

УДК 544.272:544.355-128

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РАСТВОРОВ LiBF_4 В СМЕСЯХ ЦИКЛИЧЕСКИХ И ЛИНЕЙНЫХ ЭФИРОВ

© 2009 Е. А. Поступная, Я. В. Колесник, О. Н. Калугин

С использованием авторских моделей силового поля для молекул этиленкарбоната, пропиленкарбоната, диметилкарбоната и 1,2-диметоксиэтана проведено молекулярно-динамическое моделирование чистых растворителей, их смесей и растворов LiBF_4 в чистых и смешанных растворителях с различной долей циклических карбонатов и концентрацией соли.

В результате моделирования было установлено, что в данных растворах наблюдается преимущественная сольватация Li^+ высокополярным компонентом, а координационное число лития уменьшается от 6 до 5 при переходе от бесконечно разбавленных растворов к 1.0 моль/л растворам LiBF_4 .

Введение

Электролитные растворы на основе солей лития и смешанных неводных растворителей являются важнейшим компонентом современных литий-ионных аккумуляторов. В качестве смешанных растворителей чаще всего используются растворители с широким электрохимическим окном, к которым относится большой класс апротонных растворителей [1].

С целью достижения компромисса между высокой электрической проводимостью и низкой вязкостью применяются смеси высокополярных циклических эфиров (таких как этиленкарбонат (ЭК) и пропиленкарбонат (ПК)) с линейными эфирами (такими как диметоксиэтан (ДМЭ), диметилкарбонат (ДМК), диэтилкарбонат и этилметилкарбонат) [1–8]. Наиболее часто используемыми в химических источниках тока солями лития являются тетрафторобораты, гексафторфосфаты и перхлораты.

Однако в виду сложности экспериментального определения и интерпретации полученных данных, микроскопические основы оптимизации свойств соответствующих растворов в литературе представлены чрезвычайно скудно. Так, до сих пор остается открытым вопрос о структуре первой координационной сферы лития и значения координационного числа в подобных смесях. В частности, на основе различных экспериментальных данных в литературе указаны числа от 2 до 8 [9–13]. В такой ситуации целесообразно использовать метод молекулярно-динамического моделирования (МДМ), поскольку он позволяет адекватно описывать микро- и макроскопические характеристики различных систем.

Целью данной работы было установление закономерностей влияния природы растворителя и концентрации электролита на структурные свойства растворов тетрафторобората лития в смесях ЭК, ПК, ДМК и ДМЭ при помощи метода МДМ. В частности, особое внимание в работе уделено строению первой координационной сферы иона лития в исследованных смешанных растворителях.

Этиленкарбонат (1,3-диоксолан-2-он, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) и пропиленкарбонат (4-метил-1,3-диоксолан-2-он, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) (рис. 1) являются полярными апротонными растворителями с высоким значением диэлектрической проницаемости ϵ (89.78 и 64.92, соответственно), что является их преимуществом, и высокой вязкостью η (1.90 и 2.53 мПа·с, соответственно), относящейся к недостаткам.

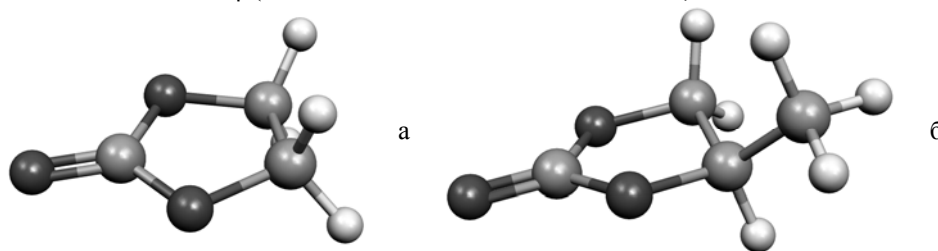


Рис. 1. Строение молекул ЭК (а) и ПК (б).

Диметилкарбонат ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) и 1,2-диметоксиэтан ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$) (рис. 2) являются линейными эфирами, которые характеризуются высокой электрохимической устойчивостью и низкой вяз-

костью (0.59 и 0.41 мПа·с, соответственно). К числу недостатков этих растворителей следует отнести невысокую диэлектрическую проницаемость (3.11 и 7.03, соответственно).

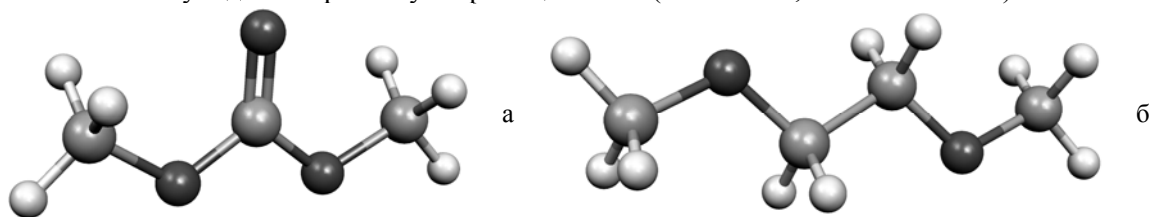


Рис. 2. Структура молекул ДМК (а) и ДМЭ (б).

Для МДМ в литературе широко используются полноатомные модели молекул ЭК, ПК, ДМК, ДМЭ и подобных веществ, учитывающие поляризуемость атомов [5–8, 14]. Подобный подход оправдан, как правило, в том случае, когда требуется строгое вычисление колебательных спектров молекул. Однако, учет всех внутренних степеней свободы значительно усложняет расчеты, не давая при этом значительных выгод при моделировании ионной сольватации.

Несмотря на то, что для рассматриваемых веществ в литературе предложено достаточно большое количество моделей молекул, во-первых, ни одна из них не является универсальной и подходит для изучения узкого круга свойств веществ (например, колебательных спектров молекул или отдельных физико-химических характеристик); а во-вторых, нами не обнаружено литературных данных по МДМ смесей, рассматриваемых в данной работе, и по МДМ растворов электролитов в них. Таким образом, данная работа важна как с практической, так и с теоретической точек зрения, поскольку разработанные модели молекул могут быть использованы для прогнозирования широкого спектра структурно-динамических свойств растворов LiBF_4 в чистых ЭК, ПК, ДМК и ДМЭ и их смесях с различным составом смешанных растворителей и концентрацией LiBF_4 , а также для адекватной интерпретации экспериментальных данных.

Разработка моделей силовых полей молекул

Важнейшим в процессе МДМ является создание моделей молекул и ионов. При этом под созданием модели подразумевается: выбор представления молекулы (совокупность атомов, совокупность объединенных атомов, сфера); задание равновесной геометрии молекулы и частичных атомных зарядов; разработка силового поля молекулы (задание равновесной геометрии молекулы, учет эффективных зарядов на атомах, выбор потенциалов межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия); выбор уравнения движения молекул и алгоритма их решения.

В данной работе потенциальная энергия системы U вычислялась в виде суммы энергии межмолекулярных U^{inter} и внутримолекулярных взаимодействий U^{intra} :

$$U = U^{inter} + U^{intra}. \quad (1)$$

При этом межмолекулярные взаимодействия описывали дальнедействующими (кулоновскими) U^{Coul} и короткодействующими (Леннард-Джонсовыми) U^{LJ} потенциалами взаимодействия:

$$U^{inter} = U^{Coul} + U^{LJ}. \quad (2)$$

В данной работе для учета электростатических взаимодействий использовался метод реактивного поля, в рамках которого парные кулоновские потенциалы вычисляются по следующей формуле:

$$U_{ij}^{Coul}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{R_c} + \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\frac{r^2}{R_c^3} - \frac{1}{R_c} \right) \right]. \quad (3)$$

где r – расстояние между зарядами, z_i и z_j – частичные заряды на атомах i и j , ϵ – эффективная диэлектрическая проницаемость моделируемой системы, R_c – радиус обрезания.

Короткодействующие взаимодействия вычисляли с помощью потенциала Леннард-Джонса 12-6. Параметры ϵ_{ij} и σ_{ij} были рассчитаны по правилу комбинирования Лоренца-Бертло.

Потенциал внутримолекулярных взаимодействий учитывает колебания длин связей, валентных углов и торсионных углов в молекулах, а также энергию несвязанных взаимодействий (то есть взаимодействий между центрами, разделенными более чем тремя связями):

$$U^{intra} = U^{NB} + U^{bond} + U^{angle} + U^{dihedral}, \quad (4)$$

где U^{NB} – энергия несвязанных взаимодействий, U^{bond} – вклад в суммарную энергию за счет отклонения длин связи от равновесного значения, U^{angle} – вклад в суммарную энергию за счет отклонения валентных углов от равновесного значения, $U^{dihedral}$ – вклад в суммарную энергию за счет изменения значений торсионных углов.

Потенциал несвязанных внутримолекулярных взаимодействий вычисляли аналогично потенциалу межмолекулярных взаимодействий по уравнению (2).

Для жестких моделей молекул ограничились заданием равновесной геометрии молекул. Равновесные значения длин связей и углов были получены при помощи квантово-химических расчетов (КХР).

Для нежестких моделей молекул внутримолекулярные взаимодействия задаются в явном виде. При этом наиболее важными аспектами при выборе модели потенциала являются воспроизводимость физико-химических свойств исследуемой системы и скорость вычислений, которая в значительной мере зависит от количества степеней свободы системы. Поэтому в виду того, что колебания длин связей и валентных углов слабо сказываются на межмолекулярном взаимодействии (в виду низких значений амплитуд колебаний и высоких частот), в данной работе использовались фиксированные (равновесные) значения расстояний и углов. В то же время, изменения величин торсионных углов приводят к значительному смещению атомов и изменению формы молекулы. Таким образом, с целью минимизации количества учитываемых степеней свободы системы, нами рассматривалась исключительно функциональная зависимость потенциала от торсионного угла. Аналитическую форму зависимости потенциала $U^{dihedral}$ от величины торсионных углов представляли в виде потенциала Райкарта-Баллеманса $U_{RB}^{dihedral}$ [15]:

$$U_{RB}^{dihedral}(\beta_{ijkl}) = \sum_n c_n \cos^n \beta_{ijkl}, \quad (5)$$

где β_{ijkl} – торсионный угол, c_n – параметры потенциала.

Геометрия молекул была оптимизирована с использованием модели реактивного поля Онзагера на уровне В3LYP/сс-pVTZ с помощью квантово-химического пакета GAUSSIAN 03 [16]. При этом диэлектрическая проницаемость среды в каждом случае была принята равной диэлектрической проницаемости чистого растворителя. Вычисление частичных атомных зарядов в среде проводились по методу Бренемана CHelpG [17] на уровне В3LYP/aug-сс-pVTZ.

При МДМ использовались модели молекул, состоящие из O, C, CH, CH₂ и CH₃ групп как объединенных атомов (рис. 3).

При разработке модели молекулы ДМК для определения аналитической формы потенциала $U_i(\beta)$ были проведены серии КХР для молекул ДМК с различными значениями торсионных углов $\beta_{O1-C2-O3-C4}$ и $\beta_{O3-C2-O5-C6}$. Вычисления проводились на уровне В3LYP/6-31G(d). В результате КХР было установлено, что наиболее выгодной является конформация со значениями торсионных углов 0° и 0° (рис. 2 (а)). Энергия данной конформации ниже энергии других заторможенных конформаций более чем на 12 кДж/моль (рис. 4).

Для вычисления атомных зарядов для молекулы ДМЭ в данной работе рассматривались все 27 заторможенных конформации молекулы, которые были разбиты на 10 подгрупп таким образом, что внутри каждой группы конформации могут быть переведены друг в друга при помощи операций отражения и перенумерации атомов в молекуле. Частичные атомные заряды на 16 атомах молекулы ДМЭ были вычислены для 27 заторможенных конформаций. Для определения аналитической формы потенциала $U_i(\beta)$ были проведены серии КХР для молекул ДМЭ с различными значениями торсионных углов $\beta_{O2-C3-C4-O5}$ и $\beta_{C3-C4-O5-C6}$. При этом угол $\beta_{C1-O2-C3-C4}$ был зафиксирован и принят равным 180°. Вычисления проводились на уровне В3LYP/6-31G(d). Параметры торсионных углов были рассчитаны по взвешенному методу наименьших квадра-

тов, чтобы учесть неаддитивность потенциала. Для углов $\beta_{\text{C1-O2-C3-C4}}$ и $\beta_{\text{C3-C4-O5-C6}}$ параметры потенциала считались одинаковыми.

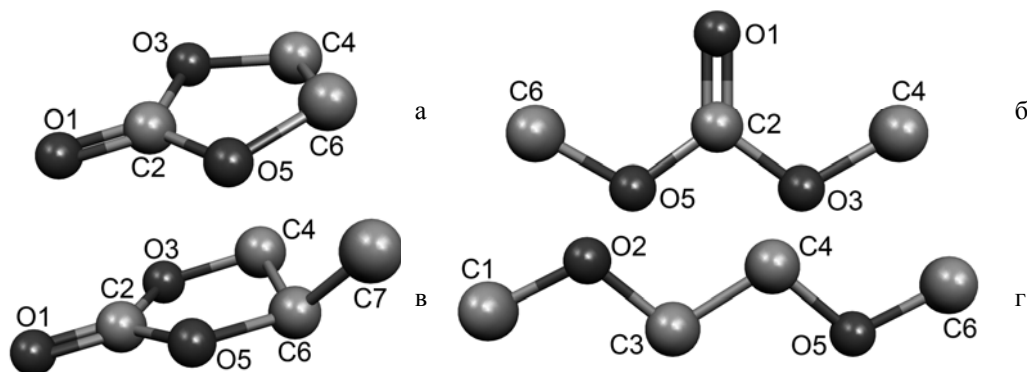


Рис. 3. Модели молекул ЭК (а), ДМК (б), ПК (в) и ДМЭ (г).

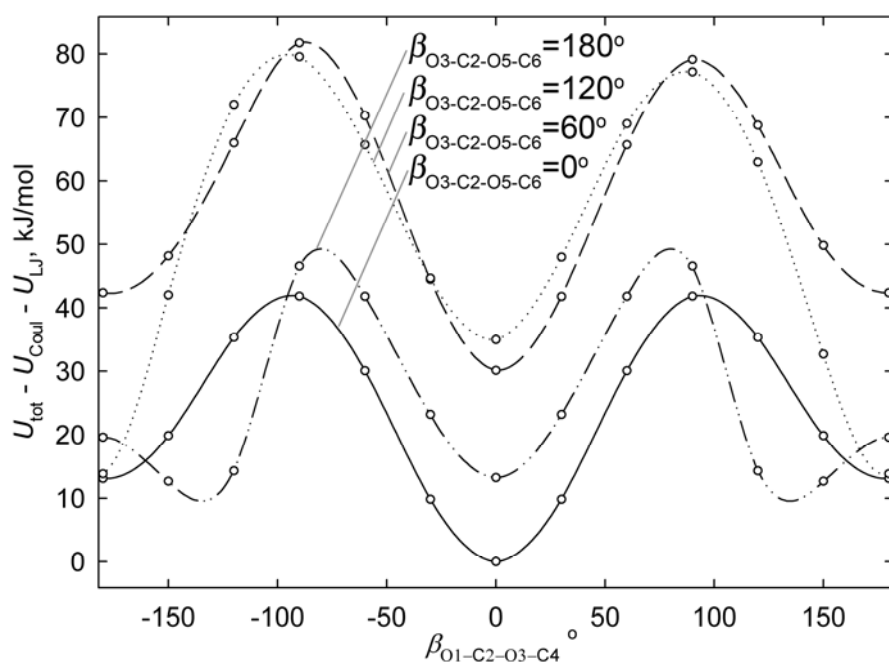


Рис. 4. Зависимость внутренней энергии молекулы ДМК от конформации.

Параметры, использованные для МДМ, приведены в табл. 1.

Параметры Леннард-Джонса для всех центров взаимодействия молекул были взяты из модели силового поля GROMOS 96 [18], за исключением σ_{ii} и ϵ_{ii} для атома углерода карбонильной группы карбонатов, принятых равными 0.41 нм и 0.05 кДж/моль, соответственно. Заряды, вычисленные в результате КХР, были уменьшены на 5% для ЭК и на 10% для ПК, что позволило значительно улучшить сходимость с экспериментальными данными (теплотой испарения вещества $\Delta_{\text{vap}} H_{298}^0$, η , ϵ). Указанные значения масштабирующих множителей были выбраны в результате применения процедуры одномерной минимизации отклонений расчетных значений плотности и вязкости чистых растворителей от соответствующих экспериментальных величин. При этом все расчеты проводились для одного из двух изомеров молекулы ПК, поскольку ранее было установлено [19], что чистый *L*-изомер и смесь *L*- и *D*-изомеров обладают практически идентичными физико-химическими свойствами.

Геометрию и частичные заряды на атомах иона BF_4^- вычисляли в вакууме на уровне B3LYP/aug-cc-pVTZ. Параметры Леннард-Джонса были взяты из [14].

Табл. 1. Параметры модели силового поля молекул ЭК, ПК, ДМК и ДМЭ

Этиленкарбонат			
Центр взаимодействия	$q, e $	$\sigma_{ii}, \text{нм}$	$\varepsilon_{ii}, \text{кДж/моль}$
O1	-0.59531	0.296	0.87864
C2	0.86885	0.41	0.05
O3	-0.43160	0.300	0.71128
C4	0.29483	0.350	0.276144
O5	-0.43160	0.300	0.71128
C6	0.29483	0.350	0.276144
Пропиленкарбонат			
Центр взаимодействия	$q, e $	$\sigma_{ii}, \text{нм}$	$\varepsilon_{ii}, \text{кДж/моль}$
O1	-0.55981	0.263	1.724
C2	0.83925	0.41	0.05
O3	-0.31931	0.295	0.850
C4	0.12917	0.392	0.490
O5	-0.51437	0.295	0.850
C6	0.32981	0.314	0.380
C7	0.09526	0.383	0.732
Диметилкарбонат			
Центр взаимодействия	$q, e $	$\sigma_{ii}, \text{нм}$	$\varepsilon_{ii}, \text{кДж/моль}$
O1	-0.5686	0.263	1.724
C2	0.9458	0.40	0.05
O3	-0.4326	0.295	0.850
C4	0.2440	0.383	0.732
$\angle(\text{C4-O3-C2}) = 114.50^\circ, \angle(\text{O3-C2-O1}) = 126.05^\circ, \angle(\text{O3-C2-O5}) = 107.90^\circ,$ $r(\text{C4-O3}) = 0.1435 \text{ нм}, r(\text{O3-C2}) = 0.1342 \text{ нм}, r(\text{C2-O1}) = 0.1212 \text{ нм}$			
n	c_n для $U_1(\beta_{\text{O1-C2-O3-C4}}), U_2(\beta_{\text{O3-C2-O5-C6}}), \text{кДж/моль}$		
1	41.583		
2	-6.0702		
3	-35.211		
Диметоксиэтан			
Центр взаимодействия	$q, e $	$\sigma_{ii}, \text{нм}$	$\varepsilon_{ii}, \text{кДж/моль}$
O1	-0.3839	0.295	0.850
C2	0.2026	0.392	0.490
C3	0.1813	0.383	0.732
$\angle(\text{C3-O1-C2}) = 113.01^\circ, \angle(\text{O1-C2-C3}) = 107.80^\circ,$ $r(\text{C3-O1}) = 0.1410 \text{ нм}, r(\text{O1-C2}) = 0.1412 \text{ нм}, r(\text{C2-C4}) = 0.1516 \text{ нм}$			
n	c_n для $U_1(\beta_{\text{C1-O2-C3-C4}}), U_3(\beta_{\text{C3-C4-O5-C6}}), \text{кДж/моль}$		c_n для $U_2(\beta_{\text{O2-C3-C4-O5}}), \text{кДж/моль}$
1	0.000		14.480
2	-4.945		12.440
3	11.260		12.800
4	21.840		38.260
5	-4.134		-3.967
6	-3.235		-9.048

Параметры потенциала Леннард-Джонса 12-6 для Li⁺ были пересчитаны из ван-дер-Ваальсовых параметров, приведенных в [20], с сохранением глубины и положения минимума на зависимости потенциальной энергии от расстояния Li-Li.

С целью исследования структурно-динамических свойств растворов тетрафторобората лития в смесях пропиленкарбонат–диметоксиэтан и этиленкарбонат–диметилкарбонат было проведено молекулярно-динамическое моделирование чистых ЭК, ПК, ДМК и ДМЭ; смесей ПК–ДМЭ с молярной долей ПК равной 25%, 50% и 75%; смеси ЭК–ДМК с молярной долей ЭК равной 50%; бесконечно разбавленных растворов Li⁺ и BF₄⁻ в чистых растворителях и их смесях; ионной пары Li⁺BF₄⁻ в ДМЭ и LiBF₄ в смеси ЭК–ДМК; растворов с концентрацией LiBF₄ около 0.1 моль/л в чистом ПК, смесях ПК–ДМЭ и ЭК–ДМК (молярная доля ЭК составила 25%, 50% и 70%); растворов с концентрацией LiBF₄ около 1.0 моль/л в чистом ПК, смесях ПК–ДМЭ и ЭК–ДМК (молярная доля ЭК – 25%, 50% и 70%).

Значения диэлектрической проницаемости смесей, необходимые для МДМ, были пересчитаны из экспериментальных данных [21, 22]. Значения плотности смесей ПК–ДМЭ и ЭК–ДМК, 0.1 моль/л и 1.0 моль/л растворов LiBF₄ в чистых ПК и ДМЭ и их смесях были пересчитаны из экспериментальных данных [4, 21, 22]. Детали МДМ представлены в табл. 2 и 3.

Моделирование осуществлялось при помощи программного пакета MDNAES [23] в NVT ансамбле при температуре 298.15 К, за исключением раствора ЭК, моделирование которого осуществлялось при температуре 313.15 К. Для поддержания постоянной температуры использовался термостат Берендсена [24]. Временной шаг приняли равным 0.002 пс, параметр термостата – 0.5 пс. Уравновешивание каждой системы длилось 1 нс, вычисление свойств – 6 запусков по 1 нс.

Табл. 2. Моделируемые системы, содержащие ПК и ДМЭ

№ п/п	Электролит	Число молекул ПК	Число молекул ДМЭ	<i>c</i> , моль/дм ³	<i>m</i> , моль/кг	<i>ρ</i> , кг/м ³	<i>ε</i>
1	—	—	216	—	—	861.09	7.03
2	—	54	162	—	—	940.37	19.77
3	—	108	108	—	—	1023.02	33.68
4	—	162	54	—	—	1109.44	48.74
5	—	216	—	—	—	1198.00	64.92
6	1 Li ⁺	—	215	0.0000	0.0000	861.09	7.03
7	1 Li ⁺	53	159	0.0000	0.0000	940.37	19.77
8	1 Li ⁺	107	107	0.0000	0.0000	1023.02	33.68
9	1 Li ⁺	159	53	0.0000	0.0000	1109.44	48.74
10	1 Li ⁺	215	—	0.0000	0.0000	1198.00	64.92
11	1 BF ₄ ⁻	—	215	0.0000	0.0000	861.09	7.03
12	1 BF ₄ ⁻	53	159	0.0000	0.0000	940.37	19.77
13	1 BF ₄ ⁻	107	107	0.0000	0.0000	1023.02	33.68
14	1 BF ₄ ⁻	159	53	0.0000	0.0000	1109.44	48.74
15	1 BF ₄ ⁻	215	—	0.0000	0.0000	1198.00	64.92
16	1 Li ⁺ BF ₄ ⁻	—	214	0.0000	0.0000	865.70	7.03
17	2 LiBF ₄	53	159	0.0975	0.1013	1204.95	19.77
18	2 LiBF ₄	106	106	0.1025	0.0982	1045.30	33.68
19	2 LiBF ₄	159	53	0.1077	0.0952	1132.00	48.74
20	2 LiBF ₄	212	—	0.1113	0.0924	1204.95	64.92
21	16 LiBF ₄	43	129	1.0242	0.9990	1025.21	19.77
22	17 LiBF ₄	88	88	1.1151	1.0051	1127.90	33.68
23	18 LiBF ₄	135	45	1.1896	1.0091	1189.55	48.74
24	18 LiBF ₄	176	—	1.2574	1.0018	1255.18	64.92

Табл. 3. Моделируемые системы, содержащие ЭК и ДМК

№ п/п	Электролит	Число молекул ЭК	Число молекул ДМК	c , моль/дм ³	m , моль/кг	ρ , кг/м ³	ϵ
1	—	—	216	—	—	1063.0	3.10
2	—	108	108	—	—	1200.5	46.60
3	—	216	—	—	—	1321.0	90.00
4	1 Li ⁺	—	215	0.0000	0.0000	1063.0	3.10
5	1 Li ⁺	107	107	0.0000	0.0000	1200.5	46.60
6	1 Li ⁺	215	—	0.0000	0.0000	1321.0	90.00
7	1 BF ₄ ⁻	—	215	0.0000	0.0000	1063.0	3.10
8	1 BF ₄ ⁻	107	107	0.0000	0.0000	1200.5	46.60
9	1 BF ₄ ⁻	215	—	0.0000	0.0000	1321.0	90.00
10	1 LiBF ₄	107	107	0.0000	0.0000	1200.5	3.10
11	2 LiBF ₄	126	126	0.0521	0.0446	1174.9	31.42
12	15 LiBF ₄	46	138	0.9883	0.9101	1178.6	13.04
13	15 LiBF ₄	92	92	1.0468	0.9153	1241.9	31.42
14	15 LiBF ₄	140	60	1.0006	0.8459	1276.7	56.56

Результаты и обсуждение

Для валидации полученных силовых полей был использован набор экспериментальных данных о некоторых макроскопических свойствах чистых растворителей ($\Delta_{vap}H_{298}^0$, η , ϵ). Сравнение вычисленных величин с экспериментальными данными показывает, что созданные модели молекул адекватно описывают исследуемые свойства, и, следовательно, могут быть использованы для дальнейшего МДМ (табл. 4).

Табл. 4. Сравнение результатов МД моделирования с экспериментальными данными

Система	$\Delta_{vap}H_{298}^0$, кДж/моль		η , мПа·с		ϵ	
	МДМ	эксперим	МДМ	эксперим	МДМ	эксперим
ЭК	55.53±0.01	50.10	1.6±0.3	1.93	161±11	89.78
ПК	67.11±0.03	65.95	2.9±0.4	2.512	59±6	64.92
ДМК	22.49±0.03	37.26	0.62±0.07	0.585	2	3.1
ДМЭ	36.76±0.02	36.74	0.36±0.03	0.409	7±1	7.03
0.0 М ПК	$\lambda_0^i(\text{Li}^+)$, См·см ² ·моль ⁻¹		$\lambda_0^i(\text{BF}_4^-)$, См·см ² ·моль ⁻¹			
	МДМ	эксперим	МДМ	эксперим		
	6±1	8.4	16±2	19.1		

Для исследования микроструктуры первой координационной сферы иона Li⁺ в бесконечно разбавленных растворах в смесях ПК–ДМЭ и ЭК–ДМК были проанализированы функции радиального распределения (ФРР). В результате анализа ФРР (рис. 5, 6) было установлено, что структура первой сольватной оболочки (ПСО) определяется взаимодействием иона Li⁺ с атомами кислорода молекул ДМЭ для чистого растворителя, атомами кислорода карбонильных групп молекул ПК и ЭК для чистых растворителей и их смесей, а также молекул ДМК для чистого растворителя. В данной работе предполагается, что молекула растворителя принадлежит ПСО иона в том случае, когда расстояние Li-O_{1x} не превышает расстояние, соответствующее положению первого минимума на ФРР $g_{\text{Li-O}1x}$ (0.36 нм для ПК и 0.35 нм для ЭК).

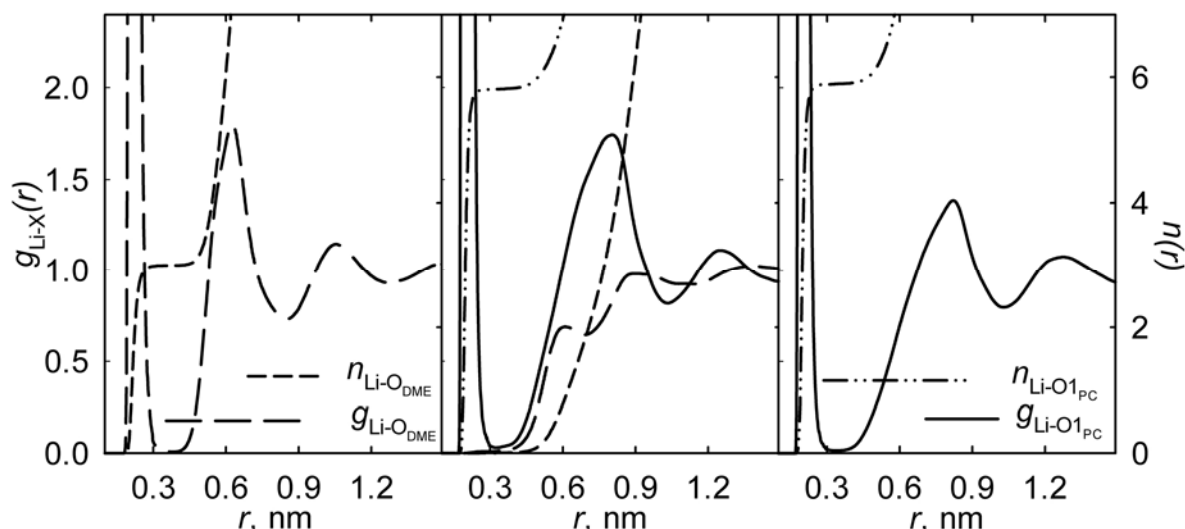


Рис. 5. ФРП $g_{\text{Li-X}}$ для систем Li^+ -215 ДМЭ (а), Li^+ -107 ПК-107 ДМЭ (б), Li^+ -215 ПК (в).

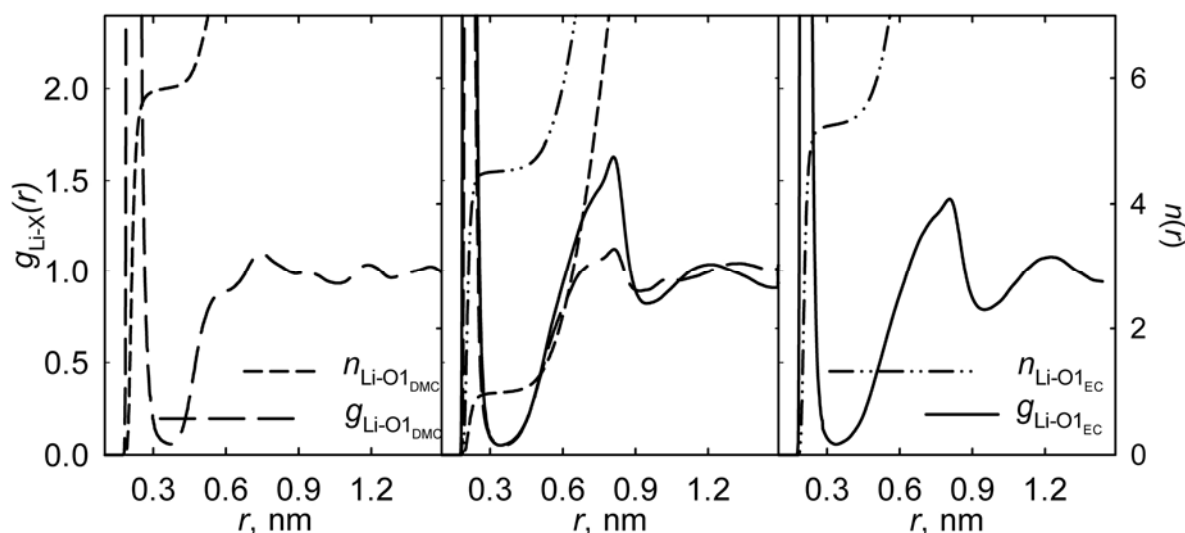


Рис. 6. ФРП $g_{\text{Li-X}}$ для систем Li^+ -215 ДМК (а), Li^+ -107 ЭК-107 ДМК (б), Li^+ -215 ЭК (в).

В результате МДМ бесконечно разбавленного раствора Li^+ в ПК было установлено, что координационное число (КЧ) Li^+ равно 6, в то время как ПСО Li^+ , состоящая из 5 молекул ПК, практически не наблюдается. КЧ было рассчитано как среднее количество молекул, принадлежащих ПСО.

В соответствии с данными спектроскопических исследований, первая координационная сфера Li^+ может содержать до 4 молекул ПК. Однако, было установлено [9], что результаты, полученные с помощью спектроскопических методов (ИК спектроскопия), дают заниженное значение для КЧ Li^+ в ПК. В работе [10] указывается на существование КЧ = 6.2, но авторы работы [11] подвергают подобное значение сомнению, аргументируя это невозможностью расположения такого количества молекул ПК в ПСО Li^+ в виду большого размера молекулы ПК. В результате моделирования нами было установлено, что объем ПСО Li^+ достаточен для одновременного нахождения шести молекул ПК без стерических затруднений. При этом следует отметить, что использованные в данной работе эффективные размеры атомов молекул растворителей, задаваемые параметром σ_{ij} , потенциала Леннард-Джонса, с точностью до множителя $\sqrt[6]{2}$ соответствуют ван-дер-Ваальсовым размерам атомов и, следовательно, корректно воспроизводят эффективный объем молекул растворителей.

В статье [9] приведены данные о сольватационной структуре Li^+ в 10 моль % растворах LiPF_6 -ПК, определенной при помощи рассеяния нейтронов с замещением $^6\text{Li}/^7\text{Li}$. Значение КЧ составило 4.5, в то время как расстояние Li-O оказалось равным 0.204 нм. В данной статье авторы вводят предположение, что на ФРП взаимодействиям Li^+ с атомами F иона PF_6^- соответст-

ует расстояние от 0.3 нм (второй пик), считая, что первый пик характеризует исключительно взаимодействия Li-O. Однако это утверждение, на наш взгляд, недостаточно обосновано в виду того, что первый пик может также частично характеризовать и взаимодействия Li-PF₆, что обусловлено существованием контактных ионных пар (КИП) Li⁺PF₆⁻ в растворе. Таким образом, предположение об образовании КИП должно привести к увеличению КЧ. При такой интерпретации результаты, приведенные в [9], подтверждают результаты МДМ, приводимые в данной работе.

В результате МДМ бесконечно разбавленных растворов Li⁺ в чистых ЭК и ДМК и их смесях было установлено, что ПСО Li⁺ в чистом ЭК состоит из 6 молекул ЭК, в чистом ДМК – из 6 молекул ДМК, а в смеси ЭК–ДМК с долей ЭК, равной 50%, ПСО иона состоит из 5 молекул ЭК и одной молекулы ДМК.

Для исследования структуры ПСО Li⁺ в 0.1 М растворах LiBF₄ в смесях ПК–ДМЭ и ЭК–ДМК были проанализированы функции радиального распределения $g_{Li-X}(r)$ и текущие координационные числа $n(r)$.

В результате моделирования указанных систем было установлено, что координационное число лития в смеси ПК–ДМЭ равно шести, а в смеси ЭК–ДМК – пяти (табл. 5). При этом ПСО лития в смесях ПК–ДМЭ может состоять как из 6 молекул ПК (как и в случае чистого пропиленкарбоната), так и из 5 молекул ПК и одного иона BF₄⁻. В смесях ЭК–ДМК координационное число, равное пяти, реализуется как за счет 4 молекул ЭК и BF₄⁻, который координируется одним атомом фтора, так и за счет 5 молекул этиленкарбоната (рис. 7, 8).

Табл. 5. Структура ПСО Li⁺ в 0.1 М растворах LiBF₄ в смесях ЭК–ДМК и ПК–ДМЭ

Система	Центры взаимодействия	r_{max1} , нм	$g_{Li-X}(r_{max1})$	r_{min1} , нм	$n(r_{min1})$
2LiBF ₄ –106ПК–106ДМЭ	Li-O1 _{ПК}	0.195	141.3	0.343	5.3
	Li-B	0.327	101.9	0.419	0.3
	Li-F	0.193	105.4	0.261	0.3
2LiBF ₄ –126ЭК–126ДМК	Li-O1 _{ЭК}	0.203	73.7	0.323	4.0
	Li-O1 _{ДМК}	0.209	10.3	0.347	0.8
	Li-B	0.327	201.7	0.425	0.5
	Li-F	0.193	199.6	0.261	0.5

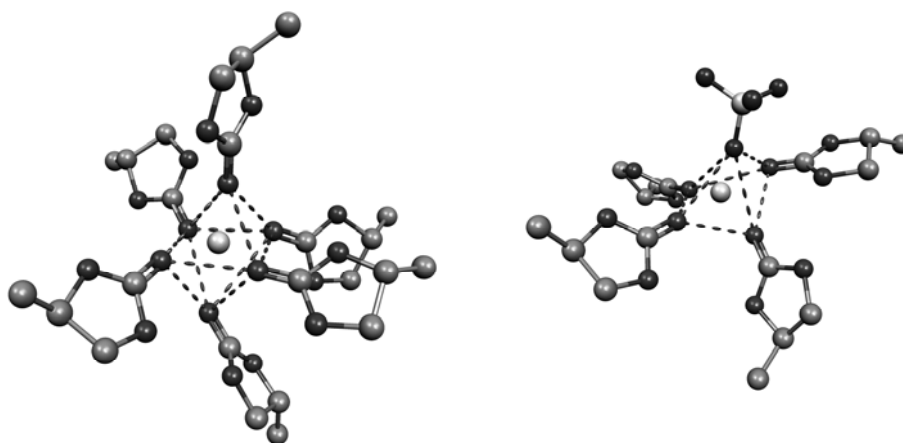


Рис. 7. Первая сольватная оболочка Li⁺ в 0.1 М растворах LiBF₄ в смесях ПК–ДМЭ с долей ПК, равной 50%.

Для 1.0 М растворов LiBF₄ в смесях ПК–ДМЭ было установлено, что текущее КЧ лития равно 5 (табл. 6), и структура ПСО в первую очередь определяется взаимодействиями Li⁺ с O1_{ПК}, а во вторую – за счет взаимодействия с атомами фтора тетрафтороборат-иона. Молекулы ДМЭ не участвуют в образовании ПСО лития в данных смесях.

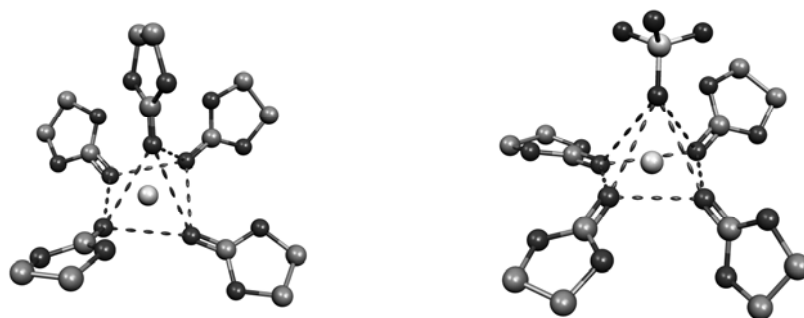


Рис. 8. Первая сольватная оболочка Li^+ в 0.1 М растворах LiBF_4 в смесях ЭК–ДМК с долей ЭК, равной 50%.

Табл. 6. Структура ПСО Li^+ в 1.0 М растворах LiBF_4 в смесях ПК–ДМЭ

Система	Центры взаимодействия	$r_{\max 1}$, нм	$g_{\text{Li-X}}(r_{\max 1})$	$r_{\min 1}$, нм	$n(r_{\min 1})$
16 LiBF_4 –43ПК–129ДМЭ	Li-O _{1ПК}	0.193	144.7	0.275	2.2
	Li-B	0.415	10.4	0.571	1.6
	Li-F	0.193	104.1	0.257	2.4
17 LiBF_4 –88ПК–88ДМЭ	Li-O _{1ПК}	0.195	121.3	0.313	4.3
	Li-B	0.397	2.7	0.553	0.5
	Li-F	0.191	34.5	0.267	0.8
18 LiBF_4 –135ПК–45ДМЭ	Li-O _{1ПК}	0.195	91.0	0.329	5.2
	Li-B	0.393	0.9	0.489	0.1
	Li-F	0.189	10.7	0.265	0.3

В случае смесей ЭК–ДМК текущее КЧ лития также равно 5 (табл. 7), но реализуется за счет взаимодействий иона с карбонильными атомами кислорода молекул ЭК и ДМК, а также с атомами фтора тетрафторборат-иона. При этом очевидно, что наибольший вклад вносят взаимодействия Li^+ с BF_4^- , о чем свидетельствует положение и высота первого максимума ФРП, а также значение КЧ. Наименее значимы взаимодействия Li^+ с атомом кислорода карбонильной группы молекулы ДМК.

Табл. 7. Структура ПСО Li^+ в 1.0 М растворах LiBF_4 в смесях ЭК–ДМК

Система	Центры взаимодействия	$r_{\max 1}$, нм	$g_{\text{Li-X}}(r_{\max 1})$	$r_{\min 1}$, нм	$n(r_{\min 1})$
15 LiBF_4 –46ЭК–138ДМК	Li-O _{1ЭК}	0.203	65.2	0.309	1.6
	Li-O _{1ДМК}	0.207	9.4	0.335	0.9
	Li-B	0.325	106.5	0.423	2.6
	Li-F	0.193	103.5	0.265	2.6
15 LiBF_4 –92ЭК–92ДМК	Li-O _{1ЭК}	0.203	38.2	0.311	2.0
	Li-O _{1ДМК}	0.209	7.3	0.341	0.5
	Li-B	0.325	98.3	0.427	2.6
	Li-F	0.193	95.5	0.261	2.6
15 LiBF_4 –140ЭК–60ДМК	Li-O _{1ЭК}	0.203	34.7	0.323	1.6
	Li-O _{1ДМК}	0.209	9.2	0.341	0.9
	Li-B	0.325	80.6	0.421	2.0
	Li-F	0.193	78.4	0.265	2.0

При этом важно отметить, что в смесях ПК–ДМЭ ион BF_4^- координируется с ионом лития через два атома фтора (поскольку на один атом бора, входящего в ПСО лития, количество атомов фтора превышает 1.5), в то время как в смесях ЭК–ДМК – через один атом фтора.

Итоги

По результатам квантово-химических расчетов с учетом экспериментальных макроскопических свойств растворителей впервые разработаны модели силового поля молекул этиленкарбоната, пропиленкарбоната, диметилкарбоната и 1,2-диметоксиэтана. С использованием созданных моделей силовых полей молекул проведено молекулярно-динамическое моделирование чистых ЭК, ПК, ДМК и ДМЭ; смесей ПК–ДМЭ с молярной долей ПК равной 25%, 50% и 75%; смеси ЭК–ДМК с молярной долей ЭК равной 50%; бесконечно разбавленных растворов Li^+ и BF_4^- в чистых растворителях и их смесях; ионной пары Li^+BF_4^- в ДМЭ и LiBF_4 в смеси ЭК–ДМК; растворов с концентрацией LiBF_4 около 0.1 моль/л в чистом ПК, смесях ПК–ДМЭ и ЭК–ДМК (молярная доля ЭК составила 25%, 50% и 70%); растворов с концентрацией LiBF_4 около 1.0 моль/л в чистом ПК, смесях ПК–ДМЭ и ЭК–ДМК (молярная доля ЭК – 25%, 50% и 70%).

В результате МДМ бесконечно разбавленных, 0.1 М и 1.0 М растворов LiBF_4 в смесях ПК–ДМЭ и ЭК–ДМК было установлено, что с увеличением концентрации соли уменьшается среднее координационное число катиона. Так, для бесконечно разбавленных растворов оно равно шести, а для 1.0 М – пяти.

Кроме того, в исследуемых системах наблюдается преимущественная сольватация лития молекулами циклических карбонатов. Так, в бесконечно разбавленных и децимолярных растворах LiBF_4 в смесях ПК–ДМЭ координационное число катиона реализуется за счет шести молекул ПК, как и в чистом растворителе. В 1.0 М растворах также имеет место преимущественная сольватация, однако в ПСО Li^+ входят как молекулы ПК, так и противоионы. Для растворов LiBF_4 в ЭК–ДМК преимущественная сольватация лития реализуется за счет молекул ЭК (бесконечно разбавленные и децимолярные растворы).

Литература

1. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104, No. 10. – P. 4303-4417.
2. McDonagh P.M., Reardon J.F. Ionic association and mobility. III. Ionophores in propylene carbonate at 25 °C // *J. Solut. Chem.* – 1996. – Vol. 25, No. 6. – P. 607-614.; Reardon. J.F. Ionic association and mobility // *J. Electrochem. Acta.* – 1987. – Vol. 32, No. 11. – P. 1595-1600.
3. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства неводных растворов электролитов. – М.: Химия, 1989. – 256 с.
4. Zhao J., Wang J., Tang J., Zhuo K. Solvation of LiBF_4 in carbonate mixed solvents: A volumetric study // *J. Mol. Liquids.* – 2006. – Vol. 128. – P. 65-70.
5. Masia M., Rey R. Computational study of γ -butirolactone and Li^+ / γ -butirolactone in gas and liquid phases // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108, No. 46. – P. 17992-18002.
6. Borodin O., Smith G.D. Development of many-body polarizable force fields for Li-battery applications: 2. LiTFSI-doped oligoether, polyether, and carbonate-based electrolytes // *J. Phys. Chem.* – 2006. – Vol. 110, No. 12. – P. 6293-6299.
7. Additive and classical Drude polarizable force fields for linear and cyclic ethers/ I. Vorobyov., V.M. Anisimov, S. Greene, R.M. Venable, A. Moser, R.W. Pastor, A.D. MacKerell // *J. Chem. Theory Comput.* – 2007. – Vol. 3, No. 3. – P. 1120-1133.
8. Borodin O., Smith G.D. Development of Many-Body Polarizable Force Fields for Li-Battery Components: 1. Ether, Alkane, and Carbonate-Based Solvents // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110, No. 12. – P. 6279-6292.
9. Solvation Structure of Li^+ in Concentrated LiPF_6 -Propylene Carbonate Solutions / Y. Kameda, Y. Umebayashi, M. Takeuchi, M.A. Wahab, S. Fukuda, S. Ishiguro, M. Sasaki, Y. Amo, T. Usuki // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – Vol. 111, No. 22. – P. 6104-6109.
10. Yeager H.L., Fedyk J.D., Parker R.J. Spectroscopic studies of ionic solvation in propylene carbonate // *J. Phys. Chem.* – 1973. – Vol. 77, No. 20. – P. 2407-2410.
11. Barthel J., Buchner R., Wismeth E. FTIR spectroscopy of ion solvation of LiClO_4 and LiSCN in acetonitrile, benzonitrile, and propylene carbonate // *J. Solut. Chem.* – 2000. – Vol. 29, No. 10. – P.937-954.

12. Henderson W.A., Brooks N.R., Brennessel W.W., Young V.G., Jr. LiClO₄ Electrolyte Solvate Structures // J. Phys. Chem. A. – 2004. – Vol. 108, No. 1. – P. 225-229.
13. Salomon M., Plichta E.J. Conductivities of 1:1 electrolytes in mixed aprotic solvents – II. Dimethoxyethane mixtures with propylene carbonate and 4-butyrolactone // Electrochem. Acta. – 1983. – Vol. 30, No. 1. – P. 113-119.
14. Soetens J.-C., Millot C., Maigret B. Molecular Dynamics simulation of Li⁺BF₄⁻ in ethylene carbonate, propylene carbonate and dimethyl carbonate solvents // J. Phys. Chem. – 1998. – Vol. 102, No. 7. – P. 1055-1061.
15. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 387 p.
16. Gaussian 03, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
17. C. M. Breneman and K. B. Wiberg, J. Comp. Chem. 11, 361 (1990).
18. Van Gunsteren W.F. et al. The GROMOS 96 Manual and User Guide. Biomos b. v.: Zurich, Groningen Zurich, Hochschulverlaf AG auder ETH Zurich, 1996.
19. Kolesnik Ya.V., Postupna O.O., Chernozhuk T.V., Kalugin O.N. Preferred solvation and mobility of Li⁺ in mixtures of propylene carbonate with dimethoxyethane: MD simulation // XVI international conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007), X international conference on the problems of solvation and complex formation in solutions, Suzdal, July 1-6 2007. Abstracts. – Иваново: Издательство «Иваново», 2007. – Vol. 1. – P. 302.
20. Derivation of Class II Force Fields. 4. van der Waals Parameters of Alkali Metal Cations and Halide Anions/ Z. Peng, C.S. Ewig, H.-J. Hwang, M. Waldman, A.T. Hagler // J. Phys. Chem. A. – 1997. – Vol. 107, No. 39. – P. 7243-7252.
21. Barthel J., Neueder R., Roch H. Density, relative permittivity and viscosity of propylene carbonate + dimethoxyethane mixtures from 25 °C to 125 °C // J. Chem. Eng. Data. – 2000. – Vol. 45, No. 6. – P. 1007-1011.
22. Naejus R., Lemordant D., Coudert R. Excess thermodynamic properties of binary mixtures containing linear or cyclic carbonates as solvents at the temperatures 298.15 K and 315.15 K // J. Chem. Thermodynamics. – 1997. – Vol. 29. – 1503–1515.
23. Kalugin O.N., Volobuev M.N., Kolesnik Ya.V. Kharkov Univ. Bulletin, Chemical Series, 454, Issue 4(27), 58 (1999).
24. Molecular dynamics with coupling to an external bath/ H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. Di Nola, J.R. Haak // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81, No. 6. – P. 3684-3690.

Поступила в редакцию 5 июля 2009 г.

О. О. Поступна, Я. В. Колесник, О. М. Калугін. Мікроскопічна структура розчинів LiBF₄ у сумішах циклічних та лінійних карбонатів.

З використанням авторських моделей силового поля для молекул етиленкарбоната, пропіленкарбоната, диметилкарбоната та 1,2-диметоксиетана проведено молекулярно-динамічне моделювання чистих

розчинників, їх сумішей та розчинів LiBF_4 у чистих та змішаних розчинниках з різною часткою циклічних карбонатів та концентрацією солі. В результаті моделювання було встановлено, що у даних розчинах спостерігається переважна сольватація Li^+ високополярним компонентом, а координаційне число літію зменшується від 6 до 5 при переході від нескінченно розведених розчинів до 1.0 моль/л розчинів LiBF_4 .

Ключові слова: пропіленкарбонат, етиленкарбонат, диметоксиетан, літій тетрафлуороборат, молекулярно-динамічне моделювання.

O. O. Postupna, Ya. V. Kolesnik, O. N. Kalugin. Microscopic structure of LiBF_4 solutions in cyclic and linear carbonates.

Molecular dynamics simulations of pure ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate and dimethoxyethane, their mixtures and LiBF_4 solutions in pure and mixed solvents with various cyclic carbonates fraction and salt concentration were carried out using the developed force field models. It was found, that in these solutions Li^+ is preferentially solvated with a highly polar component, while its coordination number decreases from 6 to 5 with the increase of the salt concentration from infinitely diluted solutions to 1.0 mol/l LiBF_4 solutions.

Key words: propylene carbonate, ethylene carbonate, dimethoxyethane, lithium tetrafluoroborate, molecular dynamics simulation.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).