

ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

УДК 538.9; 539.2

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ «НАПОЛНЕННЫХ» ИОННЫХ РАСТВОРОВ

М. М. Гафуров^{1,2}, С. А. Кириллов³, К. Ш. Рабаданов², М. Б. Атаев²,
И. Р. Ахмедов¹, М. Г. Какагасанов¹, А. Р. Алиев¹, З. А. Алиев⁴

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН

²Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

³Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

⁴Дагестанский государственный университет

Исследованы колебательные спектры ионных растворов, наполненных наноразмерными оксидами. Установлено, что все частицы, существующие в растворах перхлората лития в диметилсульфоксиде, присутствуют и в наполненных растворах, причем их относительное количество меняется. Ход обнаруженных изменений количества частиц в изученных системах не позволяет однозначно зафиксировать характер влияния поля твердого наполнителя на частицы в растворе. Свидетельства адсорбции диметилсульфоксида или анионов на оксиде алюминия отсутствуют.

Vibrational spectra of ionic solutions, filled (doped) with nanoscale oxides, are investigated. It is found that all the particles, existing in the solution of lithium perchlorate in dimethyl sulfoxide, are present in the doped solution and their relative amount varies. The course of changes in the number of particles, detected in the studied systems, does not allow to fix the nature of the influence of the field of the solid filler on the particles in the solution. Evidence of anions or dimethylsulfoxide adsorption on alumina is absent.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние; колебательные спектры; ионные растворы; наполненные системы; допированные системы; нанокompозиты композиционные электролиты.

Keywords: raman scattering; vibrational spectra; ionic solutions; doped systems; Nanocomposites; composite electrolytes.

Введение

Изменение физических свойств жидкостей при наполнении их дисперсными материалами было обнаружено в 1972 г. на примере электропроводности расплавленных солей, смешанных с инертными к расплавам оксидами [1]. В настоящее время это явление активно исследуется [2–4] применительно к материалам химических источников тока, в которых электропроводность играет важную роль в процессе массопереноса между электродами. Хотя рост электропроводности в наполненных системах принято рассматривать с точки зрения адсорбции ионов на поверхности наполнителя [3], природа явления остается в значительной степени неясной. В частности, обнаружено, что в расплавленных нитратах, наполненных инертными дисперсными материалами, частоты линий в колебательных спектрах претерпевают смещения по отношению к спектрам индивидуальных жидкостей [5], что является индикатором изменения межмолекулярных взаимодействий. Более того, сами линии, возможно, приобретают дополнительную структуру, что может указывать на наличие в расплавах нескольких типов молекулярных ионов.

Не исключено, что в их число могут входить адсорбированные анионы, находящиеся в приповерхностном слое оксида, и анионы, остающиеся в объеме расплава.

Интерес к наполненным системам со стороны электрохимической энергетики неслучаен. Дело в том, что электроды химического источника тока представляют собой пористые оксидные системы, пропитанные электролитом. В качестве последнего в высокотемпературных источниках тока используют расплавленные соли, а в обычных, низкотемпературных источниках тока – растворы солей лития в диполярных апротонных растворителях [6–9]. В связи с этим исследование строения и межчастичных взаимодействий в наполненных ионных растворах представляет несомненный интерес. Тем не менее сведения об электропроводности таких систем единичны [10], а представления об их строении не выработаны. Изучение колебательных спектров ионных растворов, наполненных наноразмерными оксидами, которое предпринято в настоящей работе, призвано восполнить этот пробел.

Экспериментальная часть

Для первоначальных исследований межчастичных взаимодействий в наполненных ионных растворах были использованы растворы перхлората лития в диметилсульфоксиде (ДМСО), а также нанодисперсный оксид алюминия. Равновесия в растворах LiClO_4 в ДМСО детально охарактеризованы в наших работах [6–9].

Диметилсульфоксид (Aldrich, $\geq 98\%$) выдерживали над молекулярными ситами и перегоняли в вакууме. Полноту очистки контролировали по температуре плавления и кипения. Тригидрат перхлората лития (Новосибирск, «ч») дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и превращали в безводную соль путем нагрева в вакууме. Безводный перхлорат лития сушили в вакууме форвакуумного насоса при температуре 150°C не менее 24 часов. Все операции по приготовлению образцов проводили в сухом перчаточном боксе.

В качестве наполнителя использовался порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ABC R GmbH & Co KG) размером частиц порядка 20 нм и удельной площадью $S = 117 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для работы были использованы растворы с мольно-долевой концентрацией LiClO_4 равной 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 и 0.25. Их смешивали с Al_2O_3 в соотношении 15–20 мкл раствора на ~0.020 г оксида.

Измерения спектров комбинационного рассеяния (КР) проводили на конфокальном КР микроскопе SENTERRA. Для разделения сложных контуров КР на компоненты и расчета ВКФ применяли метод, описанный в [11, 12]. В нем использовано выражение для контура линии в следующем виде:

$$I(\nu) = 2nc \exp(\tau_1 / \tau_2) (\tau_1^2 / \tau_2) K_1(x) / x, \quad (1)$$

где $x = \tau_1 [4\pi^2 c^2 (\nu - \nu_0)^2 + 1/\tau_2^2]^{1/2}$, ν_0 – волновое число максимума линии, $n = 2$ при $\nu_0 = 0$ и $n = 1$ при $\nu_0 \neq 0$, а $K_1(x)$ – модифицированная функция Бесселя второго рода. Этот метод широко применяется для обработки спектроскопических данных, в особенности для разделения перекрывающихся линий. Экспериментальный спектр, состоящий из i линий, моделируют набором i функций (1) и находят τ_{1i} и τ_{2i} . Затем для каждой i -й линии находят M_2 и строят ВКФ по уравнению:

$$G_\nu(t) = \exp\{-(t^2 + \tau_1^2)^{1/2} - t/\tau_2\}, \quad (2)$$

при этом контур $I(\nu)$ (1) является Фурье-образом функции $G_\nu(t)$ (2).

Далее определяют значение τ_0 , при котором зависимость

$$-\ln G(t) / M_2 \tau_0^2 = \exp(-t/\tau_0) - 1 + t/\tau_0 \quad (3)$$

совпадает с (2).

Результаты и их обсуждение

Колебательный анализ молекулы диметилсульфоксида проведен в работе [13]. Согласно ему эта молекула принадлежит к точечной группе симметрии C_s , в соответствии с чем ее нормальные колебания подразделяются на 13 колебаний класса A' и 11 колебаний класса A'' . Из-за низкой симметрии молекулы практически все колебания регистрируются и в спектрах комбинационного рассеяния (КР), и в спектрах ИК поглощения.

В растворах солей лития в диполярных апротонных растворителях происходит сольватация катионов и анионов, а также, в зависимости от концентрации, образуются разделенные растворителем (сольватно разделенные) и контактные ионные пары [14]. Согласно проведенному нами анализу спектров КР диметилсульфоксида и его ионных растворов наибольшие трансформации при сольватации катионов претерпевает линия в области 670 см^{-1} , отвечающая симметричному

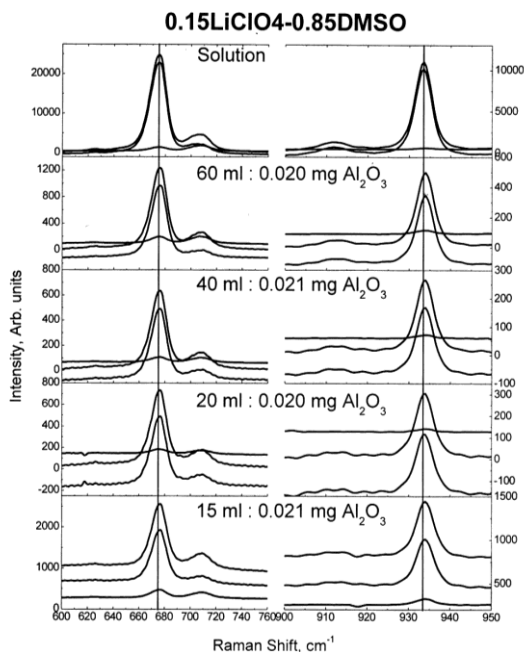


Рис. 1. Спектры КР растворов, содержащих 0.15 мол. доли перхлората лития в ДМСО. Слева – область $\nu_{10}(A')$ $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$; справа – область $\nu_1(A_1)$ иона ClO_4^- . Верхний спектр соответствует раствору без наполнителя. Сверху вниз кажущаяся средняя толщина слоя раствора в Al_2O_3 уменьшается

C-S валентному колебанию $\nu_{10}(A')$ $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Сольватация анионов за счет водородной связи может быть зафиксирована по спектру C-H валентного колебания $\nu_{14}(A'')$, наблюдаемого при 3000 см^{-1} . Наконец, образование сольватно разделенных и контактных пар между катионом и

анионом может быть обнаружено при исследовании спектра аниона в области полностью симметричного валентного колебания $\nu_1(A_1)$ иона ClO_4^- , наблюдаемого при 935 см^{-1} .

На рис. 1 в качестве примера приведены спектры наполненных растворов, содержащих 0.15 мол. доли LiClO_4 в ДМСО. Полученные данные свидетельствуют о том, что при добавлении различных количеств растворов соли лития в дипольном апротонном растворителе к оксиду алюминия частоты колебаний ДМСО и аниона претерпевают незначительный, но отчетливый синий сдвиг. Спектральные сдвиги в жидкостях принято связывать с влиянием на частицу межмолекулярных взаимодействий (см., напр., работу [15]), причем величина сдвига обычно отсчитывается от газовой фазы. Поскольку при переходе газ – жидкость исследуемые линии ДМСО также сдвигаются в сторону больших волновых чисел [13], можно полагать, что межмолекулярные взаимодействия в наполненных системах по сравнению с индивидуальной жидкостью усиливаются. При этом обращает на себя внимание то обстоятельство, что при одной и той же концентрации раствора обнаруженный сдвиг не зависит от соотношения количеств раствора и наполнителя. В работе [5] было предложено характеризовать кажущуюся среднюю толщину слоя жидкости в наполнителе d соотношением: $d = V_{\text{liq}} / S_{\text{sp}} \cdot W_{\text{solid}}$, где V_{liq} – объем жидкой фазы, S_{sp} – удельная поверхность наполнителя, а W_{solid} – масса наполнителя. Типичные для нашего случая значения d даны в табл. 1.

Таблица 1. Кажущаяся средняя толщина слоя раствора в Al_2O_3

Объем раствора, мкл	Масса Al_2O_3 , мг	d , нм
60	0.20	25.6
40	0.20	17.1
20	0.20	8.5
15	0.20	6.4

В растворах LiClO_4 в ДМСО присутствуют различные частицы. В области $660\text{--}690 \text{ см}^{-1}$, в порядке увеличения волнового числа, проявляются колебания мономеров и димеров ДМСО, а также молекул ДМСО, находящихся в сольватной сфере иона лития. Сольватация аниона ClO_4^- проявляется в области $2900\text{--}2940 \text{ см}^{-1}$, причем образование сольватной сферы за счет водородных связей между атомом кислорода аниона и атомами водорода CH_3 группы ДМСО приводит к появлению дополни-

тельной линии при меньших волновых числах. Наконец, об образовании сольватно разделенных и контактных ионных пар свидетельствуют линии при 934 и 938 см^{-1} , появляющиеся в области колебаний свободного перхлорат-иона (932 см^{-1}).

Таблица 2. Процентное содержание компонентов в исходных и наполненных растворах перхлората лития в диметилсульфоксиде. Изменения при наполнении выделены: большие значения – жирным шрифтом, меньшие – курсивом

Концентрация раствора в мол. долях	Система	Колебание CSC			Колебание ClO		Колебание CH_3	
		мономер ДМСО	димер ДМСО	ДМСО в сольватной сфере	сольватированный анион	СПИ П	водородно-связанный анион	свободный анион
0.05	Раствор	39	39	22	28	72	30	70
	Раствор+ Al_2O_3	47	26	27	36	64	35	65
0.15	Раствор	25	48	27	35	65	49	51
	Раствор+ Al_2O_3	41	39	20	28	72	36	64

Для того чтобы установить, как наполнение влияет на ионный состав растворов, было предпринято разложение спектров на компоненты по процедуре, описанной выше. Анализ проводили для систем, содержащих максимальное количество оксида алюминия, полагая, что в них эффект наполнителя должен быть выражен наиболее сильно. Для расчета относительного количества присутствующих в растворе частиц после разложения на компоненты и исключения базовой линии производили интегрирование линий и проводили нормировку: в области C-S валентных колебаний ДМСО – по линиям, отвечающим колебаниям мономерных, димерных и связанных в сольват молекул ДМСО; в области колебаний иона ClO_4^- – по линиям, отвечающим колебаниям индивидуальных, связанных в сольватно разделенные и контактные ионные пары анионов; в области C-H валентных колебаний ДМСО – по линиям, отвечающим колебаниям свободных и водородно связанных анионов.

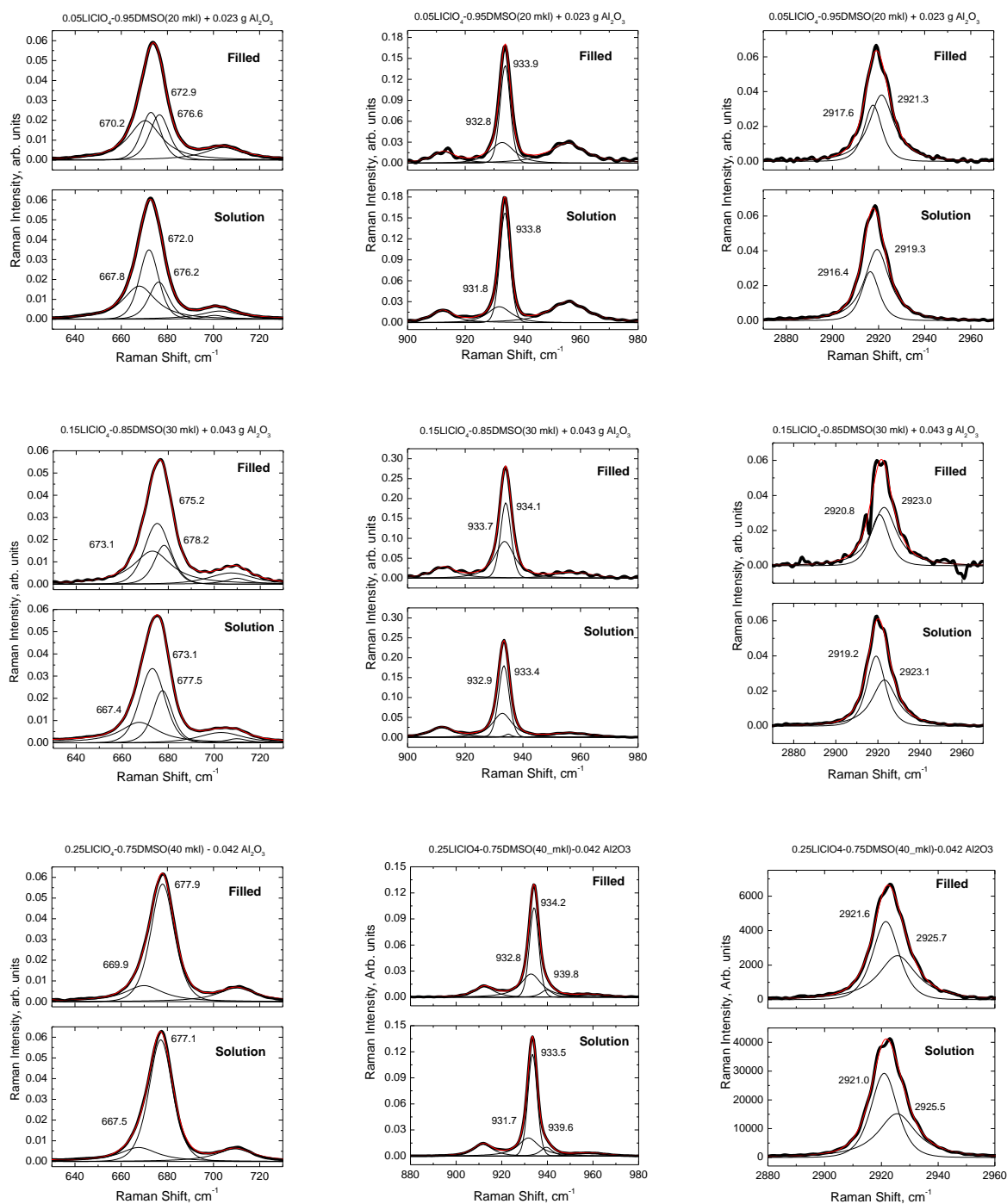


Рис. 2, 3, 4. Спектры КР чистых растворов без наполнителя (Solution) и наполненных Al_2O_3 растворов (Filled), содержащих 0.05, 0.15 и 0.25 мол. доли LiClO_4 , при кажущейся средней толщине слоя раствора 9.8, 6.9 и 9 нм соответственно

Полученные результаты представлены на рис. 2–4. На этих рисунках показаны: область C–S валентных колебаний ДМСО (слева); область колебаний иона ClO_4^- (в центре); область C–H валентных колебаний ДМСО (справа). Обозначение линий (от меньших частот к большему): мономерные, димерные и связанные в сольват молекулы ДМСО; индивидуальные и связанные в сольватно разделенные ионные пары анионы; свободные и водородно связанные анионы. Разложение спектров на компоненты свидетельствует о том, что все частицы, существующие в растворах перхлората лития в диметилсульфоксиде, присутствуют и в наполненных

растворах, причем их относительное количество меняется. Ход обнаруженных изменений количества частиц в изученных системах, как следует из табл. 2, не позволяет однозначно зафиксировать характер влияния поля твердого наполнителя на частицы в растворе. Свидетельства адсорбции диметилсульфоксида или анионов на оксиде алюминия отсутствуют. Среди других выводов, следующих из обработки спектров, обращает на себя внимание тот факт, что в системах, где количество перхлората лития превышает предел его растворимости в ДМСО, изменения соотношения структурных единиц при наполнении не происходят, а сигнал от кристаллической фазы в спектрах наполненных растворов не наблюдается (рис. 4).

Заключение

Проведено исследование ионных растворов, наполненных наноразмерными оксидными частицами, методом комбинационного рассеяния света. Установлено, что существующие в растворах перхлората лития в диметилсульфоксиде частицы присутствуют и в наполненных растворах. Однако относительное количество этих частиц может меняться. Характер влияния поля твердого наполнителя на частицы в растворе не удается зафиксировать однозначно. Прямых свидетельств адсорбции диметилсульфоксида или анионов на оксиде алюминия не обнаружено.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-96503 и № 13-03-00384), Федерального агентства по науке и инновациям РФ (Гос. контракт № 16.552.11.7092) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (соглашение № 14.В37.21.1163).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Liang C.C.* Conduction characteristics of the lithium iodide – aluminum oxide electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1973. Vol. 120, N 10. P. 1289–1292.
2. *Гафуров М.М., Присяжный В.Д., Алиев А.Р.* Спектры комбинационного рассеяния расплавов систем $K, Mg / NO_3$ и $K, Ca / NO_3 - CaF_2$ (тв.) при воздействии импульсного электрического разряда // *Украинский химический журнал.* 1993. Т. 59, № 10. С. 1015–1019.
3. *Maier J.* Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems // *Nature Materials.* 2005. Vol. 4, N 11. P. 806–815.
4. Колебательные спектры и электропроводность нитратных стеклюющихся систем с непроводящим твердым наполнителем / *М.М. Гафуров, А.Р. Алиев, К.Ш. Рабаданов, С.В. Ларин* // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. Электронный журнал.* 2008. № 10. С. 1–5.
5. *Béléké A.B., Mizuhata M., Deki S.* Anomalous properties of molten alkali nitrates coexisting with aluminum oxides by hetero-phase effect // *Vibr. Spectr.* 2006. Vol. 40, N 1. P. 66–79.
6. Спектроскопическое исследование структурно-динамических свойств и процессов сольватации в системе нитрат лития – диметилсульфон / *М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.Р. Алиев, С.А. Кириллов, В.Д. Присяжный* // *Изв. высш. учебных заведений. Химия и химическая технология.* 2011. Т. 54, № 10. С. 54–59.
7. Колебательные спектры системы $LiNO_3 - (CH_3)_2SO_2$ / *М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, С.П. Крамынин* // *Журнал прикладной спектроскопии.* 2012. Т. 79, № 2. С. 200–205.
8. Vibrational spectra of the $LiNO_3 - (CH_3)_2SO_2$ system / *M.M. Gafurov, K.Sh. Rabadanov, M.B. Ataev, A.R. Aliev, I.R. Akhmedov, M.G. Kakagasanov, S.P. Kramynin* // *Journal of Applied Spectroscopy.* 2012. Vol. 79, N 2. P. 184–188.
9. Молекулярно-релаксационные свойства системы $LiNO_3 - (CH_3)_2SO_2$ / *А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Г. Какагасанов, М.Б. Атаев, И.Р. Ахмедов* // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. Электронный журнал.* 2012. № 1. С. 18–21.
10. Sol-gel Preparation of Li+ Ion Conductive Thin Film / *K. Takada, K. Fujimoto, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe* // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 189. P. 300–306.
11. *Kirillov S.A.* Time-correlation functions from band-shape fits without fourier transform // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 303, N 1–2. P. 37–42.
12. *Kirillov S.A.* Spectroscopy of interparticle interactions in ionic and molecular liquids: novel approaches // *Pure Appl. Chem.* 2004. Vol. 76, N 1. P. 171–182.
13. *Forel M.T., Tranquil M.* Spectres de vibration du diméthylsulfoxyde et du diméthylsulfoxyde-d₆ // *Spectrochim. Acta.* 1970. Vol. A26, N 8. P. 1023–1034.
14. Liquid nonaqueous electrolytes / *H.J. Gores, J. Barthel, S. Zugmann, D. Moosbauer, M. Amereller, R. Hartl, A. Maurer* // *Handbook of Battery Materials, Second Edition* / edited by *C. Daniel* and *J.O. Besenhard.* Wiley-VCH, 2011. P. 525–626.
15. *Kirillov S.A.* Repulsion forces in vibrational spectroscopy – I. Spectral shifts in vibrational spectra of condensed media caused by repulsion forces // *Spectrochim. Acta.* 1992. Vol. 48A, N 6. P. 861–866.

Поступила в редакцию 27.06.2013 г.
Принята к печати 30.09.2013 г.