

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 535.375

СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В СИСТЕМЕ $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$

© 2010 Д. О. Третьяков¹, В. Д. Присяжный¹, М. М. Гафуров²,
К. Ш. Рабаданов², М. И. Горобец^{1,3}, С. А. Кириллов^{1,4}

На основании фазовой диаграммы и данных электропроводности установлено, что в системе $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$ ионы лития сольватируются молекулами растворителя. Спектры комбинационного рассеяния подтверждают это заключение и свидетельствуют об отсутствии сольватации анионов.

Ключевые слова: лития нитрат, диметилсульфон, сольватация, фазовая диаграмма, электропроводность, КР спектры.

Перезаряжаемые химические источники тока (ХИТ) широко используются в качестве устройств для хранения электрической энергии и постоянно совершенствуются. Улучшение электродных материалов литий-ионных ХИТ в значительной степени связано с прогрессом в области нанохимии [1], тогда как оптимизация свойств еще одного основного компонента этих ХИТ – электролита – основана на эмпирических данных и зависимостях, поскольку теоретические модели, позволяющие описывать физико-химические свойства растворов электролитов в широкой области концентраций, отсутствуют. Так, считается, что основной предпосылкой для использования раствора электролита в литиевых ХИТ является сольватация ионов лития молекулами растворителя [2].

Для суждения о сольватации ионов в бинарных системах соль лития – апротонный диполярный растворитель (АДР) важное значение имеют исследования фазовых диаграмм и электропроводности. Свидетельством образования сольватов служат фазовые диаграммы дистектического и перитектического типа [2,3]. Концентрационные зависимости электропроводности для таких систем проходят через максимум [4]. Более детальные сведения о сольватации ионов можно получить при помощи методов колебательной спектроскопии [5,6].

В настоящей работе проведены исследования фазовой диаграммы, температурных и концентрационных зависимостей удельной электропроводности, а также спектров комбинационного рассеяния (КР) бинарной системы перхлорат лития – диметилсульфон.

Диметилсульфон (Aldrich, $\geq 98\%$) перекристаллизовывали из бидистиллята и сублимировали в вакууме при температуре 90 °С. Полноту очистки контролировали по температуре плавления. Тригидрат перхлората лития (Новосибирск, «ч») дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и превращали в безводную соль путем нагрева в вакууме. Безводный перхлорат лития сушили в вакууме форвакуумного насоса при температуре 150 °С не менее 24 часов. Все операции по приготовлению образцов проводили в сухом перчаточном боксе.

Фазовая диаграмма системы перхлорат лития – диметилсульфон была получена методом дифференциального термического анализа на самодельном приборе. Масса образцов составляла ~2,5 г. Измерения электропроводности проводились в ячейках с плоскопараллельными платиновыми электродами с помощью RLC измерителя Instek 821. Спектры КР жидких образцов возбуждали при помощи линии $\lambda=488$ нм аргоново-ионного лазера и регистрировали на приборе ДФС-24.

На фазовой диаграмме системы $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$ (рис. 1) наблюдается образование сольвата состава 1:1, который конгруэнтно плавится при температуре 127 °С. Эвтектические составы на участках диаграммы $(\text{CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2\text{-LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$ и $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2\text{-LiClO}_4$ соответст-

¹ Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, бульв. акад. Вернадского, 38А, 03142 Киев

² Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН и Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003, Российская Федерация

³ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61077 Харьков

⁴ Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. ген. Наумова, 13, 03164 Киев

вуют 0,31 и 0,6 мольной доли перхлората лития и имеют температуры плавления 49 °С и 108 °С, соответственно. Кроме того, на фазовой диаграмме наблюдается ряд превращений, отнесение которых требует дальнейших исследований.

На рис. 2 представлены изотермы удельной электропроводности изученной системы. Типичный для таких систем максимум электропроводности наблюдается в области концентраций 10 мол. % перхлората лития. С ростом температуры происходит закономерное смещение положения максимума в сторону более высоких концентраций. Появление максимума в области концентраций 40 мол. % перхлората лития, по нашему мнению, связано со структурными изменениями в расплаве. Аналогичные максимумы наблюдались в других бинарных системах соль лития – АДР [7,8]. В области концентраций > 50 мол. % перхлората лития наблюдается резкий рост значений электропроводности, что, по всей видимости, вызвано преобладанием несольватированных ионов.

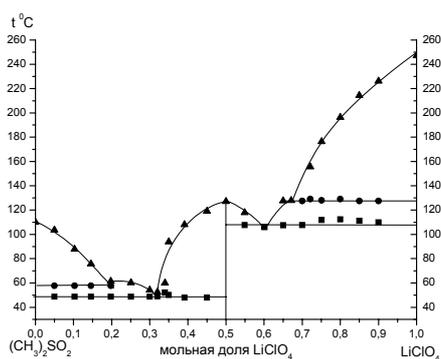


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы LiClO_4 - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$.

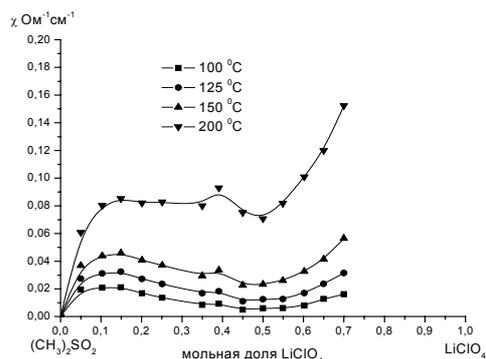


Рис. 2. Изотермы удельной электропроводности системы LiClO_4 - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$.

Для исследования сольватации ионов в системе $\text{LiClO}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ были сняты спектры КР жидкого диметилсульфона и раствора, содержащего 30 % мол. LiClO_4 в диметилсульфоне. При сольватации ионов молекулы растворителя испытывают возмущения, обусловленные координацией около катионов и анионов, и спектр растворителя претерпевает характерные изменения, причем различные колебания по-разному возмущаются катионным и анионным полем. В дипольной молекуле диметилсульфона отрицательный заряд локализован на SO_2 -группе, а положительный – на CH_3 -группе. Поэтому следует ожидать, что сольватация катионов будет отражаться на колебаниях SO_2 -группы, а сольватация анионов – на колебаниях CH_3 -группы. В исследованной нами спектральной области (рис. 3) проявляются следующие колебания молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$. Линия при 1130 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям ν_5 SO_2 -группы и имеет симметрию A_1 . Линия при 1000 см^{-1} отвечает вращательным колебаниям ν_6 (A_1) CH_3 -группы, а линия при 700 см^{-1} - симметричным колебаниям ν_7 (A_1) C-S-C скелета молекулы [9]. Другие линии, наблюдаемые в спектре, соответствуют деформационным колебаниям молекулы ν_{25} (B_2) и составному тону $\nu_7 + \nu_8$ (A_1), и в настоящей работе не рассматриваются. Линии при 935 см^{-1} в спектре раствора отвечают колебаниям “свободного” и связанного в ионную пару перхлорат-иона. Они были детально охарактеризованы в работе [10] и здесь также не рассматриваются.

Как следует из рис. 3, растворение перхлората лития в диметилсульфоне приводит к существенному изменению спектров КР, в особенности, в области колебаний SO_2 -группы. Чтобы охарактеризовать влияние сольватации на функциональные группы молекулы диметилсульфона, мы воспользовались теоретическими представлениями [11,12], согласно которым форма контура линии КР определяется динамикой процессов, происходящих в жидкости.

Столкновения частицы с ее окружением в жидкости оказывают возмущающее действие на колебательное движение: модулируют частоту молекулярных колебаний и приводят к сбою их фазы (к колебательной дефазировке). Из теории следует, что контур линии КР представляет собой Фурье-преобразование временной корреляционной функции колебательной дефазировки $G_T(t)$:

$$I_{iso}(\nu) = \int_0^\infty G_V(t) \exp(2\pi i c \nu t) dt, \quad (1)$$

где c - скорость света, ν - волновое число, а t - время. В свою очередь, дефазировка может быть описана моделью Кубо [13],

$$G_V(t) = \exp\{-M(2)\tau_\omega^2[\exp(-t/\tau_\omega) - 1 + t/\tau_\omega]\}, \quad (2)$$

где τ_ω - время модуляции, а $M(2) = \int \nu^2 I_{iso}(\nu) d\nu / \int I_{iso}(\nu) d\nu$ - второй момент колебательного спектра (дисперсия возмущения).

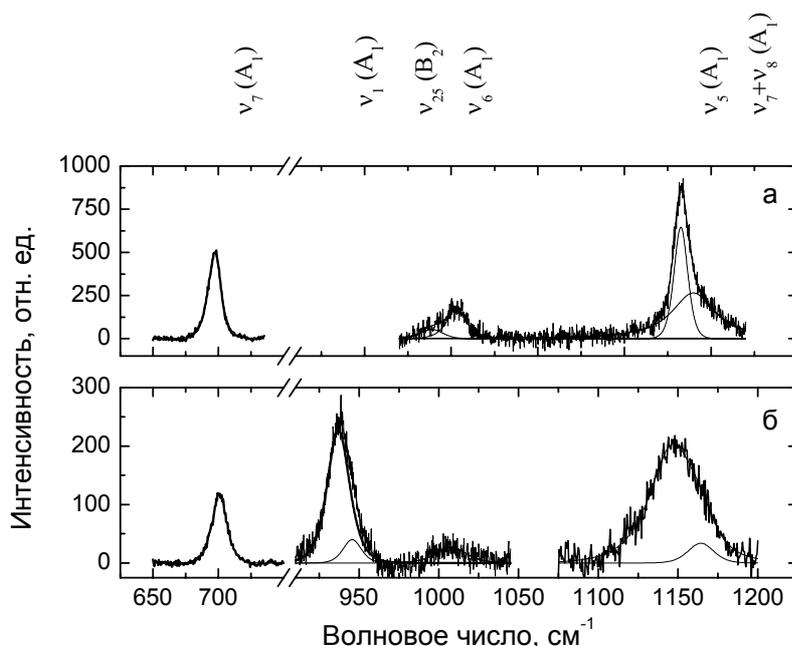


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния диметилсульфона (а) и раствора LiClO_4 в диметилсульфоне (б).

Времена модуляции определяют продолжительность возмущения и особенно чувствительны к изменениям взаимодействий между исследуемой частицей и ее окружением. Если процессы модуляции быстры (подвижное окружение; слабые, неспецифические взаимодействия), то время модуляции мало, $\tau_\omega \rightarrow 0$, и может быть отождествлено со временем между соударениями, τ_{BC} , а $G_V(t)$ выражается зависимостью, близкой к экспоненциальной. В этом случае для ориентировочных оценок τ_{BC} можно использовать модель Энскага [14]:

$$\tau_{BC} = \frac{1}{4\sigma^2 N} \left(\frac{2\mu}{\pi k T} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где σ - диаметр столкновения, N - число частиц в единице объема, μ - приведенная масса сталкивающихся частиц, k - постоянная Больцмана и T - температура. В пределе медленной модуляции (жесткая квазирешетка; сильные, специфические, направленные взаимодействия) время модуляции велико, $\tau_\omega \rightarrow \infty$, а $G_V(t)$ выражается зависимостью, близкой к гауссовой. Величина второго момента зависит от баланса сил притяжения и отталкивания между частицами. К примеру, $M(2)$ увеличивается при возрастании давления, когда отталкивание между частицами в системе возрастает. Увеличение скорости (уменьшение времен) соударений также приводит к росту $M(2)$, поскольку быстрые соударения существенно возмущают потенциал межчастичных взаимодействий, затрагивая ветвь отталкивания. Уменьшение $M(2)$ указывает на преобладание сил притяжения за счет образования (кратковременных) связей между частицами [15,16].

Для разделения сложных контуров КР на компоненты и расчета $G_V(t)$ мы воспользовались методом, описанным в работах [17,18]. О виде временных корреляционных функций колеба-

тельной дефазировки можно судить из рис. 4, а характеристические времена и вторые моменты, полученные при расчетах, сведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристические времена и вторые моменты для трех различных колебаний молекулы диметилсульфона в чистой жидкости и в растворе.

Система	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau_V, \text{пс}$	$M_2, \text{пс}^{-2}$	$\tau_\omega, \text{пс}$
		$\nu_5 (A_1) \text{ SO}_2, 1132 \text{ см}^{-1}$		
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	180	1.61	0.77	2.82
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiClO}_4$	200	0.46	13.5	0.29
		$\nu_7 (A_1) \text{ C-S-C}, 700 \text{ см}^{-1}$		
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	185	1.17	1.99	0.80
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiClO}_4$	185	1.01	2.06	1.37
		$\nu_6 (A_1) \text{ CH}_3, 1003 \text{ см}^{-1}$		
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	180	1.20	1.51	1.48
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiClO}_4$	165	0.79	3.87	0.69

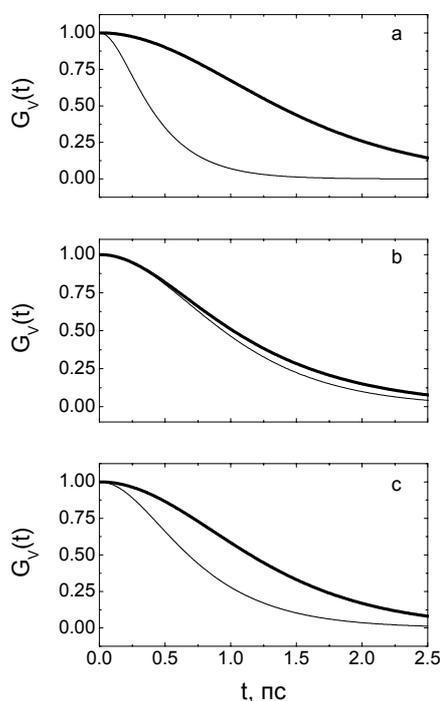


Рис. 4. Временные корреляционные функции дефазировки колебаний $\nu_5 (A_1) \text{ SO}_2$ -группы (а), $\nu_7 (A_1) \text{ C-S-C}$ -группы (б) и $\nu_6 (A_1) \text{ CH}_3$ -группы (с) молекулы диметилсульфона в индивидуальной жидкости (толстые линии) и в растворе, содержащем 30 % мол. LiClO_4 .

Как следует из рис. 3, линия, соответствующая колебанию $\nu_5 (A_1) \text{ SO}_2$ -группы, при растворении LiClO_4 в диметилсульфоне существенно смещается и уширяется. Временные корреляционные функции дефазировки колебания $\nu_5 (A_1) \text{ SO}_2$ -группы диметилсульфона в чистой жидкости и в растворе резко различны (рис. 4, а). В растворе дефазировка осуществляется вчетверо быстрее, чем в чистой жидкости, вторые моменты возрастают на порядок, а времена модуляции на столько же уменьшаются. Подобные изменения τ_V, τ_ω и $M(2)$ наблюдались Перелыгиным и Краузе для нескольких колебаний молекул пиридина и ацетона в ионных растворах при сольватации [19,20]. Возрастание $M(2)$ при сольватации свидетельствует о том, что столкновения между ионами лития и молекулами диметилсульфона оказываются более сильными, чем между молекулами диметилсульфона в индивидуальной жидкости. Уменьшение τ_ω обусловлено появлением в ближайшем окружении тяжелых, малоподвижных молекул диметилсульфона легких, подвижных ионов лития. Таким образом, с позиций динамики, молекулы диметилсульфона

входят в ближайшее окружение ионов лития, однако не образуют с ними длительно живущих агрегатов за счет химических связей.

Изменения спектров комбинационного рассеяния и временных корреляционных функций колебания ν_6 (A_1) CH_3 -группы молекулы диметилсульфона при образовании раствора подобны таковым для колебания ν_5 (A_1) SO_2 -группы, однако гораздо менее существенны: растворение изменяет τ_V , τ_ω и $M(2)$ не более, чем вдвое. Видимо, можно полагать, что эти трансформации отражают появление перхлорат-ионов в ближайшем окружении молекул диметилсульфона, но не связаны с сольватационными процессами.

Наиболее интересным оказывается поведение спектров и временных корреляционных функций для колебания ν_7 (A_1) C-S-C скелета молекулы. Их изменения при образовании раствора оказываются минимальными, а τ_V , τ_ω и $M(2)$ практически не меняются. Более того, и в чистой жидкости, и в растворе сохраняется приблизительное равенство $\tau_V \approx \tau_\omega$. Это значит, что колебание ν_7 (A_1) модулируется не быстрыми столкновениями молекулы диметилсульфона с окружением, а медленными внутримолекулярными процессами. Такое поведение колебания ν_7 (A_1) обусловлено тем, что C-S-C связи молекулы защищены от внешних возмущений атомами кислорода SO_2 -групп и атомами водорода CH_3 -групп, а потому мало реагируют на изменения межчастичных взаимодействий.

Таким образом, согласно фазовой диаграмме и данным электропроводности, в системе $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$ ионы лития сольватируются молекулами растворителя. Спектры комбинационного рассеяния подтверждают это заключение. Исследования колебательной динамики свидетельствуют, что молекулы диметилсульфона входят в ближайшее окружение ионов лития, однако не образуют с ними длительно живущих агрегатов за счет химических связей. Перхлорат-ионы в растворах остаются несольватированными. Процессы сольватации мало возмущают скелетные колебания молекул диметилсульфона.

Литература

1. Arico A. S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J., Schalkwijk W., Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage device. *Nature Materials* 2005, vol. 4, 366-377.
2. Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* 2004, 104, 4303-4418.
3. Henderson, W. A. Glyme-Lithium Salt Phase Behavior. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 13177-13183.
4. Barthel, J. Transport Properties of Electrolytes from Infinite Dilution to Saturation. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 355-367.
5. Pereygin, I. S. Infra-Red Spectra and Solvation of Ions. In *Ionic Solvation*, Ed. by G.A. Krestov; Ellis Horwood: Chichester, 1994, p. 100-207.
6. Barthel, J. Ion Solvation and Ion Association Studied by Infrared and Microwave Methods. *J. Mol. Liq.* 1995, 65-66, 177-185.
7. Третьяков Д. О., Присяжный В. Д. Физико-химические свойства расплавов систем LiBF_4 – диметилсульфон, диэтилсульфон. Укр. Хим. Журн. 2004, №9 с. 37-38.
8. Zhang, S. S.; Angell, C. A. A Novel Electrolyte Solvent for Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, 4047-4053.
9. McLachlan, R.D.; Carter, V.B. Vibrational Spectra of Crystalline Dimethyl Sulfone. *Spectrochim. Acta*, 1970, 26A, 1121-1127.
10. Tretyakov D.O., Prisiazhnyi V.D., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Kirillov S.A., Formation of Contact Ion Pairs and Solvation of Li^+ Ion in Sulfones: Phase Diagrams, Conductivity, Raman Spectra and Dynamics, *J. Chem. Eng. Data* DOI: 10.1021/je9009249.
11. Rothschild, W.G. *Dynamics of Molecular Liquids*; Wiley: New York, 1984.
12. Wang, C.H. *Spectroscopy of Condensed Media. Dynamics of Molecular Interactions*; Academic: Orlando, 1985.

13. Kubo, R. A Stochastic Theory of Line-Shape and Relaxation. In *Fluctuations, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, Scottish Universities' Summer School 1961*, Ed. by G. ter Haar; Oliver and Boyd: Edinburgh, 1962, p. 23-68.
14. Dardi, P. S.; Cukier, R. I. Vibrational relaxation in fluids: A critical analysis of the independent binary collision theory, *J. Chem. Phys.* 1988, 89, 4145-4153.
15. Schroeder, J.; Schiemann, V. H.; Sharko, P. T.; Jonas, J. Raman Study of Vibrational Dephasing in Liquid CH₃CN and CD₃CN, *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 3215-3226.
16. Schindler, W.; Sharko, P. T.; Jonas, J. Raman Study of Pressure Effects on Frequencies and Isotropic Line Shapes in Liquid Acetone, *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 3493-3496.
17. Kirillov, S. A. Time-Correlation Functions from Band-Shape Fits without Fourier Transform. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 303, 37-42.
18. Kirillov, S. A. Spectroscopy of Interparticle Interactions in Ionic and Molecular Liquids: Novel Approaches. *Pure Appl. Chem.* 2004, 76, 171-182.
19. Перельгин И.С., Краузе, А.С. Колебательные спектры и динамика молекул пиридина в ионных растворах, *Химическая Физика*, 1988, 7, 1231-1239.
20. Перельгин И.С.; Краузе, А.С. Колебательная и ориентационная релаксация молекул ацетона в ионных растворах, *Химическая. Физика*, 1989, 8, 1043-1049.

Поступила в редакцию 10 марта 2010 г.

Д. О. Третьяков, В. Д. Присяжный, М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, М. И. Горобец, С. А. Кириллов. Сольватация ионов в системе LiClO₄-(CH₃)₂SO₂.

На підставі фазової діаграми та даних електропровідності встановлено, що в системі LiClO₄-(CH₃)₂SO₂ іони літію сольватуються молекулами розчинника. Спектри комбінаційного розсіювання підтверджують цей висновок і свідчать про відсутність сольватації аніонів.

Ключові слова: Літію нітрат, диметилсульфон, сольватация, фазова діаграма, електропровідність, КР спектри.

D. O. Tretiakov, V. D. Prisiazhniy, M. M. Gafurov, K. Sh. Rabadanov, M. I. Gorobots, S. A. Kirillov. Solvation of ions in the system LiClO₄-(CH₃)₂SO₂.

According to the phase diagram and conductivity data, lithium ions are solvated by the solvent molecules in the LiClO₄-(CH₃)₂SO₂ system. Raman spectra support this conclusion and evidence the absence of solvation of anions.

Key words: Lithium nitrate, dimethylsulfone, solvation, phase diagram, electrical conductivity, Raman spectra.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).