица 2. Сравнительная характеристика импеданса исследуемых электролитных систем Li_2SO_4 –ДМСО

Концентрация соли, М	0,2	0,5	0,7	1,1	2,2
Частота при Z''_{\min} , кГц	20	30	70	130	130
Удельная проводимость при Y''_{\min} , мСм/см	0,46	1,26	2,28	10,00	97,00
Удельное объемное сопротивление электролита R_V , Ом·см	1344,0	612,3	437,8	94,2	10,5
Удельное фарадеевское сопротивление R_F , Ом·см	563,0	68,3	49,0	45,7	27,7
Ток обмена i_0 , мА	0,082	0,677	0,943	1,012	1,667
Емкость ДЭС, нФ	0,21	4,57	21,25	103,00	191,00
Диффузионный импеданс Варбурга W , Ом	1990,5	790,5	434,7	99,1	7,3

При сравнении данных табл. 1 и 2 видно, что значения удельной ионной проводимости Li_2SO_4 в H_2O при начальных концентрациях на несколько порядков выше, чем в ДМСО.

Выводы. На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1. Удельная ионная проводимость в водном растворе Li_2SO_4 значительно выше, чем в системах, содержащих ДМСО. Удельная молярная проводимость в водном рас-

творе сульфата лития отличается прямолинейностью и подчиняется закону Кольрауша, в отличие от систем, содержащих ДМСО.

2. Спектры электрохимического импеданса водного раствора сульфата лития соответствуют классической форме диффузионного импеданса Варбурга, а электролитной системы Li_2SO_4 –ДМСО – полубесконечной диффузии импеданса Варбурга, что связано с протеканием реакции окисления и восстановления ДМСО.

3. Рассчитаны значения удельной ионной проводимости, объемного и фарадеевского сопротивления, импеданса, тока обмена и емкости двойного электрического слоя для электролитных систем Li_2SO_4 – H_2O и Li_2SO_4 –ДМСО.

Литература

1. *Ershadi Mahshid, Javanbakht Mehran, et al.* A patent landscape on liquid electrolytes for lithium-ion batteries // *Anal. Bioanal. Electrochem.* – 2018. – №. 12. – Pp. 1629–1653.
2. *Ярмоленко О.В., Юдина А.В., Игнатова А.А.* Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 155–195.
3. *Sun X.G.* New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries: Part I. Oligoether-containing sulfones // *Electrochem. Commun.* – 2005. – Vol. 7. – Pp. 261–266.
4. *Feng Wu, Hang Zhou, Ying Bai, et al.* Toward 5 V Li-Ion Batteries: Quantum Chemical Calculation and Electrochemical Characterization of Sulfone-Based High-Voltage Electrolytes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – Vol. 7, № 27. – Pp. 15098–15107.
5. *Бушкова О.В., Ярославцева Т.В., Добровольский Ю.А.* Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимия.* – 2017. – Т. 53, № 7. – С. 763–787.
6. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. / – М.: Химия, 1979. – 480 с.
7. *Krzysztof Fic, Grzegorz Lota, Mikolaj Meller and Elzbieta Frackowiak.* A novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors // *Electronic Supplementary Material for Energy & Environmental Science.* – 2012. – № 2. – Pp. 5461–5856.
8. *Куделин Д.П.* Растворимость сульфатов щелочных металлов в 1,2-диметоксиэтаноле и его смесях с водой: автореф. дис. канд. хим. наук. – М., 1996. – 16 с.
9. *Мустафин Д.И.* Проблемы растворимости сульфатов щелочных металлов в неводных и смешанных растворителях: автореф. дис. д-ра хим. наук. – М., 2003. – 32 с.
10. *Bin Liu, Wu Xu, et al.* Stabilization of Li metal anode in DMSO-based electrolytes via optimization of salt-solvent coordination for Li– O_2 Batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – Vol. 7. – Pp. 1–10.
11. *Sarradin J., Messina R., Perichon J.* New electrolytes for Li/ SO_2 cells // *Journal of Power Sources.* – 1987. – Vol. 21. – Pp. 157–164.
12. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И.* Практикум по электрохимии / под ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Высш. школа, 1991. – 288 с.
13. *Буянова Е.С., Емельянова Ю.В.* Импедансная спектроскопия электролитических материалов. – Екатеринбург: УрГУ, 2008. – 70 с.

Поступила в редакцию 28 ноября 2020 г.

UDC 544.6.018.47-039.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-1-106–114

Ionic Conductivity of Lithium Sulfate in Water and Dimethyl Sulfoxide

**Sh.Sh. Khidirov¹, M.A. Akhmedov^{1,2}, S.I. Suleymanov^{1,2}, Emirbekova Z.A.¹,
A.M. Shamsudinova¹, A.A. Shaikhilova¹, A.M. Amirov²**

¹ Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a

² Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Sciences; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45; muhamadahmedov@mail.ru

Today, the need for storage and transmission of electrical energy is constantly growing; in this regard the research in the development of energy-efficient chemical current sources - lithium-ion batteries - is relevant. One of the most important conditions for the reliable operation of lithium-ion batteries is the use of lithium-ion electrolytes, consisting of lithium salt and an organic solvent, which meet modern requirements for environmental safety, electrochemical, thermal and chemical stability, etc. The main obstacles to the widespread commercial use of lithium-ion batteries are the toxicity and commercial unavailability of some lithium salts, for example, lithium hexafluorophosphate (LiPF_6), lithium hexafluoroarsenate (LiAsF_6), lithium triflate (LiCF_3SO_3), etc. The object of this work is lithium sulfate (Li_2SO_4), which is an excellent conductor of lithium-ions, as well as hydrolysis-resistant, thermally stable, the most available, moderately toxic and cheapest salt. In this work, we investigated and analyzed the data on the conductivity and impedance of lithium sulfate in the electrolyte systems $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--DMSO}$. The specific ionic conductivity in an aqueous solution of Li_2SO_4 is significantly higher than in systems containing DMSO and reaches a maximum value of 0.05 S/cm. The specific molar conductivity in an aqueous solution of lithium sulfate is straightforward and obeys the Kohlrausch law in contrast to systems containing DMSO. The electrochemical impedance spectra of an aqueous solution of lithium sulfate correspond to the classical form of the Warburg diffusion impedance, and the electrolyte system $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--DMSO}$ corresponds to the semi-infinite diffusion of the Warburg impedance, which is associated with the occurrence of the oxidation and reduction of DMSO.

Keywords: *ionic conductivity, lithium sulfate, dimethyl sulfoxide, impedance spectra, lithium-ion electrolyte.*

Received 28 November 2020