Доповіді
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

1 • 2014

ХІМІЯ

УДК 535.375

М. И. Горобец, С. А. Кириллов, М. М. Гафуров, М. Б. Атаев, Д. О. Третьяков

Сольватация и ассоциация ионов в системе $LiClO_4$ — диметилсульфоксид

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. С. Слободяником)

Ионные равновесия в системе $LiClO_4$ *— диметилсульфоксид (ДМСО) при 90 °C в интервале концентраций 0,05–0,25 мольн. долей соли исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Установлены спектроскопические проявления водородной связи между молекулами ДМСО и перхлорат-ионами. Определены концентрации мономерных, димерных и входящих в сольватную сферу катиона лития молекул ДМСО; свободных и входящих в сольватную сферу перхлорат-иона молекул растворителя; свободных анионов, ионных пар, разделенных растворителем, и контактных ионных пар. Сделаны заключения относительно состава всех компонентов растворов.*

Применение неводных растворов в качестве электролитов для литий-ионных источников тока требует наличия сведений об их молекулярном и ионном составах [1]. Колебательная спектроскопия позволяет охарактеризовать явления сольватации катионов и анионов, различать ионные пары, разделенные растворителем, контактные ионные пары и более сложные агрегаты, а также оценить равновесия между различными частицами в системе [2, 3]. Хотя электролиты на основе диметилсульфоксида (ДМСО) $(CH_3)_2SO$ используются в литий-ионных источниках тока [4] и детально изучены методами рентгеновского, нейтронного рассеяния, молекулярной динамики [5, 6] и колебательной спектроскопии [2, 3, 7], однако однозначного представления о составе ионных сольватов и ассоциатов в среде ДМСО не существует.

В настоящем сообщении описаны равновесия между частицами в системе $LiClO_4$ — $(CH_3)_2SO$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) в интервале концентраций 0,05–0,25 мольн. долей соли.

$LiClO_4$ (99,98%; Новосибирск, Россия) и ДМСО ($\geqslant$99,9%; 276855 “Aldrich”) использовали без предварительной очистки. Спектры КР возбуждали лазером ($\lambda = 532$ нм) и регистрировали на конфокальном лазерном микроскопе Senterra (“Bruker”, Германия) в специально сконструированной нагревательной приставке при щелях 50×100 мкм с разрешением 3–5 см$^{-1}$. Накапливали не менее 20 сканов, время интегрирования 20 с. Приводимые данные

© М. И. Горобец, С. А. Кириллов, М. М. Гафуров, М. Б. Атаев, Д. О. Третьяков, 2014

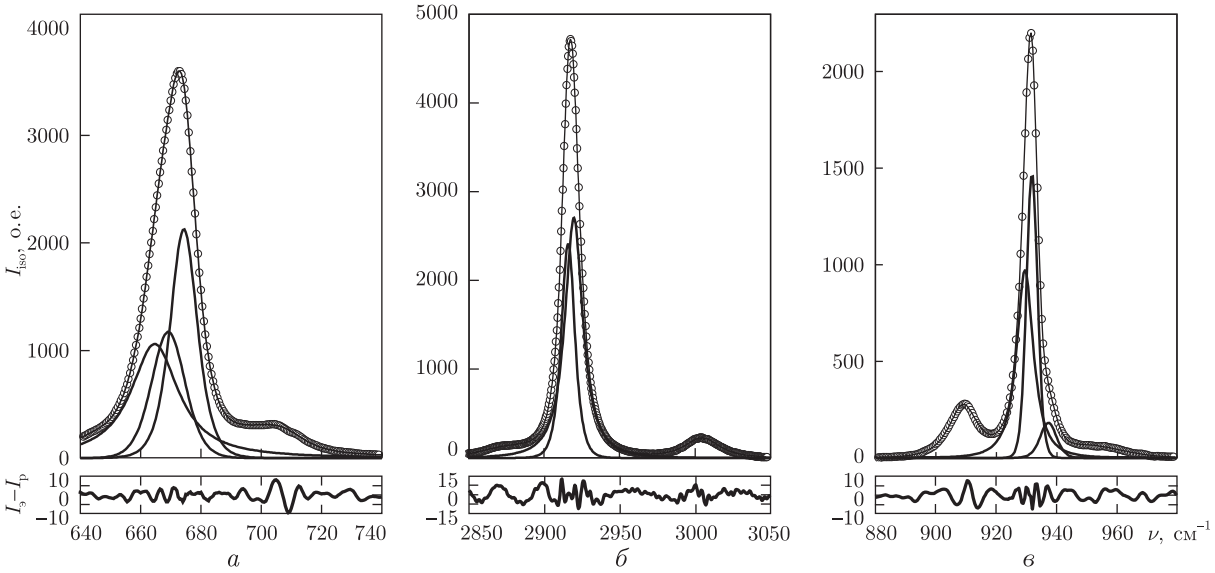

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния растворов $LiClO_4$ (0,15 мольн. долей) — ДМСО (0,85 мольн. долей), полученные при 90 °С:
а — область валентного CSC-колебания молекулы ДМСО; *б* — область CH-колебаний молекулы ДМСО; *в* — область полносимметричного колебания перхлорат-иона
Кружками показаны экспериментальные значения, тонкими линиями — результаты разложения спектров на компоненты. $I_э - I_р$ — разности экспериментальных и рассчитанных величин

получены при температуре 90 °С. Для разделения сложных контуров КР на компоненты применяли метод, описанный в статье [8]. Интенсивности полученных компонент контура считали пропорциональными концентрациям, согласно публикации [9].

Примеры спектров растворов перхлората лития в ДМСО демонстрирует рис. 1. Отнесение колебаний ДМСО соответствует аналогичным колебаниям, описанным в работе [10]. Для получения сведений о сольватации катионов исследовали спектры КР в области симметричного ν_{10} (A′) CSC-валентного колебания ДМСО при ~670 см$^{-1}$. О сольватации анионов судили по изотропным спектрам в области симметричного ν_3 (A′) CH-валентного колебания ДМСО при ~2910 см$^{-1}$. Об образовании ионных пар делали выводы, исходя из спектров перхлорат-иона в области полносимметричного колебания ν_1 (A_1) при ~933 см$^{-1}$ [11, 12].

Область симметричного CSC-валентного колебания ДМСО состоит из трех компонент: *низкочастотной*, принадлежащей мономерным молекулам ДМСО, *промежуточной*, — димерным молекулам ДМСО, и *высокочастотной* — молекулам растворителя, входящим в сольватную сферу катиона лития (см. *а* на рис. 1). Зависимости равновесных концентраций мономеров, димеров и сольватирующих молекул от состава раствора иллюстрирует рис. 2, *а*, зависимость среднего координационного числа иона лития от общей его концентрации, равной концентрации соли, — рис. 3, *а*. Видно, что в сольватную сферу иона лития при 90 °С входит около 2 молекул ДМСО.

Разложение спектров жидкого ДМСО в области симметричного CH-валентного колебания на компоненты показано двумя тонкими линиями (см. *б* на рис. 1). Более высокочастотная из них принадлежит свободным молекулам ДМСО, а более низкочастотная — молекулам растворителя, входящим в сольватную сферу перхлорат-иона и связанным с ним водородной связью. В индивидуальном ДМСО молекулы не склонны к образованию водо-

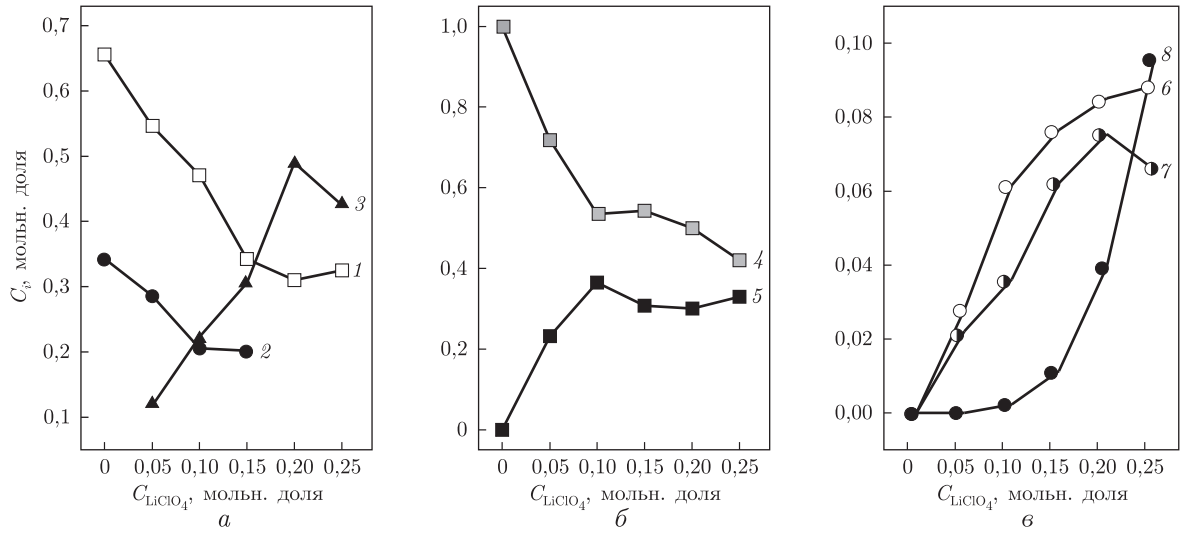

Рис. 2. Зависимость концентрации от состава раствора: *а* — мономерных (*1*), димерных (*2*) и входящих в сольватную сферу катиона лития (*3*) молекул ДМСО; *б* — свободных (*4*) и входящих в сольватную сферу перхлорат-иона (*5*) молекул растворителя; *в* — свободных анионов (*6*), ионных пар, разделенных растворителем (*7*), и контактных ионных пар (*8*)

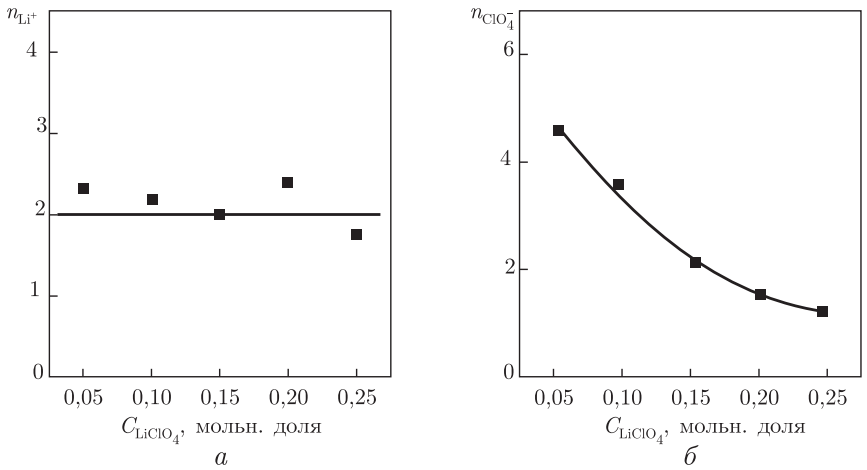

Рис. 3. Зависимость среднего числа молекул ДМСО, приходящихся на один катион (*а*) и анион (*б*), от состава раствора

родной связи, и в этой области наблюдается единственная линия. Зависимости равновесных концентраций свободных и водородно-связанных молекул ДМСО от состава раствора приведены на рис. 2, *б*. Среднее координационное число перхлорат-иона существенно зависит от состава раствора (см. *б* на рис. 3). В частности, в концентрированных растворах около аниона удерживается не более одной молекулы ДМСО.

В области полносимметричного колебания ClO_4^- проявляются три тонкие линии. Наиболее низкочастотная из них принадлежит свободным анионам, промежуточная — ионным парам, разделенным растворителем, а наиболее высокочастотная — контактным ионным парам (см. *в* на рис. 1). Зависимости равновесных концентраций этих частиц от состава раствора иллюстрирует рис. 2, *в*.

Таким образом, по зависимостям концентраций структурных единиц раствора, а также средних координационных чисел иона лития и перхлорат-иона от содержания соли можно судить о составе ионных пар. Так, в растворе, содержащем 0,10 мольн. доли $LiClO_4$, присутствуют ионные пары, разделенные растворителем состава $(CH_3)_2SO \cdot Li^+ \cdot OS(CH_3)_2 \cdot ClO_4^- \cdot 2(CH_3)_2SO$. В растворе, содержащем 0,25 мольн. доли $LiClO_4$, разделенные растворителем ионные пары содержат меньшее количество сольватирующего катион и водородно-связанного с анионом растворителя и имеют состав $(CH_3)_2SO \cdot Li^+ \cdot OS(CH_3)_2 \cdot ClO_4^-$ или $Li^+ \cdot OS(CH_3)_2 \cdot ClO_4^-$. Кроме того, при данной концентрации соли в системе появляются контактные ионные пары состава $(CH_3)_2SO \cdot Li^+ \cdot ClO_4^- \cdot (CH_3)_2SO$.

Спектры КР зарегистрированы на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Российской Федерации (грант № 13-03-00384А) и Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 16.552.11.7092).

1. *Gores H. J., Barthel J., Zugmann S. et al.* Liquid nonaqueous electrolytes // Handbook of battery materials. Second Edition / Ed. by C. Daniel, J. O. Besenhard. – Weinheim: Wiley-VCH, 2011. – P. 525–626.
2. *Perelygin I. S.* Infra-red spectra and solvation of ions // Ionic solvation / Ed. by G. A. Krestov. – Chichester: Ellis Horwood, 1994. – P. 100–207.
3. *Alía J. M.* Raman spectroscopic studies of ion-ion interactions in aqueous and nonaqueous electrolyte solutions // Handbook of Raman spectroscopy, from the research laboratory to the process line / Ed. by I. R. Lewis, H. G. M. Edwards. – New York: Marcel Dekker, 2001. – P. 617–683.
4. *Xu K.* Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries // Chem. Rev. – 2004. – **104**, No 10. – P. 4303–4417.
5. *Adya A. K., Kalugin O. N., Volobuev M. N., Kolesnik Y. V.* Microscopic structure of liquid dimethyl sulphoxide and its electrolyte solutions: molecular dynamics simulations // Mol. Phys. – 2001. – **99**, No 10. – P. 835–854.
6. *Chalaris M., Marinakis S., Dellis D.* Temperature effects on the structure and dynamics of liquid dimethyl sulfoxide: A molecular dynamics study // Fluid Phase Equil. – 2008. – **267**, No 1. – P. 47–60.
7. *Wang Z., Huang B., Wang S. et al.* Vibrational spectroscopic study of the interaction between lithium perchlorate and dimethylsulfoxide // Electrochim. Acta. – 1997. – **42**, No 17. – P. 261l – 2617.
8. *Kirillov S. A.* Time-correlation functions from band-shape fits without Fourier transform // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **303**, No 1–2. – P. 37–42.
9. *Kirillov S. A., Morresi A., Paolantoni M., Sassi P.* Possible spectroscopic manifestation of the angular group induced bond alteration (AGIBA) effect in toluene // J. Phys. Org. Chem. – 2007. – **20**, No 8. – P. 568–573.
10. *Forel M. T., Tranquil M.* Spectres de vibration du diméthylsulfoxyde et du diméthylsulfoxyde-d_6 // Spectrochim. Acta. – 1970. – **A26**, No 8. – P. 1023–1034.
11. *James D. W., Mayes R. E.* Ion-ion-solvent interactions in solution. I solutions of $LiClO_4$ in acetone // Aust. J. Chem. – 1982. – **35**, No 9. – P. 1775–1784.
12. *Frost R. L., James D. W., Appleby R., Mayes R. E.* Ion-pair formation and anion relaxation in aqueous solutions of Group I perchlorates. A Raman spectral study // J. Phys. Chem. – 1982. – **86**, No 19. – P. 3840–3845.

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев
Институт физики им. Х. И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия
Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

Поступило в редакцию 06.06.2013

М. І. Горобець, С. О. Кириллов, М. М. Гафуров, М. Б. Атаєв, Д. О. Третьяков

Сольватація та асоціація іонів у системі $LiClO_4$ — диметилсульфоксид

Іонні рівноваги в системі $LiClO_4$ *— диметилсульфоксид (ДМСО) при 90 °C в інтервалі концентрації 0,05–0,25 мольн. часток солі досліджено методом спектроскопії комбінаційного розсіяння. Встановлено спектроскопічні прояви водневого зв'язку між молекулами ДМСО та перхлорат-іонами. Визначено концентрації мономерних, димерних молекул ДМСО, а також таких, що входять в сольватну сферу катіона літію; вільних молекул розчинника та таких, що входять у сольватну сферу перхлорат-іона; вільних аніонів, іонних пар, розділених розчинником, та контактних іонних пар. Зроблено висновки щодо складу всіх компонентів розчинів.*

M. I. Gorobets, S. A. Kirillov, M. M. Gafurov, M. B. Ataev, D. O. Tretyakov

Ion solvation and association in $LiClO_4$ — dimethylsulfoxide system

Ionic equilibria in the $LiClO_4$ *— dimethylsulfoxide (DMSO) system at 90 °C in a concentration range from 5 to 25% mole fractions of a salt have been investigated by means of Raman spectroscopy. Spectroscopic manifestations of hydrogen bonds between molecules of DMSO and* ClO_4^- *ions were detected. Concentrations of monomeric, dimeric, and solvating DMSO molecules; free solvent molecules and those included in the* ClO_4^- *ion solvation sphere; free anions, ion pairs, separated by a solvent, and contact ion pairs are identified. Conclusions have been made about the composition of all components of solutions.*