

УДК 539.196

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
СОЛЬВАТАЦИИ И АССОЦИИ В РАСТВОРАХ СОЛИ ЛИТИЯ
В ИОННЫХ И АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ****М.М. Гафуров¹, С.А. Кириллов^{2,3}, К.Ш. Рабаданов¹, М.Б. Атаев¹, Д.О. Третьяков²**¹*Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН и Институт физики им. Х.И. Амирханова
ДНЦ РАН, Махачкала*

E-mail: rksh83@mail.ru

²*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев*³*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев**Статья поступила 7 июня 2012 г.**С доработки — 12 февраля 2013 г.*

Исследованы спектры комбинационного рассеяния в смесях, содержащих низкотемпературную ионную жидкость этилметилимидазолиний бис(трифторметансульфонил)имид (EMIm), солевой компонент литий бис(трифторметилсульфонил)имид (LiIm) и апротонный растворитель этиленкарбонат (EC). Установлено, что добавление к ионной жидкости соли лития влечет за собой образование ионных пар или более сложных катион-анионных агрегатов. Разбавление этих систем этиленкарбонатом ведет к сольватации ионов лития.

Ключевые слова: спектры комбинационного рассеяния, ионная жидкость, этилметилимидазолиний бис(трифторметансульфонил)имид, литий бис(трифторметилсульфонил)имид, сольватация.

ВВЕДЕНИЕ

Обычные ионные жидкости, примером которых может служить расплавленный хлористый натрий, хорошо охарактеризованы и являются традиционными средами высокотемпературных химических процессов. В последнее время внимание исследователей привлекают низкотемпературные ионные жидкости, которые так же, как и обычные ионные жидкости, претерпевают электролитическую диссоциацию при плавлении, однако интервал их существования в расплавленном состоянии охватывает комнатные температуры. Низкотемпературные ионные жидкости перспективны для многих приложений, и об актуальности этих объектов свидетельствует постоянно растущее количество публикаций, в частности, тематический выпуск "Российского химического журнала" [1] и обзоры в "Успехах химии" (см., например, [2]). Среди свойств ионных жидкостей особо отмечают их низкую токсичность, высокую растворяющую способность, высокую термическую и радиационную устойчивость. Среди прикладных аспектов ионных жидкостей называют возможность их использования как сред для процессов "зеленой химии" [1] и синтеза нанообъектов [2], а также как растворителей в устройствах электрохимической энергетики [1] (литий-ионных химических источниках тока [3] и суперконденсаторах [4]).

Использование ионных жидкостей в качестве растворителей в литий-ионных химических источниках тока возможно лишь при добавлении к ним солей лития. Подобные смеси широко исследовались различными методами, однако по поводу существующих в них структурных

единиц единого мнения не существует. К примеру, в системе, представляющей собой раствор лития бис(трифторметилсульфонил)имида в ионной жидкости, расплавленном 1-этил-3-метил-имидазолиний бис(трифторметилсульфонил)имиде с небольшой добавкой ацетонитрила или органического карбоната, анод из кристаллического графита обнаруживает способность обратимо интеркалировать и деинтеркалировать литий [5]. Исследование методом спектроскопии КР показало, что в смеси соли лития и ионной жидкости ионы лития связаны с ионом бис(трифторметилсульфонил)имида, а добавка органического карбоната приводит к разрушению этих связей и образованию сольватов [6]. Сходные выводы следуют из работы, в которой исследованы ионные жидкости с несколько более сложным органическим катионом [7]. В ней авторы, основываясь на данных спектроскопии КР, считают, что в смеси соли лития и ионной жидкости ионы лития связывают различные конформеры иона бис(трифторметилсульфонил)имида, а образующиеся структурные единицы обладают различными спектроскопическими проявлениями.

Для ответа на вопрос о молекулярном составе систем, содержащих ионную жидкость и соль лития, нами был применен подход, основанный на анализе колебательной динамики и динамики процессов столкновений в жидкостях [8] и показавший свою эффективность при изучении сольватации и образования ионных пар в электролитах [9—12]. В качестве модели была избрана система, содержащая солевой компонент литий бис(трифторметилсульфонил)имид (LiIm), низкотемпературную ионную жидкость этилметилимидазолиний бис(трифторметансульфонил)имид (EMIm) и апротонный растворитель этиленкарбонат (EC). Исследовали спектры КР индивидуального EMIm, его смесей с EC, содержащих 0,2 и 0,4 мол. доли апротонного растворителя, а также смесей EMIm—EC с такой добавкой LiIm, чтобы концентрация аниона бис(трифторметансульфонил)имида сохранялась постоянной и равной 0,8 и 0,6 мол. долям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этилметилимидазолиний бис(трифторметансульфонил)имид (Aldrich-BASF, $\geq 98\%$) и этиленкарбонат (Ferro corp, battery grade) использовали без предварительной очистки. Бис(трифторметансульфонил)имид лития (Fluka, 99,95 %) сушили в вакууме при 150 °C в течение 24 ч. Все операции по приготовлению образцов проводили в сухом перчаточном боксе.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на дисперсионном КР-спектрометре-микроскопе Senterra (Bruker) с возбуждением от Nd:YAG лазера линией $\lambda_b = 785$ нм, мощностью 20 мВт. Аккумулировали не менее 20 сканов при времени интегрирования 20 с.

Для характеристики исследуемых линий спектры записывали в двух поляризациях, I_{VV} и $I_{VH} = I_{\text{aniso}}$, где подстрочные индексы обозначают состояние поляризации падающего и рассеянного излучения (V — вертикальное, H — горизонтальное), после чего рассчитывали изотропный спектр I_{iso} и степень деполяризации ρ :

$$I_{\text{iso}} = I_{VV} - 4I_{VH} / 3, \quad (1)$$

$$\rho = I_{VH} / I_{VV}. \quad (2)$$

Отнесение колебаний иона бис(трифторметансульфонил)имид проведено в работах [13, 14]. Этот анион способен пребывать в двух конформациях различной симметрии: C_1 (цисоидной) и C_2 (трансоидной). Судить о конформационных равновесиях аниона предложено по спектрам КР в области 260—370 см^{-1} , где проявляются колебания группировок F—C—S [15]. Линию, наблюдаемую при 740 см^{-1} и соответствующую деформационным колебаниям группы CF_3 ($\delta_s \text{CF}_3$) с участием всех связей скелета молекулы, многие авторы считают наиболее чувствительным индикатором образования ионных агрегатов (см., например, [16—19]).

Отнесение колебаний для этиленкарбоната известно из работ [20, 21]. Экспериментально установлено, что сольватация ионов лития молекулами этиленкарбоната наиболее отчетливо проявляется в области дыхательного колебания кольца. Для свободного EC соответствующая линия КР наблюдается при 891 см^{-1} , а для EC в составе сольватного комплекса — при 903 см^{-1} [21].

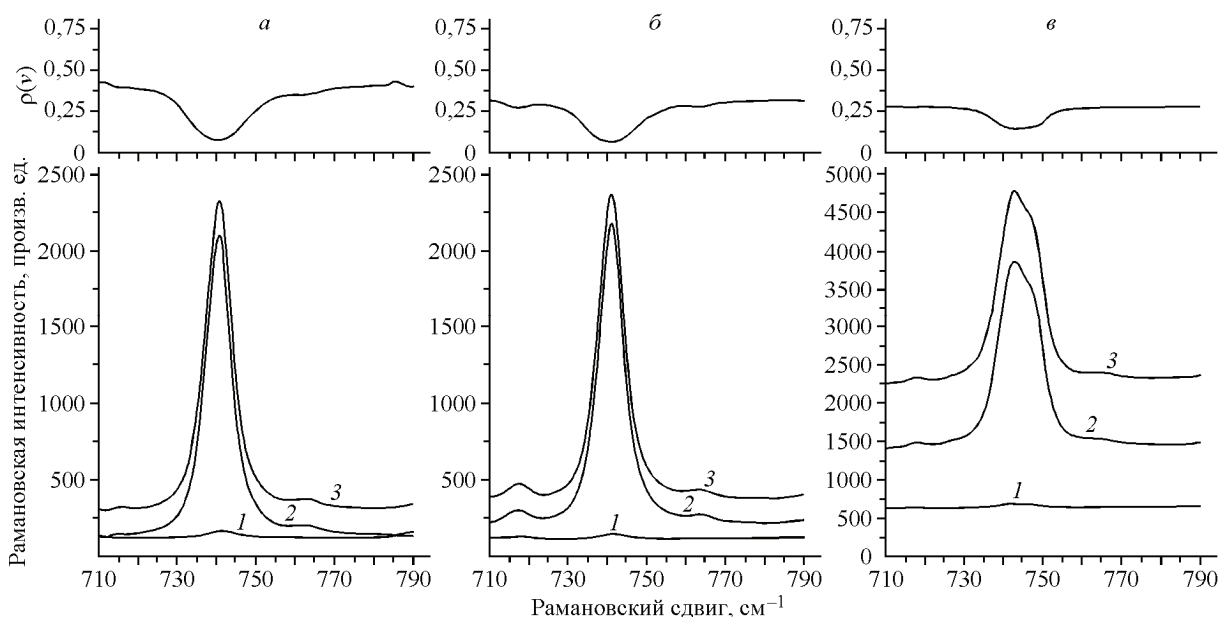


Рис. 1. Спектры КР свободного EMIm (а) и его растворов: 0,8EMIm + 0,2ЕС (б) и 0,6EMIm + 0,2LiIm + 0,2ЕС (в) в области деформационного колебания CF₃-группы (δ_s CF₃) иона бис(трифторметансульфонил)имида.

Внизу: $I_{\text{VH}} = I_{\text{aniso}}$ (1), I_{iso} (2), I_{VV} (3), верху — спектры коэффициента деполаризации ρ

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры КР свободного EMIm и растворов EMIm, содержащих 0,2 мол. доли ЕС, в области деформационного колебания группы CF₃ (δ_s CF₃) иона бис(трифторметансульфонил)имида изображены на рис. 1, а и б. Из них следует, что линия, соответствующая колебаниям δ_s CF₃, резко поляризована ($\rho < 0,75$). По мере разбавления EMIm этиленкарбонатом форма контура линии не претерпевает видимых изменений.

Аналогичные данные для растворов EMIm, содержащих 0,2 и 0,4 мол. доли ЕС, в области дыхательного колебания кольца этиленкарбоната представлены на рис. 2. Из них также следует, что линия, соответствующая этому колебанию, поляризована. Однако по мере увеличения содержания этиленкарбоната в растворе форма контура линии не претерпевает видимых изменений.

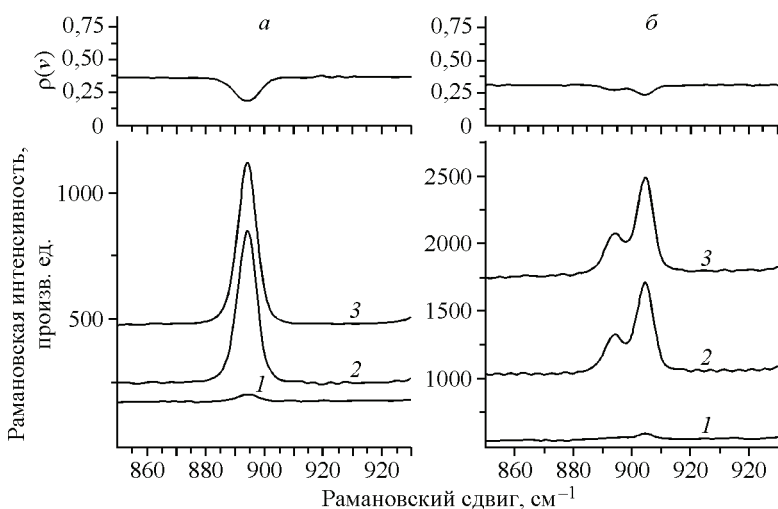
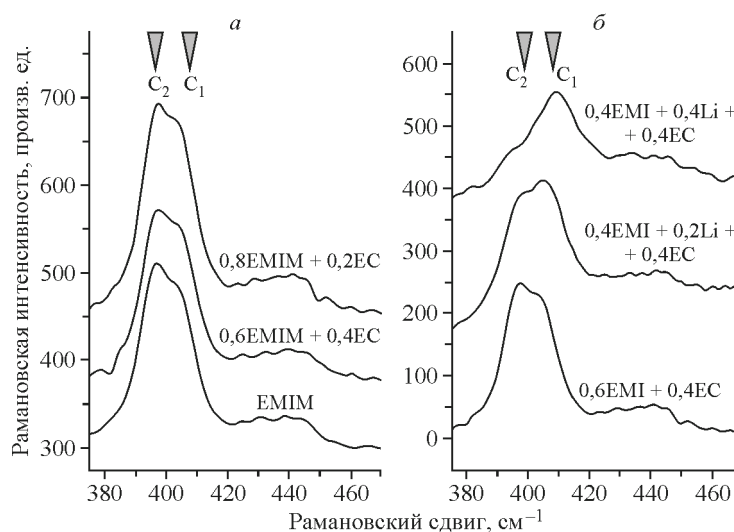


Рис. 2. Спектры КР растворов: 0,8EMIm + 0,2ЕС (а), 0,4EMIm + 0,2LiIm + 0,4ЕС (б) в области колебания кольца этиленкарбоната. Внизу: $I_{\text{VH}} = I_{\text{aniso}}$ (1), I_{iso} (2), I_{VV} (3), верху — спектры коэффициента деполаризации ρ

Рис. 3. Спектры КР растворов ЕМШм с добавками ЕС и LiIm в области колебаний, чувствительных к конформационным равновесиям аниона



Добавление бис(трифторметилсульфонил)имида лития в эти растворы вызывает значительные спектральные изменения. По мере роста концентрации LiIm в области δ_s CF₃ иона бис(трифторметансульфонил)имида со стороны больших волновых чисел появляется новая линия (см. рис. 1, в). Такие изменения спектров КР согласуются с экспериментальными данными, опубликованными в работах [6, 7]. Они являются свидетельством преимущественного взаимодействия между катионами лития и анионом, результатом которого может быть образование ионных пар или более сложных катион-анионных агрегатов. Подобные, но гораздо более резкие изменения спектров имеют место и в области колебаний ЕС (см. рис. 2, б). Они говорят о сольватации ионов лития апротонным растворителем.

Спектры КР свободного ЕМШм и его растворов, содержащих добавки ЕС и LiIm, в области колебаний, чувствительных к конформационным равновесиям аниона, приведены на рис. 3. Следует заметить, что в этой же области возможно проявление конформационных равновесий самого органического катиона. Тем не менее корректному отнесению благоприятствует тот факт, что интенсивность линий, отвечающих колебаниям конформеров аниона, значительно превосходит таковую для линий, отвечающих колебаниям конформеров катиона [23]. Последние проявляются в спектрах КР в области 420—450 см⁻¹. Таким образом, из рис. 3 следует, что добавление этиленкарбоната к ионной жидкости не сказывается на конформационных равновесиях иона бис(трифторметансульфонил)имида. Однако при введении в эти растворы бис(трифторметансульфонил)имида лития в системе происходит сдвиг равновесия в сторону цисоидной конформации аниона.

Следовательно, можно утверждать, что добавление к ионной жидкости соли лития влечет за собой образование ионных пар или более сложных катион-анионных агрегатов. Разбавление этих систем этиленкарбонатом ведет к сольватации ионов лития. Конформационное равновесие аниона при добавлении соли лития сдвигается в сторону цисоидной конформации.

ВЫВОДЫ

Исследованы спектры комбинационного рассеяния в смесях, содержащих низкотемпературную ионную жидкость этилметилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имид (ЕМШм), солевой компонент литий бис(трифторметилсульфонил)имид (LiIm) и апротонный растворитель этиленкарбонат (ЕС). Установлено, что добавление к ионной жидкости соли лития влечет за собой образование ионных пар или более сложных катион-анионных агрегатов. Разбавление этих систем этиленкарбонатом ведет к сольватации ионов лития. Конформационное равновесие аниона при добавлении соли лития сдвигается в сторону цисоидной конформации. Анализ результатов позволяет утверждать, что в системе ЕМШм—ЕС присутствуют свободные анионы и ионные пары или более сложные агрегаты, образованные анионами и органи-

ческими катионами. В системе EMIm-LiIm-EC во всей изученной области концентраций соли лития помимо указанных структурных единиц присутствуют ионные пары или более сложные агрегаты, образованные анионами и ионами лития. При большом избытке соли лития структурные единицы, образованные анионами и органическими катионами, разрушаются. Добавление соли лития к смесям ионной жидкости и этиленкарбоната ведет к появлению новой линии в области 905 см^{-1} . Это является однозначным свидетельством сольватации ионов лития молекулами этиленкарбоната.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра Российской АН при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 16.552.11.7092).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатъев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**, № 6. – С. 36.
2. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Занин А.А. // Успехи химии. – 2010. – **79**. – С. 516.
3. Lewandowski A., Świdorska-Mocek A. // J. Power Sources. – 2009. – **194**, N 2. – P. 601.
4. Frąckowiak E. // J. Braz. Chem. Soc. – 2006. – **17**, N 6. – P. 1074.
5. Holzapfel M., Jost C., Novák P. // Chem. Commun. – 2004. – P. 2098.
6. Hardwick L.J., Holzapfel M., Wokaun A. et al. // J. Raman Spectr. – 2007. – **38**, N 1. – P. 110.
7. Pitawala J., Kim J.-K., Jacobsson P. et al. // Faraday Discuss. – 2012. – **154**. – P. 71.
8. Kubo R. In Fluctuations, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, Scottish Universities' Summer School 1961 / Ed. G. ter Haar, Oliver and Boyd. – Edinburgh, 1962. – P. 23.
9. Tretyakov D.O., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh. et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – **55**, N 5. – P. 1958.
10. Атаев М.Б., Гафуров М.М., Какагасанов М.Г. и др. // Доп. НАН України. – 2010. – № 4. – С. 134.
11. Третьяков Д.О., Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М. и др. // Вісн. Харківськ. нац. університету. – 2010. – № 895, Хімія. Вип. 18(41). – С. 114.
12. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Присяжний В.Д. и др. // Журн. физ. химии. – 2011. – **85**, № 9. – С. 1615.
13. Rey I., Johansson P., Lindgren J. et al. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**, № 19. – P. 3249.
14. Gejji S.P., Suresh C.H., Babu K. et al. // J. Phys. Chem. A. – 1999. – **103**, № 37. – P. 7474.
15. Herstedt M., Smirnov M., Johansson P. et al. // J. Raman Spectr. – 2005. – **36**, № 8. – P. 762.
16. Lasségues J.-C., Grondin J., Talaga D. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – **8**. – P. 5629.
17. Umebayashi Y., Mitsugi T., Fukuda S. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2007. – **111**, N 45. – P. 13028.
18. Lasségues J.-C., Grondin J., Aupetit C. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – **113**, N 1. – P. 305.
19. Fortunato B., Mirone P., Fini G. et al. // Spectrochim. Acta. – 1971. – **27A**, N 9. – P. 1017.
20. Klassen B., Aroca R., Nazri M. et al. // J. Phys. Chem. B. – 1998. – **102**, N 24. – P. 4795.
21. Kirillov S.A. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **303**, N 1. – P. 37.