

Член-кореспондент НАН України В. Д. Присяжний, В. І. Сіренко,  
О. В. Потапенко, Т. А. Змієвська

## Розчини бензолсульфонату літію в диметилсульфоксиді як електроліти для літієвих хімічних джерел струму

*The electrochemical characteristic of solutions of lithium salts (perchlorate, tetrafluoroborate, and trifluoromethylsulfonate) in dimethylsulfoxide is considered. The conductivities of solutions are determined. The electrochemical stability area of solutions is in the interval 4.5–4.6 V. Electrochemical properties of lithium manganese oxide spinel in the tested solutions are investigated. The charge-discharge capacity of lithium manganese oxide spinel is 61 mA · h/g (in the interval of potentials from 3.2 to 4.4 V Li/Li<sup>+</sup>) and 190 mA · h/g (in the interval of potentials from 2.0 to 4.0 V Li/Li<sup>+</sup>) for vanadium oxide (V).*

Створення літієвих хімічних джерел струму (ЛХДС) великої ємності та безпечних при експлуатації та утилізації потребує електролітів, що поряд з прийнятними електрохімічними характеристиками (електропровідністю, широким інтервалом потенціалів окиснення — відновлення, інертністю до хімічної взаємодії між компонентами електроліту та електродними матеріалами) були б безпечні в екологічному відношенні та мали невисоку вартість. Важливим компонентом електролітів є органічний розчинник або суміш розчинників, від яких головним чином і залежать фізико-хімічні властивості електролітних розчинів. В якості розчинників для літієвих ХДС широко використовують циклічні ефіри ( $\gamma$ -бутиролактон), прості ефіри (глім та диглім), органічні карбонати (пропіленкарбонат, діетилкарбонат, етиленкарбонат) і їх суміші. Ці розчинники мають свої позитивні та негативні боки, але критерієм безпечності і вартості найкраще відповідає диметилсульфоксид (ДМСО) — апротонний розчинник, що широко використовується у хімічних виробництвах, органічному синтезі та медицині. Електрохімічні дослідження ДМСО-вмісних розчинів солей літію [1–6] свідчать, що більшість характеристик даних розчинів цілком прийнятні для використання таких розчинів в якості електролітів для ЛХДС. За сольовий компонент електролітів використовують перхлорат та фторовмісні солі літію. Як і у випадку з розчинниками, ці солі не позбавлені недоліків, тому не припиняється пошук нових солей літію [7–10], які можна було б використовувати в електролітах ЛХДС. Нами експериментально було знайдено, що літієва сіль бензолсульфоїкислоти добре розчиняється у диметилсульфоксиді, що дає підстави сподіватися на можливість використання таких розчинів як електроліти.

Необхідність отримання відносно недорогих електролітів, які при цьому мали прийнятні електрохімічні характеристики дозволяє, спираючись на аналіз літературних джерел і попередні експериментальні дослідження, сформулювати основну мету даної роботи, як отримання підтвердження можливості використання розчинів бензолсульфонату літію у ДМСО за електроліти для літієвих ХДС.

**Експериментальна частина.** Диметилсульфоксид для приготування розчинів попередньо готували, використовуючи таку методику. Розчинник (кваліфікації “ч”) кип’ятили з гідридом кальцію (10 г/л) протягом 6 год із зворотним холодильником. Потім розчин переганяли при зниженому тиску (температура 50–60 °С).

Бензолсульфонат літію отримали нейтралізацією бензолсульфонової кислоти гідроксидом літію. Водний розчин випаровували, отриману сіль сушили у пістолеті Фішера. Трифторометансульфонат літію придбали у фірми “MERK”, використовували з попереднім осушуванням. Всі операції по приготуванню електролітів, спорядження комірок для вимірювання електропровідності та електрохімічних досліджень проводили у боксі в атмосфері сухого аргону.

Для вимірювання електропровідності використовували двоелектродну комірку з платиновими електродами. Константа комірки становила  $1,5 \text{ см}^{-1}$ . Вимірювання опору проводили за допомогою вимірювача іммітансу “E7-14”. Для проведення електрохімічних досліджень використовували триелектродну комірку. В якості робочого електрода використовувався платиновий електрод прямокутної форми (площа  $0,25 \text{ см}^2$ ), а в якості допоміжного електроду та електроду порівняння використовувався металічний літій, напресований на сталеву сітку. Електрохімічні вимірювання проводили за допомогою потенціостату ПИ-50-1 та двокоординатного самописця ПДА-1.

Для приготування катодної маси використовували активний матеріал (марганцева шпінель і оксид ванадію), токопровідну домішку (ацетиленова сажа) та в'язуча речовина (Ф42Л). Електродну масу готували за допомогою операції подрібнення, сухого та мокрого змішування. Марганцеву шпінель синтезували золь-гель методом, а оксид ванадію (х. ч.) придбали у фірми “Макрохім”.

**Результати та обговорення.** Для використання солі літію як компонент електроліту ця сіль повинна відповідати таким вимогам:

1) сіль літію повинна утворювати з розчинником розчини з достатньою концентрацією (приблизно 1 моль/л); 2) розчини солі повинні мати електропровідність не меншу за  $10^{-3} \text{ См/см}$ ; 3) сіль і електроліти на її основі повинні бути інертні як до анодного й катодного матеріалів, так і до інших компонентів хімічного джерела струму; 4) електроліти повинні бути вогнебезпечним, не токсичним та вигідним з економічної точки зору.

Наведеним вище вимогам задовольняють розчини бензолсульфонату літію (БсLi) у диметилсульфоксиді. Бензолсульфонат літію це літієва сіль широко використовуваної у промисловому хімічному синтезі органічної кислоти — бензолсульфоїкислоти. Тому собівартість літієвої солі і розчинів електролітної чистоти порівняно з іншими запропонованими солями [7–10] значно нижча. Стосовно екологічної безпечності пари речовин диметилсульфоксид-бензолсульфонат літію можна відзначити низьку токсичність як компонентів і розчину в цілому, так і продуктів взаємодії такого електроліту з атмосферою та навколишнім середовищем у разі розгерметизації ЛХДС. Здатність ДМСО розчиняти бензолсульфонат літію з утворенням 1 М розчинів викликає необхідність перевірити ці розчини в якості можливих електролітів для ЛХДС.

**Електропровідність розчинів бензолсульфонату літію.** Питома електропровідність розчинів солей літію у ДМСО визначалася різними авторами [12–15]. Оскільки ДМСО належить до розчинників з високою діелектричною проникністю  $\epsilon = 46,5$  [12], в яких більшість солей добре дисоціює на іони, тому можна було чекати величини електропровідності, не менші за  $10^{-3} \text{ См/см}$ . Експериментальні результати вимірювання питомої електропровідності 1 М розчинів БсLi у чистому ДМСО і у ДМСО-вмісних сумішах з іншими апротонними розчинниками наведено в табл. 1. Для порівняння з ДМСО було проведено вимірювання розчинів пропіленкарбонату (ПК),  $\gamma$ -бутиролактону ( $\gamma$ -БЛ), 1,2-диметоксітану (ДМЕ) і диметилового ефіру діетиленгліколю (диглім, ДГ). А значення питомої електропровідності 1 М розчинів різних солей літію у апротонних розчинниках, що наведені в літературі

подано у табл. 2. З наведених значень електропровідності можна зробити висновок, що електропровідність розчинів BcLi дещо нижча від електропровідності розчинів інших солей літію. Цей факт можна пояснити високою в'язкістю розчинів BcLi, але абсолютні значення електропровідності достатні для практичного використання таких розчинів.

**Електрохімічні дослідження.** Важливою характеристикою електроліту є інтервал потенціалів, в якому компоненти електроліту електрохімічно не активні (так зване електрохімічне вікно). У попередній нашій роботі [11] ми дослідили електрохімічне вікно розчинів солей літію у ДМСО. Залежно від солі ці величини знаходяться у межах 4,5–4,6 В. Визначення окиснювального або відновлювального процесу в розчинах бензолсульфонату літію у ДМСО проводили за допомогою циклічних вольт-амперних кривих (ЦВА). На рис. 1 зображено циклічні вольт-амперні залежності для 1 М розчинів солей літію у ДМСО. Стаціонарний потенціал Pt-електроду у цих розчинах знаходиться у межах 2,8–2,95 В (відносно Li/Li<sup>+</sup>). Струми відновлення в інтервалі потенціалів від стаціонарного потенціалу до потенціалу виділення літію знаходяться у межах 0,2 мА/см<sup>2</sup>, що відповідає фоновим струмам відновлення для електролітів літєвих ХДС на основі широкоживаних апротонних розчинників. З ЦВА-залежностей випливає, що електрохімічне вікно розчинів BcLi + ДМСО знаходиться у межах 4,5–4,6 В. Цього інтервалу достатньо для використання електроліту на основі ДМСО з такими катодними матеріалами як кобальтит літію та марганцева шпінель.

Для підтвердження високої термічної стійкості бензолсульфонату літію останній витримували в посуді Шленка при 300 °С і вакуумували протягом 3 год. З витриманого при високій температурі бензолсульфонату готували розчин у ДМСО та записували ЦВА-криві. Фонові криві цих розчинів дуже подібні до ЦВА-кривих BcLi, що готували звичайним способом у пістолеті Фішера (див. рис. 1, а). Цей факт є ще одним підтвердженням високої термічної стійкості BcLi і його електрохімічної стабільності.

Для оцінки сумісності розчинів бензолсульфонату літію з металічним літєм в електроліти занурювали очищені до блискучої поверхні шматки металу і витримували їх певний час. За 48 год візуальних змін блиску металевого літію не спостерігалось. В подальшому по-

Таблиця 1. Питома електропровідність 1 М розчинів бензолсульфонату літію в ДМСО

Електроліт	Питома електропровідність, мСм/см	Інтервал електрохімічної стабільності
1М LiSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + ДМСО	3,8	4,6
1М LiSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + ДМСО, ПК (1 : 1 об.)	3,4	4,5
1М LiSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + ДМСО, γ-БЛ (1 : 1 об.)	3,5	4,5
1М LiSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + ДМСО, ДМЕ (1 : 1 об.)	3,6	4,4
1М LiSO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + ДМСО, ДГ (1 : 1 об.)	3,2	4,4
1М LiClO <sub>4</sub> + ДМСО	11,0	4,5

Таблиця 2. Питома електропровідність 1 М розчинів солей літію в апротонних розчинниках

Електроліт	Концентрація солі, моль/л	Електропровідність, мСм/см	Літературне джерело
LiClO <sub>4</sub> + ДМСО	1,00	10	[12]
LiCl + ДМСО	1,00	5,9	[13]
LiClO <sub>4</sub> + γ-БЛ	1,00	11	[14]
LiBF <sub>4</sub> + γ-БЛ	1,00	7,5	[14]
LiBF <sub>4</sub> + 1,2ДМЕ	1,25	5,2	[15]

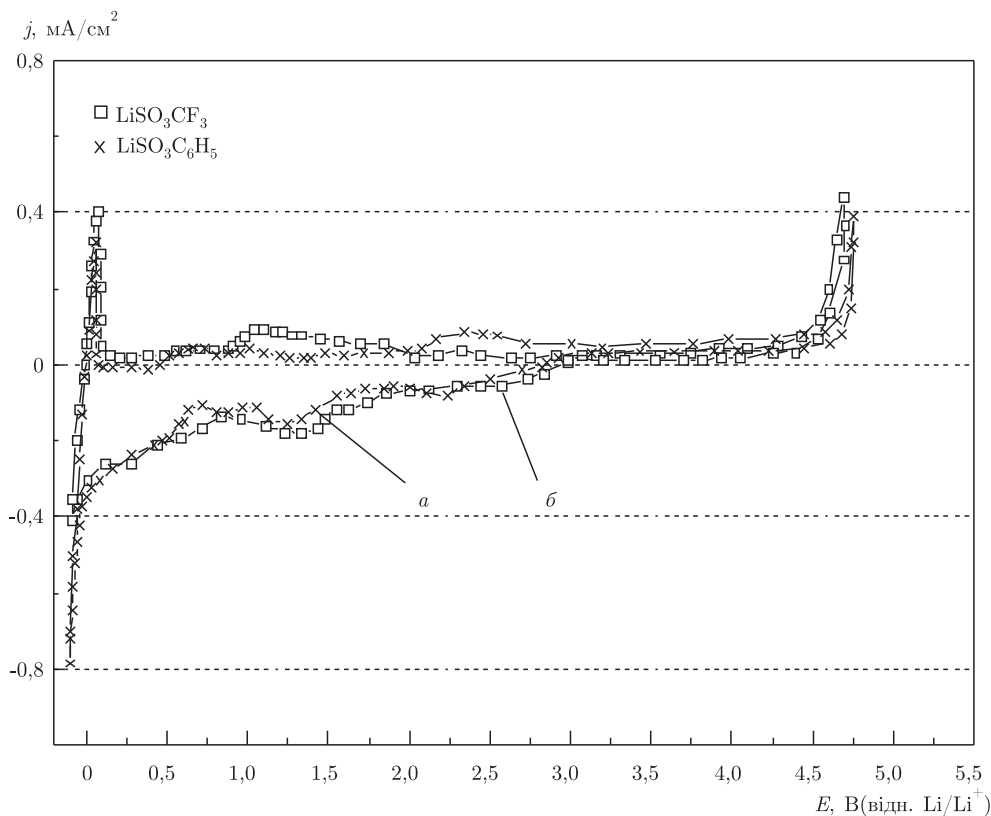


Рис. 1. Циклічні вольт-амперні залежності Pt-електроду в 1 М розчинах:  
*a* — бензолсульфонату літію; *б* — трифтометансульфонату літію в ДМСО при 50 мВ/с і 25 °С

верхня ледь тьмяніла. Після витримки з металічним літієм в розчинах знову знімали ЦВА на Pt-електроді. Отримані ЦВА-залежності дуже схожі на ті, що представлені на рис. 1, як за величинами струму, так і за потенціалами окиснення електроліту. Ці тести можуть свідчити про сумісність металічного літію з бензолсульфонатними розчинами.

Стійкість до хімічного окиснення та сумісність електролітів, що включають  $\text{BcLi}$  і ДМСО з катодними матеріалами, оцінювали при проведенні заряд-розряд марганцевої шпінелі —  $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$  і окиду ванадія (V) —  $\text{V}_2\text{O}_5$ . На рис. 2 зображено гальваностатичні заряд-розрядні криві (10 цикл) марганцевої шпінелі у 1 М розчинах солей літію у ДМСО та суміші етиленкарбонату і диметилкарбонату. Цикли заряд-розряду проводили в інтервалі потенціалів від 3,2 до 4,4 В (відн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ).

Для оцінки впливу природи розчинників та бензолсульфонату літію на ефективність заряду-розряду марганцевої шпінелі було вибрано три розчини: а) 1 М  $\text{BcLi}$  у ДМСО; б) 1 М  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  у ДМСО; в) 1 М  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  у ЕК+ ДМК. Трифтометансульфонат літію (ТфЛі) був вибраний для порівняння з бензолсульфонатом літію тому, що електропровідності розчинів цієї солі подібні до бензолсульфонатних, а також ТфЛі на відміну від фторокомплексних солей літію не піддається гідролізу у розчинах. Гальваностатичні залежності були отримані в інтервалі потенціалів від 3,2 до 4,4 В (відн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). Після 10 циклу форми кривих стабілізувалися і майже не змінювалися до 30. В усіх електролітних розчинах форми заряд-розрядних кривих подібні і значення питомої ємності знаходяться у межах 60–70  $\text{mA} \cdot \text{год}/\text{г}$ . Цей факт свідчить про відсутність впливу хімічної природи бензолсульфонатаніону на роботу

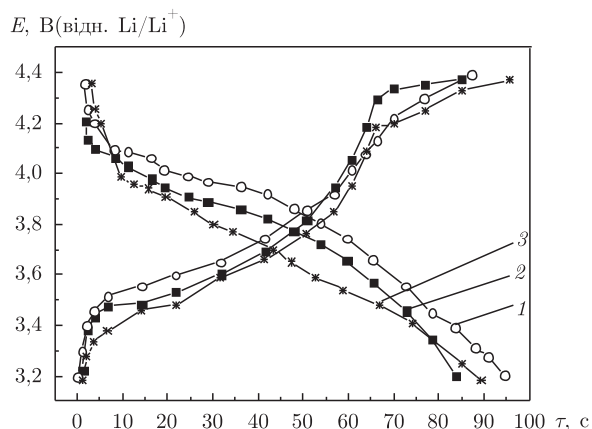


Рис. 2. Гальваностатичні заряд-розрядні криві (10-й цикл)  $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$  у розчинах: 1 – 1 М  $\text{LiSO}_3\text{C}_6\text{H}_5$  у ДМСО; 2 – 1 М  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  у ДМСО; 3 – 1 М  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  у ЕК : ДМК (1 : 1 об.) при  $I_{з/р} = 1 \text{ мА/см}^2(1\text{С})$  і при  $25^\circ\text{C}$

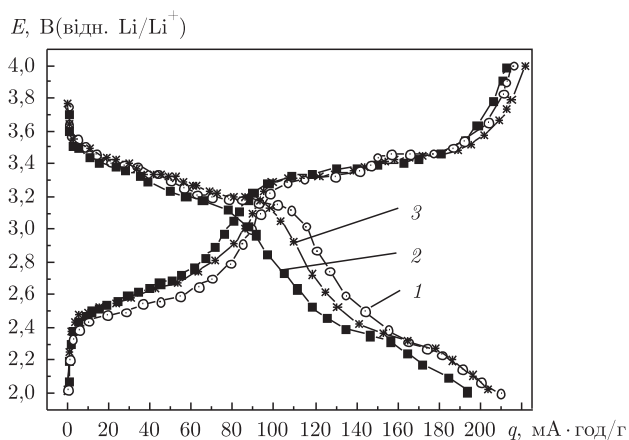


Рис. 3. Гальваностатичні заряд-розрядні криві (10-й цикл)  $\text{V}_2\text{O}_5$  у розчинах: 1 – 1 М  $\text{LiSO}_3\text{C}_6\text{H}_5$  у ДМСО; 2 – 1 М  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  у ДМСО; 3 – 1 М  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  у ЕК : ДМК (1 : 1 об.) при  $I_{з/р} = 1 \text{ мА/см}^2$  і при  $25^\circ\text{C}$

марганцевої шпінелі. Для більш ґрунтовних висновків про стійкість до хімічного окиснення бензолсульфонату літію було проведено електрохімічне дослідження оксиду ванадію (V) у вище наведених 1 М розчинах БсЛі і ТфЛі. На рис. 3 зображено 10<sup>й</sup> цикл гальваностатичні заряд-розрядні залежності оксиду ванадію (V) у 1 М розчинах солей літію у ДМСО та суміші етиленкарбонату і диметилкарбонату. ЦВА-залежності було отримано в інтервалі потенціалів від 2,0 до 4,0 В (відн.  $\text{Li/Li}^+$ ). Після 8 циклу форми ЦВА-кривих стабілізувалися і майже не змінювалися до 30. Як і у випадку з  $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$ , в усіх електролітних розчинах форми кривих для  $\text{V}_2\text{O}_5$  подібні, а значення питомої ємності знаходяться у межах 190–210  $\text{мА} \cdot \text{год/г}$  свідчить про подібність значень зарядних і розрядних ємностей. Виходячи з гальваностатичних кривих, заряд-розрядна ємність становила 61 і 190  $\text{мА} \cdot \text{год/г}$  для марганцевої шпінелі та оксиду ванадію (V) відповідно.

В цілому, порівнюючи заряд і розряд  $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$  й  $\text{V}_2\text{O}_5$  у розчинах з БсЛі та ДМСО з ТфЛі в інших розчинниках можна зробити висновок про хімічну інертність як бензолсульфонату літію і диметилсульфоксиду:

розчини бензолсульфонату літію в ДМСО мають достатньо високу електропровідність, що дозволяє за цим параметром використовувати їх в якості електролітів для літієвих ХІТ; електрохімічна та хімічна стабільність розчинів бензолсульфонату літію в ДМСО у контакті з електродними матеріалами підтверджена на прикладі інертності металічного літію та на основі заряду-розряду марганцевої шпінелі і оксиду ванадію (V).

Наведені висновки дозволяють стверджувати узагальнення — бензолсульфонату літію в ДМСО у сумішах з іншими розчинниками можна використовувати в електролітах для літієвих джерел струму, виграючи у вартості і меншій токсичності запропонованих електролітів у порівнянні з традиційними розчинами.

1. *Morita M., Tachihara F., Matsuda Y.* Dimethylsulfoxide-based electrolytes for rechargeable lithium batteries // *Electrochemical Acta.* – 1987. – **32**, No 2. – P. 299–305.
2. *Prem Kumar T., Prabhu P. V. S. S., Srivastava A. K. et al.* Conductivity and viscosity studies of dimethyl sulfoxide (DMSO)-based electrolyte solutions at 25 °C // *J. Power Sources.* – 1994. – **50**, No 7. – P. 283–294.
3. *Кедринский И. А., Кузнецов Т. И., Плеханов В. П. и др.* О механизме электродных реакций на литиевом электроде // *Электрохимия.* – 1982. – **18**, № 7. – С. 965–969.
4. *Kang Xu.* Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries // *Chem. Rev.* – 2004. – **104**; **50**, No 3. – P. 4303–4417.
5. *Zhaoxiang Wang, Yongsheng Hu, Liqian Chen.* Some studies on electrolytes for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* – 2005. – **146**, No 8. – P. 51–57.
6. *George E. Blomgren.* Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* – 2003. – **119–121**, No 6. – P. 326–329.
7. *Yamaguchi H., Takahashi H., Kato M., Arai J.* Lithium Tetrakis(haloacyloxy)borate: An Easily Soluble and Electrochemically Stable Electrolyte for Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – **150**, No 3. – P. A312-A315.
8. *Nolan B. G., Strauss S. H.* Nonaqueous Lithium Battery Electrolytes Based on Bis(polyfluorodiolato)borates // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – **150**, No 12. – P. A1726-A1734.
9. *Nanbu N.* Lithium Tris[3-fluoro-1,2-benzenediolato(2-)-O,O'] document]phosphate as a Novel Lithium Salt for Lithium Battery Electrolytes // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2003. – **5**, No 9. – P. A202-A205.
10. *Eberwein M.* Synthesis and Electrochemical Properties of Some Lithium Chelatophosphates // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – **150**, No 7. – P. A994-A999.
11. *Сіренко В. І., Потапенко О. В., Змієвська Т. А.* Електрохімічна характеристика солей літію у диметилсульфоксиді // *Наук. вісті НТУУ “КПІ”.* – 2006. – № 5. – С. 116–124.
12. *Карпетян Ю. А., Эйчис В. Н., Жук Е. Г., Кундриенко Д. В.* Свойства 1 М растворов ионофоров в органических растворителях. – Киев: Политехн. ин-т, 1987. – 18 с. – Деп. в УкрНИИТИ. 22.07.87. № 2202.
13. *Карпетян Ю. А., Белик Л. Г., Домрачева Е. П., Жук Е. Г.* Электропроводность растворов 1-1 валентных электролитов в апротонных растворителях // *Электрохимия.* – 1985. – № 7. – С. 1005.
14. *Tobishima S., Yamaji A.* Electrolytic characteristics of mixed solvent electrolytes for lithium secondary batteries // *Electrochimica Acta.* – 1983. – **28**, No 8. – P. 1067–1072.
15. *Matsuda Y., Morita M., Yamashita T.* Conductivity of the LiBF<sub>4</sub> / mixed organic electrolyte for secondary lithium cells // *J. Electrochem. Soc.* – 1984. – **131**, No 12. – P. 2821–2827.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 30.01.2007