

**ІОННО-МОЛЕКУЛЯРНИЙ СКЛАД РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ ЛІТІУ
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДІ, ПРОПІЛЕНКАРБОНАТІ
ТА ДИМЕТИЛКАРБОНАТІ ЗА ДАНИМИ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ**

Горобець М. І.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України
gmi.konst@mail.ru

Встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями органічних електролітів на основі солей літію в апротонних розчинниках та їх іонно-молекулярним складом є актуальною задачею сьогодення. Важливість таких досліджень обумовлена ключовою роллю, яку відіграють такі електроліти при розробці літій-іонних акумуляторів (ЛІА). Коливальна спектроскопія є потужним інструментом, що дозволяє визначити іонно-молекулярний склад розчинів, знайти критерії утворення іонних пар та таким чином встановити, які частинки є відповідальними за перенесення заряду в розчинах.

За результатами аналізу спектрів комбінаційного розсіювання досліджено явища сольватації та асоціації в системах, що містять сіль літію – апротонний розчинник. Встановлено, що в розчинах солей літію в диметилсульфоксиді (ДМСО), пропіленкарбонаті (ПК) та диметилкарбонаті (ДМК) середні числа сольватації катіонів постійні та близькі до двох. Показано, що відмінність отриманих результатів від літературних даних виникає внаслідок урахування рівноваг, що мають місце в індивідуальних розчинниках, а саме, димеризації в ДМСО та ПК, утворення водневих зв'язків в ПК, і конформаційних рівноваг в ДМК. Це означає, що нехтування рівновагами в індивідуальних розчинниках може привести до значного збільшення розрахункової концентрації сольватованих іонів і, отже, до більш високих (тобто помилкових) значень чисел сольватації. Цей результат має деякі аналогії в дослідженнях молекулярної динаміки іонної сольватації та, ймовірно, вимагає перегляду існуючих даних стосовно чисел сольватації.

На відміну від катіонів, середні числа сольватації аніонів зменшуються зі збільшенням вмісту солі і наближаються до двох у концентрованих розчинах.

Встановлено, що в розчинах солей літію в ДМСО присутні як сольватовані йони, іонні пари, розділені розчинником (ІППР) та контактні іонні пари (КІП), визначено концентраційні залежності кількості частинок кожного типу в системі.

Концентрація КІП в розчинах солей літію ДМСО зменшується в ряду аніонів: $\text{NO}_3^- > \text{BF}_4^- > \text{ClO}_4^- \approx \text{CF}_3\text{SO}_3^- > (\text{N}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2)^- = 0 > (\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^- = 0$. Цікаво, що енергії дисоціації іонних пар Li^+A^- , отримані за допомогою квантово-хімічних розрахунків (метод B3LYP/6-311+G*) можуть бути розташовані в тому ж порядку. Це означає, що існує мінімальна потенційна енергія парних взаємодій ($580 \text{ кДж/моль}^{-1}$), нижче якої контактна іонна пара не може бути сформована, а кількість КІП в розчинах солей в ДМСО визначається енергією дисоціації КІП.

З іншого боку, в системах LiClO_4 – ПК та LiClO_4 – ДМК сольватовані йони відсутні, а провідність забезпечується іонними парами, розділеними розчинником. Цей висновок не можна пояснити значеннями діелектричної проникності розчинника, так як ДМСО і ПК мають набагато вищу діелектричну проникність, ніж ДМК. Тому були проаналізовані донорні числа, які для ПК і ДМК є вдвічі вищими за ДМСО. Отже, в ДМСО переважають ефекти сольватації, тоді як в ПК і ДМК першочерговим є утворення контактних іонних пар.