УДК 539.196

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-102–108

М.М. Гафуров¹, К.Ш. Рабаданов¹, З.Ю. Кубатаев¹, М.Б. Атаев¹, А.М. Амиров¹, М.Г. Какагасанов^{1,2}

Колебательная релаксация перхлорат-иона в нанокompозитах состава $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$

¹ Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН; Россия, 367025, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; kzu-05@ya.ru;

² Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН; Россия, 367003, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94

Исследованы структурно-динамические свойства перхлорат-иона в расплаве LiClO_4 при различных концентрациях наноразмерного оксида алюминия Al_2O_3 методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Показано, что с ростом концентрации наполнителя Al_2O_3 в спектре КР гетерогенной системы $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ полоса $\nu_1(\text{A})$ уширяется и сдвигается в сторону меньших волновых чисел, а также меняется характер динамических взаимодействий перхлорат-иона.

Ключевые слова: перхлорат лития, композиционная электролитная система, оксид алюминия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, автокорреляционная функция, колебательная дефазировка, неоднородное уширение.

Введение

Перезаряжаемые литиевые батареи являются наиболее привлекательными источниками питания для электронных устройств и активно исследуются для использования в электромобилях. Тем не менее, проблемы с их безопасностью и надежностью должны быть решены для широкомасштабного использования литиевых батарей в сетевом и транспортном аккумулировании энергии. Во многих исследованиях изучалась разработка катодных и анодных материалов для улучшения характеристик батареи, но немногие исследовательские группы сосредоточились на оптимизации электрохимических характеристик электролита.

Поэтому различные проблемы с электролитом, такие, как устойчивость к окислению, термическая стабильность и стабильность поверхности раздела, остаются нерешенными. Безопасность особенно важна для литиевых аккумуляторов. Вопросы безопасности неразрывно связаны с высокой плотностью энергии этих батарей, а также с использованием в них легколетучих и легковоспламеняющихся органических жидких электролитов.

По сравнению с органическим жидким электролитом твердый электролит обладает высокой термической стабильностью, низкой воспламеняемостью, отсутствием утечки и улетучиванием без риска возникновения пожара и взрыва, которые полезны для разработки полностью твердотельной батареи с высокой степенью безопасности и стабильности. Однако практическое применение полностью твердотельных аккумуляторов по-прежнему затруднено некоторыми недостатками твердых электролитов,

включая низкую ионную проводимость при комнатной температуре и узкое электрохимическое окно.

В последнее время гетерогенные системы становятся наиболее привлекательными объектами научных исследований. Твердые композиционные электролиты – особый вид твердофазных гетерогенных материалов, обладающих высокой ионной проводимостью. Благодаря сочетанию повышенной ионной проводимости с возможностью варьирования в широких пределах путем изменения типа и концентрации гетерогенной добавки, эти материалы представляют перспективными для использования в различных электрохимических устройствах.

Допирование ионных проводников наноразмерными частицами вызывает увеличение ионной проводимости. Это явление привлекло большое внимание как химиков, так и физиков с момента публикации работы Лианга в 1973 году [1].

Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам лития и натрия являются наиболее привлекательными. Из-за высокого значения потенциала электрохимического разложения перхлорат лития часто используется в качестве электролита в литий-ионных аккумуляторах [2]. Твердые электролиты на основе перхлората лития до сих пор детально не исследованы.

Изучение физико-химических свойств композиционных систем $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ представляет наибольший интерес с точки зрения дальнейшего практического применения этих систем в твердотельных литий-ионных аккумуляторах. Кроме того, исследование влияния характеристик оксидной добавки (величины удельной поверхности, кристаллической структуры, кислотно-основных свойств и т. д.) на физико-химические свойства композитов представляет собой актуальную научную задачу.

Методы колебательной спектроскопии являются наиболее информативными в плане получения сведений о структурно-динамических свойствах подобных композитов [3].

Целью работы является спектроскопическое исследование перхлората лития, «наполненного» порошком оксида алюминия $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ при температурах выше плавления соли, для извлечения подробных данных о микроструктуре, характере межчастичных динамических взаимодействий и релаксационных процессах в широком интервале концентраций нанопорошка Al_2O_3 .

LiClO_4 представляет собой бесцветный кристалл гексагонального типа группы C_{6v}^4 , температура плавления которого равна $T_{пл} = 247^\circ\text{C}$, температура разложения составляет 400°C . Проводимость чистого безводного LiClO_4 не превышает 10^{-5} См/см при 200°C . Как было показано в [4], допирование наноразмерным порошком $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию нанокompозитов $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ с достаточно резким увеличением проводимости. Удалось получить композит $0,6\text{LiClO}_4 + 0,4\text{Al}_2\text{O}_3$ со значением проводимости $8,0 \times 10^{-3}$ См/см при 200°C .

Экспериментальная часть

Процесс приготовления исследуемых композитов проводился по керамической методике [5].

Соль предварительно дважды перекристаллизовывалась в водно-спиртовых растворах и сушилась при 120°C в вакууме. В качестве наполнителя был выбран порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99 %, «ABCR») с величиной удельной поверхности $120 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером частиц 15–20 нм, который также предварительно прокаливался при температуре 500°C для дегидратации поверхности.

Для измерения спектров КРС индивидуальной соли и композиционных систем использовали конфокальный КР микроскоп Senterra при лазерном возбуждении на $\lambda = 532$ нм и мощности лазера 20 мВт. Спектральный диапазон составлял $75\text{--}1530\text{ см}^{-1}$, используемый объектив микроскопа – $10\times$, число сканов – 20.

Чтобы провести температурные измерения, использовалась разработанная нами специальная нагревательная ячейка для КР микроскопа.

Для понимания строения расплавов и описания характера межмолекулярных процессов используются сведения о динамике анионов в расплавах, получаемые с помощью аппарата временных корреляционных функций (ВКФ) $G_i(t)$ [6].

$G_{\text{кол}}(t)$ может быть определена фурье-преобразованием изотропного спектра комбинационного рассеяния $I_{\text{из}}(\nu)$ [7]:

$$G_{\text{кол}}(t) = \frac{1}{I_{\text{из}}} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{из}}(\nu) \exp(2\pi i c \nu t) d\nu. \quad (1)$$

Данные о процессах колебательной релаксации в ионных системах можно получить, анализируя линии изотропного спектра для полносимметричных колебаний молекулярного иона. В большинстве случаев причиной уширения изотропной линии КР являются адиабатические процессы, приводящие только к дефазировке колебаний.

Из-за упругих столкновений молекулярного иона с ближайшими соседями за счет случайных изменений расстояний и углов между частицами при неизменном характере самого локального окружения (однородное уширение) и в результате диффузионного перехода молекулярного иона в "новое" локальное положение (неоднородное уширение) может произойти дефазировка молекулярного иона в ионной системе. Данные движения взаимодействия исследуемой частицы с её средой приводят к зависящим от времени изменениям колебательной частоты с разными скоростями, обуславливая однородное и неоднородное уширение изотропных полос спектра КРС.

Мы использовали модельную ВКФ Като–Такенаки с учетом однородного и неоднородного уширения в следующем виде [8]:

$$G_{\text{кол}}(t) = F_{\text{од}}(t) \cdot F_{\text{неод}}(t), \quad (2)$$

где

$$F_{\text{од}}(t) = \exp \left\{ -\Delta\omega_{\text{од}}^2 \left[\tau_c^2 (e^{-t/\tau_c} - 1) + \tau_c t \right] \right\}, \quad (3)$$

$$F_{\text{неод}}(t) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \Delta\omega_{\text{неод}}^2 t^2 \right\}, \quad (4)$$

функции $F_{\text{од}}(t)$ и $F_{\text{неод}}(t)$ характеризуют скорости фазовой модуляции частоты; $\Delta\omega_{\text{од}}^2$ и $\Delta\omega_{\text{неод}}^2$ – средние квадраты флуктуации частоты, вызванные указанными выше процессами; τ_c – время корреляции. Из уравнений (2)–(4), используя экспериментально найденные значения $G_{\text{кол}}(t)$, а также имея в виду, что второй спектральный момент изотропного контура $M_{\text{кол}}(2) = \Delta\omega_{\text{од}}^2 + \Delta\omega_{\text{неод}}^2$, были оценены значения $\Delta\omega_{\text{од}}^2$, $\Delta\omega_{\text{неод}}^2$ и τ_c путем подбора параметров (2)–(4) методом наименьших квадратов. Исходя из значений величин $\Delta\omega_{\text{од}}^2$ и $\Delta\omega_{\text{неод}}^2$, были оценены вклады однородного $\delta_{\text{од}} = 4\pi c \Delta\omega_{\text{од}}^2 \tau_c$ и неоднородного $\delta_{\text{неод}} = 2(2\ln 2)^{1/2} \times \Delta\omega_{\text{неод}}$ уширения линии $\nu_1(A)$ в спектре КР композитов перхлората лития различного состава, при различных температурах и фазовых состояниях.

Результаты и обсуждения

Свободный перхлорат-ион ClO_4^- (симметрия T_d) характеризуется следующими активными в КР колебаниями: $\nu_1(A)$ – валентное полносимметричное колебание (963 см^{-1}), $\nu_2(E)$ – симметричное деформационное колебание (455 см^{-1}), $\nu_3(F_2)$ – дважды

вырожденное антисимметричное валентное колебание (1110 см^{-1}), $\nu_4(F_2)$ – трижды вырожденное деформационное колебание (619 см^{-1}). В спектрах КР $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1) в исследуемой нами спектральной области $100\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ активны только колебания $\nu_1(A)$, $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$.

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ при $x = 0$, $x = 0.5$ и $x = 0.7$, снятых при $T = 270\text{ °C}$

Как видно из рис. 1 и 2 (а), при сравнении спектров КРС чистого и наполненного оксидом алюминия расплава LiClO_4 полоса $\nu_1(A)$ с ростом концентрации Al_2O_3 уширяется и сдвигается в сторону меньших волновых чисел. Это говорит о существенном влиянии оксида алюминия на свойства композита, в частности сдвиг в низкочастотную область может быть обусловлен ослаблением связи Cl-O , вызванным, скорее всего, взаимодействием аниона с поверхностью оксида алюминия.

Рис. 2. Спектры КРС (а) и автокорреляционная функция (б) полносимметричного валентного колебания $\nu_1 \sim 963\text{ см}^{-1}$ перхлорат-иона при $T = 270\text{ °C}$

Для того чтобы дать характеристику воздействию наночастицы на солевую матрицу в расплаве $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$, мы изучили в спектре форму контура $\nu_1(\text{A})$ перхлорат-иона. Эта линия соответствует полносимметричному колебанию аниона ClO_4^- , имеет более узкую зону среди других внутримолекулярных колебаний и вследствие этого более чувствительна к изменениям характера локального окружения возмущающих перхлорат-ион в композиционных системах. Отмеченная полоса в спектре КРС считается резкополяризованной, а форма его контура полностью определяется процессами колебательной релаксации ClO_4^- . ВКФ колебания $\nu_1(\text{A}_1)$ перхлорат-иона в композите и результаты расчетов, полученные на основе анализа соответствующих корреляционных функций параметров колебательной релаксации в спектрах КР композитов различного состава по формулам (1)–(4), представлены на рис. 2 (б) и в таблице 1.

Таблица 1. Спектральные и релаксационные характеристики колебания $\nu_1(\text{A})$ перхлорат-иона в композитах $(1-x)\text{LiClO}_4 + (x)\text{Al}_2\text{O}_3$

$x (\text{Al}_2\text{O}_3)$	$t, ^\circ\text{C}$	ν, cm^{-1}	δ, cm^{-1}	$\tau_v, \text{пс}$	$\tau_c, \text{пс}$	δ_h, cm^{-1}	δ_i, cm^{-1}	$M(2)$
0	270	957,02	31,33	0,43301	0,027	20,9519	12,6415	2087,21
0.85	270	955,96	32,16	0,41137	0,029	20,9526	15,105	1957,65
0.5	270	954,71	34,54	0,43454	0,055	18,4886	17,8203	948,953
0.7	270	948,37	35,1	0,44074	0,154	22,7852	18,8428	456,494

Как видно из таблицы 1, для чистого перхлората лития контур полосы формируется как за счет динамических взаимодействий ClO_4^- с ближайшими соседями (однородное уширение), так и в результате крупномасштабных структурных корреляций, обусловленных переходом молекулярного аниона из одного локального состояния в другое (неоднородное уширение контура колебательной полосы). Что касается композитов, наночастицы твердого наполнителя вносят существенные изменения в картину динамических взаимодействий в них [10]. В частности, с ростом концентрации увеличивается вклад неоднородного уширения, резко уменьшается второй спектральный момент. Это означает, что релаксация колебательных возбуждений соответствующей компоненты в основном осуществляется в результате относительно медленных изменений микроструктуры расплавленной солевой фазы. Логично предположить, что причиной сбоя фазы колебательной моды $\nu_1(\text{A})$ перхлорат-иона в приповерхностной области наночастицы являются в том числе и динамические взаимодействия аниона с самой наночастицей.

Анализ спектральных и релаксационных характеристик перхлорат-иона в системе $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ показал заметное различие структурных и динамических параметров в зависимости от концентрации наполнителя. Данное обстоятельство вызвано активацией динамики аниона с частицей оксида алюминия в приповерхностной или в межфазной области расплав–оксид.

Заключение

Таким образом, показано, что в жидкофазных композитах $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ с ростом концентрации Al_2O_3 полоса $\nu_1(\text{A})$ уширяется и сдвигается в сторону меньших волновых чисел. По результатам расчетов молекулярно-релаксационных характеристик

колебания $\nu_1(\text{A}_1')$ перхлорат-иона можно сделать вывод, что частицы твердого наполнителя в какой-то степени «связывают» анионную подсистему, обволакивая себя аморфной оболочкой. Это обстоятельство может способствовать разрушению имеющих в ионной системе ион-ассоциированных комплексов и росту концентрации катионов, участвующих в переносе заряда.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

Литература

1. Liang C.C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes // J. Electrochem. Soc. – 1973. – № 120. – P. 1289–1292.
2. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М., Атаев М.Б., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Колебательные спектры и структура системы $(1-x)\text{Li}_{0.42}\text{K}_{0.58}\text{NO}_3 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60, № 3. – С. 422–429.
3. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Структурно-динамические свойства нанокompозитов $\text{LiNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 10. – С. 2011–2017.
4. Ulihin A.S., Uvarov N.F., Mateyshina Y.G., Brezhneva L.I., Matvienko A.A. Composite solid electrolytes $\text{LiClO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ // Solid State Ionics. – 2006. – № 177. – P. 2787–2790.
5. Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Skobelev I.V. Composite solid electrolytes $\text{MeNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (Me = Li, Na, K) // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86–88. – P. 577–580.
6. Nafie L.A., Petcolas W.L. Reorientation and vibrational relaxation as line broadening factors in vibrational spectroscopy // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 57, № 8. – P. 3145.
7. Погорелов В.Е., Лизенгевич А.И., Кондиленко И.И. и др. Колебательная релаксация в конденсированных средах // УФН. – 1979. – Т. 127, № 4. – С. 683.
8. Kato T., Takenaka T. Raman study of vibrational and rotational dynamics of thiocyanate anion in aqueous solutions // Molec. Physics. – 1982. – V. 46, № 2. – P. 257.
9. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. Исследование гомогенных и гетерофазных расплавов и стекол системы K,Ca/NO_3 методом ИК-фурье-спектроскопии // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50, № 2. – С. 262–266.
10. Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Кириллов С.А. Колебательная дефазировка перхлорат-иона в расплаве LiClO_4 // Расплавы. – 2011. – № 3. – С. 67–76.

Поступила в редакцию 31 мая 2019 г.

UDC 539.196

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-102–108

Vibrational relaxation of perchlorate ion in the $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites

*M.M. Gafurov¹, K.Sh. Rabadanov¹, Z.Yu. Kubataev¹, M.B. Ataev¹, A.M. Amirov¹,
M.G. Kakagasanov^{1, 2}*

¹ *Analytical Center for Collective Use of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367025, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45; kzu-05@ya.ru;*

² *Kh.I. Amirkhanov Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragskiy st., 94;*

Structural and dynamic properties of perchlorate ion in the LiClO_4 melt have been studied by Raman scattering spectroscopy at various concentrations of nanosized aluminum oxide Al_2O_3 . It is shown that an increase in the Al_2O_3 filler concentration leads to the $\nu_1(\text{A})$ band broadening and shifting towards smaller wave numbers in the Raman spectrum of the $(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ heterogeneous system and to the change in the nature of dynamic interactions of perchlorate ion.

Keywords: *lithium perchlorate, composite electrolyte system, aluminum oxide, Raman scattering spectroscopy, autocorrelation function, vibrational dephasing, inhomogeneous broadening.*

Received 31 May, 2019