

• 研究论文 •

Li⁺在PC+DMF混合溶剂中优先溶剂化的¹³C NMR研究

赵扬 王键吉* 轩小鹏 卓克垒

(河南师范大学化学与环境科学学院 新乡 453007)

摘要 利用¹³C NMR光谱技术研究了Li⁺在碳酸丙烯酯(PC)+*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)混合溶剂中的优先溶剂化现象. 根据溶剂分子中碳原子的化学位移随锂盐浓度的变化关系, 确定了与Li⁺发生配位的原子. 碳原子的配位位移值随混合溶剂组成的变化关系表明, 在LiClO₄+PC+DMF混合物中, DMF分子对Li⁺的溶剂化作用较PC分子强. 定量计算得到, 在*n*(PC):*n*(DMF)=1:1(摩尔比)的混合溶剂中, PC与DMF分子数在Li⁺第一溶剂化层中的比率为0.12, 说明Li⁺优先被DMF分子溶剂化.

关键词 锂离子; 碳酸丙烯酯; *N,N*-二甲基甲酰胺; 优先溶剂化; ¹³C NMR

¹³C NMR Studies on the Preferential Solvation of Li⁺ in PC+DMF Mixed Solvents

ZHAO, Yang WANG, Jian-Ji* XUAN, Xiao-Peng ZHUO, Ke-Lei

(School of Chemical and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

Abstract The preferential solvation of Li⁺ in propylene carbonate (PC) and *N,N*-dimethylformamide (DMF) mixed solvents has been studied by ¹³C NMR technique at various solvent and lithium salt concentration. The difference in the chemical shifts of the solvent with and without the electrolyte was attributed to the coordination of the solvent to Li⁺. Based on the observed dependence of the ¹³C NMR chemical shift for the solvents on the composition of the electrolyte, the coordinated atoms of the solvents to Li⁺ have been determined. The solvation ability of DMF to Li⁺ was found to be stronger than PC from the variation of coordination shift with the molar fraction of PC. It was shown that the molar ratio of PC to DMF molecules in the first solvation shell of Li⁺ was 0.12 in the ternary solution with equal mole of PC and DMF. These results indicated that Li⁺ was solvated preferentially by DMF molecules in the LiClO₄+PC+DMF mixtures.

Keywords lithium cation; propylene carbonate; *N,N*-dimethylformamide; preferential solvation; ¹³C NMR

锂电池电解质溶液的性质是溶液中离子-溶剂和离子-离子等复杂相互作用的宏观体现, 这些微观相互作用是决定电液乃至电池性能的根本原因之一. 深入研究锂电池电解质溶液中的离子溶剂化和缔合现象, 对于掌握电解质中离子-溶剂和离子-离子相互作用对溶液宏观性质的影响规律, 优化电解液的组成, 实现电极/电解液的配伍性, 开发新的电解质体系均具有重要的学术和应用价值. 锂盐+碳酸丙烯酯(PC)+*N,N*-二甲基甲酰胺

(DMF)混合物是锂电池电解液的重要模拟体系. 在前期中工作中^[1,2], 我们研究了电解质溶液的某些宏观物理化学性质. 根据所得到的实验结果, 分析了Li⁺在PC+DMF混合溶剂中的溶剂化行为, 认为Li⁺与PC以及DMF分子均发生了较强的溶剂化作用, 导致Li⁺的标准偏摩尔体积基本上不随溶剂的组成而变化. 但是, Li⁺的溶剂化是通过Li⁺与溶剂分子的哪个官能团相互作用而实现的? Li⁺是否被混合溶剂中的某一组分优先溶剂化?

* E-mail: jwang@henannu.edu.cn

Received January 5, 2006; revised June 19, 2006; accepted July 17, 2006.

国家自然科学基金(No. 29973009)和河南省高校青年骨干教师资助计划资助项目.

宏观的研究方法对这些问题很难给出确切的描述. 谱学研究方法^[3-7], 特别是核磁共振光谱技术, 能够通过研究溶质或溶剂分子的特征谱带的位置、强度和形状的变化, 获取电解质溶液中离子-溶剂、离子-离子相互作用的微观信息. 鉴于此, 本文采用 ^{13}C NMR 光谱技术研究了 LiClO_4 在 PC+DMF 混合溶剂中的优先溶剂化作用, 根据溶剂分子中碳原子的化学位移随锂盐浓度以及溶剂组成的变化关系确定了与 Li^+ 直接配位的溶剂分子上的原子, 定量计算了 Li^+ 第一溶剂化壳层的组成, 提供了 Li^+ 被 DMF 优先溶剂化的证据.

1 实验部分

1.1 溶液配制

$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (北京百利化学品开发中心产品, 分析纯), 用无水乙醇或乙腈重结晶一次, 于 393 K 真空干燥 24 h, 然后缓慢升温至 443 K, 真空干燥 36 h. 碳酸丙烯酯(洛阳化工厂产品, 化学纯), 先用 4 \AA 分子筛干燥, 然后减压蒸馏 2~3 次, 收取中间馏分. N,N -二甲基甲酰胺(天津市天河化学试剂厂产品, 分析纯), 先用 4 \AA 分子筛和固体 MgSO_4 干燥, 然后减压蒸馏 2 次, 收取中间馏份. 溶液用重量法配制. 先配制一定组成的二元混合溶剂, 其组成用 PC 的摩尔分数 x_{PC} 表示, 从 0 到 1 分布 8 个实验点. 然后在已知质量的混合溶剂中加入一定质量的锂盐, 配制一系列锂盐浓度不同的三元溶液. 锂盐的浓度以质量摩尔浓度($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 表示. 有机溶剂中的微量水分用 Karl Fischer 方法测定, 在提纯过的溶剂中均加入 4 \AA 分子筛, 放入盛有五氧化二磷的保干器中密闭保存. 样品称量在全自动分析天平上完成, 天平精度为 $\pm 0.1 \text{ mg}$. 溶液的配制和样品的测量均在空调控温 ($\sim 298 \text{ K}$) 和除湿的房间内进行.

1.2 ^{13}C NMR 谱的测定

^{13}C NMR 谱的测定采用 Bruker 公司生产的 AV-400 MHz 反相 5 mm 宽带探头超导核磁共振仪. 实验温度为 298 K. 在实验过程中, 我们在 5 mL 的 NMR 管中加入约 0.6 mL 样品溶液, 然后插入一支封有一定量氘代苯(作为锁场溶剂)和四甲基硅烷(TMS)(作为标定化学位移的基准)的毛细管. 插入毛细管时, 应缓慢均匀, 不能使管中溶液产生气泡, 否则影响测定. 同时要求毛细管的轴和 NMR 管的轴处于平行位置, 以使 NMR 管放入磁场后旋转均匀. ^{13}C NMR 信号的采集采用 60° 脉冲, 脉冲宽度 $6.0 \mu\text{s}$, 谱宽 20 kHz, 累加 64 次, 傅立叶变化点数为 32 k. 根据化学位移的大小对所采集的信号进行归属. 应该指出, 由于与离子配位和未配位的溶剂分子在溶液中迅速交换, 相对于 NMR 信号检测时间来说变化

非常快, 所以实验得到的混合体系中溶剂分子的 ^{13}C 信号是一个包括配位溶剂分子和未配位溶剂分子的平均信号.

2 结果与讨论

为了便于区分有机溶剂分子的每个 C 原子, 图 1 出示所研究的有机溶剂 PC 和 DMF 的 ^{13}C NMR 谱, 并将其对应的 C 原子逐一进行标记. 未标记的是氘代苯的 ^{13}C NMR 信号. PC 和 DMF 在纯液态、PC+DMF 混合溶剂以及含 PC+DMF+ LiClO_4 ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 三元溶液中的 ^{13}C 化学位移值列在表 1 中.

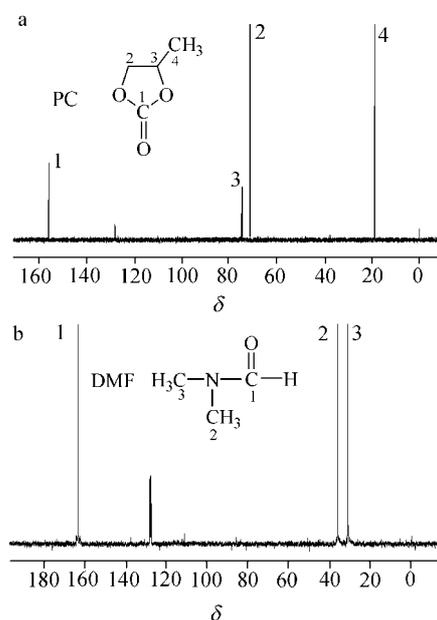


图1 有机溶剂PC(a)和 DMF(b)分子的 ^{13}C NMR 谱及其对应碳原子的归属

Figure 1 ^{13}C NMR spectra of PC (a) and DMF (b) and the numbering of each carbon for the solvents used in this study

2.1 PC 或 DMF 分子的配位原子

在研究混合体系之前, 首先对单一溶剂 PC 或 DMF 分子中 C 原子的化学位移 δ_{C} 随 LiClO_4 浓度的变化关系进行研究, 该关系示于图 2. 结合本实验体系的特点, 综合考虑碳谱中影响化学位移的因素, 如果溶剂分子上的某一原子与 Li^+ 发生配位作用, 那么配位原子周围的电子云密度会显著下降, 从而导致其邻近原子的化学位移向低场移动, 也就是使其位移值迅速增加. 从图中可以看出, 对于 PC 分子, 除了 C(4)原子的化学位移不受浓度的影响外, C(1), C(2)和 C(3)的化学位移均随锂盐的浓度线性增加, 其斜率之比为 $1 : 0.67 : 0.41$. 由于 PC 分子上的 C(1)(即 $\text{C}=\text{O}$ 上的碳原子)的化学位移对锂盐

表 1 DMF 和 PC 分别在纯液态、PC+DMF 混合溶剂以及 PC+DMF+LiClO₄ (1.0 mol·kg⁻¹)三元溶液中的 ^{13}C 化学位移
Table 1 ^{13}C NMR chemical shift of DMF and PC in pure liquids, PC+DMF mixed solvents and PC+DMF+LiClO₄ (1.0 mol·kg⁻¹) solutions

x_{PC}^a	$m_{\text{LiClO}_4}^b$	DMF			PC			
		C(1)	C(2)	C(3)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
0.000	0.0	163.07	36.27	31.14				
0.000	1.0	163.65	36.53	31.35				
0.248	0.0	163.00	36.21	31.08	155.98	71.53	74.78	19.27
0.248	1.0	163.78	36.57	31.37	156.06	71.55	74.85	19.25
0.402	0.0	162.96	36.17	31.04	155.96	71.48	74.74	19.21
0.402	1.0	163.99	36.66	31.43	156.10	71.52	74.85	19.19
0.493	0.0	162.93	36.16	31.02	155.94	71.45	74.71	19.17
0.493	1.0	164.05	36.69	31.45	156.12	71.51	74.84	19.16
0.639	0.0	162.90	36.13	30.99	155.93	71.41	74.68	19.12
0.639	1.0	164.23	36.77	31.51	156.20	71.51	74.87	19.10
0.711	0.0	162.89	36.11	30.97	155.92	71.39	74.67	19.10
0.711	1.0	164.34	36.82	31.54	156.27	71.52	74.91	19.08
0.869	0.0	162.86	36.09	30.94	155.90	71.34	74.64	19.04
0.869	1.0	164.60	36.97	31.63	156.69	71.66	75.16	19.03
1.000	0.0				155.89	71.31	74.61	19.00
1.000	1.0				157.06	71.79	75.40	18.99

^a PC 在混合溶剂中的摩尔分数; ^b LiClO₄ 在混合物溶剂中的质量摩尔浓度.

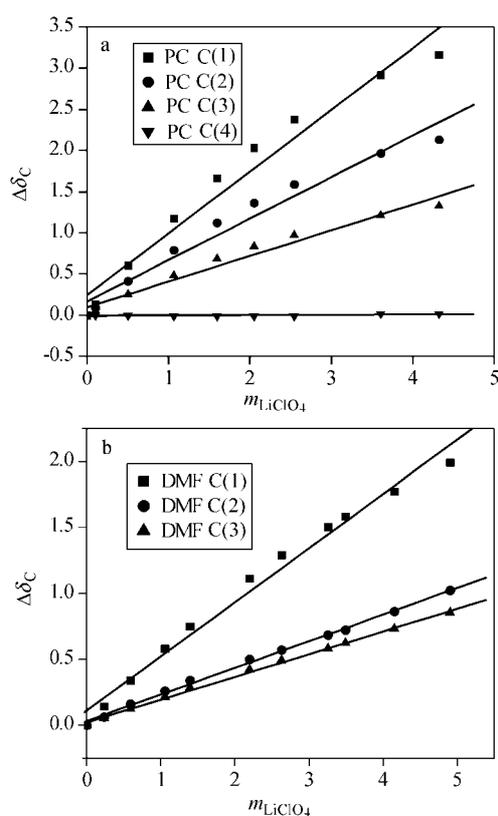


图 2 在 PC+LiClO₄ (a)和 DMF+LiClO₄ (b)溶液中, PC 或 DMF 分子的 ^{13}C NMR 化学位移随电解质浓度的相对变化关系
Figure 2 Dependence of the relative ^{13}C NMR chemical shift of PC or DMF on the molality of the electrolyte in PC+LiClO₄ (a) and DMF+LiClO₄ (b) solutions

的浓度比较敏感(斜率较大), 可以判断 Li^+ 主要与 $\text{C}=\text{O}$ 上的氧原子发生了较强的配位作用. 在 PC 分子中, $\text{C}=\text{O}$ 与 $\text{O}-\text{C}(2)$ 和 $\text{O}-\text{C}(3)-\text{C}(4)$ 形成超共轭体系, $\text{C}=\text{O}$ 上的氧原子与 Li^+ 配位后, 整个体系的电子云分布都发生了变化, 变化的程度因距离的增大而减弱, 故化学位移的变化依次减弱. 对于 DMF 分子来说, 三个 C 原子 [C(1), C(2)和 C(3)]的化学位移均随 LiClO₄ 浓度的增加而线性增加, 其斜率之比为 1 : 0.49 : 0.41. 同样根据 DMF 分子的碳原子的化学位移对锂盐浓度的敏感程度, 可以认为 Li^+ 主要与 $\text{O}=\text{CN}$ 上的氧原子发生了较强的配位作用. 量子化学计算表明^[8], DMF 分子中氧原子上的原子电量(-0.5025)要远大于氮原子的电量(-0.1097), 同时氮原子还要受到两个甲基的束缚, 空间位阻效应较大. 因此可以判断, Li^+ 与 DMF 分子的相互作用主要是通过 $\text{O}=\text{CN}$ 上的氧原子来进行的.

2.2 Li^+ 在混合溶剂中的优先溶剂化

下面我们来分析 LiClO₄+PC+DMF 混合物中溶剂分子的 ^{13}C NMR 信号随混合溶剂组成的变化关系. 固定 LiClO₄ 浓度为 1.0 mol·kg⁻¹, 改变 PC 在混合溶剂中的摩尔分数, 可以分析碳原子的化学位移随混合溶剂组成的变化关系. 为了讨论方便, 我们定义 $\Delta\delta_{\text{A}}$ 为配位位移(coordination shift)值, 并通过下式计算得到:

$$\Delta\delta_{\text{A}} = \delta_{\text{A}}^{\text{L.M}} - \delta_{\text{A}}^{\text{M}} \quad (1)$$

其中 $\delta_A^{L,M}$ 和 δ_A^M 分别表示溶剂 A 在含有 LiClO_4 ($1.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的三元体系和不含 LiClO_4 的二元溶剂中的 ^{13}C NMR 化学位移值. 显然, $\Delta\delta_A$ 反映了离子与溶剂的相互作用, 其结果可由表 1 数据计算得到.

计算结果表明, 在所研究的混合物中, PC 分子上的 C(4)原子的配位位移值很小, 且为负值. 其它碳原子的配位位移均为正值, 并随 PC 含量的增加而增大. 但是, PC 分子中 C=O 基团上的碳原子和 DMF 分子中 O=CN 基团上碳原子的配位位移对溶液组成的变化最敏感. 这表明, 在 $\text{LiClO}_4+\text{PC}+\text{DMF}$ 混合物中, Li^+ 仍与 PC 分子中的 C=O 氧原子、DMF 分子中的 O=CN 氧原子发生较强的配位作用. 但是, 配位位移数值的大小只能定性说明溶剂分子与离子的相互作用情况, 而不能定量表征这种相互作用的强度. 为此, 我们将配位位移进行归一化处理, 定义归一化配位位移为:

$$S_A = (\delta_A^{L,M} - \delta_A^M) / (\delta_A^L - \delta_A) \quad (2)$$

其中 δ_A^L 和 δ_A 分别表示溶剂分子 A 在含有锂盐 ($1.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和不含锂盐情况下的 ^{13}C NMR 化学位移值. 图 3 表示出在 $\text{LiClO}_4+\text{PC}+\text{DMF}$ 体系中, PC 或 DMF 分子中各个碳原子的归一化配位位移 S_A 随混合溶剂组成的变化关系. 其中 PC 分子上的 C(4)原子的归一化配位位移随混合溶剂中 PC 摩尔分数的变化关系没有在图中表示, 因为其配位位移值太小, 从而计算出的归一化配位位移具有很大的误差.

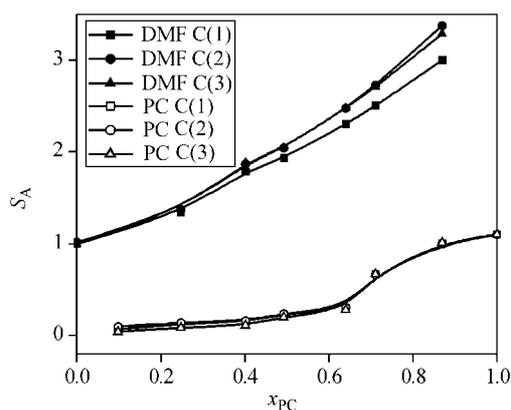


图 3 在 $\text{LiClO}_4+\text{PC}+\text{DMF}$ 混合物中 PC 和 DMF 分子中碳原子的归一化配位位移随混合溶剂中 PC 摩尔分数的变化关系

Figure 3 The normalized coordination shift for carbon atoms of PC and DMF in $\text{LiClO}_4+\text{PC}+\text{DMF}$ mixtures as a function of molar fraction of PC in the mixed solvents

从图 3 可以看出, 在三元混合物中无论是 PC 还是 DMF 分子中的任一碳原子, 虽然其配位位移随组成的变化趋势差别较大, 但是归一化配位位移随混合溶剂组成的变化曲线却彼此相互靠近. 这是因为用公式(2)归

一化后的化学位移相对变化消除了对结合位点的依赖性, 在某种程度上反映的是分子整体对体系组成变化的响应. 这意味着与任一具有配位能力的基团相连接的碳原子都可以用其归一化配位位移来衡量溶剂分子与离子相互作用的强弱. 总的来说, 在所研究的体系中, DMF 分子中碳原子的归一化配位位移较 PC 大.

从图 3 还可以看出, DMF 分子中的所有碳原子的归一化配位位移均随混合溶剂中 PC 摩尔分数的增加从 1 逐渐增加. 而对于 PC 分子, 其碳原子的归一化配位位移在 $x_{\text{PC}} < 0.65$ 范围内基本保持不变, 然后随着 PC 含量的继续增加逐渐从 0 增大到 1. 这是因为在混合溶剂中与 Li^+ 配位的主要是 DMF 分子, 在 $x_{\text{PC}} < 0.65$ 范围内参与配位的 PC 分子的比例很低. 由此可以说明, DMF 分子与 Li^+ 的配位能力要强于 PC 分子. 也就是说, 在 $\text{LiClO}_4+\text{PC}+\text{DMF}$ 混合物中, Li^+ 优先与 DMF 分子发生相互作用, 锂离子第一溶剂化层中存在的 DMF 分子比 PC 分子多. 从 PC 和 DMF 的 D_N (Donor number) 值存在较大的差异 (DMF, 26.6; PC, 15.1) 也可以解释这一现象.

我们前期的研究结果表明^[1]: Li^+ 在 PC+DMF 混合溶剂中的标准偏摩尔体积与溶剂的组成无关, 基本上是一常数. 由此可以认为, 虽然 DMF 分子优先与 Li^+ 发生相互作用, 但由于它与 PC 分子在体积大小、空间位阻、介电性质上相差不大, 从而对 Li^+ 的摩尔体积未造成显著的影响. 因此, 通过 NMR 方法可以更深入地了解电解质溶液中离子与溶剂分子的相互作用本质, 从而为宏观物理化学性质的解释提供依据.

2.3 Li^+ 溶剂化层中溶剂分子的分配

前面定性地讨论了在不同组成的 $\text{LiClO}_4+\text{PC}+\text{DMF}$ 混合物中, DMF 分子与 Li^+ 的优先溶剂化现象. 下面我们试图计算 Li^+ 第一溶剂化层中 PC 和 DMF 分子的比例, 以进一步定量分析溶剂分子被 Li^+ 优先溶剂化的程度. 在实验中, 每个被检测的碳原子都只得到一种 NMR 信号. 说明在混合体系中, 与 Li^+ 配位和没有配位的溶剂分子交换非常迅速, 相对于 NMR 检测时间非常短. 从而被检测到的化学位移为平均化学位移, 是配位和未配位碳原子化学位移加权的结果. 在锂盐 ($1.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) + 纯溶剂 A 的溶液中, 溶剂 A 的平均化学位移可以定义为:

$$\delta_A^L = (\delta_{A,0}^u \cdot n_{A,0}^u + \delta_{A,0}^c \cdot n_{A,0}^c) / (n_{A,0}^u + n_{A,0}^c) \quad (3)$$

其中, $\delta_{A,0}^u$ 和 $\delta_{A,0}^c$ 分别表示没有配位和已配位的溶剂分子的化学位移, $n_{A,0}^u$ 和 $n_{A,0}^c$ 分别表示它们所对应物质的量. 在这里, 考虑到阴离子具有较大的半径和较低的电荷密度, 它们与溶剂分子的相互作用较弱, 忽略了与溶剂分子的相互作用所带来的影响.

同样, 对于锂盐(1.0 mol·kg⁻¹)+混合溶剂(A+B)体系, 溶剂 A 的平均化学位移可通过下式进行计算:

$$\delta_A^{L,M} = (\delta_A^u \cdot n_A^u + \delta_A^c \cdot n_A^c) / (n_A^u + n_A^c) \quad (4)$$

其中 n_A^u 和 n_A^c 分别代表混合溶剂中未配位和已配位的溶剂 A 的物质的量. 在这里, 没有考虑共溶剂 B 对没有配位的溶剂 A 的影响. 这是因为如果溶剂分子通过羰基氧原子与 Li⁺ 发生相互作用, 相隔超过 5 个键的两溶剂分子的原子之间的相互作用对 C 信号的化学位移的影响可以忽略^[7]. 假设 $\delta_A^M = \delta_A^u$, $\delta_A = \delta_{A,0}^u$, 联立求解方程(2~4), 可以得到如下结果:

$$S_A = [n_A^c / (n_A^u + n_A^c)] / [n_{A,0}^c / (n_{A,0}^u + n_{A,0}^c)] \quad (5)$$

对于混合物中的共溶剂 B, 同样可以得到

$$S_B = [n_B^c / (n_B^u + n_B^c)] / [n_{B,0}^c / (n_{B,0}^u + n_{B,0}^c)] \quad (6)$$

结合方程(5)和(6), 可以得到:

$$S_A/S_B = [n_A^c / (n_A^u + n_A^c)] \times [n_{B,0}^c / (n_{B,0}^u + n_{B,0}^c)] / [n_{A,0}^c / (n_{A,0}^u + n_{A,0}^c)] \times [n_B^c / (n_B^u + n_B^c)] \quad (7)$$

据报道, Li⁺ 在 PC^[8], DMF^[9], EC^[10] 和 AN^[11] 等有机溶剂中的溶剂化数都为 4. 如果假设 Li⁺ 在溶剂 A 和共溶剂 B 中的溶剂化数相等, 则方程(7)可以简化为:

$$S_A/S_B = [n_A^c / (n_A^u + n_A^c)] / [n_B^c / (n_B^u + n_B^c)] \quad (8)$$

方程(8)也可以表示为:

$$n_A^c / n_B^c = (S_A/S_B)(n_A^u + n_A^c) / (n_B^u + n_B^c) \quad (9)$$

这样, 在任何组成的混合溶剂中, 溶剂 A 和共溶剂 B 在 Li⁺ 第一溶剂化层中所占的比率便可以通过上式计算得到. 显然, 该比率的大小仅与溶剂分子的归一化配位位移和混合溶剂的组成有关. 根据该方程计算得到的 Li⁺ 溶剂化层中 PC 和 DMF 分子的分配随混合溶剂组成的变化情况示于图 4. 其中 x_{PC} 表示 PC 在混合溶剂中的摩尔分数, x_{PC}^c 表示 PC 在 Li⁺ 配位层中的摩尔分数.

曲线的弯曲程度反映了两种溶剂分子对 Li⁺ 溶剂化能力的差异. 对于所研究的三元混合物, 当混合溶剂中 PC 的摩尔分数小于 0.5 时, 溶剂化层中 PC 的含量非常低, 说明 Li⁺ 在很大程度上被 DMF 分子选择溶剂化. 只有当混合溶剂中 PC 的摩尔分数大于 0.5 时, 溶剂化层中 PC 分子的含量才陡然增加. 这与前面根据归一化配位位移随溶剂组成的变化关系定性判断 Li⁺ 的优先溶剂化所得到的结论是一致的. 通过计算得到, 在 $x_{PC} = 0.5$ 的混合溶剂中, PC 与 DMF 分子在 Li⁺ 的第一溶剂化层中的比率为 0.12. 可以看出, 在这种情况下 DMF 对 Li⁺ 的溶剂化能力大约是 PC 分子的 8 倍. 不过应该指出, 我们在计算过程中进行了一些假设和近似处理, 例如没有考虑

离子缔合度随溶剂组成以及电解质浓度的变化情况. 实际上, 在介电常数较低的溶剂中, 被溶剂分子配位的阳离子还可以与阴离子缔合形成溶剂分割离子对等. 当离子对存在时, 阴离子将进入到溶剂化层中, 从而降低 Li⁺ 的溶剂化数. 这一结论在 Matsubara 等^[7] 的研究中也得到了反映.

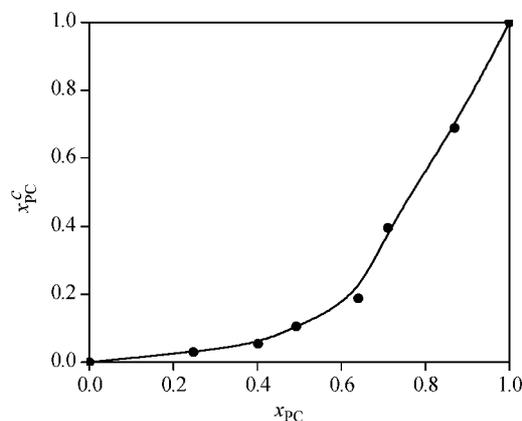


图 4 Li⁺ 的第一溶剂化层中溶剂分子的组成随混合溶剂中 PC 摩尔分数的变化关系

Figure 4 Solvent composition in the first coordination shell of lithium ion against the molar fraction of PC in the mixed solvents

3 结论

通过研究 PC+LiClO₄, DMF+LiClO₄ 和 PC+DMF+LiClO₄ 混合物中 PC 和 DMF 分子中 C 原子的化学位移随锂盐浓度和溶剂组成的变化关系, 得到以下主要结论:

无论是在纯溶剂还是在混合溶剂中, Li⁺ 与 PC 或 DMF 分子均发生了较强的相互作用. 这种相互作用主要是通过 PC 分子中 C=O 上的氧原子和 DMF 分子中 O=CN 上的氧原子实现的, 因为这些原子含有孤对电子, 具有较高的电负性. 但是, Li⁺ 与这两种溶剂分子的相互作用不是等价的. 定量计算表明, 两种溶剂分子对 Li⁺ 的溶剂化能力遵从下列顺序: DMF > PC. 在 $x_{PC} = 0.5$ 的混合溶剂中, PC 与 DMF 分子在 Li⁺ 的第一溶剂化层中的比率为 0.12, 说明在 LiClO₄+PC+DMF 混合物中, Li⁺ 被 DMF 分子优先溶剂化.

References

- 1 Zhao, Y.; Wang, J. J.; Xuan, X. P.; Lin, R. S. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 307.
- 2 Zhao, Y.; Wang, J. J.; Lin, R. S. *J. Mol. Liq.* **2003**, *108*, 217.
- 3 Reddy, V. P.; Smart, M. C.; Chin, K. B.; Ratnakumar, B. V.; Surampudi, S.; Hu, J. B.; Yan, P.; Prakash, G. K. S.

- Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A294.
- 4 Xuan, X. P.; Zhang, H. C.; Wang, J. J.; Wang, H. Q. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 940 (in Chinese).
(轩小鹏, 张虎成, 王键吉, 汪汉卿, 化学学报, **2004**, *62*, 940.)
- 5 Xuan, X. P.; Wang, J. J.; Zhao, Y.; Zhuo, K. L. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1693 (in Chinese).
(轩小鹏, 王键吉, 赵扬, 卓克垒, 化学学报, **2005**, *63*, 1693.)
- 6 Kwak, S.; Lafleur, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3189.
- 7 Matsubara, R.; Kanenchi, R.; Maekita, N. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3601.
- 8 Xuan, X. P.; Zhang, H. C.; Wang, J. J.; Wang, H. Q. *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 465.
- 9 Alia, J. M.; Edwards, H. G. M. *Vib. Spectrosc.* **2000**, *24*, 185.
- 10 Hyodo, S.; Okabayashi, K. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1557.
- 11 Seo, J. K.; Cheong, B. S.; Cho, H. G. *Spectrochim. Acta* **2002**, *58A*, 1747.

(A0601062 DING, W. F.; LING, J.)