

聚合物电解质中离子输运机制的谱学研究

王兆翔 黄碧英 薛荣坚 黄学杰 陈立泉*

(中国科学院物理研究所固态离子学实验室 北京 100080)

摘要 聚合物电解质是新一代锂离子电池所需要的重要材料。本文从分析聚丙烯腈(PAN)-增塑剂- LiClO_4 体系中各组份间的相互作用出发,用Raman光谱,红外(IR)光谱,X射线光电子能谱(XPS)及核磁共振(NMR)等谱学方法研究了聚合物电解质中各组份之间的相互关系和 Li^+ 离子在聚合物电解质中的输运机理。发现 Li^+ 离子既可与增塑剂分子中含有孤对电子的原子发生作用而形成缔合物,也可与PAN中C-N基团上的N原子发生作用形成缔合物。增塑剂分子通过C=O或S=O基团与PAN的C-N基团以偶极子的形式相互排斥。在与 Li^+ 离子相互作用形成缔合物时,聚合物分子与增塑剂分子间存在激烈的竞争。在凝胶态中的运动是聚合物电解质 Li^+ 离子的主要运动形式。提出了 Li^+ 离子在PAN为基的聚合物电解质中的一种可能传导机制。强调了增塑剂在聚合物电解质中的重要作用。

关键词 Raman光谱,红外光谱,X射线光电子能谱,核磁共振,聚合物电解质,高氯酸锂,聚丙烯腈,增塑剂

聚合物电解质将是新一代锂离子电池所需要的重要材料。对聚合物电解质研究最多、最全面的是聚环氧乙烷(PEO)和聚环氧丙烯(PPO)类电解质。这一类电解质在室温下易于结晶,机械性能差,且离子电导率很低($10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$),远不能满足作为锂离子电池聚合物电解质的应用要求。为此,人们将注意力转向含有增塑剂的聚合物电解质,譬如经过增塑的以聚丙烯腈(PAN)为基的聚合物电解质就具有较高的室温电导率($> 10^{-3} \text{ S/cm}$)^[1]。几年来,我们实验室致力于这一类电解质的研究,积累了较为丰富的经验,并得到一些有意义的结果^[2],如将聚合物电解质的室温电导率提高到 $2.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,同时保证具有较好的机械以及其它性能。在PAN类聚合物电解质中,常用的增塑剂如乙烯碳酸酯(EC)、丙烯碳酸酯(PC)、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)等,其分子的 $\text{O}=\text{C}<$, $\text{O}=\text{S}<$ 基团以及PAN的N-C基团中均含有孤对电子,而 Li^+ 离子本身具有空轨道,当这几种组份相互混合形成一均相体系时,它们之间有可能发生相互作用,形成某些微结构,从而影响聚合物电解质的离子电导率及其它性质。研究聚合物电解质中各组份之间的相互作用和微结构,对于了解 Li^+ 离子在聚合物电解质中的传导机制,从而探索性能更为优良的聚合物电解质具有重要意义。我们采用Raman光谱、红外(IR)光谱、X射线光电子能谱(XPS)和核磁共振波谱(NMR)并结合电化学阻抗谱,研

本文 1997-11-24 收到; 国家自然科学基金(N SFC)部分资助项目,批准号(59672927); 第九次全国电化学会议(1997)优秀论文

* 通讯联系人

究了以 PAN 为基, 以 LiClO_4 为锂离子源, 分别以 EC、PC、DMF、DM SO 等为增塑剂的聚合物电解质体系中各组份间的相互作用和离子在聚合物电解质中的存在状态, 并由此提出聚合物电解质一种可能的离子输运机制和增塑剂在聚合物电解质中的重要作用。现以 PAN-EC- LiClO_4 体系为主要线索, 给出一些代表性的研究结果。

1 样品制备与实验装置

所用试剂均为分析纯, 溶液样品乃由经二次蒸馏的溶剂和经真空干燥的 LiClO_4 以适当的比例混合, 再于 50 的烘箱中加热溶解制得。含有 PAN 的样品则系先将 PAN 与溶剂(含有 LiClO_4) 以适当摩尔比均匀混合后, 于 120 的烘箱中加热 10 h 制得。全部实验均在室温下测量。

用 IFS66+ FRA 106 型 Fourier 变换联合 IR-Raman 谱仪进行光谱测量。Raman 光谱的激发线为 1.064 μm , 激光器输出功率为 200 mW, 采用背散射配置。样品装在用光学玻璃做成的试管中进行 Raman 测量, 样品上的激光斑点直径为 0.1 mm。IR 光谱是将样品涂在 KBr 压片上测得。用 OS/2 操作系统进行谱仪控制和数据采集。

2 实验结果与讨论

2.1 增塑剂与锂盐之间的相互作用

图 1 给出不同浓度的 EC- LiClO_4 溶液的 Raman 光谱。由图可见, EC 的环弯曲振动模(713 cm^{-1}) [3] 的 Raman 峰随 EC- LiClO_4 溶液浓度的增加而变化, 并在 713 cm^{-1} 振动带的高频侧出现一个肩峰, 该肩峰的相对强度随溶液浓度增加而逐渐变大, 直至超过母峰的强度, 成为一个明显的新峰(727 cm^{-1})。此表明 LiClO_4 的加入使 EC 的这一谱带发生了分裂。同样的 Raman 谱带分裂还发生在 EC 的 C=O 基团的呼吸振动模(893 cm^{-1})。IR 光谱测量也给出了相似的结果。

由于 ClO_4^- 离子在非水溶剂中的溶剂化效应很弱 [4], 不会对 EC 的 Raman 或 IR 光谱产生明显影响, 因此这里所发生的谱带分裂现象应认为是 LiClO_4 中的 Li^+ 离子与 EC 的 C=O 基团中的 O 原子间发生缔合作用所致。这一观点同样适用于下面其它溶剂的相关讨论。

在分别以 DMF 和 DM SO 作溶剂的体系中也观察到了类似的但更为明显的相互作用。 Li^+ 离子与 DMF 中 O=C-N< 基团的 O 和 N 原子间都可以发生相互作用。而在 DM SO- LiClO_4 体系中, 则是 Li^+ 离子先将 DM SO 的环形自缔合体结构打破, 然后再与 DM SO 的单体分子作用, 形成离

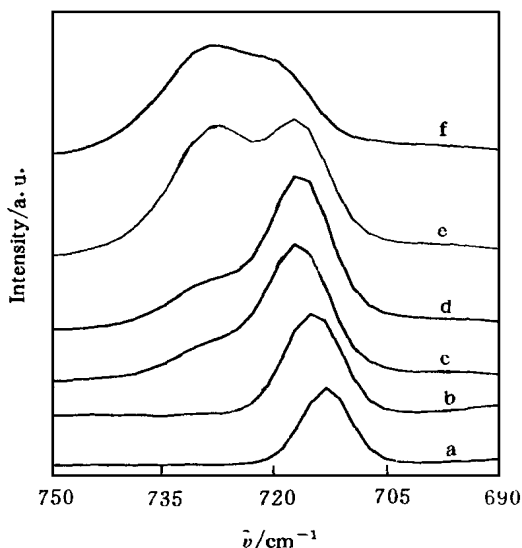


图 1 EC- LiClO_4 溶液浓度逐渐增大时, EC 环弯曲振动模在不同摩尔比(LiClO_4 / EC)下的 Raman 光谱

Fig 1 The Raman spectra of ring bending mode of EC at different molar ratios of LiClO_4 /EC

a) 0; b) 0.13; c) 0.65; d) 1.38; e) 3.11; f) 5.33

子-分子缔合物

定量计算 LiClO_4/EC 体系中 $\text{EC } 713 \text{ cm}^{-1}$ 振动模的相对强度(相对于 EC 的 1230 cm^{-1} 振动峰), 可以确定 Li^+ 离子在 EC 中的配位数和溶液中自由离子的浓度随溶液浓度的变化关系。计算表明, 锂离子在 EC 中的配位数 n_s 为 6, 而溶液中自由 (C_f) 的和发生了缔合 (C_b) 的离子浓度随溶液浓度 (C) 的变化关系则如图 2 所示。进一步分析表明, 溶液浓度增加将对 ClO_4^- 的对称性产生影响并由此而引起振动模分裂。随着 LiClO_4 的浓度增加, 溶液中将出现离子对 ($\text{Li}^+ - \text{溶剂} - \text{ClO}_4^-$) 和离子团 $\{\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-\}_n (n \geq 1)$ 。这些缔合体的出现及其数量增加, 将导致电解质中自由离子浓度和离子电导率的下降。

2.2 增塑剂与 PAN 间的相互作用

测量纯 EC 、纯 PAN 及不同质量比的 PAN-EC 混合物的 Raman 光谱发现, PAN 和 EC 之间也存在较强的相互作用(图 3)。这种相互作用可能是 EC 的 $\text{C}=\text{O}$ 基团与 PAN 的 $\text{C}-\text{N}$ 基团之间以偶极子的形式通过相互排斥引起的, 这有利于锂盐在聚合物电解质中的解离。图 4 表明在 DM SO-PAN 体系中, 随着 PAN 含量的变化增加, 虽然看不到 PAN 的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动频率有明显的位移, 但是该振动模的 Raman 散射截面变小, 表明 DM SO 对 PAN 的 $\text{C}-\text{N}$ 基团也存在一定程度的影响。

2.3 LiClO_4 与 PAN 间的相互作用

PAN $\text{C}-\text{N}$ 基团上的 N 原子含有孤对电子, 很可能与具有空轨道的 Li^+ 离子发生缔合。但在正常使用的聚合物电解质中, 由于锂盐的浓度较低(质量比约 5%), 甚难观察到这种相互

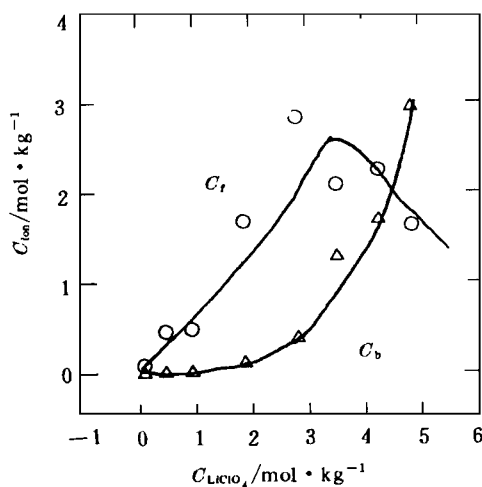


图 2 EC-LiClO_4 溶液中自由锂离子 (C_f) 和离子缔合体 (C_b) 浓度随溶液浓度的变化关系

Fig. 2 Dependences of the free and bound Li^+ ion concentrations (C_f and C_b) on the solution concentration C

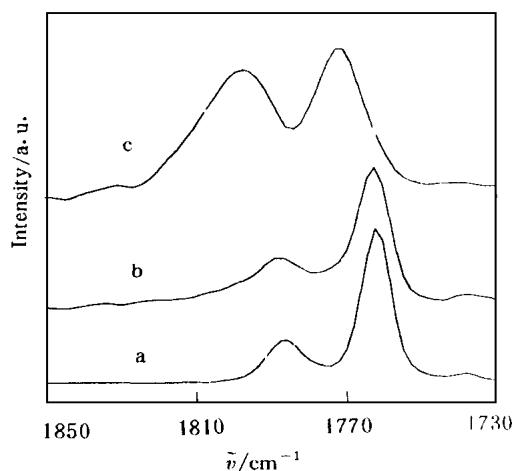


图 3 EC 的 Raman 光谱 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动模 (1762 cm^{-1}) 随 EC-PAN 摩尔比变化

Fig. 3 The Raman spectra of the $\text{C}=\text{O}$ stretching mode (at 1762 cm^{-1}) of EC at different EC-PAN molar ratios, a) 0; b) 1; c) 3/2

作用 仅于 PAN-EC-LiClO₄ 中适当增加锂盐浓度后, 其相互作用才易于观察到 图 5 表明当 PAN-EC-LiClO₄ 的质量比为 20:60:20 时, 一个弱而明显可辨的肩峰(2 270 cm⁻¹) 出现在 PAN C≡N 基团伸缩振动模(2 240 cm⁻¹)^[5]的高频侧, 但在纯 EC、纯 PAN (经 120 °C、12 h 加热) 或 EC-LiClO₄ 及 EC-PAN 等体系中均未见到有此肩峰, 故此肩峰的出现只能归于 Li⁺ 离子与 PAN 中 C≡N 基团的 N 原子相互作用形成缔合物, 导致该基团的伸缩振动模(2 240 cm⁻¹) 发生分裂所致 IR 光谱的测量结果表明, 该肩峰的相对强度随体系中 LiClO₄/PAN 质量比的增大而增加 进一步证实了以上所作的推论对 PAN/PC/LiClO₄ 体系, 也观察到同样现象 当将增塑剂分别更换为 DMF 或 DMSO 时, 尽管 LiClO₄/PAN 的摩尔比在很大范围内作了改变, 都未曾观察到聚合物电解质中 Li⁺ 离子与 PAN 的 C≡N 基团间的相互作用 这说明增塑剂本身的性质对聚合物电解质中能否实现 PAN 与锂离子的缔合也起着重要作用

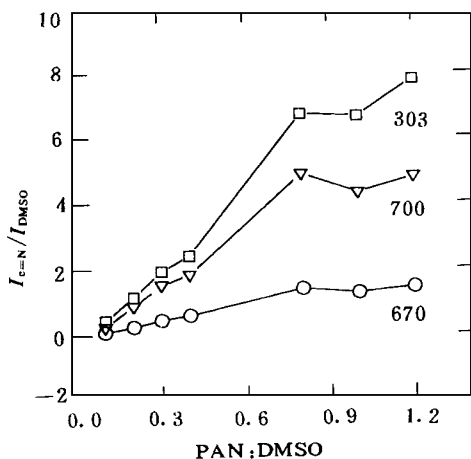


图 4 PAN 腈基伸缩振动模相对于 DMSO 不同振动模的 Raman 散射强度随 DMSO/PAN 摩尔比的变化 (位于 303 cm⁻¹ 的 CSC 弯曲振动; 位于 670 cm⁻¹ 的 CSC 对称伸缩振动; 位于 700 cm⁻¹ 的 CSC 反对称伸缩振动)

Fig 4 The molar ratio dependences of the relative Raman intensity of the nitrile stretching mode to different modes of DMSO: CSC bending mode at 303 cm⁻¹; symmetric CSC stretching mode at 670 cm⁻¹ and CSC asymmetric stretching mode at 700 cm⁻¹

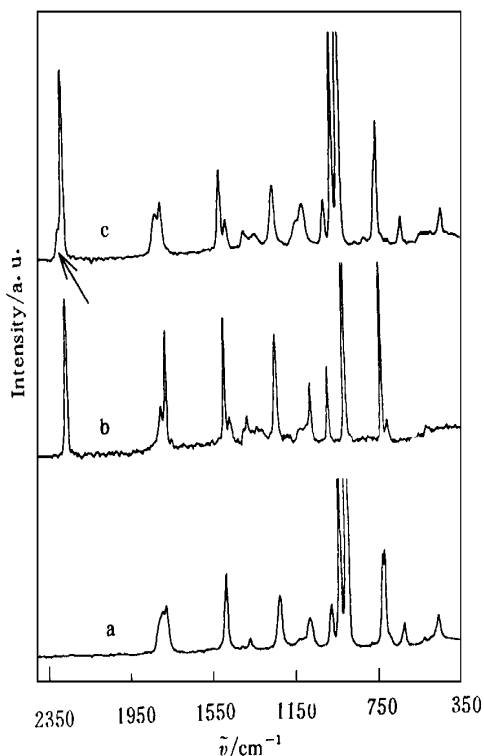


图 5 由 Raman 光谱确认 Li⁺ 离子与 PAN 腈基之间的相互作用

a) EC/PAN = 3:2 (质量比, 下同);
b) EC/LiClO₄ = 7:3;
c) EC/PAN/LiClO₄ = 49:25:26

Fig 5 Identification of the interaction between Li⁺ ion and the nitrile group of PAN: a) Raman spectrum of EC/PAN with a mass ratio of 3:2, b) Raman spectrum of EC/LiClO₄ with a mass ratio of 7:3, and c) Raman spectrum of polymer electrolyte EC/PAN/LiClO₄ with a mass ratio of 49:25:26

并意味着在与 Li^+ 离子发生缔合方面, 增塑剂与聚合物可能存在强烈的竞争. 由于 PAN 与 Li^+ 离子之间缔合的能力小于 DM SO 或 DM F, 因此在以 DM F 或 DM SO 为增塑剂的电解质中难以形成并观察到 Li^+ 与 PAN 间的缔合. 这一推测可由下面的实验结果得到证实.

2.4 聚合物电解质中的竞争缔合作用和 ClO_4^- 离子的运动形式

图 6 给出了 PAN/PC/LiClO₄ 以及从该体系中除去增塑剂后, 其 PAN C≡N 基团伸缩振动模 (2240 cm^{-1}) 于不同 LiClO₄/PAN 摩尔比时的 Raman 谱图. 可以看出, 对含有 PC 增塑剂的体系, 仅当 LiClO₄/PAN 摩尔比很大 (1/2) 时才能观察到 PAN 与 Li^+ 间的缔合作用. 当以物理方法 (将聚合物电解质制成薄膜状, 在 120 °C 加热 12 h, 然后在高真空环境中保持 7 天) 除掉增塑剂 (PC) 后, 则在很低的 LiClO₄/PAN 摩尔比 (1/7) 下就可清楚地看到这种作用. 此现象在 IR 光谱中表现得更加明显 (图 7). 对除去增塑剂的聚合物电解质进行 X 射线光电子能谱测量, 表明每个锂离子周围最多可存在 PAN 的 4 个 C≡N 基团.

再考察除去增塑剂后的聚合物电解质中 ClO_4^- 的存在状态. 图 8 是其全对称伸缩振动模的 Raman 光谱. 与 LiClO₄/溶剂体系的 Raman 光谱比较表明, 对除去增塑剂的聚合物电解质

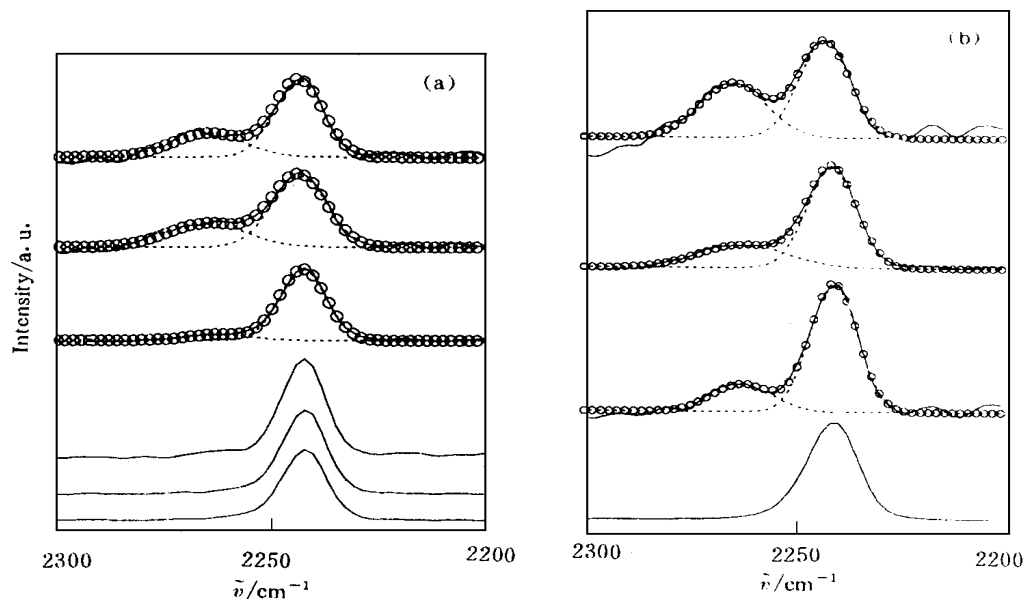


图 6 除去增塑剂 PC 前 (左图: 自下而上 PC/LiClO₄/PAN 摩尔比分别为 0; 7/2/1; 7/1/1; 7/1/2; 7/1/3), 后 (右图: 自下而上 LiClO₄/PAN 的摩尔比分别为 0; 1/7; 1/4; 1/1) PAN-PC-LiClO₄ 体系中 C≡N 伸缩振动区域的 Raman 光谱

Fig. 6 Raman spectra of the nitrile stretching mode of PAN in polymer electrolytes

PC/LiClO₄/PAN at molar ratios of 0; 7/2/1, 7/1/1, 7/1/2 and 7/1/3 (from the bottom to the top) before (left) and after (right) the plasticizer is removed (from the bottom to the top: LiClO₄/PAN = 0, 1/7, 1/4, and 1/1)

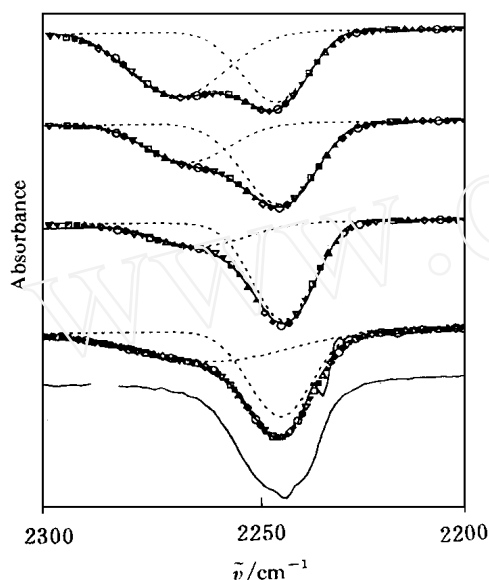


图 7 除去增塑剂后 PAN 腈基的伸缩振动模于不同 LiClO_4 -PAN 摩尔比时的红外吸收光谱 (自下而上: 0 (纯 PAN); 1/10; 1/8; 1/3; 1/1)

Fig. 7 The IR spectra of the nitrile group of PAN at PAN at different molar ratios of LiClO_4 -PAN after the plasticizer is removed from the polymer electrolyte (from the bottom to the top: 0 (pure PAN), 1/10, 1/8, 1/3 and 1/1)

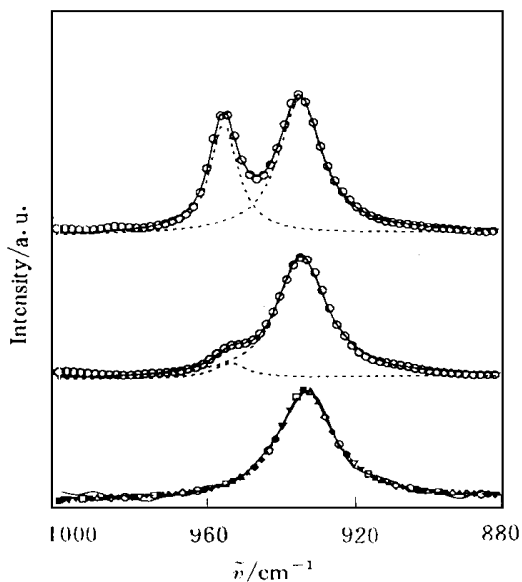


图 8 除去增塑剂的聚合物电解质中不同 LiClO_4 -PAN 摩尔比时 ClO_4^- 离子的全对称伸缩振动模的 Raman 光谱: 1/7; 1/4; 1/1 (自下而上)

Fig. 8 The Raman spectra of the ν_1 mode of ClO_4^- anion at different molar ratios of LiClO_4 -PAN in plasticizer-removed polymer electrolytes 1/7; 1/4; and 1/1 (from the bottom to top)

体系, 其 ClO_4^- 的 Raman 光谱随 LiClO_4 /PAN 摩尔比的变化明显不同于 LiClO_4 /增塑剂(溶剂)体系中该振动模的光谱线随 LiClO_4 /溶剂摩尔比的变化。对后者, 在锂盐浓度由小变大过程中, 将依次出现 935、945 和 955 cm^{-1} 等子峰^[6], 分别对应着溶液中的 Li^+ -溶剂- ClO_4^- 、 $[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]$ 及 $[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]_n$ ($n \geq 2$) 等不同缔合物种。而在除去增塑剂的聚合物电解质中, 该振动模只分裂出 955 cm^{-1} 一个峰, 说明 ClO_4^- 受 PAN 的影响很不明显, 不与 PAN 形成诸如 $[\text{Li}^+\text{-PAN-ClO}_4^-]$, 而仅形成 $[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]_n$ ($n \geq 1$) 的结构。由此可推测, 在正常使用的聚合物电解质中, ClO_4^- 很有可能是独立于 PAN 而运动的。

2.5 聚合物电解质中锂离子的主要运动形式

图 9 是 PAN 为基的聚合物电解质(电导率 $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) 典型的 ^7Li 核磁共振(NMR) 谱。如图可见, 在 PAN 为基的电解质中, Li^+ 离子有三种运动状态。测量 NMR 峰宽随温度变化表明, 聚合物电解质中离子的运动是一种介于短程(相当于液体电解质中的情况)和长程(相当于沿聚合物链段运动)之间的运动, 因此其峰宽也介于液态时(很窄)和固态时(很宽)之间。图

中的主峰(高斯峰)即对应于锂离子在凝胶态中的运动,这一结论也可由增塑聚合物电解质的活化能(0.28 eV)更接近于液体电解质活化能得到证实。其次,该高斯峰叠加在一个很宽的罗伦兹峰之上。这一宽峰对应于被束缚在 PAN 链段上的 Li^+ 离子运动。另外还有一个很弱的高斯峰,对应于与增塑剂分子发生了缔合的 Li^+ 离子的运动,有明显的化学位移为证。由于在实用的聚合物电解质中必须考虑其机械性能,因此增塑剂的添加应有一定限度,这是造成在聚合物电解质中残留着部分锂离子缔合物(锂离子与聚合物之间和(或)锂离子与溶剂之间)的根本原因。

3 结 论

3.1 离子传导机制

综上所述,我们提出在以 PAN 为基的聚合物电解质中离子的可能传导机制。对非水溶剂电解液,当溶液的浓度很低时,锂盐可以在其中全部溶解,每个 Li^+ 离子的周围最多可能结合 6 个 EC 溶剂分子。当溶液浓度提高时,部分 Li^+ 离子与溶剂分子发生缔合形成 $[\text{Li}^+ \cdots \text{溶剂} \cdots \text{C}(\text{O})_2]^-$ 离子对,降低了溶液中自由 Li^+ 离子的浓度。当溶液中锂盐的浓度进一步提高时,由于离子团簇的形成,自由离子的浓度反而开始下降。同时由于溶液粘度提高降低 Li^+ 离子活度,结果使电解质的电导率降低。在除去了增塑剂的聚合物电解质体系中,每个 Li^+ 离子周围最多可能结合 PAN 的 4 个 C-N 基团。 Li^+ 离子与 PAN 分子的缔合使 Li^+ 束缚于 PAN 侧链,并随侧链一起运动。虽然增塑剂的加入可使聚合物的玻璃化温度降低,但 Li^+ 离子的运动活度仍然较低。 $\text{C}(\text{O})_2^-$ 独立于 PAN 分子而运动。当将 PAN、锂盐和增塑剂以适当的比例混合得到凝胶态的聚合物电解质后,由于增塑剂(溶剂)与 PAN 间的竞争作用使原来的 PAN- Li^+ 离子缔合体被解离(图 10a, b, c),有更多的 Li^+ 离子在凝胶态中运动,其运动状态(包括自由 Li^+ 离子的浓度、活度)向液体电解质的情况靠拢,因而具有较高的离子电导率。

3.2 增塑剂作用的再认识

以上研究表明,增塑剂应具有足够大的介电常数和足够强的竞争能力,有利于提高聚合物电解质中自由 Li^+ 离子的浓度和活度,从而提高聚合物电解质的离子电导率和锂离子迁移数。但增塑剂的竞争力太强,反而可能导致因产生 $[\text{Li}^+ \cdots \text{增塑剂} \cdots \text{C}(\text{O})_2]^-$ 等形式的离子对甚至离子团(图 10d)而降低自由 Li^+ 离子的浓度。一般要使用混合(多组份)的增塑剂才能满足对增塑剂的多种要求。

确定 Li^+ 与增塑剂及 PAN 的相互作用情况和机制,有助于了解其在以 PAN 为基的聚合

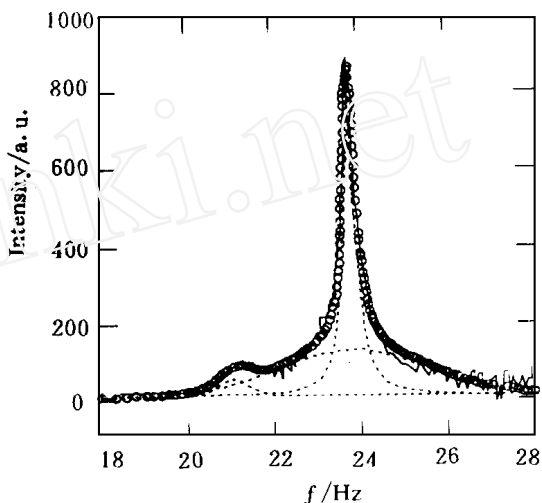


图 9 PAN 为基电解质的典型 ^7Li NMR 谱 (PAN-PC-DM-SO- LiClO_4 , 质量比 25:35:35:5)

Fig 9 A typical ^7Li NMR spectrum of the plasticized polymer electrolyte (PAN-PC-DM-SO- LiClO_4 at a mass ratio of 25:35:35:5)

物电解质中的运输机理, 为寻找具有更高的离子电导率等性能的聚合物电解质提供实验依据

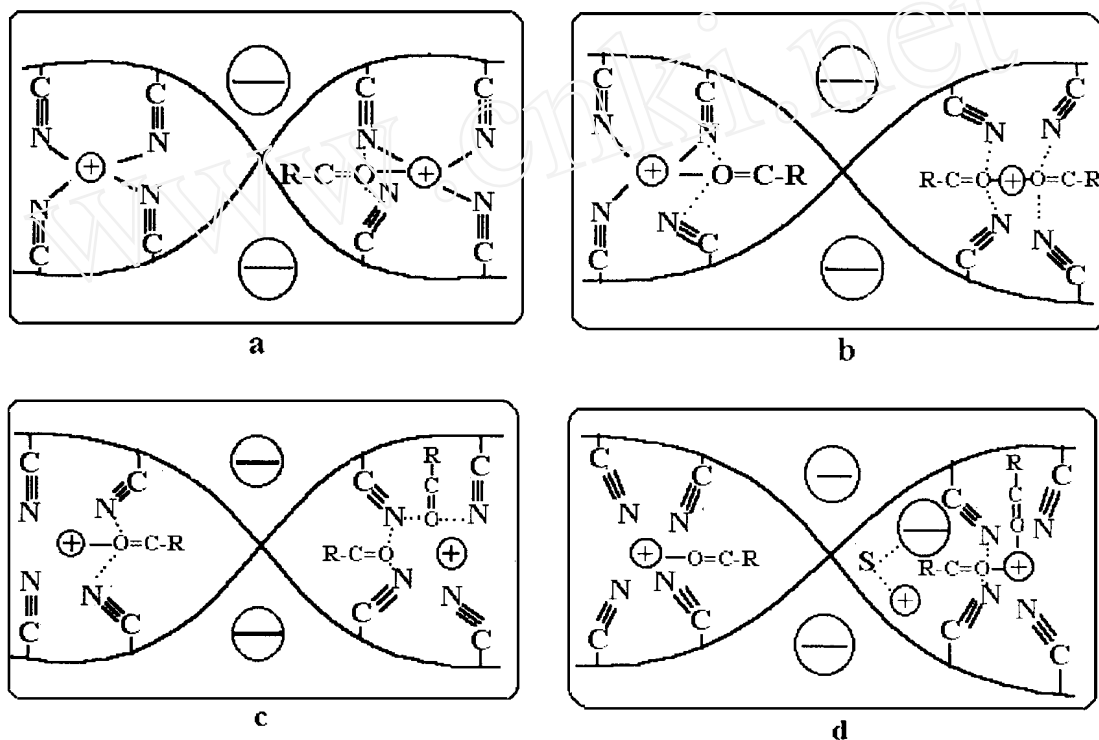


图 10 经过增塑的 $\text{LiClO}_4/\text{PAN}$ 电解质中的离子缔合物种

- a 由于增塑剂对 Li^+ 的强烈竞争作用和溶剂化效应, 增塑剂的引入使原先形成的 Li^+ -PAN 缔合体被解体, 同时增塑剂和聚合物之间也存在偶极子排斥作用; b 和 c 随着体系中增塑剂含量的进一步增加, 更多的 Li^+ -PAN 缔合体被解离, 结果得到具有较高离子电导率的凝胶态电解质; d 如果所加入的增塑剂的竞争作用太强, 由 Li^+ -PAN 上解体的 Li^+ 离子就可能转而与增塑剂作用形成缔合物, 这会使聚合物电解质中的自由锂离子浓度降低, 不能得到较高的离子电导率

Fig 10 A association of ionic species in a plasticized $\text{LiClO}_4/\text{PAN}$ system.

- a The Li^+ -PAN associates and the ion pairs are decoupled due to the solvation and strong competition effects of the plasticizer for the Li^+ ions when plasticizer is added to a $\text{LiClO}_4/\text{PAN}$ system; a repulsion exists between the polymer and the plasticizer b and c More and more ion associates are decoupled and the content of the solvent (plasticizer)-separated ion pairs is low; a gel polymer electrolyte with high ionic conductivity is obtained when more plasticizer is added d If a plasticizer with very strong competitive capability is added to the $\text{LiClO}_4/\text{PAN}$ system, the Li^+ -PAN associates will be decoupled and the Li^+ ions turn to form solvent separated ion pairs with the plasticizer The appearance of the ion pairs will reduce the concentration of the free charge carriers

Spectroscopic Investigation of Ion Transport Mechanisms in Polyacrylonitrile Based Electrolytes

Wang Zhaoxiang Huang Biying Xue Rongjian Huang Xuejie Chen Liqian*
(Lab. for Solid State Ion., Inst. of Phys., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Raman, IR, X-ray photoelectron (XPS), and NMR spectra of components in polyacrylonitrile-based electrolytes have been studied. It is found that there are strong interactions among the components though different systems show different interaction characteristics. A concept of competition is proposed between the polymer matrix and the plasticizer on associating with the Li^+ ions. By analyzing the important functions of the plasticizer, a possible mechanism of the ions transport in the polymer electrolyte is suggested.

Key words Raman, IR, XPS, NMR, Polymer electrolyte, LiClO_4 , PAN, Plasticizer (solvent)

References

- 1 Abraham K M, Alamgir M. Li^+ -conductive solid polymer electrolytes with liquid-like conductivity. J. Electrochem. Soc., 1990, 137: 1 657
- 2 Huang H, Chen L Q, Xue R J. Materials and applications. In Solid State Ionics. Eds Chowdari B V R, Chandra S, Singh S and Srivastava P C. Singapore: World Scientific, 1992: 199
- 3 Hyodo S, Okabayashi K. Raman intensity study of local structure in non-aqueous electrolyte solution-I. cation-solvent interaction in LiClO_4 /ethylene carbonate. Electrochim. Acta, 1989, 34: 1 551
- 4 Yeager H L, Fedyk J D, Parker R J. Spectroscopic studies of ionic solvation in propylene carbonate. J. Phys. Chem., 1973, 77: 2 407
- 5 Klaboe P, Grundnes J. The vibrational spectra of propionitrile, 2-chloro and 2-bromo propionitrile. Spectrochim. Acta, 1968, 24A: 1 905
- 6 Frost R L, James D W, Appleby R, Mayes R E. Ion-pair formation and anion relaxation in aqueous solutions of group 1 perchlorates: a Raman spectral study. J. Phys. Chem., 1992, 86: 3 840