

Л. А. Храмцова (м.н.с.), Е. В. Карасева (к.х.н., доц., зав. лаб.),
Н. В. Шакирова (к.х.н., м.н.с.), В. С. Колосницын (д.х.н., проф., зав. отд.)

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЫ В АПРОТОННЫХ ДИПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
отдел электрохимической энергетики, лаборатория электрохимии
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: karaseva@anrb.ru

L. A. Khramtsova, E. V. Karaseva, N. V. Shakirova, V. S. Kolosnitsyn

SOLUBILITY OF SULFUR IN APROTIC DIPOLAR SOLVENTS

Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS
69, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: karaseva@anrb.ru

Методом электронной спектрофотометрии при 30 °С определена растворимость серы в растворителях, применяемых в качестве компонентов электролитов литий-серных аккумуляторов: диметиловом эфире диэтиленгликоля (66.4 мМ), сульфолане (82.0 мМ), 1,3-диоксолане (93.2 мМ), диметиловом эфире тетраэтиленгликоля (93.2 мМ), диметиловом эфире этиленгликоля (114.2 мМ) и диметиловом эфире триэтиленгликоля (115.2 мМ). Каких-либо корреляций между физико-химическими свойствами изученных растворителей и растворимостью серы не обнаружено.

Ключевые слова: диметиловый эфир диэтиленгликоля; диметиловый эфир тетраэтиленгликоля; диметиловый эфир триэтиленгликоля; диметиловый эфир этиленгликоля; 1,3-диоксолан; литий-серные аккумуляторы; растворимость серы; сульфолан; электролиты; электронные спектры поглощения.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии». Работа выполнена на оборудовании ЦКП «ХИМИЯ».

Литий-серные аккумуляторы (ЛСА), благодаря высокой теоретической удельной энергии системы литий-сера (2600 Втч/кг), являются потенциальной альтернативой самым энергоёмким на сегодняшний день литий-ионным аккумуляторам^{1, 2}.

The solubility of sulfur in solvents used as components of electrolytes of lithium-sulfur batteries was determined by UV-vis spectroscopy at 30 °C: diethylene glycol dimethyl ether (66.4 mM), sulfolane (82.0 mM), 1,3-dioxolane (93.2 mM), tetraethylene glycol dimethyl ether (93.2 mM), ethylene glycol dimethyl ether (114.2 mM), and triethylene glycol dimethyl ether (115.2 mM). No correlations were found between the physicochemical properties of the studied solvents and the solubility of sulfur.

Key words: absorption spectra; diethylene glycol dimethyl ether; 1,3-dioxolane; electrolytes; ethylene glycol dimethyl ether; lithium-sulfur batteries; sulfolane; sulfur solubility; tetraethylene glycol dimethyl ether; triethylene glycol dimethyl ether.

The work was carried out within the framework of the state task on the topic No. 122031400252-2 «Electrode materials and electrolyte systems for advanced energy storage devices». The work was carried out on the equipment of the Collective Use Center «CHEMISTRY».

Активным материалом положительных электродов литий-серных аккумуляторов является сера. В твердофазном состоянии элементарная сера не обладает электрохимической активностью, однако сера способна растворяться в апротонных диполярных растворителях (АДР) и электролитах на их основе. Из электролитных растворов растворенная сера сорбируется на углеродной

Дата поступления 27.09.22

компоненте положительного электрода литий-серных аккумуляторов и в сорбционном состоянии подвергается электрохимическим превращениям. Поэтому при разработке электролитных систем для литий-серных аккумуляторов особое внимание важно уделять растворимости серы. В качестве растворителей электролитов литий-серных аккумуляторов наиболее часто используются смеси глимов с 1,3-диоксоланом, реже – с сульфоланами различного строения³. D. Zheng с соавт. методом высокоэффективной жидкостной хроматографии была определена растворимость элементарной серы в диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглим) – 10.259 мМ, в 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ, глим) – 9.957 мМ и в гамма-бутиролактоне – 3.888 мМ⁴.

По данным работы⁵, растворимость серы при 25 °С в глеме, диглеме и диметиловом эфире тетраэтиленгликоля (тетраглеме) была одинаковая и составила 0.19% мас., в бутиловом эфире триэтиленгликоля – 0.16% мас., в метиловых эфирах дипропилен- и трипропиленгликоля – 0.11% мас., в метиловом эфире диэтиленгликоля – 0.08% мас. и в диэтиленгликоле – всего 0.03% мас.

J.-W. Park с соавт.⁶ методом спектрофотометрии была изучена растворимость серы в ионной жидкости N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)-аммоний бис-(трифторметансульфонил)амид; она составила 1.17 мМ.

Перспективным растворителем для электролитных систем литий-серных аккумуляторов является сульфолан, т.к. он имеет ряд преимуществ перед растворителями, которые традиционно используются в электролитах для литий-серных аккумуляторов – глимом и 1,3-диоксоланом. Сульфолан обладает высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 43.3$ ⁷, 44.0⁸), хорошо растворяет литиевые соли различной природы⁹, в том числе и промежуточные продукты электрохимических превращений серы (полисульфиды лития)^{10–15}, имеет высокую окислительную устойчивость (до 6.3 В относительно Li/Li⁺¹⁶) и высокую температуру вспышки (>166 °С¹⁷), многократно превышающую температуры вспышки глина (1 °С) и 1,3-диоксолана (–5 °С). Сульфолан не токсичен¹⁸ и не образует газообразных продуктов при взаимодействии с металлическим литием, что увеличивает пожаро- и взрывобезопасность электролитов на его основе. Однако сведений о растворимости серы в сульфолане и электролитах на его основе немного. Так, S. Yoon с соавт.¹⁹ была изучена растворимость серы в 1М LiN(SO₂CF₃)₂ в смесях сульфолан (СЛ) : ДМЭ различного состава после 50-ти зарядно-разрядных циклов литий-серных ячеек, и было установлено, что с увеличением доли сульфолана в смеси растворимость серы уве-

личивалась с 2.42 мМ для смеси СЛ:ДМЭ=9:1 об./об. до 3.5 мМ для смеси СЛ:ДМЭ =6:4 об./об.

Целью настоящей работы было изучение растворимости серы в апротонных диполярных растворителях, которые могут применяться в составе электролитов литий-серных аккумуляторов: в сульфолане, в 1,3-диоксолане и в глинах – диметиловом эфире этиленгликоля (глим), диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглим), диметиловом эфире триэтиленгликоля (триглим) и диметиловом эфире тетраэтиленгликоля (тетраглим).

Материалы и методы

Сера (S, 99.5%, Acros) была осушена под вакуумом при 40 °С в течение 48 ч над молекулярными ситами 4 Å. 1,3-диоксолан (anhydrous, 99.8% Aldrich), 1,2-диметоксиэтан (99.5% Aldrich), диметиловый эфир диэтиленгликоля (anhydrous, 99.5% Aldrich), диметиловый эфир триэтиленгликоля (99.5%, Fluka), диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (≥99.5) использовали в том виде, в каком они были приобретены. Сульфолан (99%, Aldrich) был дважды перегнан под вакуумом в среде сухого аргона. Содержание воды в изученных растворителях, определенное методом кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с помощью автоматического титратора Titroline® 7500 KF (SI Analytics), не превышало 50 ppm.

Определение растворимости. Растворимость серы в апротонных диполярных растворителях определяли спектрофотометрическим методом, регистрируя электронные спектры поглощения ненасыщенных растворов серы с известной концентрацией и насыщенных растворов серы.

Ненасыщенные растворы с известной концентрацией готовили растворением известных навесок серы в заданных объемах растворителей при непрерывном перемешивании (200 об./мин) на магнитной мешалке до полного растворения навески. Полноту растворения серы контролировали визуально – считая, что навеска серы полностью растворилась, если визуально раствор был прозрачным, и после центрифугирования раствора при скорости 2500 об./мин в течение 15 мин на дне стеклянного сосуда не наблюдалось твердой фазы.

Насыщенные растворы серы готовили при температуре 30 °С растворением навесок серы в заданных объемах растворителей при непрерывном перемешивании (200 об./мин) на магнитной мешалке до прекращения изменений в спектрах поглощения. Обычно время насыщения растворов серой не превышало 5 сут. После приготовления насыщенные растворы серы центрифугировали при скорости 2500 об./мин в течение 15 мин, от-

деляли жидкую фазу в стеклянные герметичные сосуды и хранили при 30 °С. При необходимости разбавляли насыщенные растворы серы в 3–5 раз.

Электронные спектры поглощения растворов серы регистрировали в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.5 мм на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2600 в видимом и ультрафиолетовом диапазонах (200–1100 нм) при температуре 30±0.1 °С. При заполнении кюветы промывали исследуемыми растворами не менее 2-х раз. В качестве растворов сравнения использовали соответствующие исходные растворители. Электронные спектры поглощения растворителей регистрировали относительно воздуха.

Приготовление, хранение и центрифугирование растворов серы, а также заполнение кювет проводили при температуре 30±0.1 °С. Приготовление растворов серы и заполнение кювет осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере аргона (содержание воды и кислорода было <0.1 ppm).

Из электронных спектров поглощения ненасыщенных растворов серы с известной концентрацией рассчитывали коэффициенты молярной экстинкции по закону Бугера-Ламберта-Бера (уравнение 1):

$$\varepsilon = D/(C \cdot l), \quad (1)$$

где ε – коэффициент молярной экстинкции исследуемого раствора, л/моль см;

D – оптическая плотность исследуемого раствора;

C – концентрация серы в исследуемом растворе, моль/л;

l – длина оптического пути, см.

По полученным значениям коэффициентов молярной экстинкции по уравнению 2 рассчитывали содержание серы в ее насыщенных растворах при различных длинах волн – 225, 265 и 284 нм:

$$C = D \cdot k/(\varepsilon l), \quad (2)$$

где ε – коэффициент молярной экстинкции исследуемого раствора при заданной длине волны, л/моль см;

D – оптическая плотность разбавленного насыщенного раствора при заданной длине волны;

C – концентрация серы в насыщенном растворе, моль/л;

k – коэффициент разбавления насыщенного раствора;

l – длина оптического пути, см.

Для определения количества, положения и интенсивности полос поглощения спектры растворов серы подвергали обработке в программе OriginPro2016 с использованием функции распределения Лоренца, так как она наиболее точно описывает полученные спектры поглощения растворов серы.

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что изученные растворители и растворы серы в них поглощают только в ультрафиолетовой области (200–300 нм), поглощения в видимой области не наблюдается (рис. 1). Спектры поглощения ненасыщенных и насыщенных растворов серы во всех изученных растворителях подобны, что указывает на отсутствие влияния концентрации растворов на форму спектров поглощения.

Для определения количества, положения и интенсивности полос поглощения спектры были разделены на индивидуальные составляющие. На рис. 2 представлены разделенные на индивидуальные составляющие спектры поглощения растворов серы в изученных растворителях. Видно, что вне зависимости от природы растворителя во всех спектрах наблюдается шесть полос с максимумами поглощения 199–205 нм, 205–209 нм, 125–223 нм, 229–234 нм, 262–264 нм и 282–285 нм.

Полученные нами спектры поглощения серы по форме и положению полос схожи со спектрами поглощения серы в N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)-аммоний бис-(трифторметансульфонил)амиде ⁶, в растворах LiN(SO₂CF₃)₂ в триглиме и тетраглиме ^{6, 20}, в растворах LiN(SO₂CF₃)₂ в смеси тетраглим:1,3-диоксолан = 1:1 (об.) ²¹. Три (245, 265 и 289 нм) из шести зарегистрированных нами максимумов были обнаружены N.A. Canas в спектрах поглощения растворов серы различной концентрации (0.6, 1.2 и 1.8 mM) в тетраглиме ²². Максимальное поглощение наблюдалось для полосы с максимумом при 265 нм. В работе X.G. Heatley and E.J. Page в спектре поглощения 0.78 mM раствора серы в этаноле было показано наличие двух полос поглощения с максимумами 264 и 274 нм ²³.

Природа растворителя влияет на интенсивность полос поглощения, но не влияет на их положение (рис. 3). Наименьшая интенсивность полос поглощения растворов серы наблюдается в сульфолане, а наибольшая – в 1,3-диоксолане.

Поскольку соотношение интенсивностей полос в спектрах серы в растворах различного состава могут различаться, растворимость серы в изученных растворителях рассчитывали по интенсивности поглощения при трех длинах волн – 225, 265 и 284 нм; полученные данные суммированы в табл. 1. Было установлено, что выбор длины волны не влияет на рассчитанные значения растворимости серы. Разброс в рассчитанных величинах растворимости серы не превышал 5%.

Из полученных данных следует, что сера лучше всего растворима в триглиме (115.2 mM), а меньше всего – в диглиме (66.4 mM).

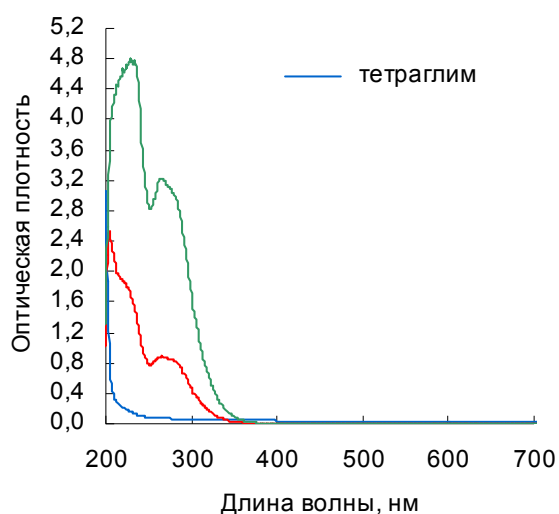
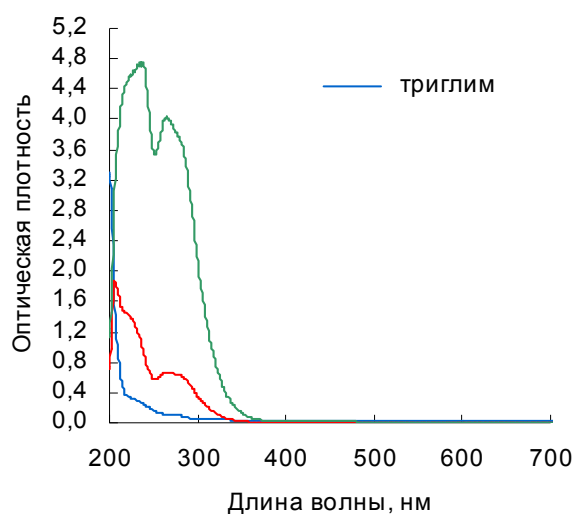
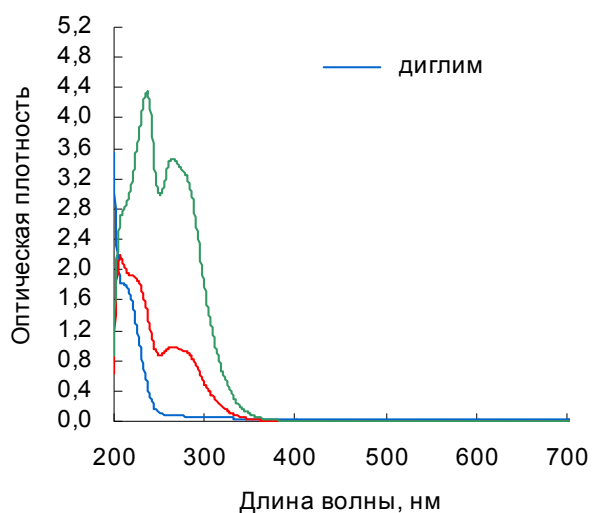
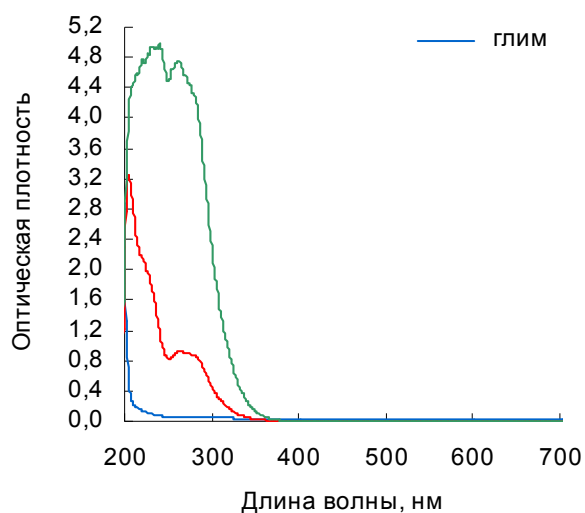
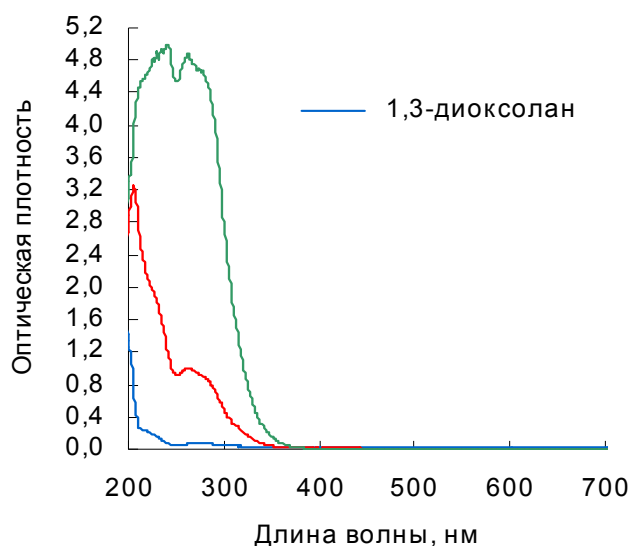
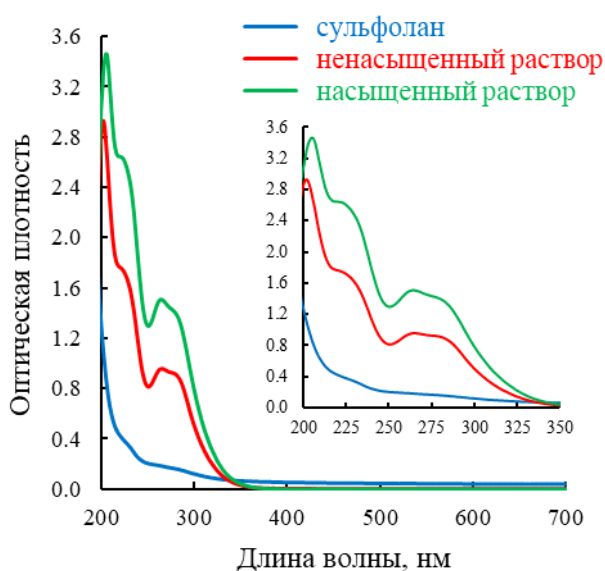


Рис. 1. Электронные спектры поглощения апротонных диполярных растворителей, ненасыщенных и насыщенных растворов серы в них ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

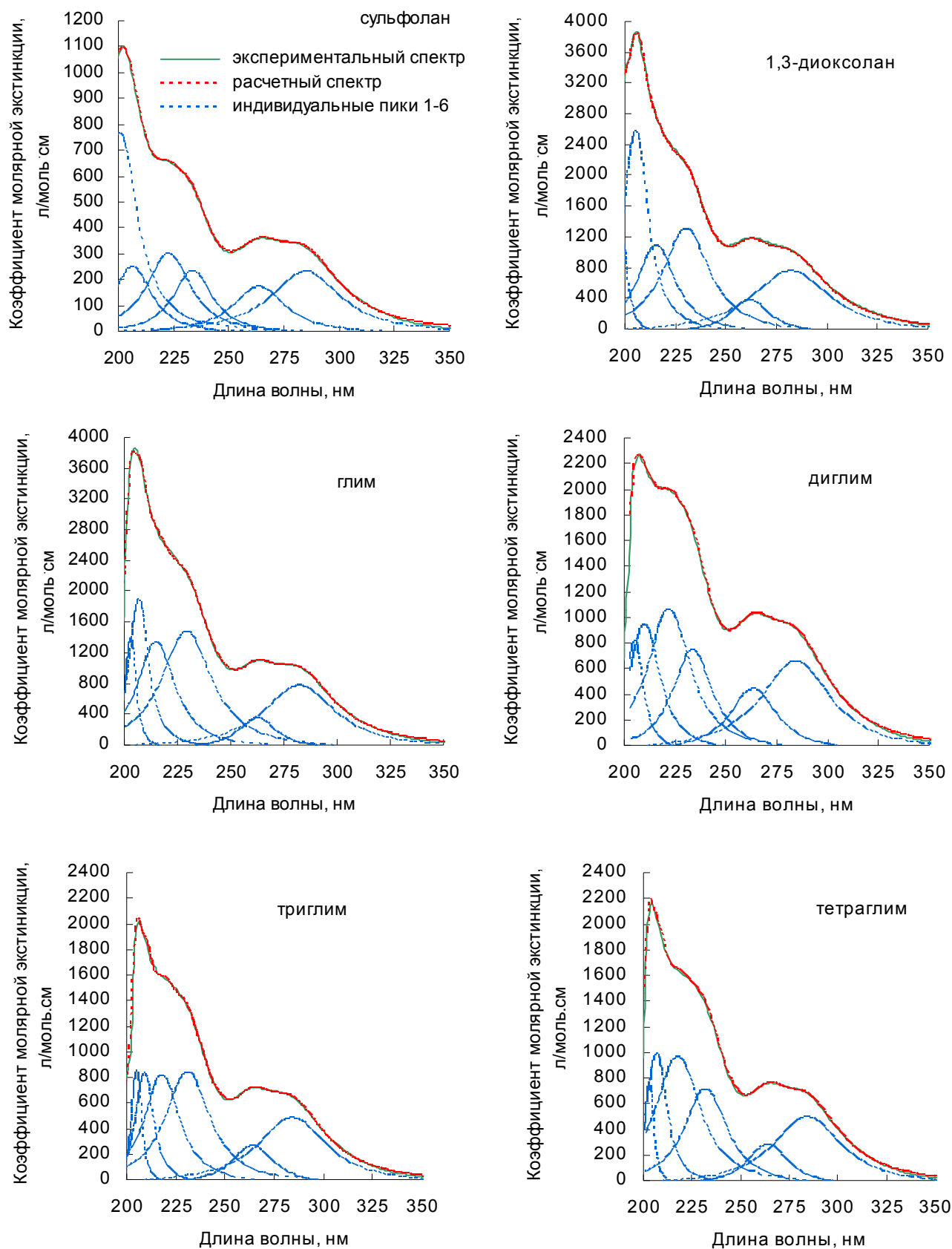


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов серы в апротонных растворителях ($t = 30^\circ\text{C}$), разделенные на составляющие с использованием функции распределения Лоренца

Таблица 1
**Растворимость серы в апротонных
диполярных растворителях при $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Растворитель	Содержание серы в насыщенном растворе, мМ			
	225 нм	265 нм	284 нм	Среднее
Диглим	66.2	66.3	66.6	66.4
Сульфолан	80.7	84.0	81.1	82.0
1,3-Диоксолан	91.0	92.3	96.3	93.2
Тетраглим	93.8	93.0	92.9	93.2
1,2-Диметоксиэтан	113.8	119.6	109.6	114.2
Триглим	118.4	115.2	112.2	115.2

Мы попытались установить корреляции между физико-химическими свойствами растворителей и растворимостью серы. Некоторые физико-химические свойства апротонных диполяр-

ных растворителей, в которых нами была изучена растворимость серы, представлены в табл. 2.

Анализ полученных данных показал, что каких-либо взаимосвязей между свойствами изученных апротонных растворителей и растворимостью серы в них не наблюдается.

Таким образом, по растворимости серы, определенной методом спектрофотометрии при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, изученные апротонные растворители располагаются в ряд: диглим (66.4 мМ) < сульфолан (82.0 мМ) < 1,3-диоксолан (93.2 мМ) = тетраглим (93.2 мМ) < глим (114.2 мМ) < триглим (115.2 мМ). Каких-либо корреляций между физико-химическими свойствами изученных растворителей и растворимостью серы в них не обнаружено.

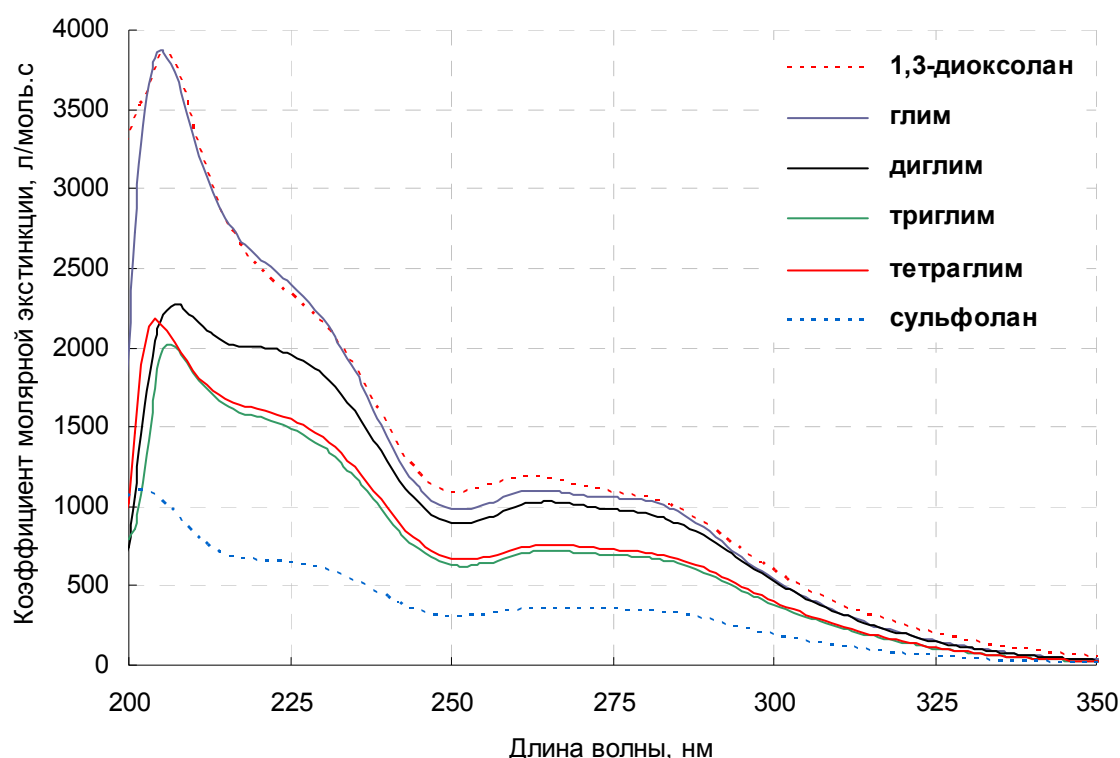


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов серы в апротонных растворителях ($t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

**Физико-химические свойства
изученных апротонных диполярных растворителей ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)**

Таблица 2

Растворитель	ММ, г/моль	DN	AN	ε	Динамическая вязкость, мПа·с	Относительная плотность, г/см ³
1,3-Диоксолан ²⁴	74.08	18.0	-	9.80	0.714	1.0799
Глим ²⁵	90.12	18.6	10.9	7.20 ²⁶	0.455 ²⁶	0.861413 0.859 ²⁶
Диглим ²⁵	134.18	19.2	9.9	7.40	0.9735	0.93929
Триглим ²⁵	178.23	14.0	10.5	7.53	1.886	0.97994
Тетраглим ²⁵	222.28	16.6	11.8	7.71	3.255	1.00629
Сульфолан ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$)	120.17	14.8 ²⁴	19.2 ²⁴	43.3 ⁷ 44.0 ⁸	10.019 ²⁷ 10.295 ²⁸	1.2619 ²⁹ 1.2640 ²⁸

Литература

1. Xu R., Lu J., Amine K. Progress in mechanistic understanding and characterization techniques of Li-S batteries // *Adv. Energy Materials*.– 2015.– V.5, №16.– 1500408.
2. Robinson J.B., Xi K., Kumar R.V., Ferrari A.C., Au H., Titirici M.-M., Parra-Puerto A., Kucernak A., Fitch S.D.S., Garcia-Araez N., Brown Z.L., Pasta M., Furness L., Kibler A.J., Walsh D.A., Johnson L.R., Holc C., Newton G.N., Champness N.R., Markoulidis F., Crean C., Slade R.C.T., Andritsos E.I., Cai Q. et.al. // 2021 roadmap on lithium sulfur batteries // *J. Phys. Energy*.– 2021.– V.3.– 031501.
3. Angulakshmi N., Dhanalakshmi R.B., Sathya S., Ahn J.-H., Stephan A.M. Understanding the Electrolytes of Lithium-Sulfur Batteries // *Batteries & Supercaps*.– 2021.– V.4.– P.1-34.
4. Zheng D., Zhang X., Li C., McKinnon M.E., Sadok R.G., Qu D., Yu X., Lee H.-S., Yang X.-Q., Qu D. Quantitative Chromatographic Determination of Dissolved Elemental Sulfur in the Non-Aqueous Electrolyte for Lithium-Sulfur Batteries // *J. Electrochem. Soc.*– 2015.– V.162, №1.– Pp.A203-A206.
5. Sciamanna S.F., Lynn S. Sulfur solubility in pure and mixed organic solvents. // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 1988.– V.27, №3.– Pp.485-491.
6. Park J.-W., Yamauchi K., Takashima E., Tachikawa N., Ueno K., Dokko K., and Watanabe M. Solvent Effect of Room Temperature Ionic Liquids on Electrochemical Reactions in Lithium-Sulfur Batteries // *J. Phys. Chem. C*.– 2013.– V.117, №9.– Pp.4431-4440.
7. Vaughn J.W. and Hawkins C.F. Physical Properties of Tetrahydrothiophene-1,1-Dioxide and 3-Methyltetrahydrothiophene -1,1-Dioxide // *J. Chem. Eng. Data*.– 1964.– V.9.– Pp.140-142.
8. Bunvell R.L., Langford C.H. Characteristics of tetramethylene sulfone // *J. Am. Chem. Soc.*– 1959.– V.81.– P.3799.
9. 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.
10. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В., Кузьмина Е.В., Иванов А.Л., Аминова Н.А. Физико-химические и электрохимические свойства растворов полисульфидов лития в сульфолане // *Баш. хим. ж.*– 2007.– Т.14, №1.– С.63-68.
11. Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Шеина Л.В. Распределение сульфида лития между компонентами литий-серных ячеек в процессе циклирования // *Баш. хим. ж.*– 2009.– Т.16, №3.– С.157-161.
12. Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Шеина Л.В., Карасева Е.В., Яковлева А.А. Определение состава полисульфидов лития в сероорганических растворителях методом осадительного титрования // *Баш. хим. ж.*– 2013.– Т.20, №1.– С.143-148.
13. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Karaseva E.V. Influence of lithium salts on physicochemical properties of lithium polysulphide solutions in sulfolane // *ECS Transaction*.– 2009.– V.19.– Pp.25-30.
14. Karaseva E.V., Khramtsova L.A., Lobov A.N., Kuzmina E.V., Eroglu D., Kolosnitsyn V.S. Features of cycling of lithium-sulfur cells with electrolytes based on sulfolane solutions of LiPF₆ and LiBF₄ // *J. Power Sources*.– 2022.– V.548.– 231980.

References

1. Xu R., Lu J., Amine K. [Progress in mechanistic understanding and characterization techniques of Li-S batteries]. *Adv. Energy Materials*, 2015, vol.5, no.16, 1500408.
2. Robinson J.B., Xi K., Kumar R.V., Ferrari A.C., Au H., Titirici M.-M., Parra-Puerto A., Kucernak A., Fitch S.D.S., Garcia-Araez N., Brown Z.L., Pasta M., Furness L., Kibler A.J., Walsh D.A., Johnson L.R., Holc C., Newton G.N., Champness N.R., Markoulidis F., Crean C., Slade R.C.T., Andritsos E.I., Cai Q. et al. [2021 roadmap on lithium sulfur batteries]. *J. Phys. Energy*, 2021, vol.3, 031501.
3. Angulakshmi N., Dhanalakshmi R.B., Sathya S., Ahn J.-H., Stephan A.M. [Understanding the Electrolytes of Lithium-Sulfur Batteries]. *Batteries & Supercaps*, 2021, vol.4, pp.1-34.
4. Zheng D., Zhang X., Li C., McKinnon M.E., Sadok R.G., Qu D., Yu X., Lee H.-S., Yang X.-Q., Qu D. [Quantitative Chromatographic Determination of Dissolved Elemental Sulfur in the Non-Aqueous Electrolyte for Lithium-Sulfur Batteries]. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol.162, no.1, pp.A203-A206.
5. Sciamanna S.F., Lynn S. [Sulfur solubility in pure and mixed organic solvents]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, vol.27, no.3, pp.485-491.
6. Park J.-W., Yamauchi K., Takashima E., Tachikawa N., Ueno K., Dokko K., and Watanabe M. [Solvent Effect of Room Temperature Ionic Liquids on Electrochemical Reactions in Lithium-Sulfur Batteries]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol.117, no.9, pp.4431-4440.
7. Vaughn J.W. and Hawkins C.F. [Physical Properties of Tetrahydrothiophene-1,1-Dioxide and 3-Methyltetrahydrothiophene-1,1-Dioxide]. *J. Chem. Eng. Data*, 1964, vol.9, pp.140-142.
8. Bunvell R.L., Langford C.H. [Characteristics of tetramethylene sulfone]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, vol.81, p.3799.
9. Kolosnitsyn V.S., Sheina L.V., Mochalov S.E. [Physico-chemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salt]. *Russ. J. Electrochemistry*, 2008, vol.44, no.5, pp.575-578.
10. Kolosnitsyn V.S., Karaseva E.V., Shakirova N.V., Kuzmina E.V., Ivanov A.L., Amineva N.A. *Fiziko-khimicheskiye i elektrokhimicheskiye svoystva rastvorov polisul'fidov litiya v sul'folane* [Physicochemical and electrochemical properties of solutions of lithium polysulfides in sulfolane]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2007, vol.14, no.1, pp.63-68.
11. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Karaseva E.V., Sheina L.V. *Raspredeleniye sul'fida litiya mezhdu komponentami litiy-sernykh yacheyek v protsesse tsiklirovaniya* [Distribution of lithium sulfide between the components of lithium-sulfur cells during cycling]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2009, vol.16, no.3, pp.157-161.
12. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Sheina L.V., Karaseva E.V., Yakovleva A.A. *Opredeleniye sostava polisul'fidov litiya v seroorganicheskikh rastvoritelyakh metodom osaditel'nogo titrovaniya* [Determination of the composition of lithium polysulfides in organic sulfur solvents by precipitation titration]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2013, vol.20, no.1, pp.143-148.
13. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Karaseva E.V. [Influence of lithium salts on physicochemical properties of lithium polysulphide solutions in sulfolane]. *ECS Transaction*, 2009, vol.19, pp.25-30.

15. Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D., Ugata Y., Matsumae Y., Liu J., Thomas M.L., Dokko K., and Watanabe M. Sulfolane-Based Highly Concentrated Electrolytes of Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: Ionic Transport, Li-Ion Coordination, and Li-S Battery Performance // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V.123, №23. – Pp.14229-14238.
16. Wang Y., Xing L., Li W., Bedrov D. Why Do Sulfone-Based Electrolytes Show Stability at High Voltages? Insight from Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V.4. – Pp.3992-3999.
17. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries / Editors Jow T.R., Xu K., Borodin O., Ue M. // *Modern Aspects of Electrochemistry.* – 2014. – V.58. – 476 p.
18. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М., Семенов Л.В. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя. – СПб: Химиздат, 1998. – 144 с.
19. Yoon S., Lee Y.-H., Shin K.-H., Cho S.B., Chung W. J. Binary sulfone/ether-based electrolytes for rechargeable lithium-sulfur batteries // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V.145. – Pp.170-176.
20. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J.-W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., and Watanabe M. Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – V.160, №8. – Pp.A1304-A1310.
21. Kosir U., Cigi I.K., Markelj J., Talian S.D., Dominko R. Polysulfide species in various electrolytes of Li-S batteries – a chromatographic investigation // *Electrochim. Acta.* – 2020. – V.363. – 137227.
22. Canas N.A. Fabrication and haracterization of lithium-sulfur batteries. Thesis for the degree of Doctor of Engineering (Dr.-Ing.). – Stuttgart: University of Stuttgart, 2015. – 189 p.
23. Heatley X.G. and Page E.J. Estimation of Elemental Sulfur by Ultraviolet Absorption // *Analytical Chemistry.* – 1952. – V.24, №11. – P.1854.
24. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. – М.: Химия, 1989. – 256 с.
25. Brouillette D., Perron G., and Desnoyers J.E. Apparent Molar Volume, Heat Capacity, and Conductance of Lithium Bis(trifluoromethylsulfone)imide in Glymes and Other Aprotic Solvents // *J. Solution Chem.* – 1998. – V.27, №2. – Pp.151-182.
26. Carvajal C., Tolle K.J., Smid J., Szwarc M. Studies of Solvation Phenomena of Ions and Ion Pairs in Dimethoxyethane and Tetrahydrofuran // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1965. – V.87, №24. – Pp.5548-5553.
27. Xu S., Wang Y.-W., Otto F.D., Mather A.E. The physicochemical properties of the mixed solvent of 2-piperidineethanol, sulfolane and water // *J. Chem. Techn. Biotechnol.* – 1993. – V.56. – Pp.309-316.
28. Jannelli L., Sacco A. Thermodynamic and physical behavior of binary mixtures involving sulfolane II. Viscosity, dielectric constant, solid + liquid phase diagram of mixtures of benzene + sulfolane // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1972. – V.4, №5. – Pp.715-722.
29. Casteel J.F., Sears P.G. Dielectric Constants, Viscosities, and Related Physical Properties of 10 Liquid Sulfoxides and Sulfones at Several Temperatures. // *J. Chem. Eng. Data.* – 1974. – V.19, №3. – Pp.196-200.
14. Karaseva E.V., Khramtsova L.A., Lobov A.N., Kuzmina E.V., Eroglu D., Kolosnitsyn V.S. [Features of cycling of lithium-sulfur cells with electrolytes based on sulfolane solutions of LiPF₆ and LiBF₄]. *J. Power Sources*, 2022, vol.548, 231980.
15. Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D., Ugata Y., Matsumae Y., Liu J., Thomas M.L., Dokko K., Watanabe M. [Sulfolane-Based Highly Concentrated Electrolytes of Lithium Bis(trifluoromethane-sulfonyl)amide: Ionic Transport, Li-Ion Coordination, and Li-S Battery Performance]. *J. Phys. Chem. C.*, 2019, vol.123, no.23, pp.14229-14238.
16. Wang Y., Xing L., Li W., Bedrov D. [Why Do Sulfone-Based Electrolytes Show Stability at High Voltages? Insight from Density Functional Theory]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol.4, pp.3992-3999.
17. [Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries]. Editors Jow T.R., Xu K., Borodin O., Ue M. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 2014, vol.58, 476 p.
18. Gayle A.A., Somov V.Ye., Varshavskiy O.M., Semenov L.V. *Sul'folan: svoystva i primeneniye v kachestve selektivnogo rastvoritelya* [Sulfolane: properties and use as a selective solvent]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 1998, 144 p.
19. Yoon S., Lee Y.-H., Shin K.-H., Cho S.B., Chung W. J. [Binary sulfone/ether-based electrolytes for rechargeable lithium-sulfur batteries]. *Electrochim. Acta*, 2014, vol.145, pp.170-176.
20. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J.-W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., and Watanabe M. [Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries]. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol.160, no.8, pp.A1304-A1310.
21. Kosir U., Cigi I.K., Markelj J., Talian S.D., Dominko R. [Polysulfide species in various electrolytes of Li-S batteries – a chromatographic investigation]. *Electrochim. Acta.*, 2020, vol.363, 137227.
22. Canas N.A. [Fabrication and haracterization of lithium-sulfur batteries. Thesis for the degree of Doctor of Engineering]. Stuttgart University, 2015, 189 p.
23. Heatley X.G. and Page E.J. [Estimation of Elemental Sulfur by Ultraviolet Absorption]. *Analytical Chemistry*, 1952, vol.24, no.11, p.1854.
24. Karapetyan Yu.A., Eyichis V.N. *Fiziko-khimicheskiye svoystva elektrolitnykh nevodnykh rastvorov* [Physicochemical properties of non-aqueous electrolyte solutions]. Moscow, Khimiya Publ., 1989, 256 p.
25. Brouillette D., Perron G., and Desnoyers J.E. [Apparent Molar Volume, Heat Capacity, and Conductance of Lithium Bis(trifluoromethylsulfone)imide in Glymes and Other Aprotic Solvents]. *J. Solution Chem.*, 1998, vol.27, no.2, pp.151-182.
26. Carvajal C., Tolle K.J., Smid J., Szwarc M. [Studies of Solvation Phenomena of Ions and Ion Pairs in Dimethoxyethane and Tetrahydrofuran]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, vol.87, no.24, pp.5548-5553.
27. Xu S., Wang Y.-W., Otto F.D., Mather A.E. [The physicochemical properties of the mixed solvent of 2-piperidineethanol, sulfolane and water]. *J. Chem. Techn. Biotechnol.*, 1993, vol.56, pp.309-316.
28. Jannelli L., Sacco A. [Thermodynamic and physical behavior of binary mixtures involving sulfolane II. Viscosity, dielectric constant, solid + liquid phase diagram of mixtures of benzene + sulfolane]. *J. Chem. Thermodynamics*, 1972, vol.4, no.5, pp.715-722.
29. Casteel J.F., Sears P.G. [Dielectric Constants, Viscosities, and Related Physical Properties of 10 Liquid Sulfoxides and Sulfones at Several Temperatures]. *J. Chem. Eng. Data*, 1974, vol.19, no.3, pp.196-200.