

LiNO₃在 DMF 中的离子溶剂化和 离子缔合的红外光谱

吴艳平^{a*} 陈松涛^b 卢维奇^a

(^a 佛山科学技术学院化学系 佛山 528000; ^b 平顶山工学院化工系 平顶山)

摘 要 利用 ATR-FTIR 光谱技术研究了硝酸锂在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中的离子溶剂化和离子缔合, DMF 分子中羰基伸缩振动谱带的移动和 O=C—N 变形振动谱带分裂表明, 锂离子与溶剂分子之间发生了强烈的相互作用。这种相互作用是通过 DMF 分子中的氧原子进行的, 定量计算了锂离子的溶剂化数。NO₃⁻ 的 ν_2 谱带变化证明了溶液中离子对的存在, 利用光谱曲线拟合技术确定了溶液中离子的存在状态(接触离子对、自由离子)。

关键词 硝酸锂, *N,N*-二甲基甲酰胺, 离子溶剂化, 离子缔合, 红外光谱法

中图分类号: O645.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)11-1174-04

近年来, 锂电池以电容量大、电压高、循环寿命长和安全性能好等优点愈来愈受到重视^[1]。锂电池是以非水溶剂和锂盐作为电解质溶液, 电解质溶液的性质决定了电液乃至电池性能(循环效率、工作电压、储存期限等)。电解质溶液的性质是溶液中离子-离子和离子-溶剂等复杂相互作用的宏观体现, 对于这些相互作用规律的深入研究具有重要的学术和应用价值。目前, 关于锂电池电解质溶液的研究主要集中在锂盐溶液的电导和粘度等方面, 而对其电解质溶液的光谱行为研究甚少^[2,3]。本文利用红外光谱研究了硝酸锂在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中的离子溶剂化和离子缔合, 定量计算了锂离子的溶剂化数。由于 DMF 在锂电池固体聚合物电解质中常作为增塑剂使用, 因此, 本文的研究对了解锂电池电解质中相互作用的实质和锂电池的开发有重要参考价值。

1 实验部分

硝酸锂, 分析纯(上海化学试剂公司), 经乙醇重结晶, 140 °C干燥 36 h 后使用; DMF, HPLC 纯(TEDIA COMPANY, INC. 美国), 用无水硫酸镁干燥后减压蒸馏 2 次收取中间馏分。溶剂中的微量水分用 Karl Fischer 法测定。溶液中的微量水会在 3 300 cm⁻¹ 处附近产生 1 弱吸收峰, 通过计算发现水的含量小于 1 × 10⁻³ mol/kg, 对实验结果的影响可忽略不计(浓度以每 kg 溶剂中含有溶质的摩尔数表示)。

红外光谱用衰减全反射附件(ATR)在 Bruker FTIR Vector 33 红外光谱仪测定, 波数范围为 4 000 ~ 600 cm⁻¹, 分辨率为 2 cm⁻¹, 扫描次数为 128, 室温(25 °C)下扫描。光谱采集与处理均用 Bruker 公司的 OPUS-NT 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 离子溶剂化

由于 NO₃⁻ 的半径较大, 溶剂化能力及与溶剂分子的相互作用较弱, 溶剂分子谱带的变化可认为主要由锂离子与溶剂分子的相互作用引起。因此, 硝酸锂与溶剂分子的相互作用可只考虑锂离子的溶剂化。

不同浓度 LiNO₃/DMF 溶液的红外光谱中, DMF 分子的羰基伸缩振动谱带(1 663 cm⁻¹)随硝酸锂浓

度增加的变化如图 1。由于分子间的偶合和费米共振现象,纯 DMF 羰基伸缩振动吸收较强。当硝酸锂浓度较低时,锂离子与 DMF 的相互作用不明显,当硝酸锂质量浓度为 0.50 mol/kg 时,羰基谱带明显向低波数移动。

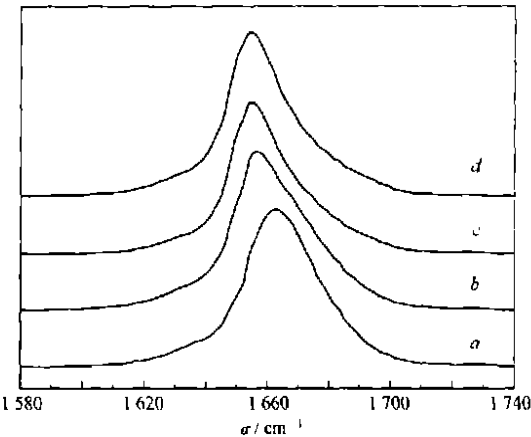


图 1 DMF 分子的羰基伸缩振动谱带随硝酸锂浓度的变化

Fig. 1 The carbonyl stretching bands of DMF in LiNO_3 solutions

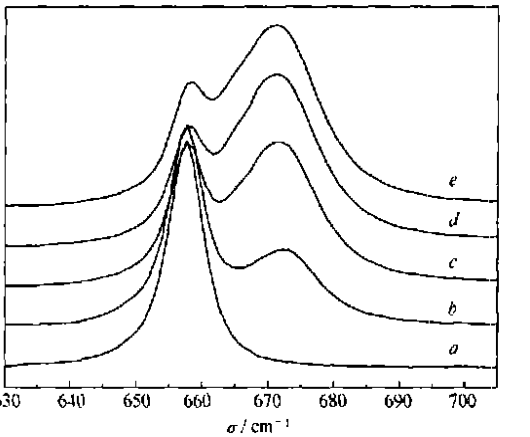


图 2 DMF 分子的 O=C—N 变形振动谱带随硝酸锂浓度变化

Fig. 2 O=C—N deformation bands of DMF in LiNO_3/DMF solution

$c(\text{LiNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$: a. 0; b. 0.97; c. 1.40; d. 3.01 $c(\text{LiNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$: a. 0; b. 0.97; c. 1.40; d. 2.52; e. 3.60

此外,DMF 分子的 O=C—N 变形振动谱带 (658 cm^{-1}) 对锂离子与溶剂分子的相互作用也很敏感,加入锂盐后谱带出现分裂而产生肩峰。图 2 示出了 DMF 分子的 O=C—N 变形振动谱带 (658 cm^{-1}) 的变化。当加入一定量的硝酸锂后,在 672 cm^{-1} 处出现 1 个明显的肩峰,其强度与硝酸锂的浓度成正比。随着硝酸锂浓度增加,肩峰的强度增大;母峰的强度减弱,但在浓度较大时仍不消失。

DMF 谱带的上述变化,表明锂离子与 DMF 分子存在较强的相互作用,这种相互作用是通过 DMF 分子中的氧原子进行的,而不是酰胺氮原子^[4]。羰基吸收峰的移动表明, Li^+ 与羰基氧的相互作用降低了羰基的键力常数,使原有的羰基峰向低波数移动。在 Li^+ 存在下,DMF 分子的 O=C—N 变形振动谱带发生分裂,表明溶液中存在未与 Li^+ 相互作用的自由溶剂分子和与 Li^+ 溶剂化的溶剂分子。前者的 O=C—N 变形振动吸收峰与纯 DMF 的相同 (658 cm^{-1}),后者由于其 O=C—N 中氧原子与 Li^+ 的相互作用,使 O=C—N 变形振动力常数增加,在高波数一侧产生新峰 (672 cm^{-1}),并随硝酸锂浓度增加,这 2 个吸收峰的强度分别逐渐减弱和增强。二者的相对强度可反映溶液中 2 类溶剂分子的相对数目。因此,可以用这 2 个峰的相对强度计算溶液中 Li^+ 的溶剂化数。

表 1 在不同的硝酸锂溶液中 Li^+ 的溶剂化数

Table 1 The solvation numbers of lithium ion in different LiNO_3 solutions

$c(\text{LiNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	I_b	I_t	$c/l/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	n_s
0.59	0.41	1.35	2.91	4.9
0.97	0.64	1.45	4.57	4.7
1.24	0.78	1.53	5.59	4.5
1.40	0.85	1.58	6.10	4.3
2.52	1.21	1.62	8.61	3.4
2.80	1.38	1.70	9.86	3.5
3.01	1.48	1.74	10.61	3.5
3.35	1.50	1.72	10.69	3.2
3.60	1.61	1.89	11.50	3.2

采用 BNDFT 方法,对 0.97 mol/kg LiNO_3/DMF 溶液的光谱进行了拟合。从拟合结果(图 3)可以清楚观察到存在 657 和 672 cm^{-1} 2 个谱带。应用 Deng 和 Irish^[5] 提出的定量计算阳离子溶剂化数的方法,选

择了 657 和 672 cm^{-1} 2 个谱带, 计算 LiNO_3/DMF 溶液中 Li^+ 的溶剂化数。由于 LiNO_3/DMF 溶液中 DMF 分子中 CH_3 的 C—H 伸缩振动 1 225 cm^{-1} 谱带频率和峰形不受电解质浓度影响, 保持单一、对称的结构, 因此, 可作为内标准峰得到 2 个峰的相对强度, 计算欲拟合峰的相对强度。

设 I_f 为自由 DMF 分子的 $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ 振动的相对强度, 其浓度为 c_f ; I_b 为锂离子溶剂化的 DMF 分子的 $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ 振动吸收峰的相对强度, 其浓度为 c_b 。 J_f 和 J_b 分别为 2 种 DMF 分子的摩尔扩散系数, c_t 为每 kg DMF 的摩尔数, 为 13.68 mol。假设每种分子的 IR 谱带的相对积分强度与其浓度成正比, 可以得到:

$$I_f = J_f c_f \quad I_b = J_b c_b \quad c_t = c_f + c_b \quad (1)$$

$$I_T = I_b + I_f = J_b c_b + J_f c_f \quad (2)$$

$$I_T = (J_b - J_f) c_b + J_f c_t \quad (3)$$

$$I_T = (1 - J_f/J_b) I_b + J_f c_t \quad (4)$$

将表 1 中 I_T 对 I_b 作图得到直线方程为: $I_T = 0.36 I_b + 1.22$, 相关系数 $R = 0.96$, 则由截距和斜率 $J_f = 0.09$ 和 $J_b = 0.14$, 那么 Li^+ 的溶剂化数为:

$$n_s = c_b / c_{\text{Li}} = I_b / (c_{\text{Li}} J_b)$$

计算的 n_s 列于表 1, n_s 在 3 ~ 5 之间。因 Li^+ 的半径很小, 能容纳的溶剂分子数目是很有限的, 由此推断 Li^+ 的溶剂化数是 4。从表中可以看出, 随着锂盐浓度增大, Li^+ 的溶剂化数变小, 这是由于盐的浓度增大, Li^+ 与 NO_3^- 离子的缔合作用增强, $\text{Li}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ 离子对的存在, 降低了自由 Li^+ 的浓度, 导致了 Li^+ 的溶剂化数降低。

2.1 离子缔合

当 NO_3^- 为平面三角形对称结构时, 属 D_{3h} 群, 有 4 种振动模式: ν_1 (1 050 cm^{-1})、 ν_2 (829 cm^{-1})、 ν_3 (1 380 cm^{-1})、 ν_4 (725 cm^{-1}) 对于离子-离子、离子-分子间相互作用很敏感, 可用于检测溶液中离子缔合和离子对的存在形式。在 NO_3^- 的 IR 谱带中, ν_2 谱带的较强, 且不与 DMF 分子谱带重叠, 适合考察溶液中的缔合情况^[7]。图 4 是 LiNO_3/DMF 溶液中 NO_3^- 的 ν_2 红外谱带及其拟合光谱。

拟合谱带中存在 830 cm^{-1} 和 828 cm^{-1} 2 个谱带, 说明硝酸根离子分别以自由离子 (830 cm^{-1}) (Free Ions) 和接触离子对 (828 cm^{-1}) (Contact Ion Pairs, $\text{Li}^+ \cdot \text{NO}_3^-$) 形式存在, 随着硝酸锂在 DMF 溶液中浓度增加, 接触离子对的浓度增加, 自由离子的浓度降低。离子的溶剂化和离子对的形成必将导致溶液粘度增大和导电离子数目减少, 而使溶液的电导下降。因此, 选择锂电池电解质溶液时要注意对不同电液的浓度进行优化。

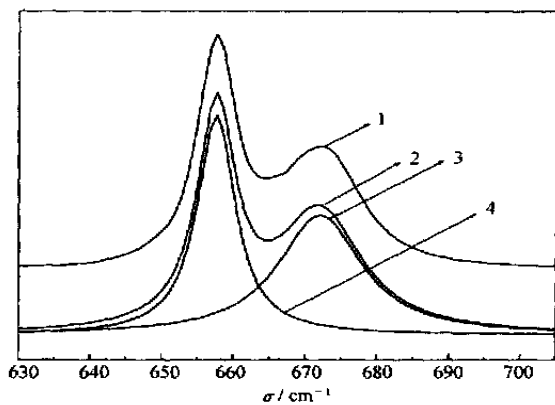


图 3 LiNO_3/DMF 溶液的 $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ 变形振动光谱和拟合光谱

Fig. 3 The application of BNDFT to the spectrum of 0.97 mol/kg LiNO_3/DMF in the 705 ~ 630 cm^{-1} region
From top to bottom: 1. raw data; 2. fitted spectrum; 3 4. components

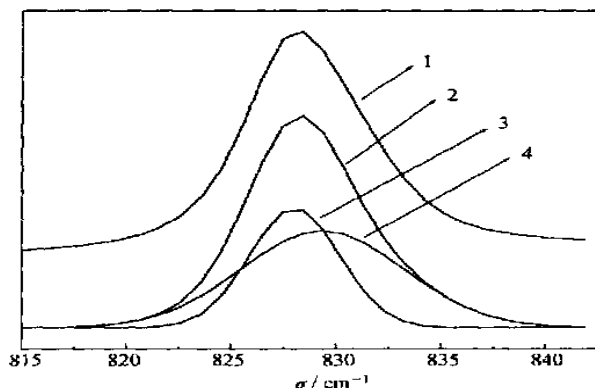


图 4 LiNO_3/DMF 溶液中 NO_3^- 的 ν_2 谱带红外光谱及拟合光谱

Fig. 4 Curve fitted spectrum for the ν_2 band of nitrate anions in 2.52 mol/kg LiNO_3/DMF solutions
From top to bottom: 1. raw data; 2. fitted spectrum; 3 4. components

参 考 文 献

- 1 Herr R. *Electrochim Acta*[J], 1990, **35**: 1 257
- 2 Xuan X, Wang J, Tang J, *et al.* *Phys Chem Liq*[J], 2001, **39**: 327
- 3 Battisti D, Nazri G A, Klassen B. *et al.* *J Phys Chem*[J], 1993, **97**: 5 826
- 4 Xuan X, Wang J, Tang J, *et al.* *Spectrochimica Acta Part A*[J], 2000, **56**: 2 131
- 5 Deng Z, Irish D E. *J Chem Vol*[J], 1991, **69**: 1 766
- 6 Al a J M, Edwards H G M. *Vibrational Spectroscopy*[J], 2000, **24**: 185
- 7 Kloss A, Fawcett W R. *J Chem Soc Faraday Trans*[J], 1998, **94**: 1 587

ATR-FTIR Study on Ionic Solvation and Ion Association of Lithium Nitrate in *N, N*-dimethylformamide

WU Yan-Ping^{a *}, CHEN Song-Tao^b, LU Wei-Qi^a

(^a*Department of Chemistry, Foshan University, Foshan 528000;*

Department of Chemical Engineering, Pingdingshan Engineering College, Pingdingshan)

Abstract The solvation number of lithium cation and ion association of lithium nitrate in *N, N*-dimethylformamide (DMF) have been investigated by ATR-FTIR spectroscopy. Splittings of $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ deformation and shift of carbonyl stretching band of DMF suggest that there is a strong interaction between oxygen atoms of DMF and lithium cations. The solvation numbers of lithium ion have been calculated quantitatively based on these facts. The band fitting for the $\nu_2(\text{NO out-of-plane bending})$ band of the NO_3^- shows free anions and contact ionic pairs coexist in the solution.

Keywords lithium nitrate, *N, N*-dimethylformamide, ionic solvation, ion association, infrared spectroscopy