

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ СМЕСЕЙ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА С СОЛЯМИ ЛИТИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

**М.М. Гафуров<sup>1</sup>, С.А. Кириллов<sup>2</sup>, К.Ш. Рабаданов<sup>1</sup>, М.Б. Атаев<sup>1</sup>, М.Г. Какагасанов<sup>1</sup>,  
И.Р. Ахмедов<sup>1</sup>, З.Ю. Кубатаев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН и  
Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН,  
ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003, РФ

<sup>2</sup> Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,  
бульв. акад. Вернадского, 38А, 03142 Киев, Украина  
[rksh83@mail.ru](mailto:rksh83@mail.ru)

## THE RESEARCH OF THE STRUCTURE AND DYNAMICS OF THE DIMETHYL SULFONE-LITHIUM SALT MIXES BY RAMAN SPECTROSCOPY

**M.M. Gafurov<sup>1</sup>, S.A. Kirillov<sup>2</sup>, K.Sh. Rabadanov<sup>1</sup>, M.B. Ataev<sup>1</sup>, M.G. Kakagasanov<sup>1</sup>,  
I.R. Akhmedov<sup>1</sup>, Z.Yu. Kubataev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Analytical Center for Collective Use and Institute of Physics n. a. Kh. I. Amirkhanov,  
Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragskogo street, 94  
E-mail: [rksh83@mail.ru](mailto:rksh83@mail.ru)

<sup>2</sup> Inter-Agency Department of Electrochemical Energy Systems, National Academy of Sciences of  
Ukraine, 03142, Kiev, Akademika Vernadskogo blvd., 38A

The article covers the results of the researches on Raman spectra of the mixes of dimethyl sulfone and typical ionogen additives: lithium nitrate, perchlorate and bistrifluoromethane sulfonylimide. It emerged that there were ion pairs in the  $\text{LiNO}_3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  and  $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  systems at high salt content and  $\text{Li}^+[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2^{2-}$  aggregates in the  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  system. In the  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  solutions in dimethyl sulfone the cations are surrounded with solvent molecules whereas in the  $\text{LiNO}_3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  solutions there are no signs of solvation of lithium cations.

В настоящей работе представлены результаты исследований спектров комбинационного рассеяния смесей диметилсульфона с типичными ионогенными добавками: нитратом, перхлоратом и бис-трифторметансульфонилимидом лития. Оказалось, что в системах  $\text{LiNO}_3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  и  $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  при больших концентрациях соли присутствуют ионные пары, а в системе  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  - агрегаты  $\text{Li}^+[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2^{2-}$ . В растворах  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  в диметилсульфоне катионы окружены молекулами растворителя, тогда как в растворах  $\text{LiNO}_3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  какие-либо признаки сольватации катионов лития отсутствуют.

Познание специфики процессов, происходящих в растворах электролитов, привлекает большое внимание экспериментаторов, и колебательная спектроскопия – один из наиболее мощных инструментов для решения этой важной проблемы, связанной с выяснением структуры объектов, присутствующих в растворах. Растворы солей лития в диметилсульфоне  $(\text{CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  перспективны как электролиты для среднетемпературных литий-ионных химических источников тока благодаря устойчивости этого растворителя по отношению к электродным материалам и способности обеспечивать высокие скорости электродных процессов. Со многими солями лития, используемыми в качестве компонентов электролитов для литий-ионных ХИТ, диметилсульфон образует сольваты. С другой стороны, установлено, что так называемые соль-сольватные электролиты, т.е. системы, образованные смешением соли и сольвата, а не растворителя и сольвата, как в обычных электролитах, облегчают разряд серы в

литий-серных ХИТ и позволяют снимать высокие токи с ХИТ системы Li-CF<sub>x</sub>. Это объясняет интерес к исследованиям структуры и динамики растворов солей лития в диметилсульфоне.

В настоящей работе представлены результаты исследований спектров комбинационного рассеяния (КР), структуры и динамики смесей диметилсульфона с типичными ионогенными добавками: нитратом LiNO<sub>3</sub>, перхлоратом LiClO<sub>4</sub> и бис-трифторметансульфонилимидом лития, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Диметилсульфон (Aldrich, ≥98%) перекристаллизовывали из бидистиллята и сублимировали в вакууме при температуре 90 °С. Полноту очистки контролировали по температуре плавления. Соли лития (Fluka, 99,95%) сушили в вакууме при 150 °С в течение 24 ч. Все операции по приготовлению образцов проводили в сухом перчаточном боксе.

Спектры КР возбуждали при помощи линии λ=488 нм аргоново-ионного лазера и регистрировали на спектрометре ДФС 24 и конфокальном КР микроскопе Senterra.

Чтобы охарактеризовать влияние сольватации на функциональные группы молекулы диметилсульфона, мы воспользовались теоретическими представлениями, 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  $G_V(t)$ :

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

где  $c$  - скорость света,  $\nu$  – 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  $\tau_{\omega}$  – 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).

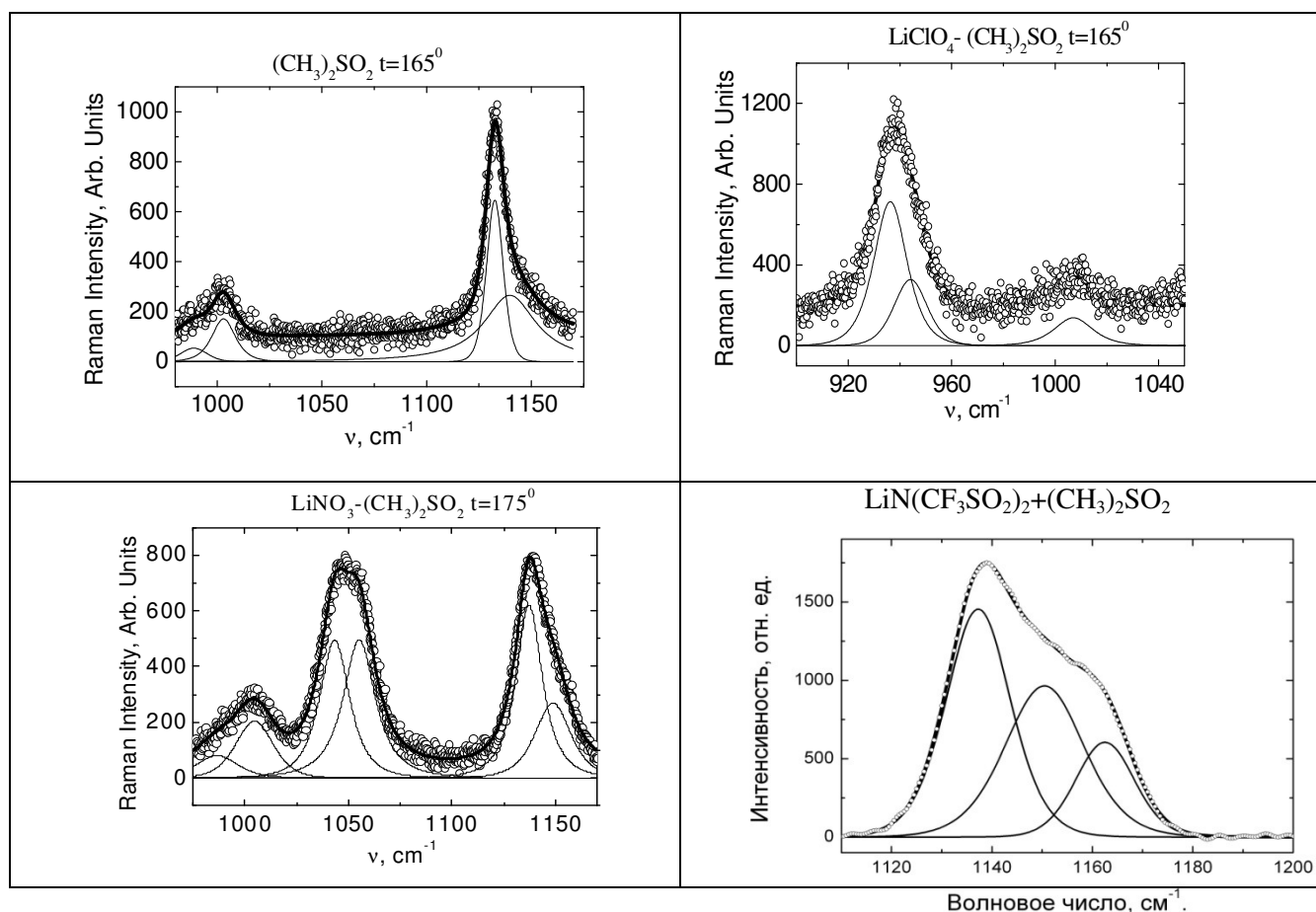
Фазовая диаграмма системы LiNO<sub>3</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> является простой эвтектической и описывается закономерностями, свойственными идеальным растворам. В системе LiClO<sub>4</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> фиксируется наличие сольватов [1]. На фазовой диаграмме системы LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> присутствует широкая область переохлаждения. Склонность растворов LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> к переохлаждению связана с тем, что в них, как следует из данных КР, бис-трифторметансульфонилимид-анион присутствует в двух конформациях: цисоидной и трансоидно[2].

Для суждения о структуре и динамике смесей диметилсульфона с солями лития были исследованы спектры КР в области колебаний анионов и молекул растворителя и рассчитаны временные корреляционные функции (ВКФ) процессов, происходящих в растворах на пикосекундных временах.

Для исследования сольватации анионов молекулами диметилсульфона использовали спектры комбинационного рассеяния, приведенные на рис. 1. Поскольку линии в спектрах сильно перекрыты, контуры линий, соответствующих колебаниям  $\nu_6(A_1)$  CH<sub>3</sub>-группы молекулы диметилсульфона и находящихся при ~1000 см<sup>-1</sup>, находили в интервалах 980-1175 см<sup>-1</sup> для индивидуального растворителя, 950-1190 см<sup>-1</sup> для раствора с LiClO<sub>4</sub> в диметилсульфоне, 900-1150 см<sup>-1</sup> для раствора с LiNO<sub>3</sub> и 1100-1200 см<sup>-1</sup> для раствора с LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Для индивидуального диметилсульфона разложение спектра на компоненты осуществляли, предполагая наличие в спектре линий  $\nu_{25}(B_2)$  (990 см<sup>-1</sup>),  $\nu_6(A_1)$  (1000 см<sup>-1</sup>),  $\nu_5(A_1)$  (1130 см<sup>-1</sup>) и  $\nu_7+\nu_8(A_1)$  (1140-1145 см<sup>-1</sup>). Для раствора LiClO<sub>4</sub> в диметилсульфоне в исследуемом участке спектра предполагалось наличие линий  $\nu_{25}(B_2)$  (990 см<sup>-1</sup>) и  $\nu_6(A_1)$  (1000 см<sup>-1</sup>) диметилсульфона, а также линий, отвечающих колебаниям  $\nu_1(A_1)$  перхлорат-иона и ионной пары (920-950 см<sup>-1</sup>). Спектр раствора LiNO<sub>3</sub> в диметилсульфоне наиболее сложен, и в исследуемом участке спектра присутствуют линии  $\nu_{25}(B_2)$  (990 см<sup>-1</sup>) и  $\nu_6(A_1)$  (1000 см<sup>-1</sup>) диметилсульфона, линии, отвечающие колебаниям  $\nu_1(A_1')$  нитрат-иона и ионной пары (1040-1060 см<sup>-1</sup>), а также линии  $\nu_5(A_1)$  (1130 см<sup>-1</sup>) и  $\nu_7+\nu_8(A_1)$  (1140-1145 см<sup>-1</sup>) диметилсульфона. Был произведен расчет параметров дефазировки колебаний: частот колебаний  $\nu$ , вторых спектральных моментов линий  $M_2$ , времен дефазировки  $\tau_V$  и времен модуляции  $\tau_{\omega}$ .

В работе [1] нами было установлено, что в индивидуальном диметилсульфоне линия, соответствующая колебанию  $\nu_5(A_1)$  SO<sub>2</sub>-группы, наблюдается при 1132 см<sup>-1</sup>, в растворах

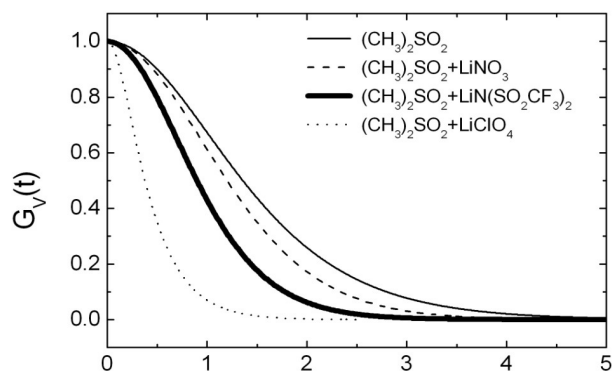
$\text{LiNO}_3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$ , где сольватация катиона отсутствует, она претерпевает сдвиг до  $1137\text{ cm}^{-1}$ , а в системе  $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$ , где сольватация очевидна, эта линия смещается до  $1145\text{ cm}^{-1}$ . Разделение спектра в области  $1135\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  на компоненты позволяет отнести более узкую низкочастотную линию при  $1137,1\text{ cm}^{-1}$  (ширина линии  $\Delta_{1/2}=14,0\text{ cm}^{-1}$ ) к колебанию  $\nu_5$  ( $A_1$ )  $\text{SO}_2$ -группы диметилсульфона, а более широкую линию при  $1150,5\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta_{1/2}=18,6\text{ cm}^{-1}$ ) – к составному тону  $\nu_7+\nu_8$  ( $A_1$ ) диметилсульфона. Узкая линия при  $1162,5\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta_{1/2}=14,0\text{ cm}^{-1}$ ) соответствует валентному колебанию  $\text{SO}_2$ -группы бис-трифторметансульфонилимида-иона. Малое смещение линии, соответствующей колебанию  $\text{SO}_2$ -группы диметилсульфона, указывает на то, что в системе  $0.3\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{-}0.7(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  сольватация аниона незначительна.



**Рис.1:** Спектры КР индивидуального  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  и растворов  $\text{LiClO}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$ ,  $\text{LiNO}_3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{+LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ . Рассчитанные спектры обозначены тонкими линиями.

Для подтверждения этого вывода анализировали динамику дефазировки колебания  $\nu_5$  ( $A_1$ )  $\text{SO}_2$ -группы диметилсульфона, ответственной за сольватацию. Из наших данных [1] следует, что вторые моменты контуров, отвечающих «свободным» молекулам растворителя и молекулам растворителя, входящим в состав сольватной оболочки ионов, как и соответствующие времена модуляции, значительно различаются: для «свободных» молекул  $M_2$  меньше, а  $\tau_\omega$  больше, чем для молекул, участвующих в сольватации. ВКФ дефазировки для «свободных» молекул носят более гауссов, а для молекул, участвующих в сольватации – более экспоненциальный характер. На рис. 2, сопоставлены ВКФ дефазировки колебаний  $\nu_5$  ( $A_1$ )  $\text{SO}_2$ -группы диметилсульфона в индивидуальной жидкости и в растворах  $0.3\text{LiClO}_4\text{-}0.7(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ ,  $0.3\text{LiNO}_3\text{-}0.7(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  и  $0.3\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{-}0.7(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ . Значения параметров дефазировки сведены в табл. 1. Они свидетельствуют, что динамика дефазировки колебаний  $\text{SO}_2$ -группы диметилсульфона в имидной системе носит промежуточный характер по сравнению с нитратной системой, где ВКФ индивидуального сульфона и раствора практически совпадают, а сольватация катиона не наблюдается, и с перхлоратной системой, где ВКФ индивидуального сульфона и раствора резко различны, а сольватация очевидна. Это подтверждает предположение о слабой сольватации иона лития в имидном растворе. Сравнивая полученные данные для растворов трех различных солей лития:  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  – в

диметилсульфоне, можно высказать предположение о своеобразии свойств системы, содержащей имид.



**Рис.2:** Временные корреляционные функции дефазировки колебаний  $\text{SO}_2$ -группы диметилсульфона в индивидуальной жидкости и растворах нитрата, бис-трифторметансульфонилимида и перхлората лития.

Принято считать, что в системах с однозарядными анионами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и т.п.) катионы щелочных металлов образуют незаряженные, нейтральные ионные пары, что существенным образом сказывается на электропроводности раствора [3]. Подобных данных для бис-трифторметансульфонилимид-иона не имеется.

**Таблица 1:** Параметры дефазировки молекул диметилсульфона, перхлорат-, нитрат- ионов и бис-трифторметансульфонилимид в исследуемых системах

| Раствор   | Колебание                           | $\nu, \text{cm}^{-1}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\tau_v, \text{пс}$ | $M(2), \text{пс}^{-2}$ | $\tau_0, \text{пс}$ |
|---|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| Молекулы диметилсульфона  |                                     |                       |                     |                     |                        |                     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  | $\nu_5 (A_1), \text{SO}_2$ -группа  | 1132                  | 180                 | 1.53                | 0.77                   | 2.82                |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiClO}_4$                       | $\nu_5 (A_1), \text{SO}_2$ -группа  | 1145                  | 200                 | 0.46                | 13.5                   | 0.29                |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiNO}_3$                        | $\nu_5 (A_1), \text{SO}_2$ -группа  | 1137                  | 180                 | 1.32                | 1.04                   | 5.06                |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ | $\nu_5 (A_1), \text{SO}_2$ -группа  | 1137                  |                     | 0.998               | 1.86                   | 2.55                |
| Перхлорат-ионы  |                                     |                       |                     |                     |                        |                     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiClO}_4$                       | $\nu_1 (A_1), \text{своб. ClO}_4^-$ | 936                   | 200                 | 0.71                | 18.7                   | 0.085               |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiClO}_4$                       | ионная пара                         | 942                   | 200                 | 1.22                | 1.23                   | 3.51                |
| Нитрат-ионы   |                                     |                       |                     |                     |                        |                     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiNO}_3$                        | ионная пара                         | 1044                  | 180                 | 0.93                | 2.16                   | 2.33                |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiNO}_3$                        | $\nu_1 (A_1), \text{своб. NO}_3^-$  | 1056                  | 180                 | 0.67                | 17.7                   | 0.076               |
| Скелетные колебания колебаний бис-трифторметансульфонилимид-иона    |                                     |                       |                     |                     |                        |                     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ | Свободный анион                     | 742                   |                     | 1.49                | 7.19                   | 0.0998              |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ | Связанный анион                     | 746                   |                     | 1.75                | 0.605                  | 4.41                |

Оказалось, что в системах  $\text{LiNO}_3-(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  и  $\text{LiClO}_4-(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  при больших концентрациях соли присутствуют ионные пары, а в системе  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2-(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  - агрегаты  $\text{Li}^+[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2^{2-}$ . В растворах  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  в диметилсульфоне катионы окружены молекулами растворителя, тогда как в растворах  $\text{LiNO}_3-(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  какие-либо признаки сольватации катионов лития отсутствуют.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 13-03-00384\_а).

### Список литературы

1. *Tretyakov D.O., Prisiazhnyi V.D., Gafurov M.M. et al.* // J. Chem. Eng. Data, 2010. V. 55. P. 1958.
2. *Гафуров М.М, Рабаданов К.Ш. , Присяжный В.Д. и др.* //Журн. физ. химии, 2011. Т.85. С. 1615.
3. *Barthel J.* // Pure Appl. Chem., 1985. V.57. P. 355.