

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 39–51

Electrochemical Energetics, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 39–51

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-39-51>, EDN: UDCNBN

Научная статья

УДК 544.6.018.462

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В СМЕСЯХ СУЛЬФОЛАНА С ДИМЕТИЛДИСУЛЬФИДОМ

Л. В. Шеина[✉], А. М. Ионина, Н. В. Шакирова, Е. В. Карасева[✉], В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69*

Шеина Людмила Владимировна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории электрохимии Отдела электрохимической энергетики, sheina.l.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9156-0139>

Ионина Алена Михайловна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории электрохимии Отдела электрохимической энергетики, aionina27@xmail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-4842-7294>

Шакирова Надежда Васильевна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории электрохимии Отдела электрохимической энергетики, shakirova.elchem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2003-7639>

Карасева Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрохимии Отдела электрохимической энергетики, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Колосницын Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий Отделом электрохимической энергетики, kolos@anrb, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Изучены физико-химические свойства растворов литиевых солей в смесях сульфолана с диметилдисульфидом. Установлено, что введение диметилдисульфида (5–10 мас. %) в сульфолановые растворы перхлората и трифторметансульфоната лития приводит к увеличению их электропроводности, снижению вязкости и уменьшению энергий активации электропроводности и вязкого течения. Уменьшение скорректированной электропроводности сульфолановых растворов литиевых солей при введении диметилдисульфида указывает на снижение степени электролитической диссоциации литиевых солей. Наиболее существенное снижение скорректированной электропроводности наблюдается для растворов перхлората лития. При введении диметилдисульфида улучшаются низкотемпературные свойства растворов перхлората и трифторметансульфоната лития в сульфолане – снижается температура плавления и расширяется температурный диапазон метастабильного жидкофазного состояния.

Ключевые слова: электролитные растворы, перхлорат лития, трифторметансульфонат лития, сульфолан, диметилдисульфид, литиевые аккумуляторы

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 125020601630-6 «Сольватные ионные жидкости – состав, строение, физико-химические и электрохимические свойства. Применение в энергоёмких накопителях энергии – литиевых и литий-ионных аккумуляторах». Часть исследований выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 21-53-46005 «Электролит как ключевой фактор, определяющий удельную энергию литий-серных аккумуляторов».

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Для цитирования: Шеина Л. В., Ионина А. М., Шакирова Н. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С. Физико-химические свойства растворов литиевых солей в смесях сульфолана с диметилдисульфидом // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 39–51. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-39-51>, EDN: UDCNBN

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

Article

Physicochemical properties of lithium salt solutions in mixtures of sulfolane with dimethyl disulfide

L. V. Sheina[✉], A. M. Ionina, N. V. Shakirova, E. V. Karaseva[✉], V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS
69 build Prospect Oktyabrya, Ufa city 450054, Russia*

Ludmila V. Sheina, sheina.l.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9156-0139>

Alena M. Ionina, aionina27@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0005-4842-7294>

Nadezhda V. Shakirova, shakirova.elchem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2003-7639>

Elena V. Karaseva, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

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

Abstract. The physicochemical properties of lithium salt solutions in the mixtures of sulfolane with dimethyl disulfide were studied. It was established that the introduction of dimethyl disulfide (5–10% mas.) into sulfolane solutions of lithium perchlorate and lithium trifluoromethanesulfonate leads to the increase in their specific ion conductivity, the decrease in the viscosity, and the reduction in the activation energies of the specific ion conductivity and the viscous flow. The decrease in the corrected conductivity of sulfolane solutions of lithium salts upon the introduction of dimethyl disulfide indicates the decrease in the degree of the electrolytic dissociation of lithium salts. The most significant decrease in the corrected electrical conductivity is observed for lithium perchlorate solutions. The introduction of dimethyl disulfide improves the low-temperature properties of lithium perchlorate and lithium trifluoromethanesulfonate solutions in sulfolane: the melting point decreases and the temperature range of the metastable liquid-phase state expands.

Keywords: electrolyte solutions, lithium perchlorate, lithium trifluoromethanesulfonate, sulfolane, dimethyl disulfide, lithium batteries

Acknowledgments. The work was completed within the framework of a state assignment on the theme No. 125020601630-6 “Solvate Ionic Liquids – Composition, Structure, Physicochemical, and Electrochemical Properties. Application in High-Energy Storage Devices – Lithium and Lithium-ion Batteries”. Part of the research was supported by the Russian Foundation for Basic Research, Project No. 21-53-46005, “Electrolyte as a Key Factor Determining the Specific Energy of Lithium-Sulfur Batteries”.

The studies were partially carried out using equipment from the Center of Collective Use “Chemistry” of Ufa Institute of Chemistry of the UFRC RAS and the Regional Center of Collective Use “Agidel” of the UFRC RAS.

For citation: Sheina L. V., Ionina A. M., Shakirova N. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Physicochemical properties of lithium salt solutions in mixtures of sulfolane with dimethyl disulfide. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 39–51 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-39-51>, EDN: UDCNBN

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

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические и эксплуатационные характеристики электрохимических накопителей энергии во многом определяются химическими и физико-химическими свойствами компонентов электролитных систем – электролитных солей, растворителей и специальных функциональных добавок. Перспективными электролитными растворителями для электролитов энергоёмких литий-ионных и литий-металлических аккумуляторов являются сульфоны из-за их высокой окислительной устойчивости, термической стабильности и безопасности для природы и человека [1–4]. Однако электролитные растворы на основе индивидуальных сульфонов обладают высокой вязкостью и, как следствие, умеренной электропроводностью. Кроме того, сульфоновые электролитные системы имеют высо-

кие температуры застывания, что ограничивает их применимость при низких температурах.

Одним из наиболее эффективных способов регулирования свойств электролитных растворов является введение в их состав электролитных добавок. В качестве добавок в электролиты предложено использование соединений различной химической природы, таких как нитрат лития, виниленакарбонат, фторированные эфиры (например, 1,1,2,2-тетрафторэтил-2,2,2-трифторэтиловый эфир), азотсодержащие соединения (например, N,N-диметилацетамид), фосфорсодержащие соединения (например, трис-(триметилсилил)фосфит) и др. [2, 3, 5].

Большой интерес в качестве электролитных добавок вызывают сероорганические соединения – сульфиты [6, 7], суль-

тоны [6, 8], сульфаты [9] и сульфиды [10], поскольку они могут улучшать не только транспортные свойства электролитных систем, но и свойства межфазных границ на отрицательном и положительном электродах, так как способны восстанавливаться и окисляться раньше, чем активные компоненты электродных материалов.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке электролитных систем для электрохимических накопителей энергии нового типа – литий-серных аккумуляторов (ЛСА). Интерес к ЛСА обусловлен высоким значением теоретической удельной энергии электрохимической системы литий–сера (2600 Вт·ч/кг), что определяет возможность создания аккумуляторов с рекордными энергетическими характеристиками.

Разработка ЛСА сталкивается с рядом трудностей, так как активные материалы положительного электрода – сера и промежуточные продукты электрохимического восстановления серы, полисульфиды лития (Li_2S_n) – способны растворяться в неводных электролитах. Поскольку активные материалы положительного электрода (сера и полисульфиды лития) растворены в электролите, ЛСА относят к аккумуляторам с жидким катодом [11].

Конечными продуктами электрохимического восстановления серы являются сульфид и дисульфид лития, которые плохо растворимы в электролитах и при разряде ЛСА осаждаются на поверхности углеродных частиц, образуя плотные слои, препятствующие протеканию электрохимических процессов. При заряде ЛСА твердофазные продукты электрохимического восстановления серы растворяются в результате взаимодействия с длинноцепными полисульфидами лития, которые образуются на положительном электроде.

Процесс осаждения-растворения сульфида и дисульфида лития при разряде/заряде ЛСА обратим не полностью, что приводит к снижению разрядной емкости ЛСА в процессе циклирования вследствие сни-

жения доли серы, способной подвергаться электрохимическим превращениям. Органические дисульфиды способны взаимодействовать с сульфидом и дисульфидом лития с образованием растворимых соединений. Поэтому, как один из путей увеличения длительности циклирования ЛСА, рассматривается введение добавок органических дисульфидов в электролитные системы [10, 12, 13].

Органические дисульфиды – это слабополярные соединения со слабыми донорными свойствами, поэтому их введение в электролитные растворы может снижать электропроводность электролитов. Снижение электропроводности электролитных растворов способно привести к уменьшению скоростей процессов электрохимических превращений как серы, так и полисульфидов лития. Большой интерес в качестве электролитной добавки вызывает диметилдисульфид (ДМДС). Диметилдисульфид является доступным реагентом и широко применяется в нефтепереработке в качестве осерняющего агента катализаторов и в нефтехимической промышленности как ингибитор коксообразования.

Целью работы было изучить влияние диметилдисульфида на физико-химические свойства сульфолановых растворов перхлората и трифторметансульфоната лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тетраметилсульфон $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (сульфолан, 99.5%, CAS 126-33-0, КНР) (СЛ), который был очищен и осушен вакуумной перегонкой ($t_{\text{фр}} = 87^\circ\text{C}$ при $P = 7.58 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст.). Диметилдисульфид (2,3-дитиабутан, 99.5%, CAS 624-92-0, Macklin, КНР) (ДМДС) был использован без дополнительной очистки. Физико-химические свойства растворителей представлены в табл. 1.

Перхлорат лития (LiClO_4 , 95%, Acros Organics) очищали перекристаллизацией из водного раствора и осушали в вакууме при 100°C в присутствии цеолитов мар-

Таблица 1 / Table 1

 Физико-химические свойства растворителей ($t = 30^\circ\text{C}$)

 Physicochemical properties of the solvents ($t = 30^\circ\text{C}$)

Растворитель	ММ, г/моль	ϵ	ρ , г/см ³	$\eta \cdot 10^3$, Па·с	$t_{\text{кип}}$, °C	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{всп}}$, °C
ДМДС	94.2	–	1.063 _{20°C} [15] 1.046 _{25°C} [16]	0.58 _{20°C} [15]	109 [15, 16]	–85 [15, 16]	10 [15] 15 [16]
СЛ	120.2	43.3 [17, 18]	1.263 [17, 18]	10.29 [17, 18]	287.3 [17, 18]	28.5 [17, 18]	166 [18] 177 [19]

ки 4 Å. Трифторметансульфонат лития (трифлат лития, LiSO_3CF_3 , 99.5%, содержание воды 58 ppm, Solvay Aroma Performance, КНР) перед использованием был осушен в вакууме при 40°C над молекулярными ситами 4 Å до постоянного веса. Электролитные растворы готовили объемно-весовым методом в перчаточном боксе в среде осушенного воздуха (точки росы – 56°C). Первоначально готовили 1М растворы литиевых солей в сульфолане, затем к ним добавляли заданное количество диметилдисульфида (мас. %). Молярную концентрацию литиевой соли в электролитном растворе, содержащем диметилсульфид, рассчитывали после измерения плотности раствора. Содержание исходных компонентов растворов и их концентрации представлены в табл. 2.

Остаточное содержание воды в сульфолане и электролитных растворах по результатам кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с использованием автоматического титратора Titroline®7500 KF trace (SI Analytics, Германия) не превышало 30 ± 5 ppm.

Физико-химические свойства электролитных растворов изучали аналогично работе [14]. Удельную электропроводность

определяли в кондуктометрических ячейках с черненными платиновыми электродами, откалиброванных по растворам KCl, кинематическую вязкость – в вискозиметрах Уббелоде, модернизированных для работы с безводными растворами. Плотность растворов измеряли с помощью вибрационного измерителя плотности ВИП-2МП (Termex, Россия). Динамическую вязкость рассчитывали из кинематической вязкости и плотности растворов. Корригированную (исправленную на вязкость) электропроводность рассчитывали как произведение удельной электропроводности на динамическую вязкость ($\chi\eta$). Энергии активации электропроводности ($E_{\text{акт}}(\chi)$) и вязкого течения ($E_{\text{акт}}(\eta)$) были рассчитаны по уравнению Аррениуса из температурных зависимостей удельной электропроводности и динамической вязкости.

ДСК исследования проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH 214 Polyma (Netzsch, Германия) в атмосфере аргона в температурном диапазоне от -70 до 50°C при скорости охлаждения/нагрева 1 К/мин. Образец нагревали от комнатной температуры до 50°C , выдерживали в изотермических условиях 30 мин, затем охла-

Таблица 2 / Table 2

Составы изученных электролитных растворов

Compositions of the examined electrolyte solutions

Литиевая соль	$C_{\text{соли}}$		ДМДС, мас. %	Литиевая соль	$C_{\text{соли}}$		ДМДС, мас. %
	m	M			m	M	
LiClO_4	0.83	1.0	0	LiSO_3CF_3	0.88	1.0	0
	0.78	0.95	5.3		0.81	0.95	5.0
	0.74	0.89	9.8		0.77	0.89	9.3

ждали до -70°C и выдерживали при этой температуре 1 ч. После охлаждения образец вновь нагревали до 50°C и после 30-минутной выдержки операцию сканирования температуры повторяли. Таким образом операцию сканирования температуры проводили 3 раза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства аниона литиевой соли оказывают существенное влияние на закономерности электрохимических процессов в ЛСА при их заряде и разряде [20]. Поэтому в качестве объектов исследований были выбраны электролитные растворы с литиевыми солями, анионы которых существенно различаются по своим донорным свойствам – перхлорат лития и трифторметансульфонат лития. Содержание ДМДС в электролитных растворах ограничили 10 мас.%, поскольку более высокие концентрации ДМДС могли привести к снижению растворимости литиевых солей и существенному уменьшению степени их электролитической диссоциации.

Электролитная система LiClO₄ – сульфолан – ДМДС

Физико-химические свойства 1М растворов LiClO₄ в смесях сульфолана с диметилдисульфидом изучены в температурном диапазоне от 30 до 60°C . На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной электропроводности, динамической вязкости, плотности и скорректированной электропроводности растворов перхлората лития в сульфолане [4] и в смесях растворителей. При введении диметилдисульфида удельная электропроводность 1М раствора перхлората лития в сульфолане увеличивается (рис. 1, а), а динамическая вязкость и плотность растворов уменьшаются (рис. 1, б и рис. 1, в).

Электропроводность электролитных растворов определяется двумя факторами – концентрацией и подвижностью ионов в растворе. Концентрация ионов в растворе

определяется степенью электролитической диссоциации соли. Выявить влияние добавок ДМДС на степень электролитической диссоциации соли можно на основе анализа характера изменения скорректированной (исправленной на вязкость) электропроводности. Снижение скорректированной электропроводности сульфолановых растворов LiClO₄ при введении диметилдисульфида (рис. 1, з) указывает на уменьшение степени электролитической диссоциации перхлората лития. Увеличение удельной электропроводности растворов происходит за счет повышения подвижности ионов, образующихся в результате электролитической диссоциации соли, из-за снижения вязкости.

Энергии активации электропроводности и вязкого течения сульфоланового раствора перхлората лития при введении диметилдисульфида уменьшаются (рис. 2).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано фазовое поведение 1М растворов LiClO₄ в сульфолане и в сульфолане, содержащем 9.8 мас.% диметилдисульфида. На кривых нагревания/охлаждения 1М раствора LiClO₄ в смеси сульфолана с диметилдисульфидом (рис. 3, б), так же как в 1М растворе LiClO₄ в сульфолане (рис. 3, а), наблюдается по одному эндо- и экзо-пику, но положение пиков и форма изменяются.

На кривых охлаждения 1М сульфоланового раствора LiClO₄, содержащего диметилдисульфид, экзо-пик представляет собой суперпозицию нескольких пиков с общим максимумом при -50°C (рис. 3, б), тогда как без добавки ДМДС максимум экзопика наблюдается при температуре -21°C (рис. 3, а).

Эндо-пики на кривых нагревания растворов перхлората лития в сульфолане и в смеси сульфолана с диметилдисульфидом – несимметричные и вытянуты относительно оси температуры, поэтому точно установить температуру начала пика (температуру плавления растворов) сложно. Для раствора LiClO₄ в смеси сульфолана с диметилдисульфидом $t_{\text{нач}} \sim -25^{\circ}\text{C}$

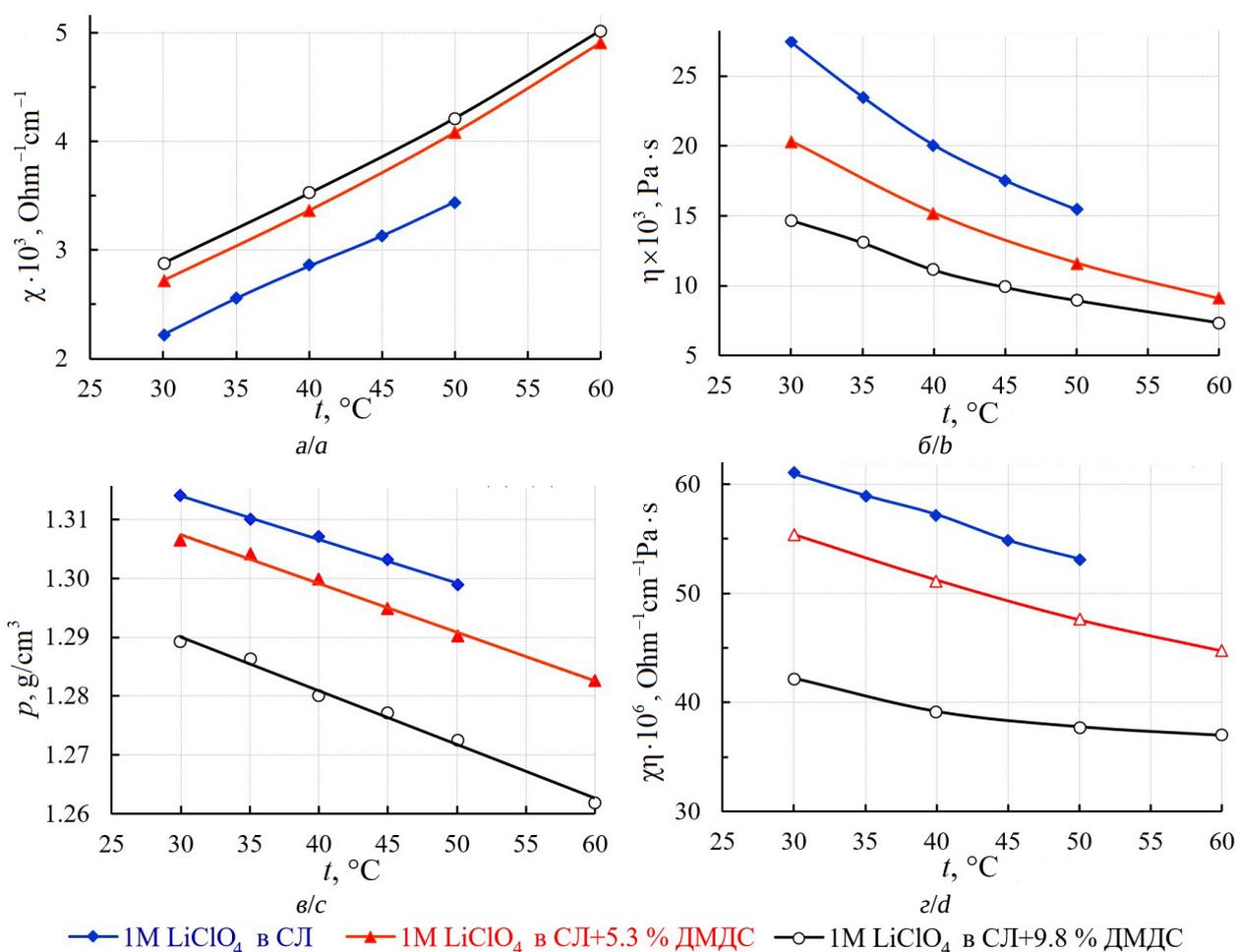


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б), плотности (в) и скорректированной электропроводности (г) 1 М раствора LiClO₄ в сульфолане [4] и растворов LiClO₄ в смесях сульфолана (СЛ) с диметилдисульфидом (ДМДС)

Fig. 1. Temperature dependences of the specific ion conductivity (a), the dynamic viscosity (b), the density (c), and the corrected ion conductivity (d) of 1 M of LiClO₄ solution in sulfolane [4] and LiClO₄ solutions in the mixtures of sulfolane (SL) and dimethyl disulfide (DMDS)

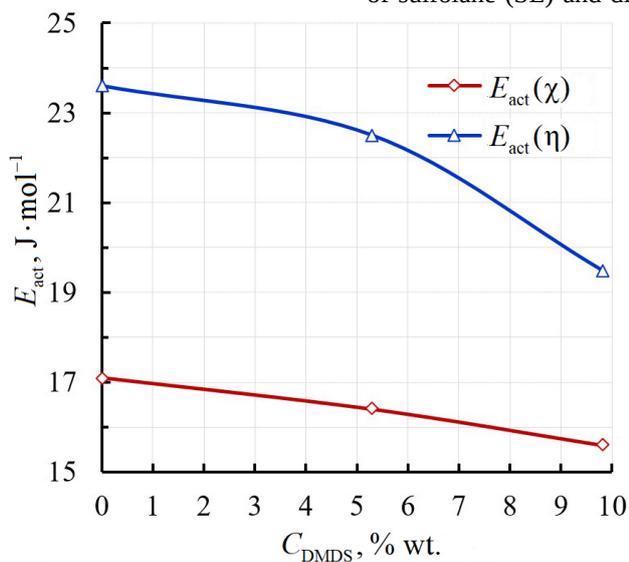


Рис. 2. Концентрационные зависимости энергий активации электропроводности и вязкого течения 1М растворов LiClO₄ в сульфолане и в смесях сульфолана с ДМДС в температурном диапазоне от 30 до 60°C

Fig. 2. Concentration dependences of the activation energies of specific ion conductivity and viscous flow of 1 M of LiClO₄ solutions in sulfolane and in the mixtures of sulfolane and dimethyl disulfide in the temperature range from 30 to 60°C

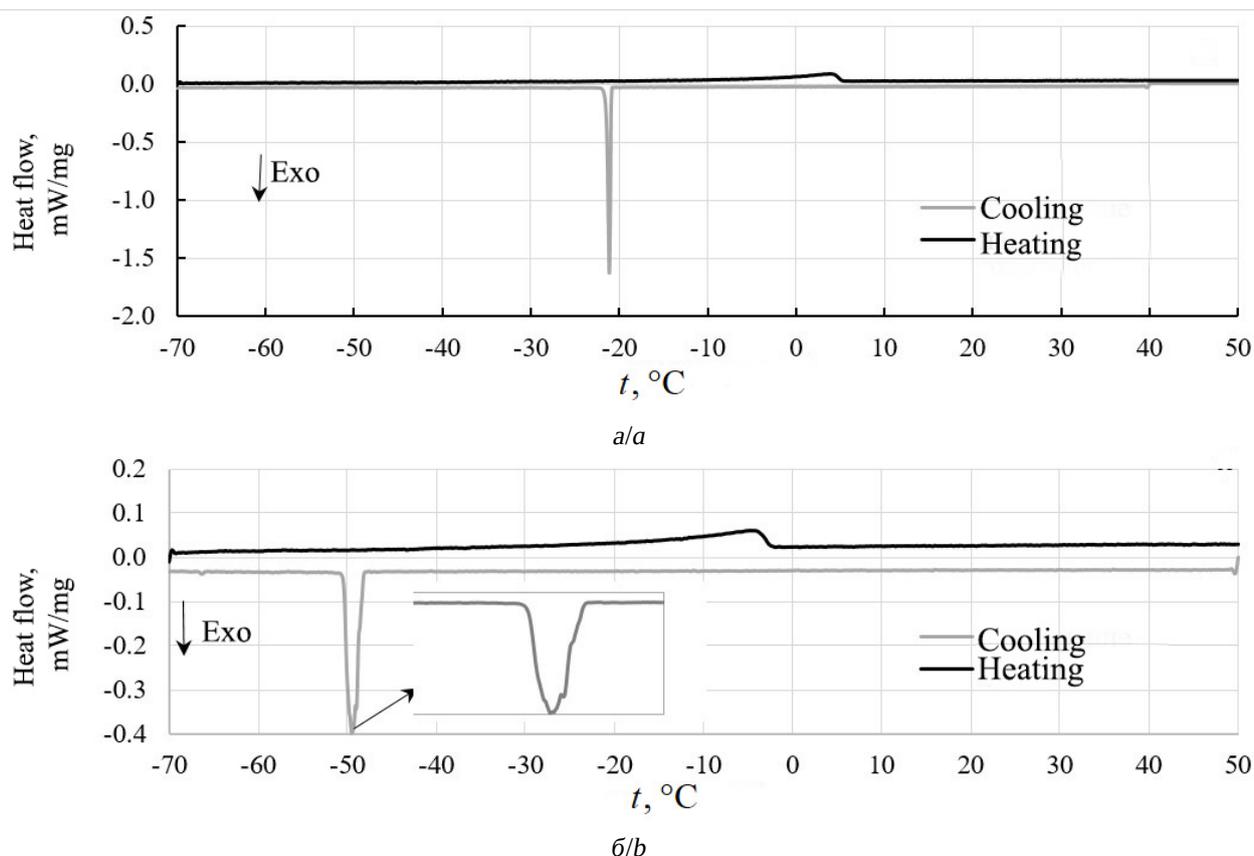


Рис. 3. ДСК кривые нагревания-охлаждения 1М растворов LiClO_4 в сульфолане (а) и в смеси сульфолана с 9.8 мас. % диметилдисульфида (б). Скорость нагревания/охлаждения 1 К/мин

Fig. 3. DSC heating-cooling curves of 1 M of LiClO_4 solutions in sulfolane (a) and in the mixture of sulfolane and 9.8 wt% dimethyl disulfide (b). Heating/cooling rate is 1 K/min

и $t_{\max} = -4.7^\circ\text{C}$, тогда как для 1М раствора LiClO_4 в сульфолане $t_{\text{нач}} \sim -5^\circ\text{C}$ и $t_{\max} = 4.0^\circ\text{C}$.

Таким образом, добавка диметилдисульфида к раствору LiClO_4 в сульфолане приводит к снижению температуры плавления с -5°C до $\sim -25^\circ\text{C}$ и расширению температурного диапазона жидкофазного метастабильного состояния раствора.

Электролитная система LiSO_3CF_3 – сульфолан – ДМДС

Физико-химические свойства 1М растворов LiSO_3CF_3 (LiTf) в сульфолане [4] и в смесях сульфолана с диметилдисульфидом представлены на рис. 4. Введение диметилдисульфида в 1М раствор трифлата лития в сульфолане в количестве от 5.0 до 9.3% вес. слабо увеличивает удельную

электропроводность электролитного раствора (рис. 4, а). Хотя вязкость сульфоланового раствора трифлата лития при введении диметилдисульфида снижается значительно (рис. 4, б), динамическая вязкость раствора, содержащего 9.3 мас. % ДМДС, почти вдвое ниже вязкости 1М раствора трифлата лития в сульфолане. Корректированная электропроводность растворов трифлата лития в сульфолане, содержащих ДМДС (рис. 4, з), ниже корректированной электропроводности 1М раствора LiSO_3CF_3 в сульфолане и слабо изменяется с повышением температуры. Снижение корректированной электропроводности растворов указывает на уменьшение степени электролитической диссоциации трифлата лития в сульфолане при введении в электролитный раствор диметилдисульфида.

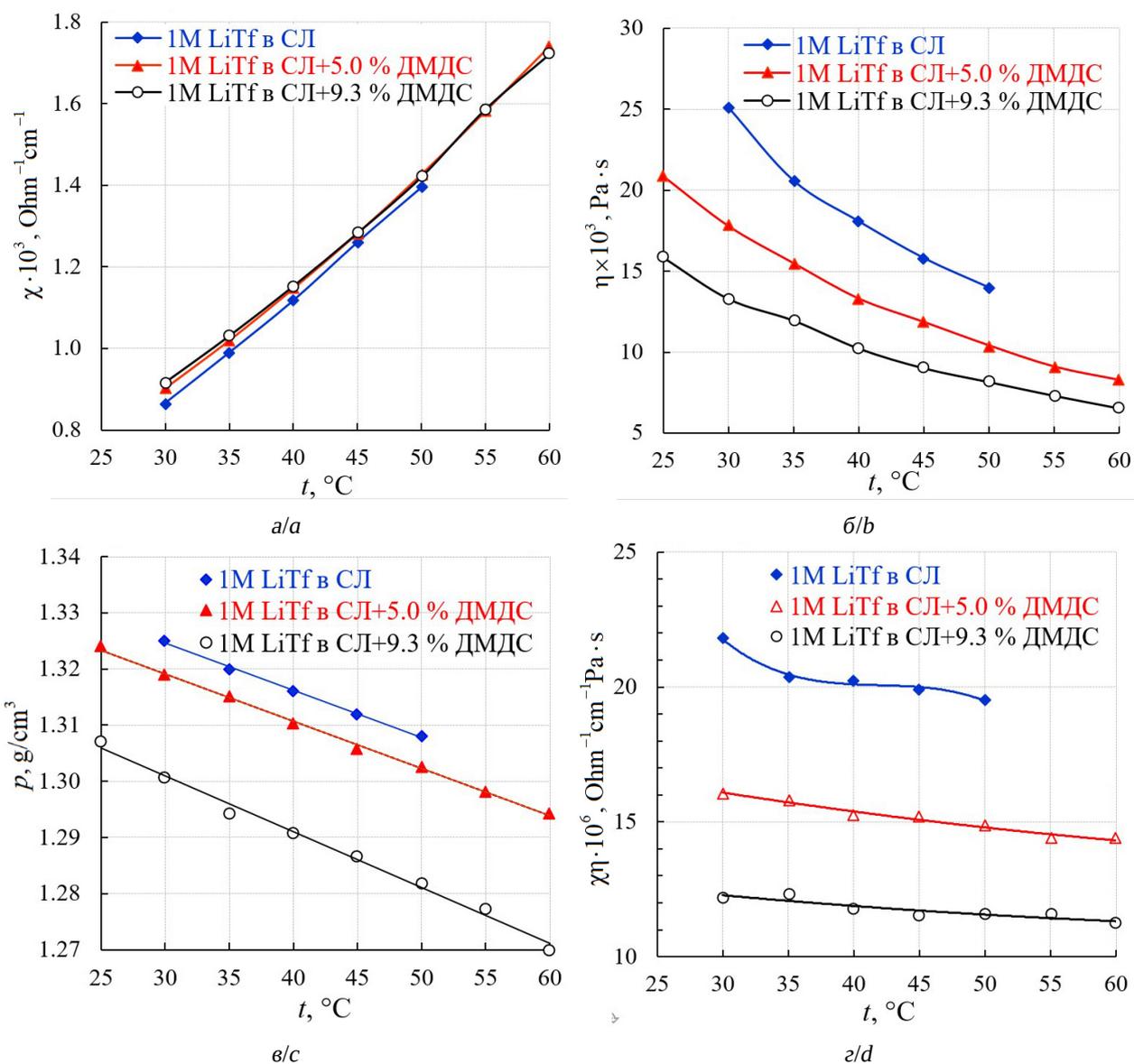


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности (а), скорректированной электропроводности (д), динамической вязкости (б) и плотности (в) 1 М раствора LiCF_3SO_3 (LiTf) в сульфолане [4] и в смесях сульфолана (СЛ) с диметилдисульфидом (ДМДС)

Fig. 4. Temperature dependences of the specific ion conductivity (a), the corrected ion conductivity (d), the dynamic viscosity (b), and the density (c) of a 1 M of LiCF_3SO_3 (LiTf) solution in sulfolane [4] and in the mixtures of sulfolane (SL) and dimethyl disulfide

Энергии активации электропроводности и вязкого течения 1М раствора трифлата лития в сульфолане при введении ДМДС значительно уменьшаются (рис. 5).

На кривых охлаждения 1М раствора трифлата лития в сульфолане (рис. 6, а) наблюдаются два экзотермических пика с максимумами при 4.5°C и -32°C . На кривых нагревания этого раствора наблюда-

ется экзо-пик слабой интенсивности при -19°C и эндо-пик с $t_{\text{max}} = 8.5^\circ\text{C}$. По температуре начала эндо-пика кривой нагревания определили температуру плавления раствора, которая составила 5.5°C .

Низкотемпературные свойства раствора трифлата лития в сульфолане изменяются при введении диметилдисульфида (рис. 6, б). Экзо-пики, наблюдаемые на кри-

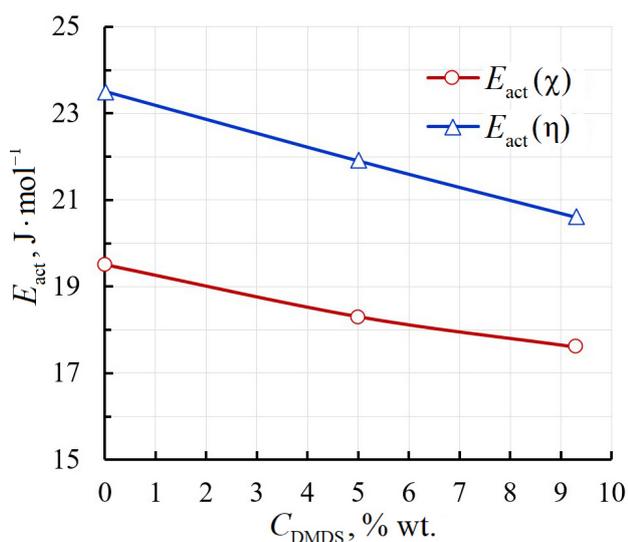


Рис. 5. Концентрационные зависимости энергий активации электропроводности и вязкого течения 1М растворов LiSO_3CF_3 в сульфолане и в смесях сульфолана с ДМДС в температурном диапазоне от 30 до 60°C

Fig. 5. Concentration dependences of the activation energies of the specific ion conductivity and the viscous flow of 1 M of LiSO_3CF_3 solutions in sulfolane and in the mixtures of sulfolane and dimethyl disulfide in the temperature range from 30 to 60°C

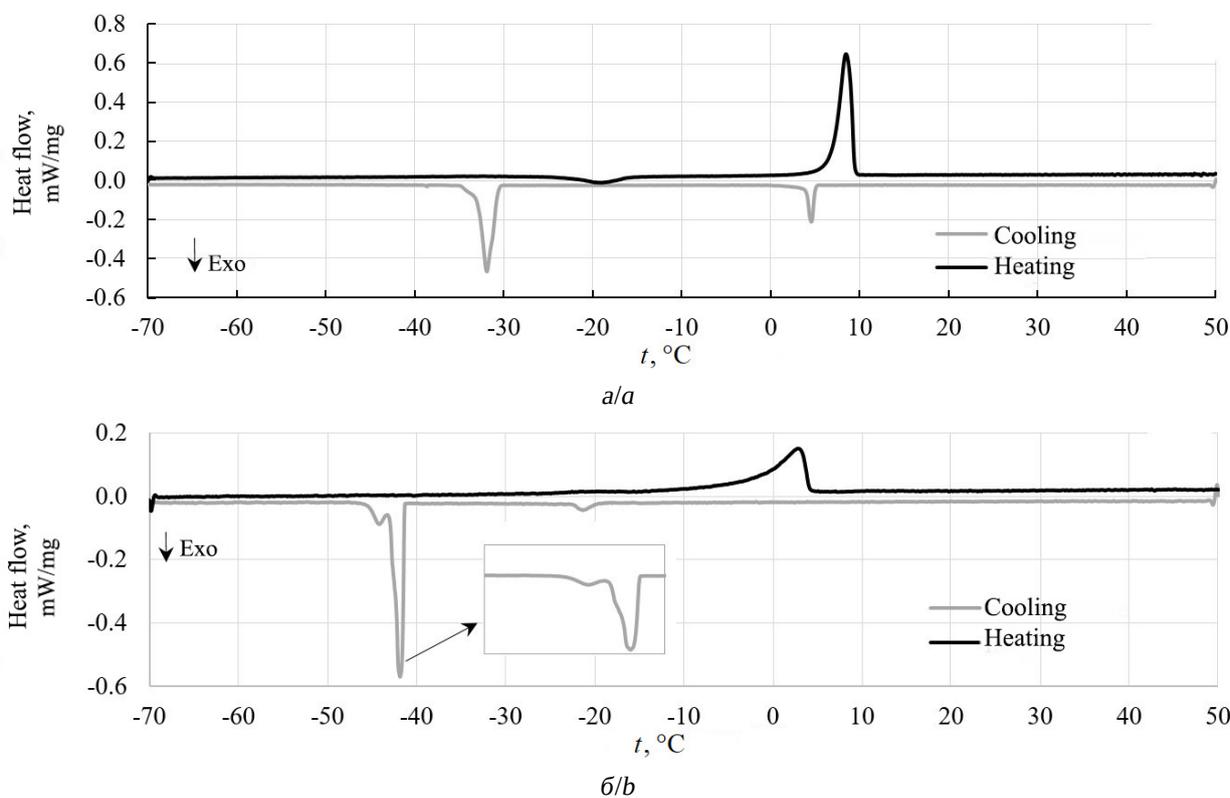


Рис. 6. ДСК кривые нагревания-охлаждения 1М раствора LiCF_3SO_3 в сульфолане (а) и в смеси сульфолана с 9.3 мас. % диметилдисульфида (б). Скорость нагревания/охлаждения 1К/мин

Fig. 6. DSC heating-cooling curves of 1 M of LiCF_3SO_3 solution in sulfolane (a) and in the mixture of sulfolane and 9.3 wt% dimethyl disulfide (b). Heating/cooling rate is 1 K/min

вой охлаждения, смещаются в более отрицательную область до -21 и -43°C , причем экзо-пик с максимумом -43°C представляет собой суперпозицию нескольких пиков (рис. 6, б). Эндо-пик на кривой нагревания – несимметричный, с протяжен-

ным начальным участком и максимумом при 2.8°C . Температура плавления 1М раствора LiSO_3CF_3 в сульфолане с добавкой 9.3 мас. % ДМДС, рассчитанная по точке перегиба на эндо-пике, составила примерно -15°C .

Для сравнительного анализа на рис. 7 представлены изотермы (30°C) удельной электропроводности, динамической вязкости и скорректированной электропроводности растворов перхлората и трифлата лития в сульфолане с добавками диметилдисульфида. Как следует из результатов исследования, степень влияния добавок ДМДС на свойства сульфолановых растворов литиевых солей определяется свойствами их анионов. Степень влияния добавок ДМДС на свойства сульфолановых растворов перхлората лития проявляется силь-

нее, чем на свойства растворов трифлата лития. Так, электропроводность растворов перхлората лития в сульфолане при введении 9.8% вес. ДМДС увеличивается на 30%, а растворов трифлата лития – всего на 5%. Вне зависимости от аниона соли, скорректированная электропроводность сульфолановых растворов литиевых солей при введении ДМДС снижается, причем в большей степени для сульфоланового раствора перхлората лития.

Различия в степени влияния ДМДС на свойства сульфолановых растворов ли-

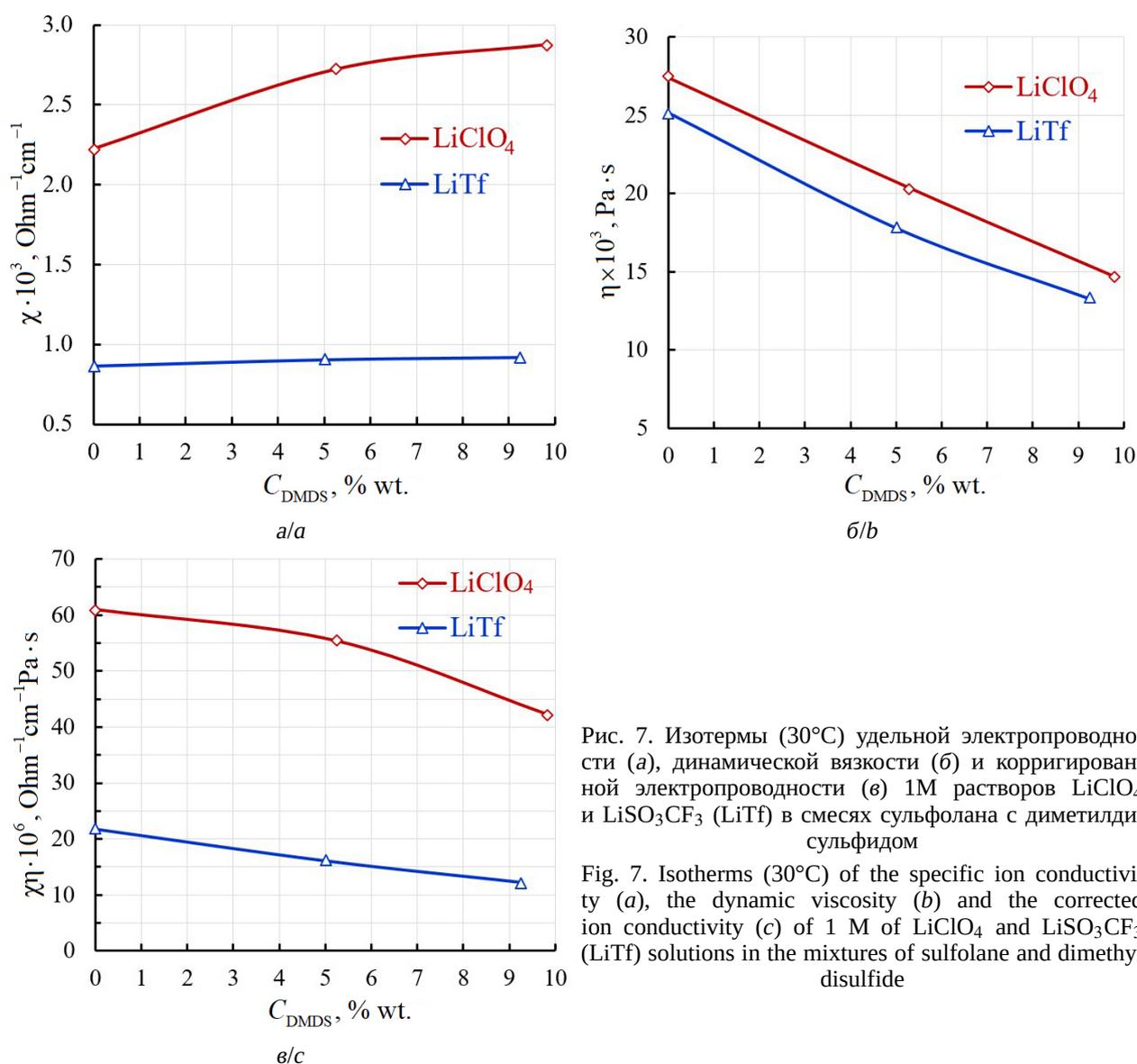


Рис. 7. Изотермы (30°C) удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б) и скорректированной электропроводности (в) 1М растворов LiClO_4 и LiSO_3CF_3 (LiTf) в смесях сульфолана с диметилдисульфидом

Fig. 7. Isotherms (30°C) of the specific ion conductivity (a), the dynamic viscosity (b) and the corrected ion conductivity (c) of 1 M of LiClO_4 and LiSO_3CF_3 (LiTf) solutions in the mixtures of sulfolane and dimethyl disulfide

тивных солей могут быть объяснены различиями в степени их ассоциации. Так, степень ассоциации перхлората лития в сульфолане составляет 18.2, а трифлата лития – 50.9 [4]. Вероятно, для раствора перхлората лития в сульфолане уменьшение степени электролитической диссоциации при добавлении слабополярного диметилдисульфида компенсируется снижением вязкости раствора, а в случае трифлата лития – не компенсируется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что введение диметилдисульфида (5–10 мас. %) в 1М сульфолановые растворы перхлората и трифлата лития приводит к увеличению их удельной электропроводности, сниже-

нию вязкости, уменьшению энергий активации электропроводности и вязкого течения. Вне зависимости от природы аниона корригированная электропроводность сульфолановых растворов литиевых солей при введении диметилдисульфида уменьшается. Наиболее существенно уменьшение корригированной электропроводности наблюдается для сульфолановых растворов перхлората лития. Уменьшение корригированной электропроводности обусловлено снижением степени электролитической диссоциации литиевых солей в сульфолане при введении диметилдисульфида. Введение диметилдисульфида приводит к снижению температуры плавления сульфолановых растворов LiClO_4 и LiSO_3CF_3 на 20–25°C и расширению температурного диапазона жидкофазного метастабильного состояния растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong L., Zhong S., Yuan B., Ji Y., Liu J., Liu Y., Yang C., Han J., He W. Electrolyte engineering for high-voltage lithium metal batteries // *Research*. 2022. Vol. 2022. Art. 2104699. <https://doi.org/10.34133/2022/9837586>
2. Fan X., Wang C. High-voltage liquid electrolytes for Li batteries: Progress and perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Vol. 50. P. 10486–10566. <https://doi.org/10.1039/D1CS00450F>
3. Lu D., Xu G., Hu Z., Cui Z., Wang X., Li J., Huang L., Du X., Wang Y., Ma J., Lu X., Lin H.-J., Chen C.-T., Nugroho A. A., Tjeng L. H., Cui G. Deciphering the interface of a high-voltage (5 V-Class) Li-ion battery containing additive-assisted sulfolane-based electrolyte // *Small Methods*. 2019. Vol. 3. Art. 1900546. <https://doi.org/10.1002/smt.201900546>
4. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts // *Russ. J. Electrochem.* 2008. Vol. 44, № 5. P. 575–578. <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>
5. Xia J., Dahn J. R. Improving sulfolane-based electrolyte for high voltage Li-ion cells with electrolyte additives // *J. of Power Sources*. 2016. Vol. 324. P. 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.008>
6. Tong B., Song Z., Wan H., Feng W., Armand M., Liu J., Zhang H., Zhou Z. Sulfur-containing compounds as electrolyte additives for lithium-ion batteries // *InfoMat*. 2021. Vol. 3. P. 1364–1392. <https://doi.org/10.1002/inf2.12235>
7. Leggesse E. G., Jiang J.-C. Theoretical study of the reductive decomposition of ethylene sulfite: A film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries // *J. Phys. Chem. A*. 2012. Vol. 116, № 45. P. 11025–11033. <https://doi.org/10.1021/jp3081996>
8. Zhang B., Metzger M., Solchenbach S., Payne M., Meini S., Gasteiger H. A., Garsuch A., Lucht B. L. Role of 1,3-propane sultone and vinylene carbonate in solid electrolyte interface formation and gas generation // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119. P. 11337–11348. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00072>
9. Su C.-C., He M., Dato M. A., Liu Z., Hafiz H., Lopez J., Amine K. Constructing synthetic organosulfur additive for high voltage lithium-ion batteries // *Nano Energy*. 2025. Vol. 137. Art. 110807. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.110807>
10. Zuo X., Zhao M., Ma X., Xiao X., Liu J., Nan J. Effect of diphenyl disulfide as an additive on the electrochemical performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ /graphite batteries at elevated temperature // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 245, № 10. P. 705–714. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.155>
11. Mikhaylik Y. V., Akridge J. R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, № 11. P. A1969–A1976. <https://doi.org/10.1149/1.1806394>
12. Chen S., Dai F., Gordin M. L., Yu Z., Gao Y., Song J., Wang D. Functional organosulfide electrolyte promotes an alternate reaction pathway to achieve high performance in lithium–sulfur batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. P. 4231–4235. <https://doi.org/10.1002/anie.201511830>
13. Chen S., Gao Y., Yu Z., Gordin M. L., Song J., Wang D. High capacity of lithium-sulfur batteries at low electrolyte/sulfur ratio enabled by an

organosulfide containing electrolyte // *Nano Energy*. 2017. Vol. 31. P. 418–423. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.057>

14. Sheina L. V., Karaseva E. V., Lobov A. N., Kolosnitsyn V. S. Physicochemical and electrochemical properties of lithium trifluoromethanesulfonate solutions in sulfolane mixtures of 1,3-dioxolane // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2025. Vol. 99, № 2. P. 308–317. <https://doi.org/10.1134/S0036024424703345>

15. Диметилдисульфид // ХиМиК. Сайт о химии и химический форум. URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/1344.html>

16. Dimethyl disulfide // Sigma-Aldrich : [сайт]. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/aldrich/471569>

17. Каранетян Ю. А., Эйчис В. Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М. : Химия, 1989. 256 с.

18. Jow T. R., Xu K., Borodin O., Ue M. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. Modern aspects of Electrochemistry. New York, USA : Springer Science + Business Media, 2014. 476 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>

19. Tilstam U. Sulfolane: A Versatile Dipolar Aprotic Solvent // *Org. Process Res. Dev.* 2012. Vol. 16. P. 1273–1278. <https://doi.org/10.1021/op300108w>

20. Karaseva E. V., Kuzmina E. V., Li B.-Q., Zhang Q., Kolosnitsyn V. S. Effect of the anionic composition of sulfolane based electrolytes on the performances of lithium-sulfur batteries // *J. of Energy Chemistry*. 2024. Vol. 95. P. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.02.052>

REFERENCES

1. Dong L., Zhong S., Yuan B., Ji Y., Liu J., Liu Y., Yang C., Han J., He W. Electrolyte engineering for high-voltage lithium metal batteries. *Research*, 2022, vol. 2022, art. 2104699. <https://doi.org/10.34133/2022/9837586>

2. Fan X., Wang C. High-voltage liquid electrolytes for Li batteries: Progress and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, vol. 50, pp. 10486–10566. <https://doi.org/10.1039/D1CS00450F>

3. Lu D., Xu G., Hu Z., Cui Z., Wang X., Li J., Huang L., Du X., Wang Y., Ma J., Lu X., Lin H.-J., Chen C.-T., Nugroho A. A., Tjeng L. H., Cui G. Deciphering the interface of a high-voltage (5 V-Class) Li-ion battery containing additive-assisted sulfolane-based electrolyte. *Small Methods*, 2019, vol. 3, art. 1900546. <https://doi.org/10.1002/smt.201900546>

4. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts. *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, no. 5, pp. 575–578. <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>

5. Xia J., Dahn J. R. Improving sulfolane-based electrolyte for high voltage Li-ion cells with electrolyte additives. *J. of Power Sources*, 2016, vol. 324, pp. 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.008>

6. Tong B., Song Z., Wan H., Feng W., Armand M., Liu J., Zhang H., Zhou Z. Sulfur-containing compounds as electrolyte additives for lithium-ion batteries. *InfoMat.*, 2021, vol. 3, pp. 1364–1392. <https://doi.org/10.1002/inf2.12235>

7. Leggesse E. G., Jiang J.-C. Theoretical study of the reductive decomposition of ethylene sulfite: A film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, no. 45, pp. 11025–11033. <https://doi.org/10.1021/jp3081996>

8. Zhang B., Metzger M., Solchenbach S., Payne M., Meini S., Gasteiger H. A., Garsuch A., Lucht B. L. Role of 1,3-propane sultone and vinyl-

ene carbonate in solid electrolyte interface formation and gas generation. *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, pp. 11337–11348. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00072>

9. Su C.-C., He M., Dato M. A., Liu Z., Hafiz H., Lopez J., Amine K. Constructing synthetic organosulfur additive for high voltage lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2025, vol. 137, art. 110807. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.110807>

10. Zuo X., Zhao M., Ma X., Xiao X., Liu J., Nan J. Effect of diphenyl disulfide as an additive on the electrochemical performance of Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂/graphite batteries at elevated temperature. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 245, no. 10, pp. 705–714. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.155>

11. Mikhaylik Y. V., Akridge J. R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 11, pp. A1969–A1976. <https://doi.org/10.1149/1.1806394>

12. Chen S., Dai F., Gordin M. L., Yu Z., Gao Y., Song J., Wang D. Functional organosulfide electrolyte promotes an alternate reaction pathway to achieve high performance in lithium–sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, pp. 4231–4235. <https://doi.org/10.1002/anie.201511830>

13. Chen S., Gao Y., Yu Z., Gordin M. L., Song J., Wang D. High capacity of lithium-sulfur batteries at low electrolyte/sulfur ratio enabled by an organosulfide containing electrolyte. *Nano Energy*, 2017, vol. 31, pp. 418–423. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.057>

14. Sheina L. V., Karaseva E. V., Lobov A. N., Kolosnitsyn V. S. Physicochemical and electrochemical properties of lithium trifluoromethanesulfonate solutions in sulfolane mixtures of 1,3-dioxolane. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2025, vol. 99, no. 2, pp. 308–317. <https://doi.org/10.1134/S0036024424703345>

15. Dimethyl disulfide. *KhiMiK. Sait o khimii i khimicheskii forum* (XuMuK. Chemistry Site and Chemical Forum). Available at: <https://xumuk.ru/encyklopedia/1344.html> (in Russian).

16. Dimethyl disulfide. *Sigma-Aldrich*. Site. Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/aldrich/471569>

17. Karapetyan Yu. A., Eichis V. N. *Physico-chemical properties of electrolyte non-aqueous solutions*. Moscow, Khimiya, 1989. 256 p. (in Russian).

18. Jow T. R., Xu K., Borodin O., Ue M. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries, Modern*

aspects of Electrochemistry. Springer Science+Business Media, New York, USA, 2014. 476 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>

19. Tilstam U. Sulfolane: A Versatile Dipolar Aprotic Solvent. *Org. Process Res. Dev.*, 2012, vol. 16, pp. 1273–1278. <https://doi.org/10.1021/op300108w>

20. Karaseva E. V., Kuzmina E. V., Li B.-Q., Zhang Q., Kolosnitsyn V. S. Effect of the anionic composition of sulfolane based electrolytes on the performances of lithium-sulfur batteries. *J. of Energy Chemistry*, 2024, vol. 95, pp. 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.02.052>

Поступила в редакцию 26.12.2025; одобрена после рецензирования 16.01.2026;
принята к публикации 30.01.2026; опубликована 31.03.2026
The article was submitted 26.12.2025; approved after reviewing 16.01.2026;
accepted for publication 30.01.2026; published 31.03.2026