RNJOLONG N KNMNX

УДК 535.375.5

ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА И СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ

М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, М. Б. Атаев

Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

Представлены некоторые результаты исследований структурно-динамических свойств ионных расплавов и растворов. Приведены подходы и методы оптимизации их структурных и ион проводящих свойств как электролитных систем для химических источников тока.

The article covers the researches of structural and dynamic properties of ion melts and solutions. Approaches and methods of optimization of their structural and ion-conducting properties as electrolyte systems for chemical current sources are presented.

Ключевые слова: химические источники тока; электролит; колебательная спектроскопия; краун-эфир; гетерофазная система; сольватация; ВИЭР активация.

Keywords: chemical current sources; electrolyte; vibration spectroscopy; crown-ether; heterophase system; salvation; HVPED activation (high-voltage pulse electric discharge activation)

В последнее время перезаряжаемые батареи с высокой плотностью энергии очень востребованы как источник энергии для различных целей, например, для портативных электронных устройств, экологичных транспортных средств на аккумулятовыделяющих отработавших газов, как устройства для выравнивания нагрузки на электростанциях при производстве электроэнергии. Литиевые вторичные батареи являются самыми перспективными для вышеперечисленных целей вследствие присущего им низкого уровня саморазряда при относительно небольшой мас-

Типичная батарея в химических источниках тока состоит из нескольких групп электрохимических ячеек, соединенных между собой. То, как они соединены между

собой и как объединены в корпус, зависит от условий и задач их применения [1].

Электрохимическая ячейка взаимодействует с внешним миром посредством двух металлических клемм: одна соединена с отрицательным электродом (анодругая с положительным электродом (катодом), как изображено на рис. 1. Во время разряда ячейки электроны движутся от анода к катоду через внешнюю нагрузку сопротивлением R_{L} , а ионы движутся внутри ячейки для преобразования химической энергии в электрическую. Ток І, создаваемый электронами на внешней нагрузке, подключенной к ячейке, соотсоздаваемому ионами ветствует току,

Электролит (Восстановитель) Анол Катол Сепаратор (Окислитель)

Рис. 1. Элементы электрохимической ячейки; нап-равления токов электронов и ионов показаны для случая разряда ячейки на внешней

внутри ячейки. Любая утечка электронов от анода к катоду внутри ячейки умень-

ток І, обеспечиваемый ячейкой.

шает

Во время заряда ячейки происходят обратные процессы, поток электронов под воздействием внешнего приложенного напряжения двигается в обратном направлении (от катода к аноду) для обратного превращения электрической энергии в химическую.

Ионный ток внутри электрохимической ячейки протекает между электродами в электролите, который в идеале является электронным изолятором и хорошим ионным проводником для ионов - носителей тока в данной ячейке.

В случае, когда используется жидкий электролит, необходим также сепаратор для сохранения одинакового расстояния между электродами при блокировании электронного тока и пропускании ионного. Обычные сепараторы представляют собой пористые электронные изоляторы пропитанные одиночным жидким электролитом.

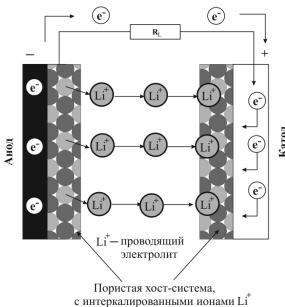


Рис. 2. Схема современной литиевой батареи; направления токов электронов и ионов показаны для случая разряда ячейки на внешней нагрузке

Химическое соединение, поглощаемое при разряде или выделяемое при заряде на аноде, является восстановителем химической реакции; соединение, поглощаемое при разряде или выделяемое при заряде на катоде, является окислителем. Окислитель и восстановитель являются двумя реагентами электрохимической ячейки; энергия их реакции, деленная на заряд электронов, полученных в результате этой реакции, дает максимальное значение напряжения разряда, возможного между положительной и отрицательной клеммами ячейки; это минимальное напряжение, требуемое для заряда ячейки.

Современные литиевые батареи используют твердый восстановитель в качестве анода и твердый окислитель в качестве катода [2, 3]. При разряде, металлический анод отдает ионы Li^+ в Li^+ -ионный электролит, а электроны — во внешнюю цепь; катод является электронно проводящей хост-системой, в которую внедряются ионы Li^+ в качестве гостевых частиц и в котором происходит компенсация зарядов электронов, пришедших из внешней цепи

(рис. 2). Химические реакции на аноде и катоде вторичных литиевых батарей должны быть обратимыми; при заряде удаление электронов с катода при приложении внешнего поля высвобождает ионы лития ${\rm Li}^+$ обратно в электролит для восстановления исходной структуры хост-системы, и добавление электронов на анод при приложении внешнего поля притягивает компенсирующие этот отрицательный заряд ионы ${\rm Li}^+$ назад на анод для восстановления исходного состава анода.

В принципе, анод может состоять из металлического лития; на деле было обнаружено, что необходимо использовать восстановительную материал-основу для лития. В случае, когда как анод, так и катод представляют собой хост-материалы для обратимого внедрения или удаления ионов-носителей заряда в/из электролита, такая электрохимическая ячейка называется ячейкой со схемой «креслакачалки».

Одними из наиболее важных требований к электролиту для электрохимического устройства являются:

- 1) он должен находиться в жидком состоянии при температурах эксплуатации электрохимических устройств;
- 2) он должен быть хорошим ионным проводником и электронным изолятором, поскольку ионная проводимость способствует переносу ионов между электродами, а отсутствие электронной проводимости исключает возможность короткого замыкания электродов через электролит с последующим саморазрядом устройства;

Вначале дадим краткую характеристику современных представлений о строении и ионной динамике в расплавах, полученную на основе спектроскопических исследований. Дело в том, что в конденсированной среде протекают различные динамические и релаксационные процессы, связанные с тепловым движением самих молекул

и межмолекулярными (или межионными) взаимодействиями. Это такие процессы, как образование и разрушение ИАК, динамические соударения, трансляционные и реориентационные движения, неупругие взаимодействия между ионами, приводящие к релаксации колебательно-возбужденных состояний и колебательной дефазировке молекулярных ионов и т.д. Эти процессы в конденсированной среде, в том числе в ионных расплавах и растворах, протекают в пикосекундных временных интервалах. Известно, что времена внутримолекулярных колебательных переходов также укладываются в пикосекундном интервале, а потому перечисленные выше процессы в той или иной форме должны проявляться в колебательном спектре ионного расплава или раствора. Теория спектрального проявления молекулярнорелаксационных процессов в колебательных спектрах и аппарат, позволяющий извлечь из колебательных спектров соответствующую информацию, развиты достаточно хорошо.

В частности, спектроскопическими исследованиями ионных расплавов солей, содержащих молекулярные ионы, показано [4-8], что ионная жидкость содержит кинетические единицы различной природы: индивидуальные ионы; ионные пары; более сложные ион ассоциированные комплексы (ИАК). Если рассматривать ионную пару или ИАК как отдельные кинетические единицы, они могут быть как электрически нейтральными, так и носить некомпенсированный отрицательный или положительный заряд. В то же время в переносе заряда в ионном расплаве могут участвовать индивидуальные ионы, ионные пары и ИАК (или комплексные ионы). Известно, что ионные системы (ионные расплавы и растворы) используются в качестве электролитов в химических источниках тока (ХИТ). Главная задача электролитов в ХИТ — это перенос электрического заряда в виде ионов от одного электрода к другому. Для повышения эффективности ХИТ, наряду с рядом проблем, связанных с подбором материалов электродов и материалов для изготовления их корпусов и т.д., главное место занимает оптимизация ионпроводящих свойств самого электролита.

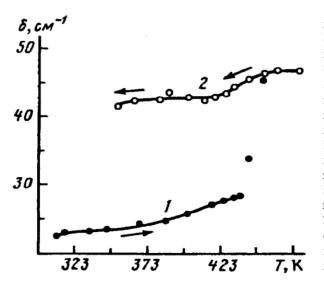


Рис. 3. Температурная зависимость ширины контура v_1 тиоцианат-иона в ИК спектрах комплексов краун-соединений KSCN DB-18-C-6; 1 - нагрев;

Говоря о путях влияния на структурно-динамические свойства ионных жидкостей и имея в виду улучшение их ионпроводящих свойств, на первый взгляд представляется наиболее правильным минимизировать процессы комплексообразования в них, чтобы обеспечить предельные концентрации индивидуальных ионов, способных участвовать в переносе заряда. Этого можно добиться различными путями, например, если ввести в состав ионной жидкости молекулы так называемых краунэфиров. Молекулы краун-эфиров - это макроциклические соединения DB-18-C-6. Уникальным свойством этих молекул является то, что они образуют устойчивые комплексы типа «гость-хозяин» с ионами переходных и некоторых других металлов [9-11]. Условием образования такого комплекса является соответствие размера внутренней полости молекулы краун-эфира ионному радиусу катиона. Оказавшись внутри полости краун-эфира, катион металла лишен возможности прямого контак-

та с противоионом, и потому вероятность образования ионных пар или ИАК умень-

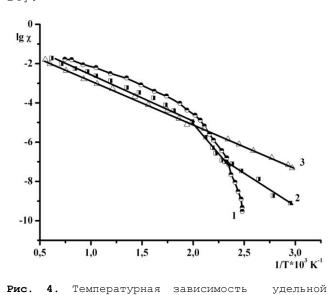
Однако наши эксперименты показали, что температурный интервал устойчивости краун-эфирных комплексов узок и с ростом температуры краун-эфирные комплексы термически распадаются, причем этот процесс носит необратимый характер. Температурные зависимости параметров спектральных линий молекулярного аниона SCN обнаруживают гистерезисные явления (рис. 3), что свидетельствует о том, что термически высвободившиеся катионы из полости краун-эфира при обратном пони-

жении не воссоздают заново краун-эфирный комплекс, а вступает в контакт со своим противоионом в составе ионной пары или ИАК. Поэтому возможности улучшения ионпроводящих свойств ионных расплавов путем внедрения в их состав молекул краун-эфиров крайне ограничены.

Другой подход, обеспечивающий рост ионной подвижности в ионных системах, основан на введении в состав ионного расплава мелкодисперсных частиц твердого наполнителя, характеризующихся селективной сорбционной способностью к катионам или анионам ионной жидкости. Такие эксперименты проведены нами на примере стеклующихся бинарных нитратных расплавов K, Ca/NO^{-3} ; K, Mg/NO^{-3} , наполненных мелкодисперсным порошком (d ~ 5 мкм) оксида алюминия (Al_2O_3) и фторида кальция (CaF_2) [12].

На рис. 4 представлены результаты, демонстрирующие изменения электропроводности исследованных систем при введении в их состав частиц твердого наполнителя. Как видно, при определенных концентрациях наполнителя можно добиться увеличения электропроводности нитратного стекла на несколько порядков. Результат, на наш взгляд, крайне интересен, поскольку по отдельности и нитратное стекло, и твердый наполнитель — оба хорошие изоляторы, наполнение стеклующегося ионного расплава твердофазным порошком «делает» из него ионный проводник.

Для получения более полной информации о структурно-динамических свойствах и выявления причин аномального увеличения электропроводности в гетерофазных расплавах и стеклах были исследованы колебательные спектры этих систем [13, 14].



генный расплав (стекло); 2, 3 - расплав (стектвердой фазой 26 % (06) N1-0- COOMBEMOMBERUDO лярного иона к изменениям геометрии кластера и к внешнесферному окружению в конденсированной среде хорошо известна. Подвижность анионов NO_3 , локализованных в приповерхностной области, у частиц твердого наполнителя $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ может отличаться от подвижности объемных нитрат-ионов, находящихся в составе ИАК. Можно допустить, что взаимодействие NO_3 с поверхностью Al_2O_3 «оттягивает» электронное облако нитрат-иона к поверхности твердого наполнителя, тем самым уменьшая вероятность образования ионной пары или сложного

ИАК с участием катиона металла. Если

электропроводности системы К, Ca/NO3: 1 - гомо-

В ИК спектрах гетерофазной системы K, $Ca/NO_3+Al_2O_3$ (тв.) контуры колебательных полос имеют сложное строение (рис. 5).

Кроме того, наблюдается дополнительная широкая полоса с максимумом при

 $942~{\rm cm}^{-1}$, интенсивность которой прогрессирующе увеличивается по мере повышения температуры. Асимметричное искажение низкочастотного крыла полосы ${\bf v}_1\left({\bf A}_1^{'}\right)$, сложное строение ${\bf v}_2\left({\bf A}_2^{'}\right)$ (эти полосы соответствуют полносимметричному и невырожденному внеплоскостному деформационному колебанию ${\bf NO}_3^{-}$), расшепление контура ${\bf v}_4\left({\bf E}\right)$ свидетельствуют о наличии в гетерофазном стекле двух наборов нитрат-ионов объемных и локализованных в приповерхностной области частиц наполнителя. Подобная высокая чувствительность колебательного спектра молеку-

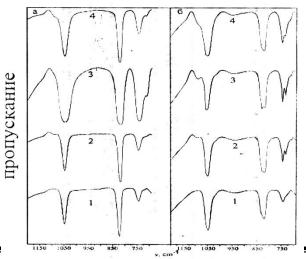


Рис. 5. ИК спектры поглощения систем в диапазоне внутренних колебаний нитрат-иона: а) 3KNO_3 - $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; б) 3KNO_3 - $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с добавками Al_2O_3 при различных температурах: 1 - t = 35°C ; 2 - t = 75°C ; 3 - t = 135°C ; 4 -

такое явление имеет место, то легко объяснить и наблюдаемое в эксперименте многократное увеличение электропроводности в наполненных нитратных стелах. Локализация NO_3^- в приповерхностной области, с одной стороны, «освобождает» партнера катиона, находившегося до этого в составе ионной пары или ИАК, увеличивая тем самым концентрацию квазисвободных катионов, которые могут участвовать в переносе заряда, с другой – увеличивает подвижность самого аниона, локализованного в межфазной области. Эти анионы могут относительно легко перемещаться при наложении внешнего электрического поля вдоль межфазной поверхности частиц Al_2O_3 по механизму перекатывающегося волчка (рис. 6). Оба эти обстоятельства, очевидно, должны приводить к существенному увеличению ионпроводящих свойств нитратных стекол, что и наблюдается в эксперименте.

Для сравнительной оценки энергетических параметров переориентации объемных и приповерхностных нитрат-ионов в гетерофазном стекле K, $Ca/NO_3+Al_2O_3$ нами были рассчитаны соответствующие величины потенциальных барьеров их переориентаций. Расчет параметров переориентации для объемных NO_3^- производился с использованием соответствующей температурной зависимости полуширин ИК полос поглощения:

$$\delta(T) = \delta_0 + \frac{1}{\pi c \tau_0} \exp\left(-\frac{U_{or}}{RT}\right),$$

где δ_0 — остаточная ширина, τ_0 — полупериод вращательных качаний NO_3^- в положении равновесия, $U_{\rm op}$ — потенциальный барьер переориентации NO_3^- .

Для расчета величины $U_{\rm op}$ для приповерхностных нитрат-ионов мы воспользовались экспериментально найденным значением частоты либрационных колебаний приповерхностных NO_3^- , равным $V_{\rm либр} \sim 94$ см $^{-1}$. Зная величину $V_{\rm либр}$, значение барьера переориентации можно рассчитать из формулы:

$$v_{\rm libr} = \frac{n}{2\pi} \left(\frac{U_{or}}{2I} \right)^{\frac{1}{2}},$$
(2)

где I — момент инерции NO_3 , n — кратность косинусоидального поля вращающегося ротатора. Для ротатора симметрии D_{3h} полный поворот совершается при трехкратном перекатывании, т.е. при n = 3. Расчет показал, что

 $U_{\rm op}^{\rm ofbem} = 2007.9$ Дж/моль; $U_{\rm op}^{\rm припов} = 250$

Как видно, значения $U_{\rm op}^{\rm obsem} >> U_{\rm op}^{\rm припов}$, что свидетельствует в пользу предполагаемого механизма ионного переноса в гетерофазных нитратных стеклах.

Таким образом, добавки твердого мелкодисперсного наполнителя в стеклующийся нитратный расплав способствуют разрушению ИАК и тем самым увеличивают концентрацию ионов, участвующих в переносе заряда. Одновременно межфазная граница твердого наполнителя становится каналом облегченного переноса электрического заряда.

Еще одна возможность влиять на структурно-динамические свойства ионных систем — это использование в качестве растворителей жидких сольватов. В случае соль-сольватных электролитов сольватная оболочка молекул растворителя

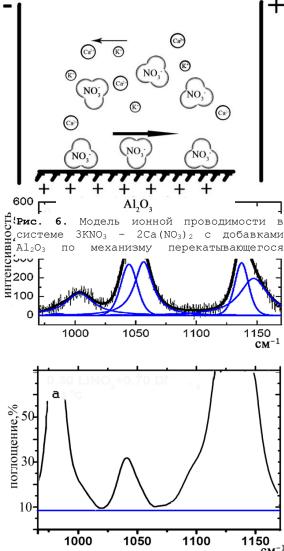


Рис. 7. Участки ИК(а) и Раман(b)-спектров системы LiNO_3 - диметилсульфон в области полносимметричных колебаний нитрат-иона

препятствует образованию ионных пар или ИАК в расплаве, что в свою очередь способствует улучшения ион проводящих свойств расплавленных электролитов [15].

Здесь мы представим некоторые результаты спектроскопических исследований бинарных соль-сольватных систем ${\rm LiNO_3}$ - ${\rm (CH_3)_2SO_2}$ (нитрат лития - диметилсульфон), которые проводились с целью изучения их структурно-динамических свойств на молекулярном уров-не, процессов сольватации в них и выявления корреляций между их составом, строением и ион проводящими свойствами.

Контур линии \mathbf{v}_1 в спектрах КР бинарных систем имеет явно выраженную дублетную структуру (рис. 7, b) с двумя максимумами при $1041~\text{см}^{-1}$ и $1057~\text{см}^{-1}$. Как видно из рисунка, 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 мы установили, анализируя динамику происходящих в жидкости процессов [16].

Для нитрат-иона, колебание которого проявляется в спектре КР при $\sim 1045~{\rm cm}^{-1}$, временная корреляционная функция выражается гауссовой зависимостью, а время модуляции этого колебания τ_{ω} составляет 1.73 пс. Для нитрат-иона, колебание которого проявляется при $\sim 1057~{\rm cm}^{-1}$, $G_{\rm V}(t)$ практически экспоненциальна, а время модуляции гораздо меньше ($\tau_{\omega}=0.089~{\rm nc}$) (рис. 8). Последняя величина (несмотря на различие температур) достаточно близка $\tau_{\omega}=0.17~{\rm nc}$ для полносимметричного колебания нитрат-иона в расплавленном нитрате лития [5].

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

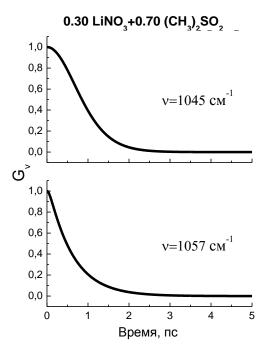


Рис. 8. Временные корреляционные функции колебательной дефазировки полносимметричных колебаний нитрат-ионов в системе нитрат лития – диметилсульфон

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

Параллельное исследование ИК спектра поглощения LiNO_3 — $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ в области полносимметричного колебания нитрат-иона показало, что в спектре поглощения регистрируется лишь одна компонента с максимумом полосы поглощения при $1041~\text{cm}^{-1}$ (рис. 7, a). Появление в ИК спектре жидкой фазы полосы v_1 , свидетельствует о том, что в бинарной системе появилась часть анионов NO_3 с симметрией, отличной от D_{3h} [17].

Понижение локальной симметрии для части анионов, очевидно, связано с тем, что они оказались в асимметричном силовом окружении, создаваемом как ближайшими катионами лития, так и молекулами диметилсульфона, т.е. при плавлении бинарной смеси часть катионов металла из ближайшего окружения NO_3^- замещается молекулами диметилсульфона. Поэтому низкочастотная компонента V_1 , скорее всего, обусловлена

колебаниями NO_3 , частично сольватированными молекулами диметилсульфона, или ионной парой, возмущенной молекулами растворителя. Что касается высокочастотной компоненты $v_1 \sim 1057~{\rm cm}^{-1}$, которая регистрируется только в спектре КР, то она относится к колебаниям NO_3 , имеющим идентичное чистому расплаву нитрата лития окружение. Асимметричное силовое окружение частично сольватированных анионов отражается и на параметрах, характеризующих их реориентационную подвижность. Результаты расчета временных параметров, характеризующих реориентационную по-

движность нитрат-иона в бинарной смеси ${\rm LiNO_3}$ - ${\rm (CH_3)_2SO_2}$, представлены в табли-ие.

<i>T</i> , K	$\delta_{ exttt{NK}}$, $ exttt{cm}^{-1}$	$\delta_{ ext{KP}}$, $ ext{cm}^{-1}$	τ ₁ , 10 ⁻	$\tau_{\rm FR}$, 10^{-14} c	τ _{BC} , 10 ⁻	$ au_1/ au_{ exttt{FR}}$	$ au_1/ au_{BC}$	ε, град.
363	17.8	14.5	3.24	41.0	1.84	7.9	175.5	3.1
373	17.9	13.0	2.8	40.05	2.67	5.38	81.7	4.5
383	17.9	13.73	2.54	39.97	2.23	6.36	113.84	3.8
393	18.0	13.4	2.3	39.45	2.4	5.84	96.08	4.1
403	18.1	14.6	2.97	38.96	1.82	7.61	163.2	3.2
413	18.26	14.5	2.86	38.84	1.84	7.41	154.9	3.3
423	18.65	13.6	2.14	38.03	2.4	5.63	89.37	4.3
433	18.74	13.3	1.97	37.59	2.54	5.24	77.5	4.6
443	18.9	14.9	2.62	37.16	1.87	7.05	140.25	3.4

Параметры ориентационной релаксации нитрат-иона в $30\% \text{LiNO}_3 - 70\% (CH_3)_2 \text{SO}_2$

Анализ результатов эксперимента и проведенных расчетов позволяет сделать следующие выводы. В исследованном интервале температур в системе диметилсульфон - нитрат лития имеются два набора нитрат-ионов, одни из них в составе ионной пары или более сложного ИАК, другие частично сольватированы молекулами диметилсульфона. Такая ситуация не приводит к увеличению концентрации свободных ионов, участвующих в переносе заряда, что экспериментально подтверждается отсутствием заметного увеличения электропроводности в бинарной системе (рис. 9).

Частично сольватированные анионы ${
m NO_3}^-$ испытывают жесткие стерические препятствия, создаваемые ближайшими молекулами диметилсульфона и катионами лития, и карактеризуются резко ограниченной реориентационной подвижностью (малоугловая диффузия с частыми бинарными столкновениями). Для улучшения ионпроводящих свойств в бинарную систему необходимо вводить молекулы сильного растворителя,

способные разрушить ИАК и полностью блокировать молекулярный анион.

Варьировать ионпроводящие свойства ионных систем можно также воздействием высоковольтных импульсных электрических полей.

В первых работах по изучению этого влияния было обнаружено, что
электропроводность солевого расплава резко возрастает после прохождения ВИЭР через расплав. В этом
смысле можно говорить об активации
расплава высоковольтным импульсным
электрическим разрядом (активация
ВИЭР) и, соответственно, об активированном состоянии расплава [18]. В
последующих исследованиях было показано, что явление ВИЭР активации
характерно не только для ионных
расплавов, но и для ионпроводящих
фаз кристаллических и стеклообраз-

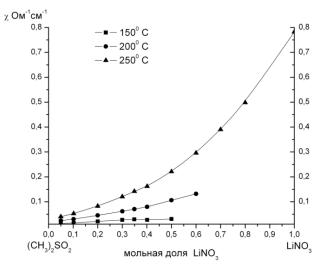


Рис. 9. Концентрационная зависимость удельной электропроводности системы LiNO_3 - (CH₃) $_2\text{SO}_2$

ных солевых систем, а также водных растворов электролитов. Очевидно, что увеличение электропроводности ионных систем после активации ВИЭР может быть связано с ростом подвижности и концентрации ионов, участвующих в переносе заряда. Однако возврат электропроводности к своему обычному значению происходит аномально медленно, в течение нескольких минут, а иногда и часов, тогда как характеристические времена структурной релаксации жидких систем имеют величины порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ с, а процессы молекулярной релаксации в конденсированных средах протекают еще быстрее, в пределах $10^{-9} - 10^{-12}$ с. Таким образом, имеет место долгоживущее активированное состояние ионной конденсированной системы,

характеризующееся повышенной ионной подвижностью, по сравнению с его нормальным состоянием при прочих одинаковых условиях. Механизм ВИЭР активации ионной системы не до конца изучен. Об этом свидетельствует и то, что его проявление в физическом эксперименте во многом зависит и от фазового состояния ионной системы. В частности, в работах по изучению влияния ВИЭР на колебательные спектры ионных систем было показано, что спектральное проявление высоковольтного импульсного электрического разряда зависит от фазового состояния ионной системы.

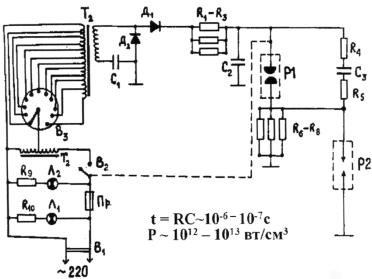


Рис. 10. Принципиальная электрическая схема разрядника для активации расплавов высоковольтными импульсами электрического разряда

Во всех случаях в качестве информационных зондов о процессах, протекающих в ионной системе при ВИЭР, использованы параметры контуров колебательных полос внутримолекулярных колебаний сложных ионов, поскольку параметры внутримолекулярных колебаний подвержены влиянию межчастичных (межмолекулярных, межионных) взаимодействий. Поэтому спектры инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния (КР) чувствительны к изменениям микроструктуры изучаемой системы и несут информацию о ее структурно-динамических свойствах.

Высоковольтный электрический разряд происходит в промежутке между двумя электродами (платиновые проволоки диаметром 0.5 мм), находящимися в ионной системе на расстоянии 2-3 мм (рис. 10) [19]. В наших экспериментах длительность импульса электрического разряда t = RC, где R -сопротивление ионного проводника в промежутке между электродами, C - 0.15 м Φ емкость разряжаемого конденсатора, составляла величину порядка $10^{-6}-10^{-7}\mathrm{c}$, а удельная мощность ВИЭР достигала величин 10^{12} – 10^{13} вт/см 3 . При ВИЭР в небольшом объеме ионной системы концентрируются огромные мощности энергии электрического разряда. При таких мощностях электрического разряда можно ожидать, что ионы в зоне ВИЭР будут испытывать сильные орбитальные возбуждения, которые могут привести к их многоэлектронной ионизации и к процессам, аналогичным тем, которые протекают при кулоновском взрыве. Эти процессы в свою очередь стимулируют возникновение в ионном расплаве или растворе мощных ударных волн. Эксперименты показали, что гидравлический удар, возникающий в расплаве при ВИЭР, оказывается настолько мощным, что часто приводит к разрыву оптической кварцевой ячейки с толщиной стенок порядка 2-3 мм. Совершенно очевидно, что стимулированная ВИЭР ударная волна «разрушает» микроструктуру ионной системы, а сам характер этих изменений зависит от фазового состояния ионной системы.

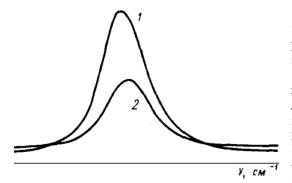
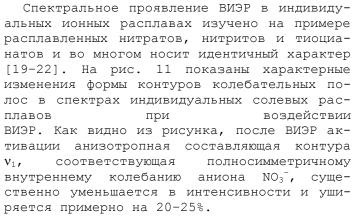


Рис. 11. Спектр КР расплава нитрата

 $(\nu_1 = 1061 \text{ cm}^{-1}; \text{ I}_{VH})$ при температуре 593

1 - солевой расплав, неактивированный линий спектра КР при нагревании расплава; в виэр; 2 - солевой расплав после aktu- конкретном случае для расплава нитрата лития такое уширение линии v_1 соответствует нагреванию расплава на 70-80 К. Здесь, конечно, речь не идет о повышении температуры расплава за счет энергии, выделяющейся при электрическом разряде, поскольку, как показывают расчеты, повышение температуры расплава за счет энергии ВИЭР может составлять десятые доли градуса. В данном случае при ВИЭР структура расплава становится подобной более нагретому состоянию (повышение «структурной температуры»), в то время как динамическая активность кинетических единиц остается практически неизменной. Иными словами, после ВИЭР активации расплав соли как бы оказывается в «перегретом» состоянии с неравновесной структурой, отвечающей более высоким температурам. Механизм ВИЭР активации в индивидуальных солевых расплавах связывается нами с разрушением (ИАК) под воздействием мощного гидравлического удара, возникающего в результате электрического разряда. Структурные изменения расплава, вызванные ВИЭР, в свою очередь обусловливают соответствующие изменения других физико-химических параметров расплава, например, увеличение электропроводности расплава. Однако наши эксперименты показали, что ВИЭР активация расплава обусловливает не только чисто структурные изменения, связанные с разрушением ИАК, но может вызвать перераспределение заряда в сложном ионе с соответствующими изменениями типов межионных координаций в расплаве. Результаты ВИЭР активации расплавленных нитритов показали, что после воздействия импульсного разряда наблюдается существенное перераспределение интенсивности ИК полос поглощения, отвечающих колебаниям нитро- и нитритоанионов. В частности, по нашим оценкам, после ВИЭР активации соотношение интегральных интенсивностей компонент колебания \mathbf{v}_2 аниона $\mathrm{NO_2}^-$ в ИК спектре $\mathrm{KNO_2}$ увеличивается 1.5 раза в пользу низкочастотной составляющей (рис. 12). Это может быть связано либо с изменением численного соотношения между различными типами анионов (инверсия нитрито - нитроанион), либо с изменением их электрооптических параметров под действием ВИЭР. Оба эти обстоятельства связаны с перераспределением электрического заряда в сложном ионе.

Дополнительную ясность в понимание механизма ВИЭР активации расплава вносит анализ крыла линии релеевского рассеяния [19]. На рис. 13 приведены кривые распределения интенсивности в крыле линии рассеяния расплавленной эвтектической смеси LinO_3 - KNO_3 , измеренные до и после активации. Видно, что влияние разряда на разные участки крыла различно, что связано с отличием природы ближнего и дальнего крыла рассеяния жидкости. Известно, что ближнее крыло примерно до 50 см-1 обусловлено зарождением и рассасыванием флуктуаций анизо-



Подобные изменения испытывают контуры

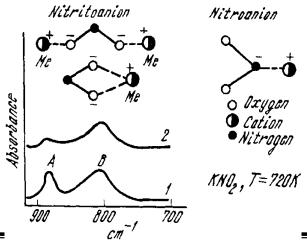


Рис. 12. ИК спектр поглощения расплава KNO_2 при 720 К в области деформационного колебания

A - нитрито-анион; B - нитро-анион; 1 - до активации; 2 - после активации (напряжение

тропии в жидкости. В случае расплавов причиной флуктуаций анизотропии может быть, например, зарождение и разрушение ИАК. Очевидно, ВИЭР активация стимулирует эти процессы за счет мощного гидравлического удара, возникающего в расплаве при электрическом разряде.

Поэтому ВИЭР главным образом влияет на ближнее крыло линии рассеяния. Дальнее крыло рассеяния (Δv > 50 см $^{-1}$) связано с индивидуальными вращательными ка-

чаниями молекулы. Влияние ВИЭР на дальнее крыло линии рассеяния, как и на контуры полос внутримолекулярных колебаний, незначительно, что отражает слабость воздействия постактивационных явлений на процессы колебательной и ориентационной релаксации в расплавах. Однако, если учесть, что время молекулярной релаксации в жидкости имеет порядок 10^{-12} с, не исключено, что влияние ВИЭР на эти процессы может оказаться более существенным именно в начальный момент разряда. Можно утверждать, что ВИЭР активация в индивидуального солевого расплава обусловлена как крупномасштабными структурными из-

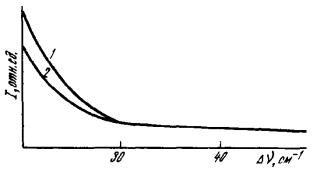


Рис. 13. Распределение интенсивности I в крыле линии релеевского рассеяния расплава LiNO $_3$ – KNO $_3$ (эвтектика) при 410 K: I – до активации; I – после активации (напряжение

менениями, так и внутримолекулярным перераспределением заряда и соответствующими изменениями конфигурации сложного иона.

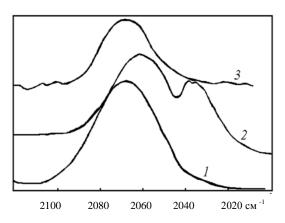


Рис. 14. Спектры КР насыщенного водного раствора тиоцианата калия $KSCN/H_2O$. Спектры 1-3 записывались последовательно один за другим. ВИЭР пропускался через раствор после окончания записи спектра 1 и перед началом записи

Следует отметить, что влияние ВИЭР проявляется не только в спектрах ионных расплавов, но и в спектрах ионных систем вообще, например, в спектрах водно-солевых растворов [22-27]. В частности, после нескольких импульсов ВИЭР спектр КР насыщенного водного раствора тиоцианата калия в области частот отвечающих колебанию связи С-N приобретает дублетную структуру (рис. 14). По нашему мнению, в активированном состоянии взаимодействие аниона SCN с катионом металла осуществляется как через атом азота, так и через атом серы, а такое возможно, если при ВИЭР происходит перераспределение электронной плотности в молекулярном анионе, как это имело место и в случае нитритов.

О подверженности влиянию электронной подсистемы ионов в водно-солевых растворах свидетельствует и обнаруженное нами влия-

ние ВИЭР на спектры электронных переходов переходных металлов в водных растворах (рис. 15). Как видим, ВИЭР активация индивидуального солевого расплава или ионного раствора обусловлена как крупномасштабными структурными изменениями, так и внутримолекулярным перераспределением заряда и соответствующими изменениями характера локального окружения молекулярного иона.

Очевидно, что при кажущемся многообразии возможностей влиять на структурно-динамические свойства ионных систем нет универсального метода, обеспечива-

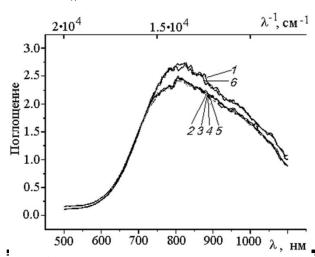


Рис. 15. Электронные спектры водного раство-(ра $CuSO_4/H_2O$ концентрацией 100 г/л до и после активации: 1 — без разряда; 2 — спустя 3 мин. после разряда; 3 — 33 мин. после разряда; 4 — 1 ч. 03 мин после разряда; 5 — 1 ч. 43 мин. после разряда; 6 —

ющего изменения свойств электролитных систем в нужном направлении. Поэтому для каждой индивидуальной системы необходимо провести системное исследование их строения, процессов комплексообразования, сольватации и сформулировать соответствующие критерии, обеспечивающие оптимизацию их ионпроводящих и других физикохимических свойств.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК N 16.552.11.7018 и НОЦ ГК N 14.740.11.0803).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance / ed. by M. Wakihara, O. Yamamoto. Tokyo: Wiley-VCH, 1998. 247 p.
- 2. Advances in Lithium-Ion Batteries / ed. by Walter A. van Schalkwijk, Bruno Scrosati. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 513 p.
- 3. Next generation lithium ion batteries for electrical vehicles / ed. by *Chong Rae Park*. In-Tech. Vukovar, Croatia, 2010. 132 p.
- 4. Кириллов С.А. Колебательная спектроскопия в исследованиях динамики ионных расплавов // Динамические свойства молекул и конденсированных систем. Л.: Наука, 1988. С. 190-227.
- 5. Kato T., Takenaka T. Raman study of rotational motion and vibrational dephasing dynamics of NO_3^- in molten nitrates // Molec. Phys. 1985. Vol. 54. N 6. P. 1393-1414.
- 6. Gafurov M.M., Aliev A.R. Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations // Spectrochimica Acta Part A. 2003. Vol. 59. N_2 7. P. 1549-1555.
- 7. Гафуров М.М., Присяжный В.Д., Алиев А.Р. Спектры комбинационного рассеяния кристаллических и расплавленных перренатов лития, натрия и калия // Украинский химический журнал.

 1990.
- T. 56. № 12. C. 1244-1252.
- 8. Войт А.В., Войт Е.И., Сергиенко Е.И. АВ INITIO исследование структуры и колебательных спектров систем ${\rm ZrF_n}^{(4-n)}$ // Журнал структурной химии. 1999. Т. 40. № 6. С. 1037-1043.
- 9. Химия комплексов «гость-хозяин» / под ред. Ф. Фегтле и 9. Вебер. М.: Мир, 1988. 511 с.
- 10. Гафуров М.М., Алиев А.Р., Присяжный В.Д. Колебательная и ориентационная релаксация тиоцианат-иона в краун-эфирных комплексах // Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 1. С. 23-27.
- 11. Молекулярно-релаксационные характеристики колебаний аниона в комплексных соединениях краун-эфиров с тиоцианатом натрия (калия) / M.М. Гафуров, A.Р. Алиев, B.Д. Присяжный, T.A. Змиевская // Украинский химический журнал. 2000. Т. 66. С. 96-100.
- 12. Спектры комбинационного рассеяния и электропроводность гетерофазных расплавов и стекол систем K,Ca/NO₃ и K,Mg/NO₃ / 𝔞.В. Косов, В.Д. Присяжный, М.М. Гафуров, Г.Г. Яремчук // Украинский химический журнал. 1989. Т. 55. № 1. С. 19-22.
- 13. Γ афуров М.М., Γ абаданов К.Ш. Исследование гомогенных и гетерофазных расплавов и стекол системы K,Ca/NO₃ методом ИК-Фурье спектроскопии // Журнал структурной химии. 2009.

 Т. 50. № 2. C. 262-266.
- 14. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. Влияние температуры и фазового состояния бинарных систем K,Ca/NO3 и K,Mg/NO3 на ангармоничность колебаний и реориентационную подвижность нитрат иона // Журнал прикладной спектроскопии. 2009. Т. 76. № 2. С. 176-181.
- 15. Потапенко О.В., Крамаренко О.А., Присяжный В.Д. Сольватні електроліти для літі ε вих джерел струму // Вісник Львівського університету. Серія хім. 2002. Вип. 42. Ч. 2. С. 146—148.
- 16. Formation of contact ion pairs and solvation of Li+ ion in sulfones: phase diagrams, conductivity, Raman spectra, and dynamics / D.O. Tretyakov, V.D. Prisiazhnyi, M.M. Gafurov, K.Sh. Rabadanov and S.A. Kirillov // J. Chem. Eng. Data. 2010. Vol 55. N 5. P. 1968-1964.
- 17. Исследование соль-сольватной системы $LiNO_3-(CH_3)_2SO_2$ методами колебательной спектроскопии / М.М. Гафуров, С.А. Кириллов, К.Ш. Рабаданов, В.Д. Присяжный, М.Б. Атаев, Д.О. Третьяков, И.Р. Ахмедов // Расплавы. 2010. № 4. С. 46-54.
- 18. Шабанов О.М., Гаджиев С.М., Тагиров С.М. Влияние высоких полей на электропроводность разбавленных хлоридов щелочных металлов // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 11. С. 1742.

- 19. Алиев А.Р., Гафуров М.М. Спектроскопическое исследование структурно-динамических свойств солевых расплавов, активированных высоковольтным электрическим разрядом // Расплавы. 1992. № 1. С. 30-34.
- 20. Гафуров М.М., Гаджиев А.З., Присяжный В.Д. Колебательная спектроскопия солевых систем, содержащих нитрат- и нитрит-ионы // Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев: Наукова думка, 1989. Вып. 4. С. 13-26.
- 21. Гафуров М.М., Алиев А.Р., Присяжный В.Д. Колебательные спектры кристаллических и расплавленных тиоцианатов щелочных металлов // Украинский химический журнал. 1992. 58. № 9. С. 711–721.
- 22. Особенности спектрального проявления высоковольтного электрического разряда в различных фазовых состояниях ионных систем / *М.М. Гафуров*, *А.Р. Алиев*, *М.Б. Атаев*, *Е.В. Ведерникова* // Расплавы. 2009. № 3. С. 73-83.
- 23. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Меджидов Т.С. Исследование влияния импульсного разряда на молекулярно-релаксационные свойства водного раствора нитрата натрия методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42. N = 3. С. 509-515.
- 24. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Raman study of aqueous sodium nitrate, activated by the high-voltage pulsed electric discharge // Chem. Phys. Letters. 2003. 378. N 1-2. P. 155-160.
- 25. Алиев А.Р., Гафуров М.М. Влияние высоковольтного импульсного электрического разряда на спектры водных растворов электролитов // Журнал физической химии, 2005. Т. 79. N_2 6. С. 1087-1094.
- 26. Алиев А.Р., Гафуров М.М. Спектры комбинационного рассеяния водных растворов сульфата лития и тиоцианата калия в сильных электрических поля // Журнал структурной химии. 2005. Т. 46.
- № 6. C. 1041-1048.
- 27. Влияние высоковольтного импульсного электрического разряда на спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой области водных растворов солей переходных металлов / M.M.
- М.Б. Атаев, А.Р. Алиев, С.В. Ларин // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48. № 1. С. 105-107.

Поступила в редакцию 15.03.2012 а. Принята к печати 21.12.2012 а.