

## СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В СИСТЕМЕ ЛИТИЙ-ДИМЕТИЛСУЛЬФОН ПО ДАННЫМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

*Горобец М. И.<sup>1,2</sup>, Калугин О. Н.<sup>1</sup>, Кириллов С. А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

<sup>2</sup> Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

*gmi.konst@mail.ru*

Одним из наиболее важных прикладных аспектов использования растворов солей лития в диполярных апротонных растворителях является их применение в качестве электролитов для литий-ионных аккумуляторов. При этом электролит должен обладать высокой проводимостью, а высокие значения проводимости обычно свойственны системам, в которых молекулы растворителя сольватируют ионы лития. Особенно интересны растворы солей лития в сульфонах, вследствие их высокой устойчивости к электродным материалам и высокой скорости электродных процессов [1].

Сольватация ионов лития в растворах перхлората и нитрата лития в диметилсульфоне,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , была изучена с помощью анализа дефазировки колебания  $\nu_5(\text{A}_1)$   $\text{SO}_2$  группы  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , проявляющегося в спектре комбинационного рассеяния в виде сильной поляризованной линии. Было установлено, что колебания тех функциональных групп молекулы растворителя, которые вступают в непосредственный контакт с сольватируемыми катионами, достаточно чувствительно реагируют на явление сольватации [2].

Представляло интерес установить, насколько возмущения, обусловленные сольватацией, сказываются на других частях молекулы. В работе были проанализированы КР-спектры индивидуального DMS и растворов  $\text{LiClO}_4$ -DMS и  $\text{LiNO}_3$ -DMS в интервале температур 65-140 °С. В частности, были изучены спектральные линии, отвечающие колебаниям связей S-C и C-H.

Был произведен расчет параметров дефазировки колебаний: частот колебаний  $\nu_i$ , вторых спектральных моментов линий  $M_2$ , времен дефазировки  $\tau_V$  и времен модуляции  $\tau_\omega$ . Пример температурной зависимости всех параметров, полученных в результате обработки данных для колебаний связи S-C молекулы диметилсульфона в растворе  $\text{LiClO}_4$ -DMS, представлен в таблице 1.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что они типичны для жидкостей. Частоты линий с ростом температуры уменьшаются, что принято связывать с увеличением теплового ангармонизма. Времена дефазировки при нагревании уменьшаются, отражая увеличение скорости процесса. Это приводит к обычному для жидкостей возрастанию ширины колебательных линий. Вторые колебательные моменты с ростом температуры растут, как и для подавляющего большинства исследованных до сих пор жидких систем. Если времена модуляции в жидкостях можно отождествить со временами между столкновениями, то, следовательно, они возрастают при нагревании, что объясняется возрастанием длины свободного пробега частицы за счет увеличения объема жидкости. В случае колебаний связи S-C молекулы

диметилсульфону времена модуляції не можуть бути отождествлені з часами між зіткненнями. Вони порівнювані за величиною з часами дефазування і в значительній мірі відтворюють їх температурну залежність. Тому слід вважати, що модуляція частоти даного коливання не визначається зіткненнями молекул диметилсульфону з оточуючими їх частинками, а залежить від якихось інших причин, для в'яснення яких потрібні додаткові дані.

Табл. 1. Параметри дефазування коливань зв'язі S-C молекули диметилсульфону в розчині LiClO<sub>4</sub>-DMS.

<i>t</i>	<i>ν</i>	<i>τ<sub>v</sub></i>	<i>M<sub>2</sub></i>	<i>τ<sub>ω</sub></i>
65	70	1.14	1.68	1.38
80	704	1.10	1.83	1.26
100	703	1.04	2.53	0.71
120	702	0.99	2.87	0.65
140	701	1.05	1.91	1.43
160	700	1.05	2.04	1.21

В роботі виконано детальне порівняння часів дефазування, вторинних моментів і часів модуляції коливань диметилсульфону в індивідуальному DMS і розчинах LiClO<sub>4</sub>-DMS і LiNO<sub>3</sub>-DMS і зроблено висновки про вплив сольватації на коливальну релаксацію DMS.

[1] Kirillov S.A. Novel approaches in spectroscopy of interparticle interactions. Vibrational line profiles and anomalous non-coincidence effects. In: Novel approaches to the structure and dynamics of liquids: experiments, theories and simulations. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. p. 193-227.

[2] Tretyakov D.O., Prisiazhnyi V.D., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh. and Kirillov S.A. Formation of contact ion pairs and solvation of Li<sup>+</sup> ion in sulfones: phase diagrams, conductivity, Raman spectra, and dynamics. J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, #4, DOI: 10.1021/jc9009249.