

**ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ БИНАРНОЙ  
СИСТЕМЫ СУЛЬФОЛАН/ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД**

**Л. С. ГАБРИЕЛЯН и Ш. А. МАРКАРЯН\***

Ереванский государственный университет  
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1  
Тел: (37460)710408; E-mail: shmarkar@ysu.am

Постушило 10 IV 2017

Измерены комплексные диэлектрические проницаемости бинарной системы сульфолан/диметилсульфоксид в широком концентрационном интервале в частотной области от 100 МГц до 50 ГГц при 298, 308 и 318 К. Различные релаксационные функции были использованы для обработки частотно-зависимой диэлектрической проницаемости. Показано, что спектральная функция Коула-Девидсона, которая предполагает несимметричное распределение времени релаксации, наиболее точно описывает спектры изученной системы. Отрицательное отклонение избыточного обратного времени релаксации указывает на замедленное вращение диполей из-за наличия диполь-дипольных взаимодействий в системе.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 15.

Сульфолан (СФ) или тетраметилсульфон  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  — циклический сульфон, который благодаря высокой диэлектрической проницаемости и термической стабильности находит широкое применение в качестве полярного растворителя в литиевых химических источниках тока [1-3]. В последние годы возрос интерес к изучению физико-химических свойств бинарных систем, содержащих СФ, с целью выявления характера межмолекулярных взаимодействий [4-12]. Одним из эффективных спектральных методов для изучения структурных и динамических свойств растворов, а также природы межмолекулярных взаимодействий является спектроскопия диэлектрической релаксации (СДР) [13]. На основе анализа диэлектрической проницаемости разбавленного раствора сульфолана в бензоле при 9.885 ГГц было показано, что в данной системе преобладает мономерная структура сульфолана [4, 5]. В работах [7, 9] анализ объемных и диэлектрических свойств водных растворов суль-

фолана выявил наличие водородно-связанных структур в этих системах. Диэлектрическая проницаемость бинарных растворов сульфолан/*N*-метилдиэтаноламин была представлена в работе [10]. Кроме того, следует отметить, что диметилсульфоксид (ДМСО) – полярный апротонный растворитель, также удовлетворяет требованиям, предъявляемым к растворителям в литиевых источниках тока [2]. Поэтому изучение диэлектрических особенностей бинарной системы СФ/ДМСО является актуальным. Целью данной работы является исследование диэлектрических свойств бинарной системы СФ/ДМСО в широком концентрационном интервале.

## Экспериментальная часть

Сульфолан (Sigma-Aldrich, 99%) и диметилсульфоксид (Sigma-Aldrich, 99.9%) использовались без дальнейшей очистки. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости во всем концентрационном диапазоне ( $0 \leq X_{\text{СФ}} \leq 1$ , где  $X_{\text{СФ}}$  – мольная доля сульфолана) проводились в широкой области частот от 100 МГц до 50 ГГц при разных температурах от 298 до 318 К с использованием микроволнового анализатора (a microwave PNA-L network analyzer, Agilent Technologies). Калибровка проводилась на всех частотах с использованием трех стандартов. Для каждого образца регистрировались несколько спектров, которые усреднялись. Анализ частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости проводился математической программой "TableCurve" с использованием соответствующих аппроксимирующих функций.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены частотные зависимости реальной  $\epsilon'(v)$  и мнимой  $\epsilon''(v)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*(v) = \epsilon'(v) - i\epsilon''(v)$  системы СФ/ДМСО при 308 К. Так как диэлектрические спектры включают широкий диапазон частот, зависимости целесообразно изобразить на логарифмической диаграмме. Как видно из рис. 1б, с увеличением концентрации сульфолана наблюдается сдвиг положения максимума мнимой части комплексной проницаемости в сторону низких частот, что указывает на увеличение времени релаксации в системе. На рис. 2 представлены спектры диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(v)$  и диэлектрических потерь  $\epsilon''(v)$  бинарной системы СФ/ДМСО при мольной доле сульфолана  $X_{\text{СФ}} = 0.7$  и при разных температурах от 298 до 318 К. Сдвиг спектра поглощения  $\epsilon'(v)$  и спектра дисперсии  $\epsilon''(v)$  в сторону высоких частот с повышением температуры указывает на уменьшение времени релаксации.

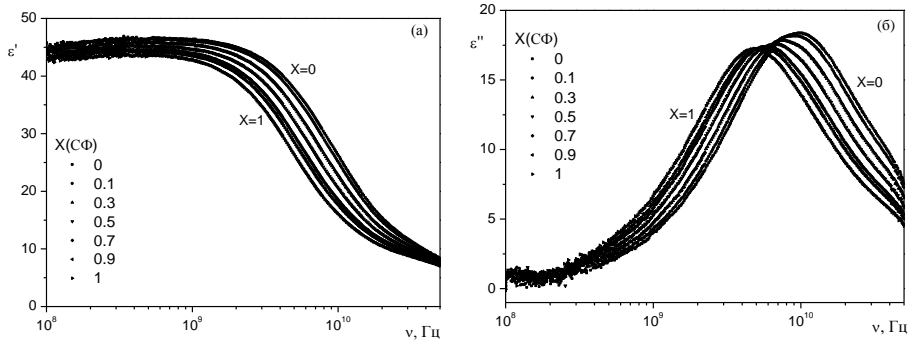


Рис. 1. Спектры диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon'(\nu)$  (а) и диэлектрических потерь  $\varepsilon''(\nu)$  (б) бинарной системы СФ/ДМСО при 308 К в концентрационном диапазоне  $0 \leq X_{C\Phi} \leq 1$ .

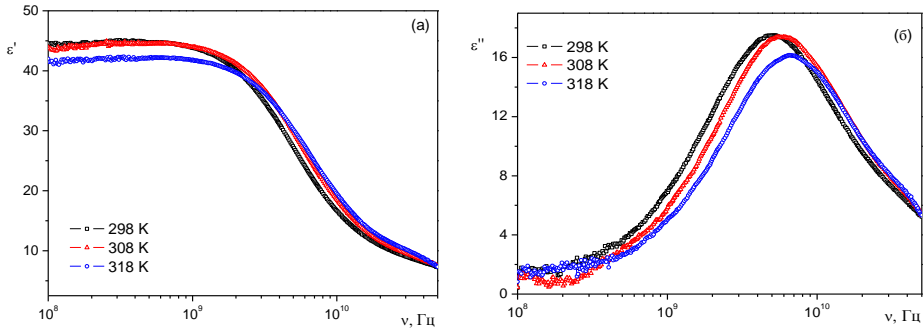


Рис. 2. Спектры диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon'(\nu)$  (а) и диэлектрических потерь  $\varepsilon''(\nu)$  (б) бинарной системы СФ/ДМСО ( $X_{C\Phi}=0.7$ ) при разных температурах.

Результаты измерения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  и потерь  $\varepsilon''$  многих жидкостей показывают, что экспериментальные точки хорошо ложатся на дугу полуокружности, описывающей зависимость  $\varepsilon''$  от  $\varepsilon'$  (диаграмма Коула-Коула). Экспериментальные результаты, полученные при исследовании бинарной системы СФ/ДМСО, показали, что зависимость  $\varepsilon''$  от  $\varepsilon'$  не является симметричной, а соответствует скошенной дуге (рис. 3), что свидетельствует об асимметричном распределении времени релаксации в данной системе.

В общем случае частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(\nu)$  представляет собой сумму функций Гавриляка-Негами:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_j}{[1 + (i2\pi\nu\tau_j)^\alpha]^\beta}, \quad (1)$$

где  $\Delta\varepsilon$  — амплитуда релаксации,  $\tau$  — время релаксации,  $\varepsilon_\infty$  — диэлектрическая постоянная при сверхвысоких частотах,  $\alpha$  и  $\beta$  — эмпирические

параметры ( $\epsilon \in [0,1]$ ), регулирующие ширину и форму релаксационного распределения [13].

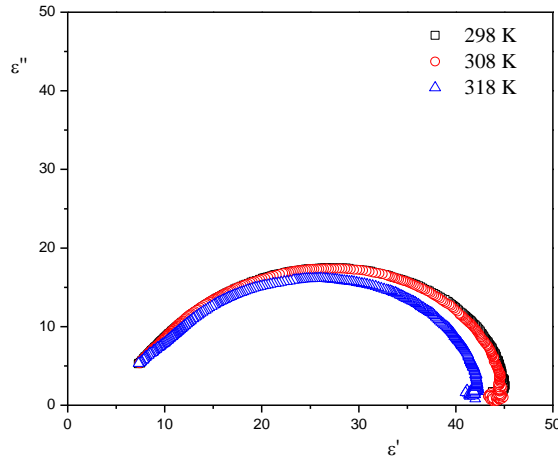


Рис. 3. Диаграмма Коула-Коула бинарной системы СФ/ДМСО ( $X_{СФ}=0.7$ ) при разных температурах.

Математический анализ позволяет описать диэлектрические спектры бинарной системы СФ/ДМСО с помощью уравнения Коула-Девидсона (CD), где  $\alpha$  параметр равен 0:

$$\epsilon_{CD}^*(\nu) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + i2\pi\nu\tau_{CD})^{\beta}}. \quad (2)$$

Параметр  $\beta$  ( $0 < \beta \leq 1$ ) описывает асимметричное распределение релаксационной функции для частот  $\omega > 1/\tau_{CD}$ , где  $\omega$  — циклическая частота,  $\tau_{CD}$  — время релаксации Коула-Девидсона. При  $\beta=1$  уравнение переходит в функцию Дебая.

Для аппроксимации частотных зависимостей реальной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости были использованы следующие функции Коула-Девидсона:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})(\cos\varphi)^{\beta} \cos\beta\varphi, \quad (3)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})(\cos\varphi)^{\beta} \sin\beta\varphi, \quad (4)$$

где  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\varphi = \arctg\omega\tau$  и  $\epsilon_s$  — статическая диэлектрическая проницаемость.

Рассчитанные диэлектрические параметры бинарной системы СФ/ДМСО, такие, как статическая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_s$ ), сила релаксации ( $\Delta\epsilon$ ), время релаксации ( $\tau$ ), эмпирический параметр Коула-Девидсона ( $\beta$ ) и среднее время релаксации по распределению

Коула-Девидсона  $\langle \tau_{CD} \rangle$  ( $\langle \tau_{CD} \rangle = \beta \tau_{CD}$  [14]), при разных температурах обобщены в таблице.

Таблица

**Релаксационные параметры бинарной системы СФ/ДМСО  
в концентрационном диапазоне  $0 \leq X_{C\Phi} \leq 1$  при температурах  
298, 308 и 318 К**

$X_{C\Phi}$	$\epsilon_S$	$\Delta\epsilon$	$\tau_{CD}, ns$	$\beta$	$\langle \tau_{CD} \rangle = \tau * \beta$
<i>T=298 K</i>					
0	46.60	41.61	22.74	0.812	18.46
0.1	46.45	40.71	24.89	0.797	19.84
0.3	46.09	40.33	29.62	0.777	23.01
0.5	45.57	39.75	34.24	0.771	26.40
0.7	44.95	38.98	38.73	0.778	30.13
0.8	44.77	39.30	38.14	0.834	31.81
0.9	44.28	39.29	39.02	0.876	34.18
1	44.00	37.48	39.89	0.899	35.86
<i>T=308 K</i>					
0	46.42	41.43	19.11	0.830	15.86
0.1	46.23	40.56	21.06	0.821	17.29
0.3	45.76	40.06	24.27	0.810	19.66
0.5	45.08	39.09	27.90	0.808	22.54
0.7	44.56	38.57	31.85	0.823	26.21
0.8	44.28	38.29	34.30	0.824	28.26
0.9	44.09	38.09	35.23	0.825	29.06
1	42.46	35.84	35.19	0.861	30.30
<i>T=318 K</i>					
0	44.02	40.30	17.23	0.812	13.99
0.1	44.05	40.17	18.84	0.804	15.15
0.3	43.51	38.62	22.19	0.789	17.51
0.5	42.94	37.95	25.55	0.790	20.18
0.7	42.31	37.31	28.39	0.800	22.71
0.8	42.14	37.14	30.43	0.790	24.04
0.9	41.94	36.95	33.13	0.770	25.51
1	41.16	34.41	30.82	0.859	26.47

Как видно из таблицы, при всех температурах с увеличением концентрации сульфолана наблюдаются монотонное снижение статической диэлектрической проницаемости и одновременное увеличение времени диэлектрической релаксации, эмпирический параметр  $\beta$  в зависимости от состава колеблется в пределах 0.77-0.9.

Характер межмолекулярных взаимодействий, протекающих в растворах, отражается в величинах избыточных диэлектрических параметров, таких, как избыточное обратное время релаксации  $(1/\tau)^E$ , которое определяется по уравнению:

$$(1/\tau)^E = (1/\tau)_m - [(1/\tau)_A X_A + (1/\tau)_B X_B], \quad (5)$$

где  $X$  — мольная доля компонента; через индексы  $m$ ,  $A$  и  $B$  обозначены параметры смеси, чистых компонентов  $A$  (сульфолан) и  $B$  (диметилсульфоксид), соответственно. Избыточное обратное время релаксации  $(1/\tau)^E$  представляет собой среднее расширение диэлектрического спектра [15].

Избыточные величины дают качественную информацию о природе межмолекулярных взаимодействий в системе:

если  $(1/\tau)^E = 0$ : нет изменений в динамике жидкостей  $A$  и  $B$ ;

$(1/\tau)^E < 0$ : взаимодействие между  $A$  и  $B$  генерирует поле, приводящее к замедлению вращения эффективного дипольного момента;

$(1/\tau)^E > 0$ : взаимодействие между  $A$  и  $B$  генерирует поле, приводящее к ускорению вращения эффективного дипольного момента, т.е. поле способствует вращению диполей.

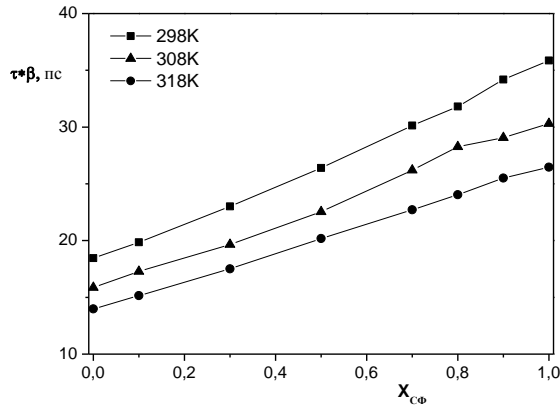


Рис. 4. Зависимость среднего времени диэлектрической релаксации (по функции Коула-Девидсона,  $\tau_{CD}$ ) от мольной доли сульфолана в системе СФ/ДМСО при разных температурах.

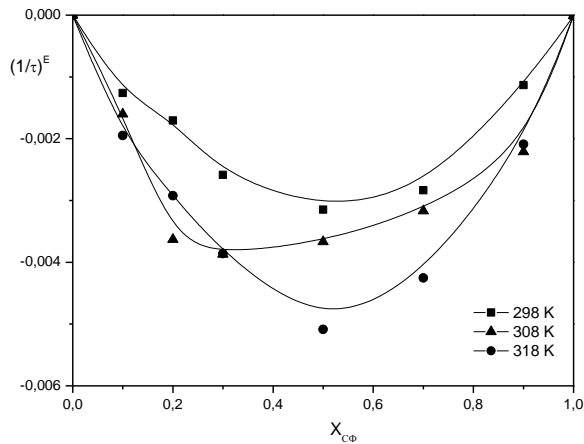


Рис. 5. Зависимость избыточного обратного времени релаксации от мольной доли сульфолана в системе СФ/ДМСО при разных температурах.

Концентрационные зависимости среднего времени релаксации  $\langle \tau_{CD} \rangle$  и избыточного обратного времени релаксации  $(1/\tau)^E$  представлены на рис. 4 и 5. Как видно из рис. 5, зависимость избыточного обратного времени релаксации от мольной доли сульфолана в системе СФ/ДМСО имеет отрицательное значение, что свидетельствует о замедлении вращения диполей. Величина  $(1/\tau)^E$  в десять раз меньше избыточного обратного времени релаксации водного раствора сульфолана [9]. Если в водном растворе сульфолана замедление вращения диполей связано с образованием водородно-связанных структур, то в системе СФ/ДМСО данный результат является следствием диполь-дипольных взаимодействий между молекулами СФ и ДМСО.

Таким образом, методом спектроскопии диэлектрической релаксации рассчитаны структурные и динамические параметры бинарной системы СФ/ДМСО, такие, как диэлектрическая проницаемость, сила релаксации и время релаксации. Полученные результаты могут быть полезными для дальнейших исследований использования бинарной системы СФ/ДМСО в литиевых источниках тока.

*Авторы выражают искреннюю благодарность профессору Г. Вайнгертнеру за предоставление микроволновой лаборатории Института физической химии Рурского университета Бохума (Германия) для проведения измерений.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 15T-ID005.*

## **ՍՈՒԼՖՈՒԱՆ/ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕԲՍԻԴ ԲԻՆԱՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ՌԵԼԱԿՍԱՅԻՆՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

### **Լ. Ս. ԳԱՔՐԻԵԼՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ**

*Ուսումնասիրվել է սուլֆոլան/դիմեթիլսուլֆօբսիդ բինար համակարգի կոմպլեքս դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը լայն կոնցենտրացիոն մարզում 100 ՄՀց-ից մինչև 50 ԳՀց հաճախության տիրույթում 298, 308 և 318 Կ ջերմաստիճաններում: Դիէլեկտրիկ թափանցելիության հաճախությունից կախվածության փորձնական տվյալների մշակման համար օգտագործվել են տարբեր ռելաքսացիոն ֆունկցիաներ: Ցույց է տրվել, որ Կոուլ-Դէվիլիտոնի ֆունկցիան, որը ներկայացնում է ռելաքսացիայի ժամանակի ոչ սիմետրիկ բաշխումը, ամենաճշգրիտն է նկարագրում ուսումնասիրվող համակարգի դիէլեկտրիկ սպեկտրները: Հավելյալ հակադարձ ռելաքսացիայի ժամանակի բացասական արժեքները վկայում են համակարգում դիպոլների պտույտի դանդաղ ընթացքի մասին՝ դիպոլ-դիպոլային փոխազդեցությունների շնորհիվ:*

# THE STUDY OF DIELECTRIC RELAXATION OF SULFOLANE/DIMETHYLSULFOXIDE BINARY MIXTURES

L. S. GABRIELIAN and S. A. MARKARIAN\*

Yerevan State University  
1, A. Manoukian, 0025, Yerevan, Armenia  
E-mail: shmarkar@ysu.am

The complex permittivity of sulfolane/dimethylsulfoxide binary mixtures in the whole concentration range has been measured as a function of frequency between 100 MHz and 50 GHz at 298, 308 and 318 K. Different relaxation spectral functions have been fitted to the measured frequency-dependent permittivity data. It was shown that the Cole-Davidson spectral function, which presumes an asymmetric relaxation time distribution, most accurately describes the spectra of the system studied. The negative sign of excess inverse relaxation time indicates slower rotation of the dipoles due to the dipole-dipole type of interaction taking place in the system.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jow T.R., Xu K., Borodin O., Ue M. Electrolytes for lithium and lithium-Ion batteries, Springer, New-York, 2014, 467 p.
- [2] Reddy T.B. Linden's Handbook of Batteries. McGraw-Hill Education, INC, 2011, 1456 p.
- [3] Sedlarikova M., Vandrak J., Maca J., Bartusek K. // J. New Mat. Electroch. Systems, 2013, v. 16, p. 065.
- [4] Singh D., Thakur N., Sharma D.R. // Russ. J. Phys. Chem., 2011, v. 85, p. 704.
- [5] Singh D., Thakur N., Sharma D.R. // Russ. J. Phys. Chem. A, 2012, v. 86, p. 1936.
- [6] Chaudhari A., Ahire S., Mehrotra S.C. // J. Mol. Liq., 2001, v. 94, p. 17.
- [7] Saleh M.A., Ahmed M.S., Begum S.K. // Phys. Chem. Liq., 2006, v. 44, p. 153.
- [8] Yu Y.X., Liu J.G., Gao G.H. // J. Chem. Eng. Data, 2000, v. 45, p. 570.
- [9] Gabrielyan L.S. // J. Mol. Liquids, 2017, v. 229, p. 217.
- [10] Vahidi M., Moshtari B. // Thermochim. Acta, 2013, v. 551, p.1.
- [11] Mesquita F.M.R., Feitosa F.X., Aznar M., de Sant'Ana H.B., Santiago-Aguiar R.S. // J. Chem.Eng. Data, 2014, v. 59, p. 2196.
- [12] Shokouhi M., Jalili A.H., Mohammadian A.H., Jenab M.H., Nouri S.S. // Thermochim. Acta, 2013, v. 560, p. 63.
- [13] Kremer F., Schönhals A. Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [14] Davidson D.W., Cole R.H. // J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 1417.
- [15] Sengwa R.J., Sankhla S., Khatri V. // J. Mol. Liq., 2010, v. 151, p. 17.