



УДК 535.375

© 2010

М. Б. Атаев, М. М. Гафуров, М. Г. Какагасанов, С. А. Кириллов,
член-корреспондент НАН Украины В. Д. Присяжный,
К. Ш. Рабаданов, Д. О. Третьяков

Фазовая диаграмма и строение растворов системы нитрат лития — диметилсульфон

Вивчено деякі властивості системи нітрат літію — диметилсульфон. На відміну від типових систем сіль літію — розчинник, її фазова діаграма є простою евтектичною. Результати спектроскопічних досліджень дають змогу припустити, що для нітрату літію тенденція до утворення контактних іонних пар є незвично великою.

Электролитные растворы (электролиты) в электрохимических системах являются проводниками второго рода, обеспечивающими контакт между проводниками первого рода (электродами). В литий-ионных химических источниках тока (LiХИТ) в качестве электролитов используют ~ 1 моль/л растворы солей лития в диполярных апротонных растворителях [1]. Обоснованный выбор электролитов для LiХИТ в первую очередь базируется на данных о фазовой диаграмме бинарной системы соль лития — растворитель, позволяющих определить температурный интервал жидкого состояния системы, а также данных об электрической проводимости системы [2].

Как правило, бинарные системы соль — растворитель характеризуются фазовыми диаграммами дистектического или перитектического типа, отражающими наличие в системе прочных сольватов. Подобные диаграммы позволяют полагать, что в растворе присутствуют ионы лития, сольватированные определенным количеством молекул растворителя. Действительно, спектроскопическими методами установлено, что в области малых концентраций солей в растворах присутствуют в основном сольватированные катионы и свободные анионы. При повышении концентрации катионы и анионы образуют еще два типа частиц: вначале ионные пары, разделенные растворителем, а затем контактные ионные пары [3]. Это существенным образом отличает структуру электролитных растворов от структуры соответствующих растворителей, поскольку в обычных молекулярных жидкостях молекулы, как правило, не ассоциированы, а в диполярных прежде всего преобладают непрочные парные ассоциаты [4, 5].

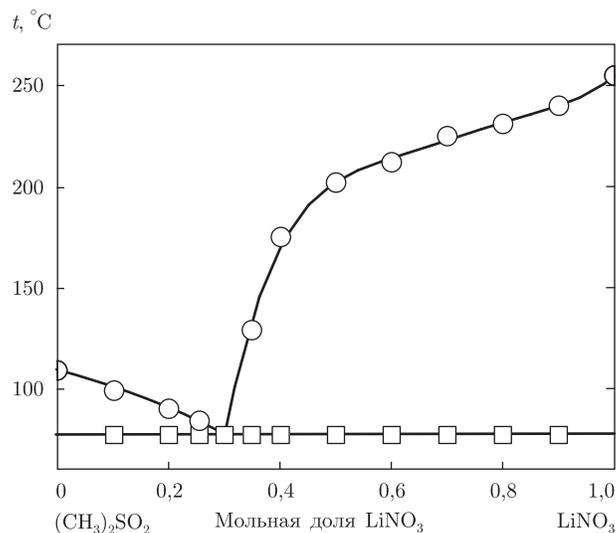


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы LiNO₃ — (CH₃)₂SO₂

В течение последнего времени активно исследуются так называемые соль-сольватные электролиты, перспективные для среднетемпературных LiХИТ [6, 7]. В отличие от “обычных” электролитов для LiХИТ, соль-сольватные электролиты являются концентрированными системами и представляют собой растворы солей в жидких сольватах. Продолжая работы по поиску новых соль-сольватных электролитов, в настоящей публикации мы сообщаем о системе нитрат лития — диметилсульфон (CH₃)₂SO₂. Ее фазовая диаграмма является простой эвтектической, что нехарактерно для систем соль лития — растворитель. Результаты спектроскопических исследований позволяют предположить, что для нитрата лития тенденция к образованию контактных ионных пар необычно велика.

Диметилсульфон (Aldrich, ≥ 98%) перекристаллизовывали из бидистиллята и сублимировали в вакууме при температуре 90 °С. Полноту очистки контролировали по температуре плавления. Нитрат лития (Fluka, 99,0 %) дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и превращали в безводную соль путем нагрева в вакууме, которую затем высушивали в вакууме форвакуумного насоса при 150 °С не менее 24 ч. Все операции по приготовлению образцов осуществляли в сухом перчаточном боксе.

Фазовая диаграмма системы нитрат лития — диметилсульфон была получена методом дифференциального термического анализа на самодельном приборе. Масса образцов ~ 2,5 г. Спектры комбинационного рассеяния (КР) жидких образцов возбуждали при помощи линии λ = 488 нм аргоново-ионного лазера и регистрировали на приборе ДФС-24.

Как видно из рис. 1, фазовая диаграмма системы LiNO₃ — (CH₃)₂SO₂ является простой эвтектической. Эвтектика содержит 30,0% (моль) LiNO₃ и плавится при 77 °С. Такой тип фазовых диаграмм нехарактерен для систем соль лития — диполярный апротонный растворитель, поскольку свидетельствует об отсутствии взаимодействия между компонентами системы.

Чтобы определить природу структурных единиц растворов нитрата лития в диметилсульфоне и оценить характер межчастичных взаимодействий в жидкости, были сняты спектры КР индивидуального (CH₃)₂SO₂ и растворов нитрата лития в диметилсульфоне, содержащих 15 и 30% (моль) LiNO₃. Ожидалось, что каждому типу структурных единиц

можно будет сопоставить соответствующий спектр. Так, спектры “свободного” растворителя, растворителя в сольватной оболочке катиона и растворителя в составе ионных пар, разделенных растворителем, должны различаться. Аналогичным образом спектры “свободных” анионов, анионов в составе ионных пар, разделенных растворителем, и контактных ионных пар также не могут быть идентичны.

Согласно литературным данным (см., например, работу [8]), наиболее интенсивные линии в спектре КР диметилсульфона наблюдаются около 1000 и 1130 см^{-1} . Первая соответствует вращательным колебаниям CH_3 -группы, а вторая — симметричным валентным колебаниям SO_2 -группы. Они могут перекрываться с менее интенсивными линиями при 980 и 1150 см^{-1} . Первая также соответствует вращательным колебаниям CH_3 -группы, а вторая представляет собой составной тон. В области 950–1200 см^{-1} спектры КР как индивидуального $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, так и исследуемых ионных растворов практически полностью совпадают. Это может указывать на отсутствие в растворе новых частиц, содержащих $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$: сольватированных диметилсульфоном ионов лития или ионных пар, разделенных растворителем.

В спектре КР растворенного вещества, LiNO_3 , следует ожидать проявления колебаний нитрат-иона (NO_3^-). В области 950–1200 см^{-1} , в которой проявляются наиболее интенсивные линии диметилсульфона, нитрат-ион обладает невырожденным полносимметричным колебанием, наблюдающимся при $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$. Как видно из рис. 2, колебание нитрат-иона в растворах нитрата лития в диметилсульфоне проявляется в виде дублета. Это свидетельствует о наличии в растворах двух типов нитрат-ионов, природу которых можно установить, анализируя динамику процессов, происходящих в жидкости.

Столкновения частицы с ее окружением в жидкости модулируют частоту молекулярных колебаний и приводят к сбою их фазы (к колебательной дефазировке). Из теории [9] следует, что для полносимметричных колебаний контур линии КР представляет собой преобразование Фурье временной корреляционной функции колебательной дефазировки $G_V(t)$:

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

где c — скорость света; ν — волновое число; t — время. В свою очередь, дефазировка может быть описана по модели Кубо [10]:

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

где τ_{ω} — время модуляции; $M(2)$ — некий параметр. Если частица легко подвижна и претерпевает частые столкновения с окружением, то модуляция фазы происходит быстро, τ_{ω} мало, а $G_V(t)$ выражается зависимостью, близкой к экспоненциальной. Если частица сильно связана с одним или несколькими соседями, а потому малоподвижна, то модуляция фазы происходит медленно, τ_{ω} велико, а $G_V(t)$ выражается зависимостью, близкой к гауссовой.

Для разделения сложных контуров КР на компоненты и расчета $G_V(t)$ мы воспользовались методом, описанным в работах [5, 11]. О виде полученных временных корреляционных функций колебательной дефазировки можно судить из рис. 3. Для нитрат-иона, колебание которого проявляется в спектре КР при $\sim 1045 \text{ см}^{-1}$, временная корреляционная функция выражается гауссовой зависимостью, а $\tau_{\omega} = 1,73$ пс. Для нитрат-иона, колебание которого проявляется при $\sim 1057 \text{ см}^{-1}$, $G_V(t)$ практически экспоненциальна, а время модуляции

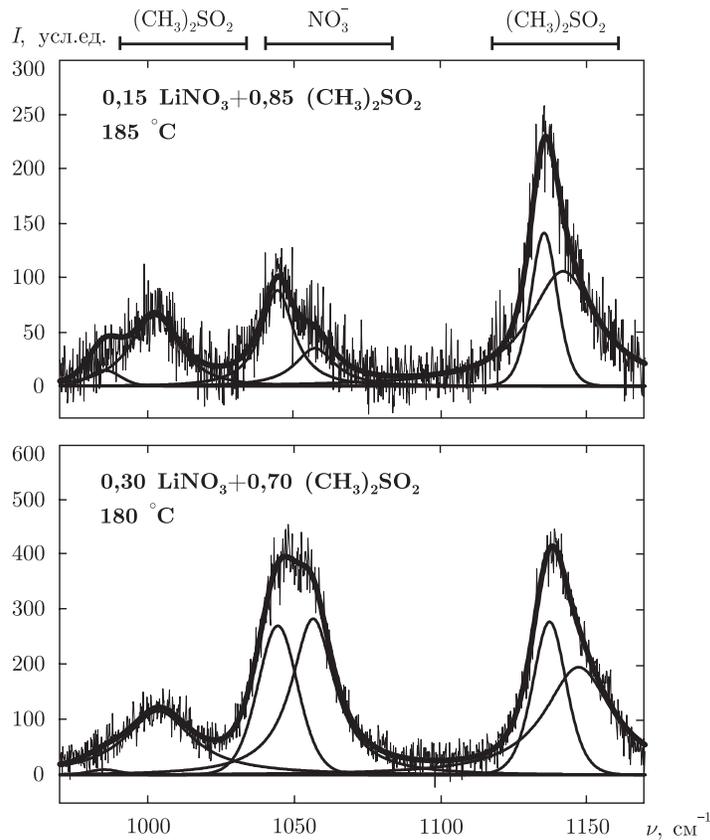


Рис. 2. Участки спектров КР системы $\text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ в области полносимметричных колебаний нитрат-иона. Линиями сверху обозначены области, в которых проявляются колебания диметилсульфона и нитрата лития

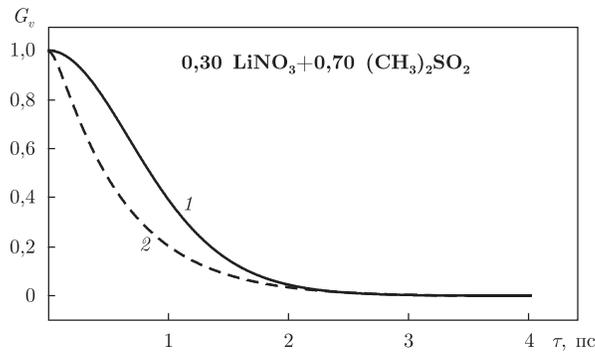


Рис. 3. Временные корреляционные функции колебательной дефазировки полносимметричных колебаний нитрат-ионов в системе $\text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$: 1 – $\nu = 1045 \text{ см}^{-1}$; 2 – $\nu = 1057 \text{ см}^{-1}$

гораздо меньше ($\tau_\omega = 0,089 \text{ пс}$). Последняя величина (несмотря на различие температур) достаточно близка $\tau_\omega = 0,17 \text{ пс}$ для полносимметричного колебания нитрат-иона в расплавленном нитрате лития [12, 13].

Все это говорит о более сильной связи нитрат-иона, характеризуемого низкочастотным колебанием, с его окружением. Иными словами, можно полагать, что нитрат-ион , харак-

теризуемый низкочастотным колебанием, связан ионом лития в контактную ионную пару, а нитрат-ион, характеризуемый высокочастотным колебанием, свободен так же, как и в расплаве нитрата лития.

Обнаруженная для нитрата лития необычная тенденция к образованию контактных ионных пар может быть обусловлена плоской формой нитрат-иона. Известно, что в водных растворах [14] и в расплавах [15] динамика низкосимметричных (нитрат, карбонат, роданид) и квазисферических (сульфат, перренат) анионов существенно различается. Дальнейшие исследования бинарных систем диметилсульфон — соль с высокосимметричным анионом (например, перхлорат лития) должны показать, действительно ли эта тенденция специфична именно для нитрата лития.

Работа финансировалась в рамках совместного проекта Российского фонда фундаментальных исследований и НАН Украины.

1. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries // Chem. Rev. – 2004. – **104**, No 10. – P. 4303–4418.
2. Janz G. J., Tomkins R. P. T. Nonaqueous electrolytes handbook. – New York: Academic Press, 1972. – 1973. – 933 p.
3. Pereygin I. S. Infrared spectra and solvation of ions // Ionic Solvation / Ed. by G. A. Krestov. – Chichester: Ellis Harwood, 1994. – P. 100–207.
4. Kirillov S. A. Interactions and picosecond dynamics in molten salts: a review with comparison to molecular liquids // J. Mol. Liq. – 1998. – **76**, No 1. – P. 35–95.
5. Kirillov S. A. Novel approaches in spectroscopy of interparticle interactions. Vibrational line profiles and anomalous non-coincidence effects // Novel approaches to the structure and dynamics of liquids: Experiments, theories and simulations / Ed. by J. Samios, V. Durov. – Dordrecht: Kluwer, 2004. – P. 193–227.
6. Потапенко О. В., Крамаренко О. А., Присяжний В. Д. Сольватні електроліти для літєвих джерел струму // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2002. – Вип. 42, ч. 2. – С. 146–148.
7. Потапенко А. В., Крамаренко А. А., Присяжний В. Д. Катодное восстановление серы в соль-сольватном электролите $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ – диглим // Укр. хим. журн. – 2002. – **68**, № 3. – С. 57–58.
8. McLachlan R. D., Carter V. B. Vibrational spectra of crystalline dimethyl sulfone // Spectrochim. Acta. – 1970. – **26A**, No 8. – P. 1121–1127.
9. Oxtoby D. W. Dephasing of molecular vibrations in liquids // Adv. Chem. Phys. – 1979. – **40**. – P. 1–48.
10. Kubo R. A stochastic theory of line-shape and relaxation // Fluctuations, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, Scottish Universities' Summer School 1961. – / Ed. by G. ter Haar. – Edinburgh: Oliver and Boyd, 1962. – P. 23–68.
11. Kirillov S. A. Time-correlation functions from band-shape fits without Fourier transform // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **303**, No 1. – P. 37–42.
12. Kato T., Takenaka T. Raman study of rotational motion and vibrational dephasing of NO_3^- in molten nitrates // Mol. Phys. – 1985. – **54**, No 8. – P. 1393–1414.
13. Кириллов С. А., Гордыцкий А. В. Ионная динамика расплавленного нитрата лития в пикосекундном интервале времен // Докл. АН СССР. – 1986. – **287**, № 1. – P. 162–164.
14. Perrot M., Guillaume F. Analysis by Raman spectroscopy of the structure and the dynamics of some polyatomic anions in aqueous solutions // J. Phys., Colloque C7. – 1984. – **45**, No 1. – P. 161–167.
15. Gafurov M. M., Aliev A. R. Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations // Spectrochim. Acta. – 2004. – **60A**, No 10. – P. 1549–1555.

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

Поступило в редакцию 24.07.2009

M. B. Ataev, M. M. Gafurov, M. G. Kakagasanov, S. A. Kirillov,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. D. Prisyazhnyi,**
K. Sh. Rabadanov, D. O. Tret'yakov

Phase diagram and the structure of solutions of the lithium nitrate–dimethyl sulfone system

Some properties of the lithium nitrate – dimethyl sulfone system have been studied. Unlike typical systems containing a lithium salt and a solvent, its phase diagram is simple eutectic. The results of spectroscopic studies enable one to suggest that a tendency towards the contact ion pair formation is unusually great for lithium nitrate.