

УДК 541.1

**КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ИОННЫХ СИСТЕМАХ ИЛИ «КАК
ПРОТИВОДЕЙСТВОВАТЬ “СПАРИВАНИЮ” ПРОТИВОИОНОВ В
ЭЛЕКТРОЛИТАХ»**

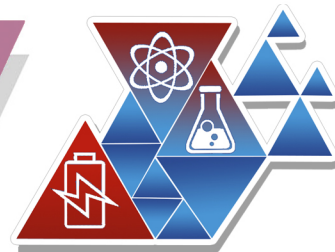
М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов.

Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, Россия

e-mail: malik52@mail.ru, rksh83@mail.ru

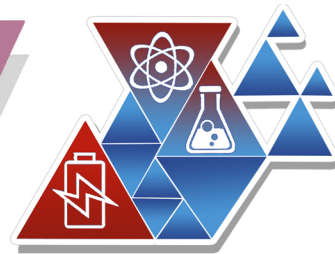
Ионные системы – это конденсированные среды, содержащие в своем составе электрически заряженные частицы в виде свободных катионов и анионов, контактных ионных пар (ИП), или более сложных ион-ассоциированных комплексов (ИАК) с участием частиц инертного наполнителя, молекул растворителя или полимерной матрицы. Под ионными (электролитными) системами подразумевают различные типы электролитов. Это расплавленные, жидкие, твердые, композитные, полимерные, гель-полимерные и другие типы электролитов. Перенос заряда в электролитной системе сопровождается бесконечными динамическими (упругими и неупругими) взаимодействиями между частицами компонент электролита и непрерывными изменениями микроструктуры электролитной системы на пути перемещения частицы - носителя заряда. Информация о микроструктуре и характере динамических взаимодействий частиц крайне важна для целенаправленного поиска путей оптимизации ион-проводящих свойств электролитной системы.

Методы колебательной спектроскопии – ИК спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света стали мощным инструментом для изучения природы динамических взаимодействий и процессов релаксации колебательных возбуждений молекул и молекулярных ионов в конденсированных средах [1,2] на основе анализа формы контуров колебательных полос, отвечающих внутренним колебаниям молекул и молекулярных ионов в них. Это способствует созданию динамической картины строения электролитов, что само по себе важно с точки зрения фундаментальной науки, но и ориентирует исследователя в поисках путей оптимизации ион-проводящих свойств электролита путем варьирования состава, условий синтеза и внешних воздействий. В этом плане, очевидно, улучшение ион-проводящих свойств любого электролита предполагает увеличение числа заряженных частиц, участвующих в переносе заряда. Этого, в первую очередь, можно добиться за счет минимизации процессов “спаривания” противоионов, в результате которых образуются ИП, ИАК, которые не только не участвуют в переносе заряда, но и создают определенные стерические препятствия подвижности электрически заряженных частиц. Однако, с точки зрения термодинамики, сами явления, связанные с образованием контактных ионных



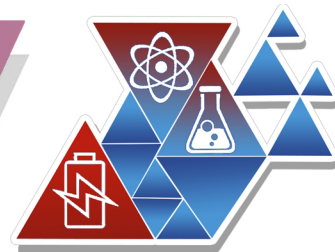
пар, ионных, ион-молекулярных, сольватных и иных комплексов это естественные процессы, приводящие к минимуму свободной энергии электролитной системы, и потому полностью избавиться от них невозможно. Тем не менее, поиск путей минимизации указанных процессов послужит основой повышения эффективности электролитных систем, как важнейший компонент устройств электрохимической энергетики. Доклад посвящен рассмотрению некоторых используемых на практике подходов, направленных на достижение указанной цели применительно к электролитам, которые относятся к тематике данной конференции.

Расплавленные электролиты. Если сделать некий гипотетический “мгновенный” снимок расплава ионной соли, с таким увеличением при котором можно увидеть частицы атомарных размеров, то основываясь на современных представлениях о структурно-динамических свойствах расплавленных электролитов, мы бы увидели, что в расплаве присутствуют индивидуальные ионы, ИП, и другие ИАК. При этом, если наблюдать за такой картиной в пикосекундных и более длительных временных интервалах, можно было бы заметить, что в ионном расплаве протекают непрерывные процессы, связанные с трансляционной и вращательной динамикой ионов, зарождением новых и разрушением существовавших ИП и ИАК и т.д. В случае расплавов с молекулярными ионами все перечисленные динамические процессы в той или иной степени отражаются на форме контуров внутримолекулярных колебательных мод. Системный анализ формы контуров колебательных полос молекулярных ионов NO_3^- , NO_2^- , SCN^- , ClO_4^- , SO_4^- в спектрах соответствующих расплавов показал [3,4], что практически все контуры внутримолекулярных моданионов, в том числе невырожденных колебательных мод, имеют сложное строение. Это отражает факт присутствия в расплаве различных типов кинетических единиц с соответствующими характеристическими временами жизни и динамических взаимодействий. Иными словами, в электролитах актуальны как быстрые динамические взаимодействия с ближайшими соседями при неизменном характере локальной микроструктуры, так и относительно медленные процессы, связанные с разрушением и зарождением ИАК, которые протекают на фоне относительно долговременных процессов структурной релаксации ионной жидкости. Процессы, длительность которых сопоставима со временами колебательных возбуждений, в определенной степени отражаются на форме контуров соответствующих полос. При этом более быстрые динамические взаимодействия формируют однородное уширение колебательных полос, а относительно медленные неоднородное уширение с гауссовой формой спектральной линии. Электропроводность расплавленных электролитов достаточно высокая, и для них вопрос минимизации числа ИП и ИАК не столь актуален. Тем не менее такие возможности существуют, например, введение в ионный расплав термостойких краун-эфирных комплексов, образующих с катионом или анионом расплава комплексы типа “гость-хозяин”, способствует минимизации процессов



“спаривания” противоионов [4]. Другая возможность связана с воздействием на ионный расплав высоковольтных импульсов электрического разряда (ВИЭР). Мощный гидравлический удар, возникающий в ионной жидкости при ВИЭР активации, приводит к разрушению ИП и ИАК, что проявляется ростом электропроводности и изменениями колебательного спектра [5]. Микроструктуру ионной жидкости можно изменить также посредством введения мелкодисперсных частиц инертного наполнителя, как правило, частиц оксидов металлов. Такой подход улучшения ион-проводящих свойств электролитов получил большее развитие применительно к твердым композитным электролитам.

Композитные электролиты (КЭ). В последнее время заметно возрос интерес к исследованиям композитных систем на основе солей щелочных металлов, наполненных наноразмерными частицами оксидов различных металлов. Этот интерес, прежде всего, обусловлен тем, что КЭ характеризуются более высокой электропроводностью по сравнению с проводимостью исходной соли [1]. Это обстоятельство вызывает повышенный интерес к исследованиям подобных систем, прежде всего потому, что вопрос - почему простое смешивание двух диэлектриков (оксид + ионная соль) приводит к заметному повышению ионной проводимости в композите - не имеет однозначного ответа. Очевидно, для установления причин и механизмов увеличения ионной проводимости необходим более детальный анализ микроструктуры, динамических взаимодействий ионов, молекул и наночастиц в них. В данном разделе доклада представлены некоторые результаты комплексного изучения КЭ на основе солей (нитратов, перхлоратов) щелочных металлов, наполненных оксидами различных металлов. Показано, что межфазная граница соль-оксид благодаря развитой поверхности наполнителя становится сильно неупорядоченной (аморфной), а, следовательно, взаимозависимость анионной и катионной подсистем соли становится слабой. Иными словами, энтропия в указанной области растет, т.е. растет число возможных микросостояний для противоионов что способствует минимизации их “спаривания”, и сама межфазная граница становится зоной облегченного переноса заряда в КЭ. Говоря о динамических взаимодействиях ионов в электролитах, естественно возникает вопрос: насколько актуальны упругие или неупругие динамические взаимодействия между гомозаряженными ионами в электролитных системах? Экспериментально найти ответ на этот вопрос можно, если проводить сравнительный анализ времен колебательной релаксации близких по частотам внутримолекулярных мод молекулярных ионов в индивидуальных и бинарных солевых системах. Возможность квазиупругих, динамических взаимодействий между разными анионами показана на примере анализа температурных зависимостей полуширин полносимметричных колебательных мод в спектрах КР некоторых бинарных систем (нитрат-сульфат, сульфат-перхлорат) [6].



Полимерные электролиты (ПЭ). Рассуждая о возможных механизмах ионного транспорта в ПЭ, на наш взгляд, необходимо обратить внимание на структуру, строение и динамику функциональных групп самой многоатомной полимерной молекулы. Дело в том, что полимерная молекула в составе ПЭ как правило содержит в своем составе такие группы как OH, CH₂, CH₃ и другие, т.е. атомы водорода как бы обволакивают остов молекулы. Это приводит к тому, что поверхность полимерной молекулы, как бы приобретает некий эффективный положительный заряд за счет ядер атомов водорода - протонов. Это с одной стороны приводит к относительному замораживанию анионной подсистемы соли, а с другой стороны крутильные или веерные движения метильных групп способствуют росту подвижности катионов. Иными словами, в ПЭ сама матрица электролита минимизирует процессы образования ИП и ИАК, тем самым обеспечивает достаточно высокую подвижность катионов, участвующих в переносе заряда в ПЭ.

Список литературы

1. *Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B.* // Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biomol.Spectr. 2021. V. 257. P. 119765.
2. *Закирьянова И.Д.* // Журн. прикл. спектр. 2018. Т. 85. № 4. С. 557–561.
3. *Papatheodorou G. N., Kalampounias A. G., Yannopoulos S. N.* Molten Salts and Ionic Liquids: Never the Twain? 2010.
4. *Gafurov M.M., Aliev A.R.* // Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biomol.Spectr. 2004. V. 60, Issue 7.
5. *Gafurov M.M., Aliev A.R., Ataev M.B., Rabadanov K.Sh.* // Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biomol.Spectr. 2013. V. 114. P. 563–568.
6. *Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G.* // Phys. Solid State. 2020. V. 62. P. 998–1010.