

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ЧЕРНОГОЛОВКА)

УДК 544.6, 544.6.018

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА
НА ЭНЕРГИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ
В НАФИОН-ПОДОБНЫХ МЕМБРАНАХ

© 2020 г. А. С. Зюбин^{а,*}, Т. С. Зюбина^а, Е. А. Сангинов^а, Р. Р. Каюмов^а,
Л. В. Шмыглева^а, Ю. А. Добровольский^а

^а Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская обл., Россия

* e-mail: zzubin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.07.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

В рамках кластерного подхода с использованием функционала плотности ВЗLYP и базиса 6-31G* выполнено квантово-химическое моделирование удаления катионов лития и аммония от функциональной группы $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3^-$, характерной для Нафион-подобных полимерных мембран, в присутствии разного количества молекул диметилсульфоксида. Найдено, что в рассмотренных системах при малом количестве молекул пластификатора ($n \leq 4$) катион достаточно жестко связан с анионом. При увеличении n не входящие в первую координационную сферу молекулы растворителя могут исполнять роль поляризуемой диэлектрической прослойки между катионом и анионом, что при умеренных затратах энергии (~ 0.3 эВ) позволяет увеличивать расстояние между ними до 7–14 Å.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, функционал плотности, Нафион-подобные мембраны с ДМСО, взаимодействие катион–анион

DOI: 10.31857/S0044453720050337

Одной из ключевых задач создания недорогих, долговечных и энергоёмких электрохимических устройств (низкотемпературных топливных элементов, электрохимических сенсоров, металл-ионных батарей и аккумуляторов) является поиск новых электролитов. Они должны выдерживать зарядные напряжения до 5 В, быть устойчивыми к сильным восстановителям и окислителям, безопасными и недорогими. Использование водных или спиртовых растворов для металл-ионных систем исключено, так как неизбежна реакция вытеснения водорода металлом [1–7]. В этой области весьма перспективными представляются электролиты на основе пластифицированных мембран типа Нафион и Aquion, которые содержат в своем составе перфторсульфонатные анионные функциональные группы ($-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3^-$), в связи с их высокими механическими свойствами, химической стойкостью, униполярной проводимостью и широким диапазоном рабочих температур. К достоинствам этих материалов относится также то, что они легко отщепляют катионы, обеспечивая тем самым высокую концентрацию подвижных ионов в неводных средах, в частности в ДМСО, что делает их весьма пер-

спективными для использования в металл-ионных аккумуляторах [6–15].

Определяющее влияние на транспортные свойства электролитов оказывают ассоциация и сольватация ионов, и исследование этих процессов является важной задачей в области ионики. Большинство публикаций в этой области посвящено изучению литий-ионного транспорта в подобных материалах, тогда как подвижность других ионов в данных системах изучена слабо. Поэтому научный интерес представляет исследование пластифицированных мембран Нафион в аммонийной форме, проводимость которых сравнима с протонной и литий-ионной формами мембран и значительно превышает проводимость по ионам остальных щелочных металлов [16–22]. В [23] при изучении свойств полимерного электролита на основе мембраны Нафион-115 в аммонийной форме, пластифицированной диметилсульфоксидом (ДМСО), была обнаружена необычная зависимость ионной проводимости и энергии активации проводимости в этом композите от содержания пластификатора. При $n < 6$ (n – количество молекул ДМСО на одну сульфогруппу) энергии активации проводимости полимерного электролита оказываются значитель-

ными (0.8–0.4 эВ), а проводимость –низкой. При $n = 6–12$ барьеры снижаются до 0.3–0.1 эВ (1 эВ = 96.5 кДж/моль), а проводимость существенно возрастает. Дальнейшее увеличение содержания ДМСО не приводит к заметным изменениям параметров проводимости.

Весьма вероятно, что основную роль в формировании такой зависимости играет изменение характера сольватации ионной пары и потенциала взаимодействия катион–анион при изменении количества молекул растворителя. Однако не исключено, что эти особенности определяет строение катиона аммония и его взаимодействие с ДМСО с возможной передачей протона. Поэтому целью данной работы является изучение с помощью квантово-химического моделирования влияния количества молекул ДМСО на отделение двух разных катионов от сульфогруппы Нафтона – простого и компактного Li^+ и более объемного и сложного NH_4^+ .

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химическое моделирование было выполнено в кластерном приближении с использованием хорошо зарекомендовавшего себя в молекулярных расчетах гибридного функционала плотности B3LYP [24, 25] с валентно-двухэкспонентным базисом 6-31G*, включающим поляризационные функции, с помощью программного комплекса GAUSSIAN [26]. В качестве модельных систем были взяты содержащий сульфогруппу фрагмент цепочки Нафтона ($\text{C}_5\text{OF}_{11}\text{SO}_3$) и от трех до 12-ти молекул ДМСО. Расстояние между атомом серы SO_3 -группы и катионом сканировалось от минимального, определяемого оптимизацией, и до такой величины, когда относительная энергия системы возрастает до 0.4–0.5 эВ относительно минимума.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Системы с катионом лития

При наличии трех молекул ДМСО (рис. 1) все они координируются к катиону, который при этом связан с атомом кислорода сульфогруппы. При увеличении расстояния Li–S молекулы ДМСО остаются связанными с катионом, а их положительно заряженные CH_3 -фрагменты разворачиваются к сульфогруппе. Потенциальная энергия системы при этом быстро растет (рис. 1). Четыре ДМСО могут формировать две близких по энергии структуры, в одной из которых катион связан с сульфогруппой и тремя ДМСО, а в другой – с четырьмя, которые могут легко переходить друг в друга. При близком контакте катион-анион реализуется первый вариант (а), а при уве-

личении расстояния Li–S – второй (с). Для перехода между ними требуется преодоление небольшого барьера (конфигурация б). Потенциальная энергия системы медленно меняется в интервале расстояний Li–S 3 – 6.5 Å, но затем начинает быстро расти (рис. 1).

При наличии шести молекул ДМСО вокруг ионной пары ($n = 6$) ситуация оказывается похожей. При близком расположении (конфигурация а, контактная ионная пара) катион связан с сульфогруппой и тремя ДМСО, остальные молекулы пластификатора вытесняются во вторую координационную сферу. Переход к конфигурации (с, сольватированная ионная пара) с четырехкратной координацией катиона по ДМСО связан с преодолением почти такого же барьера, как и в предыдущем случае (конфигурация б). При возрастании расстояния Li–S молекулы ДМСО из второй координационной сферы меняют свое положение и формируют мостик между катионом и анионом (конфигурация д, разделенная ионная пара), что тоже требует преодоления небольшого энергетического барьера (рис. 1). Быстрый рост потенциальной энергии при $n = 6$ начинается с расстояния ~ 11 Å.

При дальнейшем увеличении количества молекул ДМСО вокруг ионной пары ($n = 8, 10, 12$) характер потенциальной кривой немного меняется: конфигурация а становится менее выгодной, чем с, в которой молекулы растворителя окружают оба иона. По мере роста расстояния Li–S участвующие в формировании первой координационной сферы вокруг катиона молекулы растворителя создают дополнительную прослойку между катионом и анионом, что существенно увеличивает диапазон изменений этого расстояния: от 3 Å при $n = 4$ до 8–16 Å для $n = 6–12$ при умеренных затратах энергии (~ 0.3 эВ), что дает возможность перемещения катиона от одной сульфогруппы к другой. Необходимость реорганизации “облака” ДМСО при изменении расстояния Li–S приводит к появлению небольших (~ 0.2 эВ) потенциальных барьеров (рис. 2).

Системы с катионом аммония

Как и для Li^+ , для NH_4^+ характерным координационным числом в данных системах является 4, но вследствие наличия связей N–H расстояния N–O в первой координационной сфере аммония существенно больше, чем Li–O в похожих конфигурациях (~ 1.9 и 2.8 Å соответственно). Вследствие этого первая координационная сфера аммония имеет больший размер, чем у лития, и является менее плотной. В результате еще одна молекула ДМСО тоже может подходить к аммиону достаточно близко, на расстояние N–O $\sim 3.1–3.2$ Å.

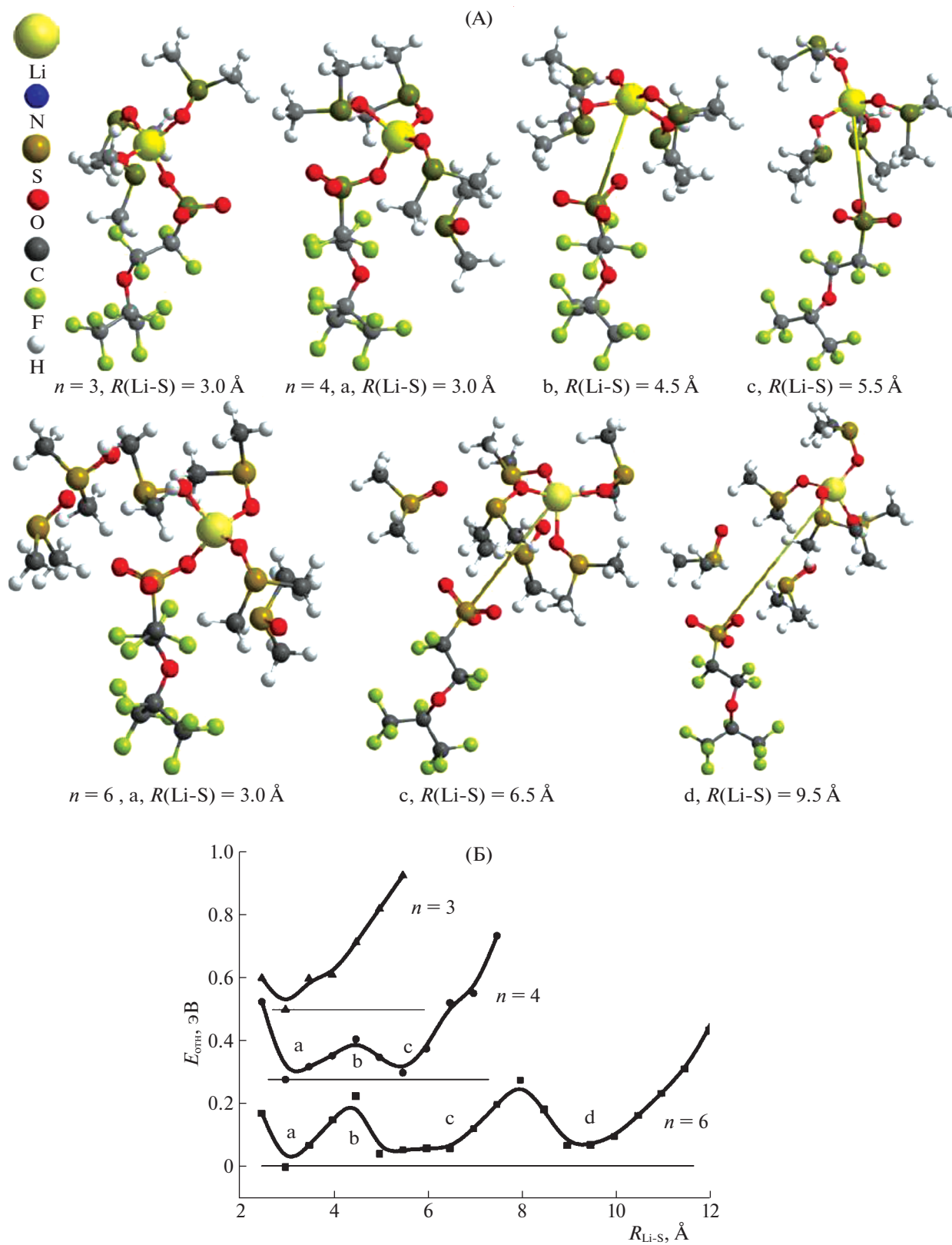


Рис. 1. Системы с тремя, четырьмя и шестью молекулами ДМСО вокруг фрагмента $-\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ (А) и их потенциальные кривые (Б) по расстоянию Li-S . Горизонтальные линии – начала отсчета энергии для каждой из них. Остальные обозначения см. текст.

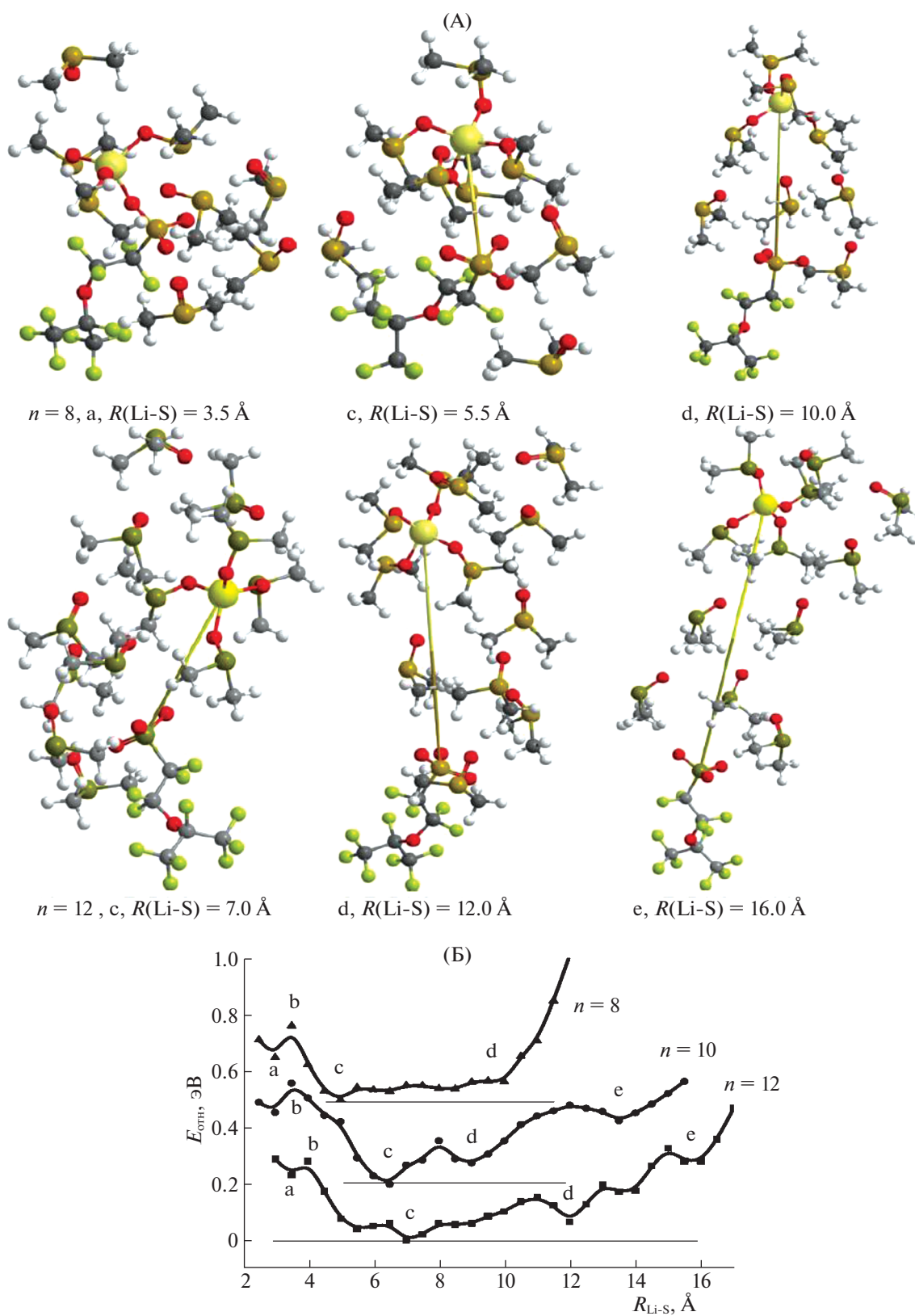


Рис. 2. Системы с восемью, десятью и двенадцатью молекулами ДМСО вокруг фрагмента $-\text{SO}_3^- - \text{Li}^+$ (А) и их потенциальные кривые (Б) по расстоянию Li-S . Горизонтальные линии – начала отсчета энергии для каждой из них. Обозначения см. текст.

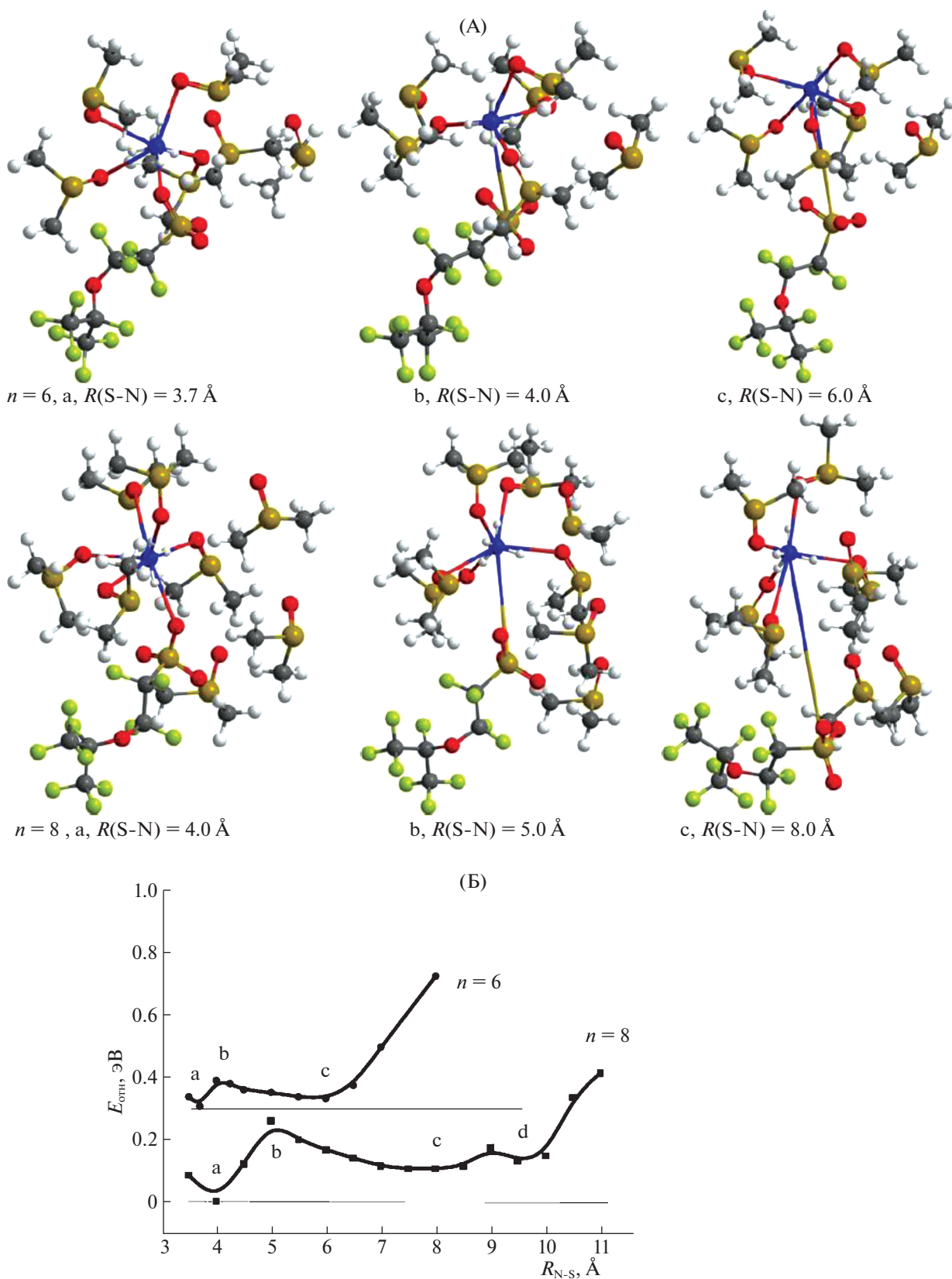


Рис. 3. Системы с шестью и восемью молекулами ДМСО вокруг $-\text{SO}_3^- - \text{NH}_4^+$ (А) и их потенциальные кривые (Б) по расстоянию N–S. Горизонтальные линии – начала отсчета энергии для каждой из них. Обозначения см. текст.

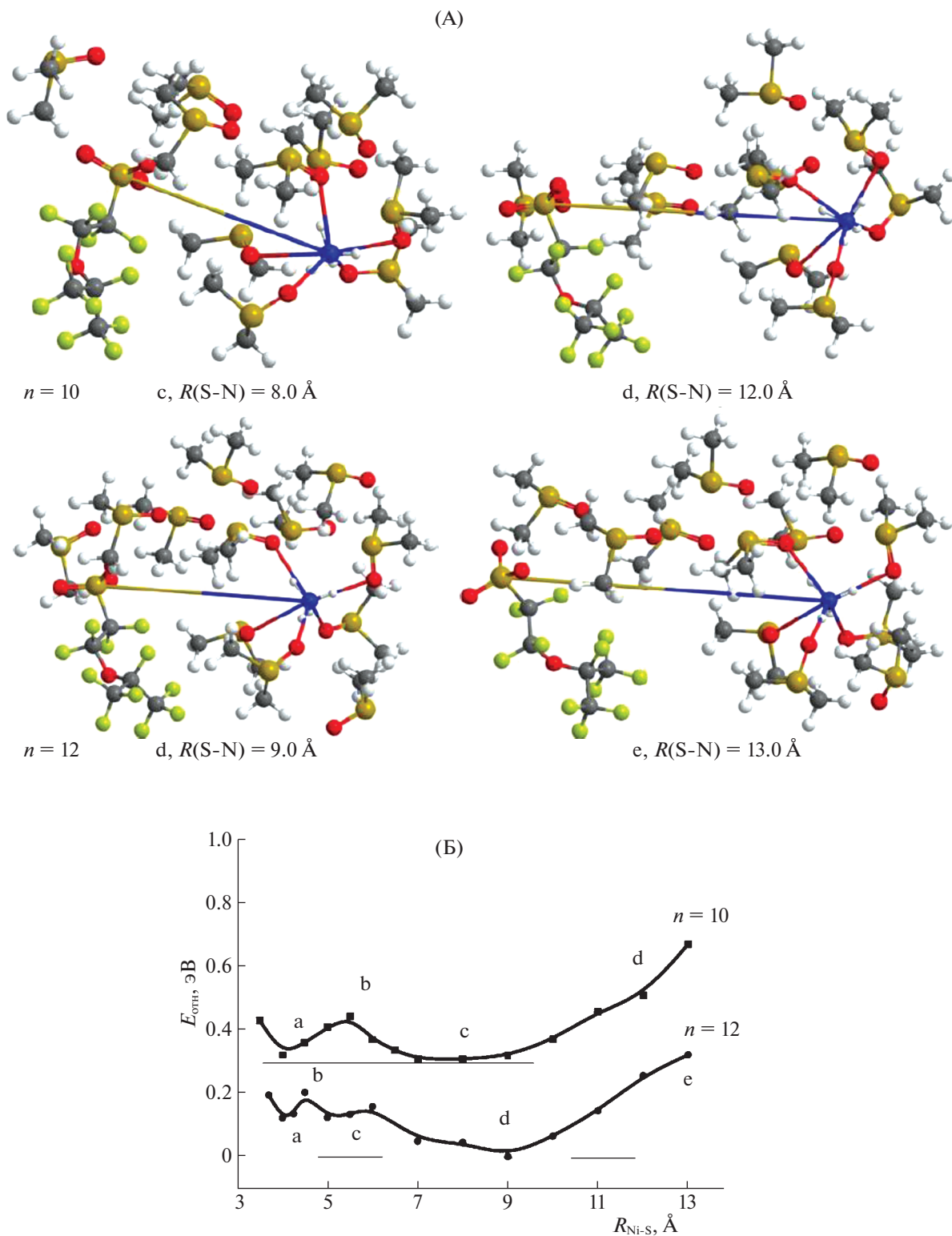


Рис. 4. Системы с десятью и двенадцатью молекулами ДМСО вокруг $-\text{SO}_3^- - \text{NH}_4^+$ (А) и их потенциальные кривые (Б). Горизонтальные линии — начала отсчета энергии для каждой из них. Обозначения см. текст.

При наличии четырех молекул ДМСО аммоний может уходить от сульфогруппы при умеренных затратах энергии (~ 0.3 эВ) на расстояние не более 7 \AA . При увеличении количества молекул ДМСО в системе ($n = 6, 8, 10$ и 12) ситуация в качественном плане оказывается примерно такой же, как и для систем с литием: не участвующие в формировании первой координационной сферы вокруг катиона молекулы растворителя по мере увеличения расстояния катион–анион создают между ними дополнительную прослойку, что существенно увеличивает диапазон изменений этого расстояния (рис. 3, 4).

При $n = 6$ наиболее выгодна контактная ионная пара (структура **a**) с четырехкратной координацией катиона по ДМСО, по мере увеличения расстояния N–S-система проходит через небольшой барьер (**b**) и попадает в другой минимум (**c**), в котором с катионом связаны пять молекул растворителя, и лишь одна остается во второй координационной сфере. Этого недостаточно для формирования прослойки между ионами, и при дальнейшем увеличении расстояния S–N энергия начинает быстро расти. При добавлении двух молекул растворителя ($n = 8$) в качественном плане картина не меняется, но второй минимум (**c**) смещается на расстояние $\sim 8 \text{ \AA}$, а существенный рост потенциальной энергии начинается лишь с 10 \AA (рис. 3). Добавленные молекулы на малых расстояниях катион–анион формируют вокруг них вторую координационную сферу (конфигурации **a** и **b**), а на больших – создают прослойку между ними (конфигурации **c** и **d**). При дальнейшем увеличении количества молекул пластификатора ($n = 10$ и 12 , рис. 4) качественная картина в основном сохраняется, но существенный рост потенциальной энергии начинается с расстояний S–N ~ 12 – 13 \AA .

Резюмируя полученные в данной работе результаты, можно сказать, что в рассмотренных системах с малым количеством ДМСО ($n \leq 4$) катион достаточно жестко связан с анионом и не может удаляться от него на большие расстояния. При увеличении n не входящие в первую координационную сферу молекулы растворителя могут выполнять роль поляризуемой диэлектрической прослойки между катионом и анионом, что при затратах энергии ~ 0.3 эВ позволяет увеличивать расстояние между ними при $n = 6$ до $\sim 7 \text{ \AA}$, а при более высоких значениях n (8 – 12) до ~ 11 – 12 \AA . В системах с катионом лития диапазон изменения расстояния между ионами оказывается не-

много больше, чем в системах с аммонием. Это можно объяснить тем, что в первую координационную сферу Li^+ входят четыре молекулы ДМСО, тогда как к аммонию координируются пять таких молекул, хотя последняя – на большем расстоянии (~ 0.3 – 0.4 \AA), и слабо связанных молекул пластификатора для формирования прослойки между ионами остается меньше.

Данная работа выполнена на ВЦ ИПХФ РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 17-79-30054). Моделирование комплексов ДМСО с катионом выполнено по теме Государственного задания № АААА-А19-119061890019-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J.-M. // *Angew. Chem. Int. Edit.* 2008. V. 47. P. 2930.
2. Tarascon J.-M., Armand M. // *Nature.* 2011. V. 414. P. 359.
3. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. С. 378.
4. Xu K. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4303.
5. Баскакова Ю.В., Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н. // *Успехи химии.* 2012. Т. 81. С. 367.
6. Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Yu.A., Shaglaeva N.S., et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2012. V. 81. P. 191.
7. Kim J.G., Son B., Mukherjee S. et al. // *J. Power Sources.* 2015. V. 282. P. 299.
8. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs S.A. // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 184. P. 257.
9. Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 9178.
10. Escalante-Garcia I.L., Wainright J.S., Thompson L.T., Savinell R.F. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. P. A363.
11. Mozhukhina N., Longinotti M.P., Corti H.R., Calvo E.J. // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 154. P. 456.
12. Liang S., Darling R.M., Gallagher K.G. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. P. A5253.
13. Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V. et al. // *Solid State Ionics.* 2017. V. 300. P. 26.
14. Voropaeva D. Yu., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // *Ionics.* 2018. V. 24. P. 1685.
15. Voropaeva D. Yu., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // *Solid State Ionics.* 2018. V. 324. P. 28.
16. Cheddie D. *Hydrogen Energy: Challenges and Perspectives. Ammonia as a Hydrogen Source for Fuel Cells: A Review.* Edited by Dragica Minic, Belgrade, BoD–Books on Demand, 2012. ISBN 978-953-51-0812-2.
17. Suzuki S., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K. // *J. Power Sources.* 2012. V. 208. P. 257.

18. *Rees N.V., Compton R.G.* // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 1255.
19. *Hejze T., Besenhard J.O., Kordesch K. et al.* // *J. Power Sources.* 2008. V. 176. P. 490.
20. *Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М.* // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. С. 1606.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16120230>
21. *Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М.* // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. С. 1061.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17080074>
22. *Zyubina T.S., Prokhorov A.I., Zyubin A.S. et al.* // *Solid State Ionics.* 2018. V. 325. P. 214.
23. *Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Radaeva A.P. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166(7). P. F3216.
<https://doi.org/10.1149/2.0261907jes>
24. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
25. *Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5612.
26. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* *Gaussian 09, Revision B.01.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.