

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2022 г. Е. В. Кузьмина^{a,*}, Е. В. Карасева^a, Д. Эроглу^b, В. С. Колосницын^a

^aУфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

^bУниверситет Богазичи (Boğaziçi University), Стамбул, Турция

*e-mail: kuzmina@anrb.ru

Поступила в редакцию 24.10.2021 г.

После доработки 19.11.2021 г.

Принята к публикации 22.11.2021 г.

Методом молекулярной динамики выполнено моделирование растворов LiClO_4 в сульфолане в широком диапазоне концентраций от 2×10^2 (0.2 М) до 7×10^3 моль/м³ (7 М) с применением силового поля OpSlaa. Установлено, что общее координационное число (сумма координационных чисел по сульфолану и аниону перхлората) катиона лития уменьшается с увеличением концентрации перхлората лития в растворе с 5.7 до 4.5. Показано, что, независимо от концентрации соли, сульфолан сольватирует один катион лития одним атомом кислорода, однако с увеличением концентрации соли выше 2×10^3 моль/м³ (2 М) (мольное соотношение Сульфолан/ $\text{LiClO}_4 < 5$) сульфолан выступает в качестве мостикового лиганда между двумя катионами лития; анион перхлората лития координируется с катионом лития одним атомом кислорода, только при мольном соотношении сульфолан/ $\text{LiClO}_4 = 1$ (концентрация соли 7×10^3 моль/м³) анион перхлората выступает в качестве мостикового лиганда и координируется сразу с несколькими катионами лития. Установлено, что при концентрации 2.35×10^3 моль/м³ (Сульфолан/ $\text{LiClO}_4 = 4$) происходит смена строения первой сольватной оболочки катиона лития; анион перхлората внедряется в нее, заполняя вакантные места в координационной сфере, возникающие в силу нехватки свободных молекул сульфолана.

Ключевые слова: молекулярная динамика, сульфолан, перхлорат лития, функция радиального распределения, сольватная оболочка, координационное число

DOI: 10.31857/S004445372205017X

Электролитные системы для литий-ионных, литий-серных и литиевых аккумуляторов должны обладать высокой электропроводностью, электрохимической устойчивостью в широком диапазоне электродных потенциалов, сохранять жидкофазное состояние как при низких, так и при высоких температурах, быть дешевыми, доступными и безопасными для природы и человека.

Большой интерес вызывают концентрированные растворы литиевых солей в апротонных дипольных растворителях, получившие название сольватные ионные жидкости [1]. Повышенное внимание к подобным растворам объясняется их высокой термической и химической устойчивостью [2], пожароустойчивостью вплоть до негорючести [3–5]. Применение концентрированных растворов электролитов в аккумуляторах позволяет улучшить их характеристики, благодаря:

– формированию более однородного SEI на литиевом электроде, подавляющему образование дендритов лития [4, 6, 7, 9];

– уменьшению коррозии алюминиевого токового коллектора [7, 8];

– улучшению интеркаляции ионов лития в графитовый электрод;

– подавлению взаимодействия полисульфидов лития с металлическим литиевым электродом в литий-серных ячейках [9, 10].

Свойства высококонцентрированных растворов и строение сольватов катионов лития исследуются как экспериментальными [11, 12], так и теоретическими методами квантовой химии и молекулярной динамики (МД) [13–17]. Методами МД наиболее подробно изучены высококонцентрированные растворы литиевых солей в органических карбонатах [13, 18]. Например, в работе [13] подробно описываются свойства и строение растворов LiPF_6 в пропиленкарбонате.

С увеличением концентрации солей в электролитных растворах образуются контактные ионные пары и поли-ионные комплексы, что влияет на транспортные свойства электролитных си-

стем, такие как электропроводность, вязкость, коэффициенты диффузии компонентов. Например, при увеличении концентрации соли 0.5 до 4 моль/кг координационное число катиона лития по пропиленкарбонату уменьшается с 4 до 2.4, а по аниону гексафторфосфата — увеличивается до 1.6 [13]. Авторы [13] предположили, что увеличение стабильности электролитных растворов с ростом концентрации соли обусловлено изменениями состава координационной оболочки катиона лития и структуры растворов.

Один из перспективных растворителей для электролитов литий-ионных и литий-серных аккумуляторов — сульфолан (SL) [19]. Сульфолан обладает высокой диэлектрической проницаемостью, химической и электрохимической устойчивостью, хорошо растворяет и ионизирует электролитные соли, нетоксичен, пожаро- и взрывобезопасен [19–22]. Несмотря на перспективность применения сульфолана в качестве растворителя для электролитных растворов энергоёмких аккумуляторов теоретическим исследованиям структуры и физико-химических свойств растворов литиевых солей в сульфолане уделено значительно меньшее внимание [23–26]. Концентрированные растворы некоторых литиевых солей в сульфолане ($C > 1 \times 10^3$ моль/м³ (1М)) изучены экспериментальными методами [27, 28]. Установлено, что концентрированные растворы литиевых солей обладают удовлетворительной электропроводностью, а литий-ионные аккумуляторы с такими электролитами показывают улучшенные характеристики [27].

Цель настоящей работы — исследование методами МД влияния концентрации перхлората лития в сульфолане на строение сольватных комплексов катионов лития в растворах, а также на физико-химические свойства растворов (плотность, вязкость, коэффициенты самодиффузии компонентов раствора и др.).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование растворов перхлората лития в сульфолане методом классической молекулярной динамики проводили в программном пакете Gromacs version 2019.1 [29]. Использовали неполяризуемое силовое поле Oplsaa [30]. Константы, описывающие силовое поле, рассчитывали с помощью интернет сервиса LigParGen группы Jorgensen [31].

Подготовку системы к МД проводили согласно процедуре, описанной в [32]. В бокс размерами 5×10^{-9} м \times 5×10^{-9} м \times 5×10^{-9} м ($50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$) с периодическими граничными условиями помещали заданное количество ионов фоновой соли и молекул растворителя. Соотношение ионов фоновой соли и молекул растворителя бы-

ло в диапазоне 1/50 — 1/1. Шаг интегрирования 1×10^{-15} с (1 фс).

После минимизации энергии с критериями сходимости 1000 кДж/моль проводили уравнивание системы следующим образом: первоначально уравнивали систему в изобарно-изотермическом ансамбле (*NPT*) в течение 4×10^{-10} с (400 пс) при 20.27×10^6 Па (200 атм), затем — в течение 2×10^{-8} с (20 нс) при 101325 Па (1 атм) и 303 К. Уравнивание системы проводили аналогично [32].

Для расчета плотности системы выполняли симуляцию в *NPT*-ансамбле для сбора данных в течение 2×10^{-8} с (20 нс) при 101325 Па (1 атм) и 303 К. Для расчета вязкости, коэффициентов самодиффузии и электропроводности выполняли симуляцию в изохорно-изотермическом (*NVT*) ансамбле в течение $(1-4) \times 10^{-8}$ с (10–40 нс).

Постоянную температуру ($T = 303$ К) поддерживали термостатом Нозе–Хувера [33, 34] с параметром $\tau = 2 \times 10^{-13}$ с (0.2 пс). Давление поддерживали постоянным (101325 Па (1 атм)) баростатом Берендсен [35] с параметром $\tau = 2 \times 10^{-13}$ с (0.2 пс).

В начальный момент времени атомам придавали случайные (по величине и направлению) скорости, нормированные таким образом, чтобы кинетическая энергия системы соответствовала заданной температуре. Для каждого объекта выполняли несколько последовательных моделирований для подсчета данных и оценки погрешностей. В последовательных моделированиях результаты статистически независимы и нормально распределены. Погрешность параллельных расчетов плотности не превышала 0.5%, электропроводности, коэффициентов диффузии и вязкости — 15%, координационного числа — 5%.

Размеры молекул сульфолана и аниона перхлората лития рассчитывали в программном пакете Chemcraft version 1.8. Диаметр частиц рассчитывали как диаметр столкновения частиц (collision diameter). Объекты моделирования и параметры силового поля представлены во вспомогательных материалах (рис. 1s, табл. 1s–4s). Расчет физико-химических свойств растворов выполняли с помощью пакетов моделирования, реализованных в GROMACS, аналогично работе [36].

Авторами [37–39] утверждается, что в неполяризуемых силовых полях переоцениваются межмолекулярные взаимодействия, что приводит к занижению расчетных величин электропроводности и коэффициентов самодиффузии. Для нивелирования этого эффекта заряды катионов и анионов растворенных солей уменьшают обычно на 10–30% [37–39]. Ранее [36] с целью более точного описания свойств и строения 1М раствора перхлората лития в сульфолане нами было выполнено моделирование растворов методом МД с при-

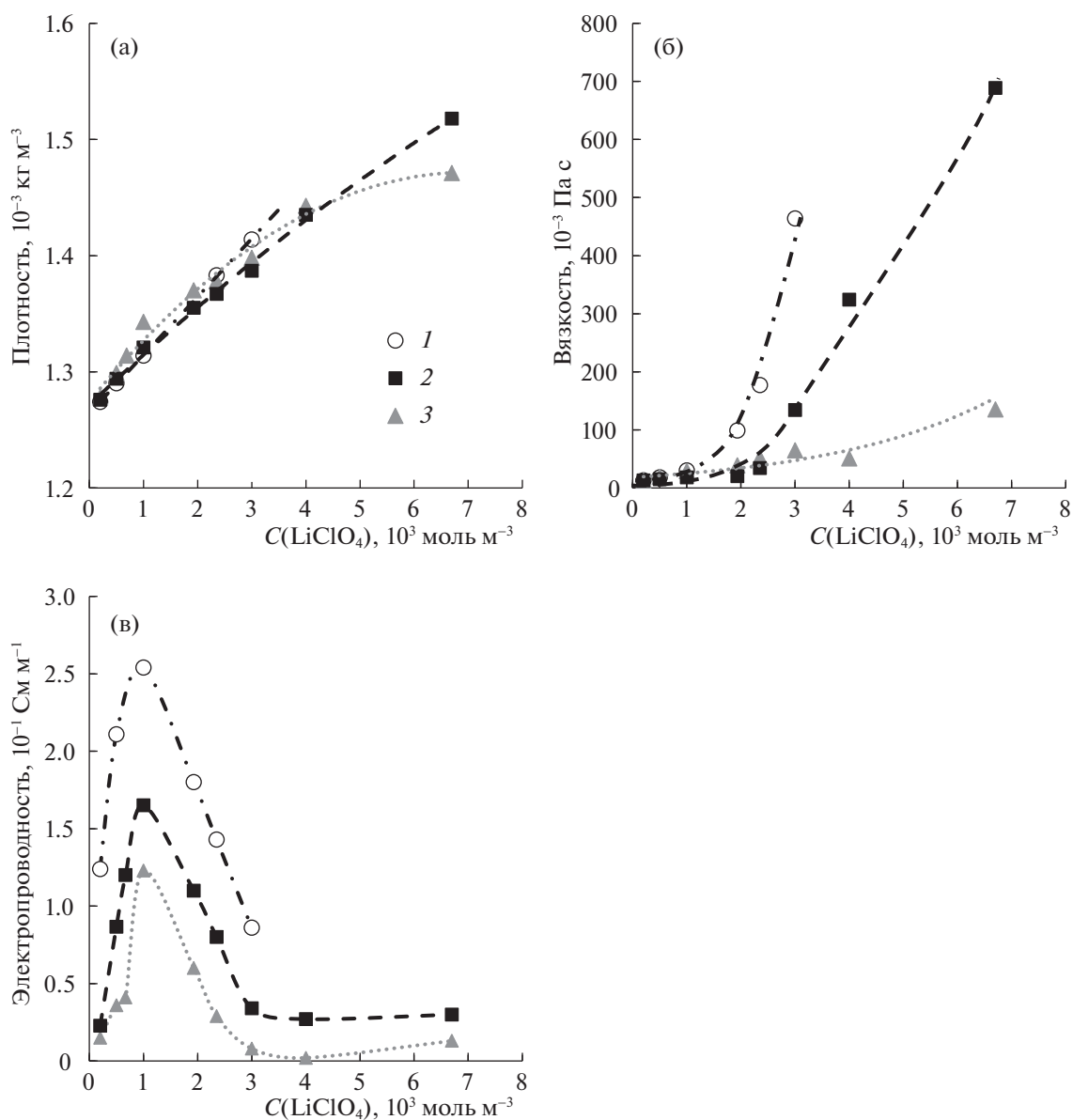


Рис. 1. Изотермы плотности (а), вязкости (б), электропроводности (в) растворов перхлората лития в сульфолане при 303 К; 1 – экспериментальные данные [28], 2 – расчет при 100%-ном учете заряда противоположных ионов, 3 – расчет при 80%-ном учете заряда противоположных ионов.

менением этого подхода – заряды катиона лития и аниона перхлората были уменьшены до 70, 80 и 90%. Наиболее оптимальные результаты были получены при учете зарядов противоположных ионов 80% [36]. Поэтому мы выполняли моделирование методом МД при 100 и 80% учета заряда противоположных ионов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние концентрации на физико-химические свойства растворов перхлората лития в сульфолане

В диапазоне концентраций $(0-3) \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ ($0-3 \text{ M}$) расчетные величины плотности раство-

ров перхлората лития в сульфолане отличались от экспериментально измеренных менее чем на 1% (рис. 1а). Расчетные величины вязкости хорошо совпадают с экспериментально измеренными только для разбавленных растворов перхлората лития в сульфолане при концентрации ниже $1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ (1 М) (рис. 1б). С увеличением концентрации фоновой соли различие между расчетными и измеренными величинами существенно увеличивается. При увеличении концентрации перхлората лития выше $3 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ (3М, молярное соотношение $\text{LiClO}_4/\text{SL} \geq 1/3$) наблюдается отклонение рассчитанных значений вязко-

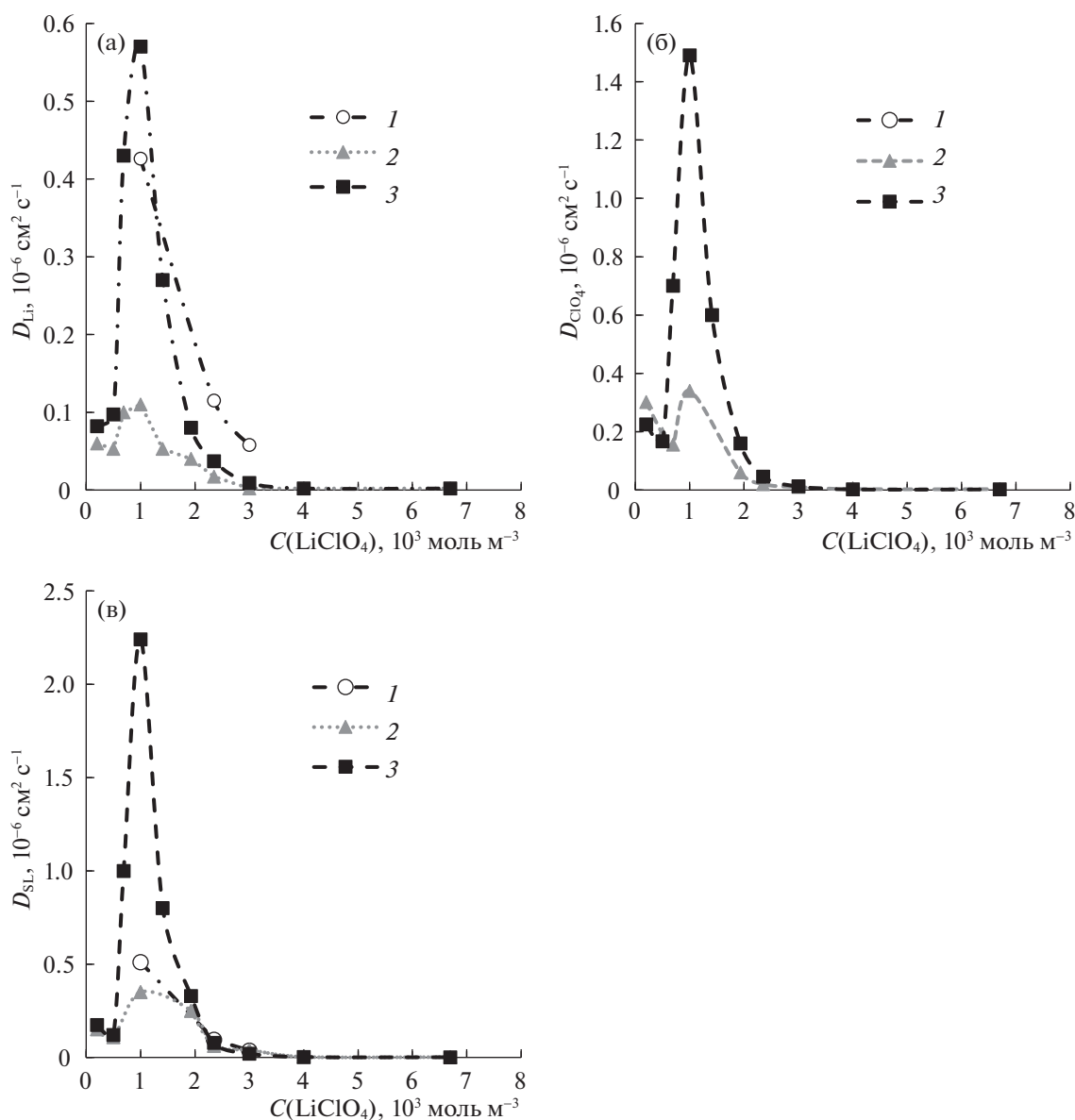


Рис. 2. Влияние концентрации перхлората лития на коэффициенты самодиффузии катионов лития (а), аниона перхлората (б) и сульфолана (в) в растворах перхлората лития в сульфолане; 1 – экспериментальные данные [28], 2 – расчет при 100%-ном учете заряда противоионов, 3 – расчет при 80%-ном учете заряда противоионов.

сти раствора от линии тренда в пределах ошибки расчетов (рис. 1б).

При уменьшении степени учета заряда противоионов до 80% рассчитанные значения вязкости концентрированных растворов перхлората лития в сульфолане становятся более сопоставимы с измеренными величинами, однако расчетные значения все еще существенно ниже измеренных.

Формы рассчитанных изотерм электропроводности растворов перхлората лития в сульфолане подобны экспериментально измеренным (рис. 1в). Изотермы удельной электропроводности имеют колоколообразную форму с максимумом при концентрации соли $1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$. Учет

заряда противоионов не оказывает влияния на форму изотерм электропроводности раствора перхлората лития в сульфолане. Однако при 80%-ном учете заряда противоионов рассчитанные величины удельной электропроводности ближе к экспериментально измеренным, хотя все равно меньше.

Коэффициенты диффузии катионов лития, анионов перхлората и сульфолана первоначально увеличиваются с ростом концентрации соли до $1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ (рис. 2), несмотря на увеличение вязкости растворов (рис. 1б), при концентрации $1 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ они достигают максимума. При дальнейшем увеличении концентрации соли с $1 \times$

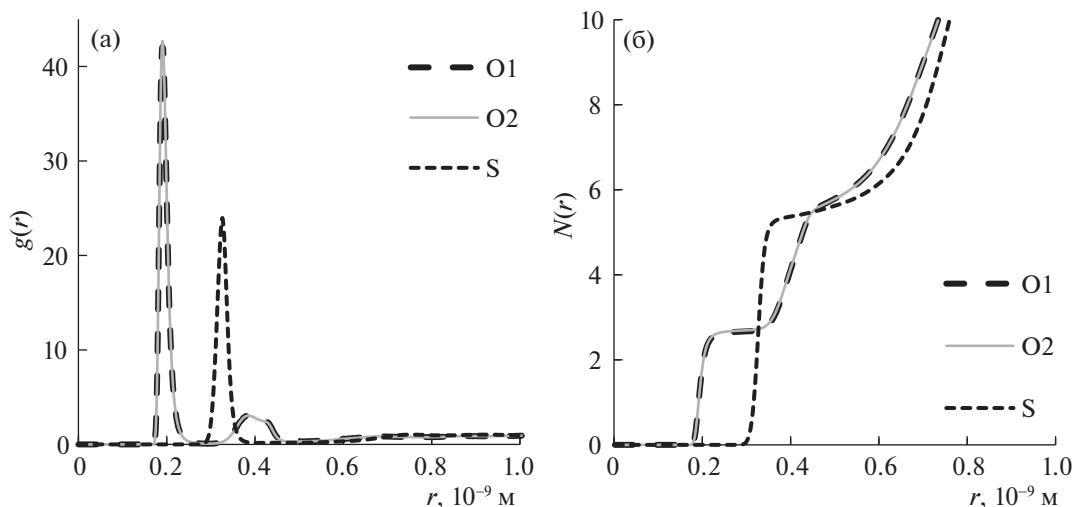


Рис. 3. Функция радиального распределения атомов O и S сульфолана (а) и ее интеграл (б) вокруг катиона лития в 1×10^3 моль/м³ растворе LiClO₄ в сульфолане. В легенде обозначены атомы серы и кислорода сульфолана.

$\times 10^3$ до 3×10^3 моль/м³ коэффициенты диффузии уменьшаются, достигают минимальных значений и при дальнейшем увеличении концентрации соли практически не изменяются. В большинстве случаев коэффициенты диффузии уменьшаются с ростом концентрации соли в растворах [40], за исключением некоторых случаев [41–43].

В работе [28] приведены экспериментально измеренные величины коэффициентов самодиффузии катионов лития и сульфолана в растворах перхлората лития в сульфолане, измеренные в диапазоне концентраций $(1-3) \times 10^3$ моль/м³. Рассчитанные нами величины D_{Li} и D_{SL} близки к экспериментальным.

Величина учета заряда противоионов не оказывает влияния на форму изотерм коэффициентов самодиффузии катионов лития, анионов перхлората и сульфолана (рис. 2), но влияет на рассчитанные значения. Рассчитанные величины коэффициентов диффузии при 80%-ной степени учета заряда значительно (в 3–5 раз) превышают рассчитанные при 100%-ной степени учета зарядов противоионов (рис. 2).

Координационные числа и структуры сольватных оболочек катиона лития в растворах перхлората лития в сульфолане

Функции радиального распределения. С целью исследования строения сольватных оболочек катионов лития в растворах перхлората лития в сульфолане были рассчитаны и построены функции радиального распределения (ФРР) атомов кислорода и серы сульфолана и атомов кислорода и хлора перхлоратного аниона вокруг катиона лития в зависимости от концентрации соли. По-

скольку большинство форм кривых ФРР подобны, с целью экономии места приведены кривые, только наиболее ярко отличающиеся между собой.

Независимо от концентрации соли и от учета степени заряда противоионов на кривых ФРР атомов кислорода сульфолана вокруг катиона лития ($g(O(SL)-Li)$) наблюдаются два пика (рис. 3а): первый узкий четкий расположен при 1.9×10^{-10} м (0.19 нм) и второй уширенный – при 4.1×10^{-10} м (0.41 нм). Разница между положениями максимумов пиков (2.2×10^{-10} м (0.22 нм)) сопоставима с расстоянием между атомами кислорода в молекуле сульфолана (2.56×10^{-10} м (0.256 нм)). Таким образом, второй нечеткий уширенный пик на кривых $g(O(SL)-Li)$, вероятно, обусловлен вторым атомом кислорода той же молекулы сульфолана. Поскольку молекула сульфолана может ориентироваться под разными углами по отношению к катиону лития, второй пик – уширенный с нечетким максимумом.

ФРР второго атома кислорода сульфолана вокруг катиона лития полностью совпадает с ФРР первого атома кислорода сульфолана (рис. 3а). Это указывает на то, что вероятность сольватации катиона лития первым или вторым атомом кислорода сульфолана – одинакова. Подтверждением этому служит совпадение интегральных кривых радиальных функций распределения атомов кислорода сульфолана вокруг катиона лития (рис. 3б).

Аналогично, независимо от концентрации соли в системе и степени учета заряда противоионов, на кривых ФРР атома серы сульфолана вокруг катиона лития $g(S(SL)-Li)$ наблюдается один узкий четкий пик с максимумом при $3.3 \times$

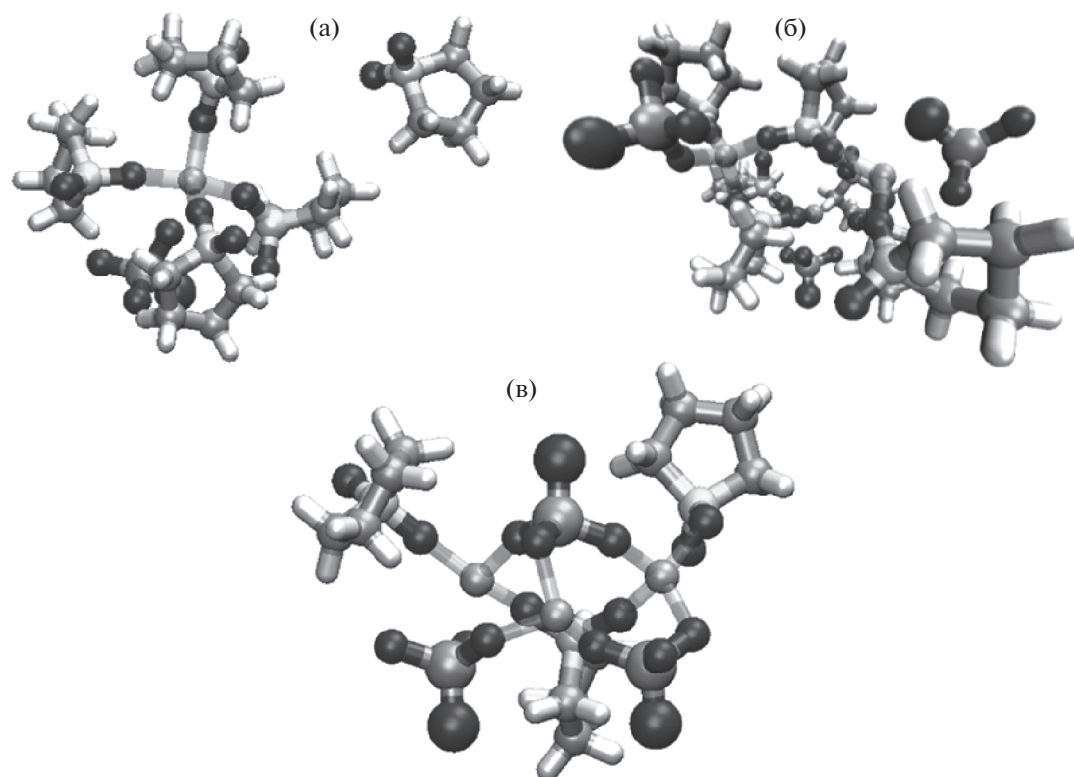


Рис. 4. Мгновенные снимки молекулярно-динамических ячеек LiClO_4 + сульфолан; мольное соотношение $\text{SL}/\text{LiClO}_4 = 5/1$ (а), $3/1$ (б) и $1/1$ (в).

$\times 10^{-10}$ м (0.33 нм), положение которого смещено относительно положения максимума ФРП $\text{Li}-\text{O}$ на 1.4×10^{-10} м (0.14 нм), что сопоставимо с длиной связи $\text{S}-\text{O}$ (1.48×10^{-10} м (0.148 нм)). Таким образом, можно предположить, что катион лития взаимодействует лишь с одним атомом кислорода сульфолана, а второй атом кислорода не участвует в сольватации катиона лития и обращен в противоположную от него сторону. Это подтверждают мгновенные снимки молекулярно-динамических ячеек LiClO_4 + сульфолан (рис. 4а).

На интегральных кривых функций радиального распределения $g(\text{O}(\text{SL})-\text{Li})$ и $g(\text{S}(\text{SL})-\text{Li})$ наблюдаются две и одна ступени, соответственно. Высота ступеней на интегральных кривых функций радиального распределения атомов кислорода вокруг катионов лития — одинакова. Это указывает на то, что первая ступень соответствует атому кислорода, который координирует катион лития, а вторая — второму атому кислорода. Наличие ступеней указывает на образование достаточно структурированной первой сольватной оболочки катиона Li^+ в растворе перхлората лития в сульфолане.

Концентрация соли и степень учета заряда противоионов оказывают влияние на формы ФРП различных атомов кислорода перхлоратного

аниона вокруг катионов лития $g(\text{O}(\text{ClO}_4)-\text{Li})$ (рис. 5): отличаются высоты пиков, максимумы которых расположены на расстоянии 2.1×10^{-10} и 4.6×10^{-10} м (0.21 и 0.46 нм) от Li^+ , а высота третьего пика ФРП (при 7.6×10^{-10} м (0.76 нм)) — примерно одинакова для всех атомов кислорода перхлоратного аниона.

В перхлоратном анионе расстояние между атомами кислорода составляет 2.5×10^{-10} м (0.25 нм). Именно на эту величину смещен второй пик на кривых $g(\text{O}(\text{ClO}_4)-\text{Li})$. Вероятно, второй максимум обусловлен другими атомами кислорода, входящими в перхлоратный анион, а третий широкий пик с максимумом при 7.6×10^{-10} м (0.76 нм) может быть отнесен к атомам кислорода перхлоратного аниона, не входящего в состав координационной сферы катиона лития.

Следует отметить, что с увеличением концентрации соли в растворе соотношение высот максимумов пиков на кривых $g(\text{O}(\text{ClO}_4)-\text{Li})$ изменяется: высота первого пика увеличивается, а второго и третьего, по сравнению с первым, — уменьшается. Третий пик постепенно исчезает с увеличением концентрации соли. Изменение соотношения высот пиков на кривых функций радиального распределения указывает на то, что перхлоратный анион постепенно входит в первую

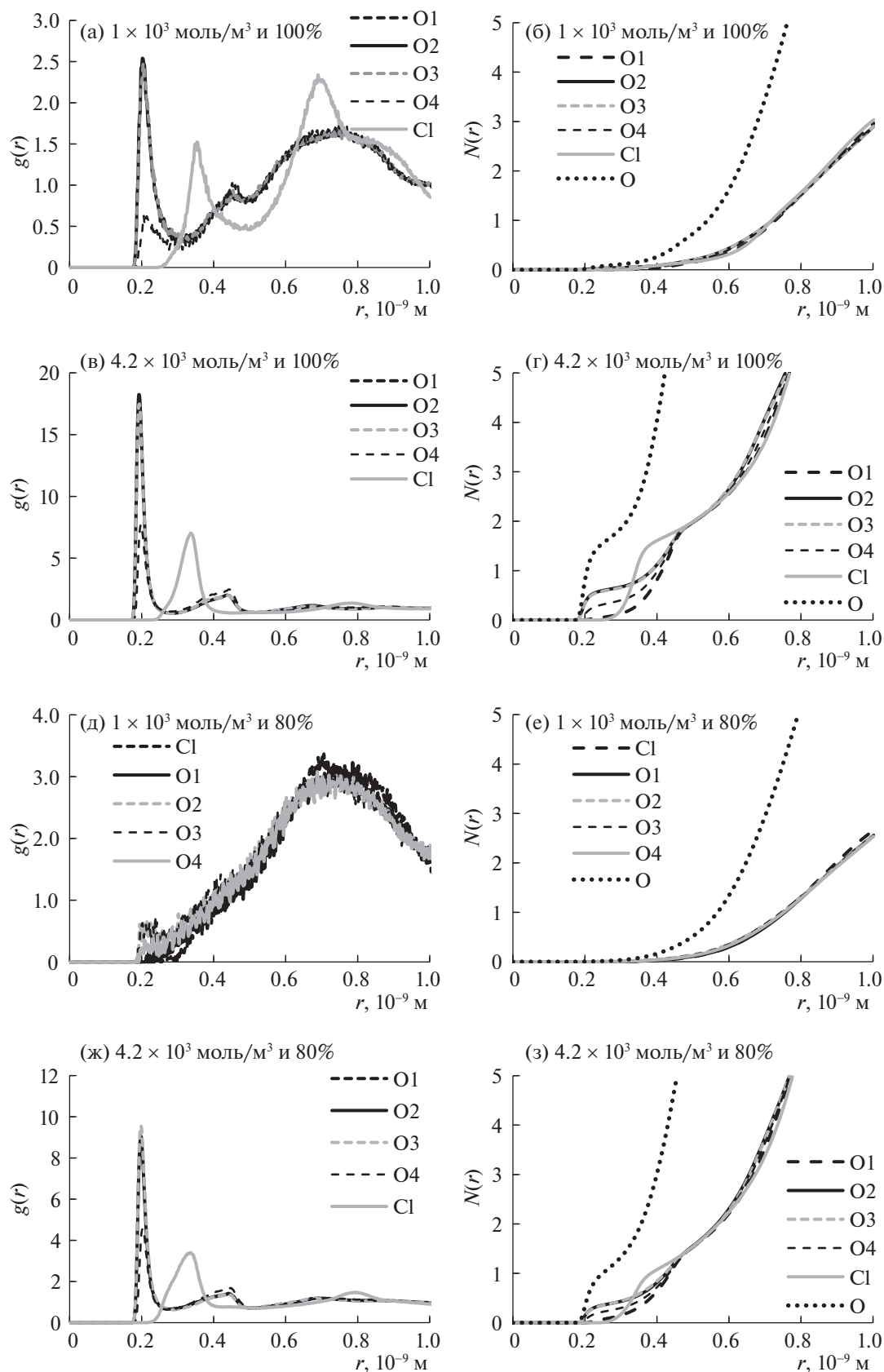


Рис. 5. Функции радиального распределения атомов О и Cl, входящих в анионы перхлората, вокруг катиона лития в 1×10^3 (а, д) и 4.2×10^3 моль/м³ (в, ж) растворах LiClO₄ в сульфолане (LiClO₄/SL = 1/10 и 1/2 моль) и их интегралы (б, г, е, з). В легенде обозначены атомы хлора и кислорода.

сольватную оболочку катиона лития. Это подтверждают мгновенные снимки молекулярно-динамических ячеек $\text{LiClO}_4 + \text{сульфофан}$ (рис. 4).

Аналогичные изменения форм ФРР наблюдаются и для кривых $g(\text{Cl}(\text{ClO}_4)\text{--Li})$ (рис. 5). В разбавленных растворах перхлората лития в сульфолане на кривой ФРР атома хлора вокруг катиона лития находятся два пика, максимумы которых расположены при 3.6×10^{-10} и 6.6×10^{-10} м (0.36 и 0.66 нм). Таким образом, перхлоратный анион может входить в первую и вторую сольватные оболочки катиона лития. Постепенно, с увеличением концентрации соли, высота второго максимума уменьшается, а первого — увеличивается. Это указывает на то, что в разбавленных растворах анион перхлората преимущественно находится во второй сольватной оболочке, и по мере увеличения концентрации соли анион перемещается из второй в первую сольватную оболочку.

Аналогично высота первого пика на кривой ФРР $g(\text{Cl}(\text{ClO}_4)\text{--Li})$ уменьшается относительно высоты второго пика с увеличением концентрации соли в растворе.

Форма интегральных кривых ФРР $g(\text{O}(\text{ClO}_4)\text{--Li})$ и $g(\text{Cl}(\text{ClO}_4)\text{--Li})$ изменяется с увеличением концентрации перхлората лития в сульфолане — постепенно на интегральных кривых проявляются ступени (рис. 5), начиная с концентрации соли 2×10^3 моль/м³. Отсутствие ступеней на интегральных кривых для разбавленных растворов указывает на то, что расположение аниона перхлората в первой сольватной оболочке катиона лития — не структурировано, в отличие от молекул сульфолана. По мере увеличения концентрации соли состав и строение первой сольватной оболочки катиона лития изменяются — в нее входит анион перхлората лития. Таким образом, сольватная оболочка катиона лития становится структурированной как по сульфолану, так и по аниону перхлората с увеличением концентрации фоновой соли.

На формы ФРР атомов кислорода и хлора перхлоратного аниона вокруг катионов лития также оказывает влияние учет заряда противоионов независимо от концентрации соли (рис. 5). Высота первого пика относительно высот второго и третьего пиков на кривых ФРР $\text{O}(\text{ClO}_4)\text{--Li}$ уменьшается с уменьшением доли учета заряда противоионов в растворе. Уменьшенные интенсивности максимумов на кривых ФРР с уменьшением учета заряда противоионов может указывать на ослабление взаимодействия катиона лития и атомов кислорода перхлоратного аниона.

Координационное число

Координационные числа (КЧ) катиона лития, рассчитанные по каждому атому кислорода суль-

фолана, равны между собой во всем изученном диапазоне концентраций (рис. 2), а их сумма равна рассчитанному координационному числу катиона лития по атому серы сульфолана (рис. 6а,в) во всем диапазоне концентраций. Это указывает на то, что сульфолан координируется с катионом лития одним атомом кислорода независимо от концентрации соли в пределах концентраций $(0.2\text{--}7) \times 10^3$ моль/м³.

Рассчитанные координационные числа катиона лития по сульфолану уменьшаются нелинейно с концентрацией перхлората лития в растворе (рис. 6а). Зависимость КЧ от концентрации соли представляет собой нечеткую кривую S-образной формы с перегибом в области концентрации $(2\text{--}2.4) \times 10^3$ моль/м³. Наиболее четко перегиб проявляется на кривых изменения расчетных координационных чисел лития по сульфолану от мольного соотношения SL/LiClO_4 . Независимо от степени учета заряда перегиб наблюдается при мольном соотношении, равном 4 (что соответствует концентрации соли 2.35×10^3 моль/м³).

Наблюдаемый перегиб на зависимости координационного числа катиона лития от концентрации перхлората лития указывает на смену состава сольватной оболочки катиона лития. Следует отметить, что при мольном соотношении $\text{SL}/\text{Li} < 4$ (концентрация соли выше 2.35×10^3 моль/м³) координационное число катиона лития по сульфолану становится больше мольного соотношения SL/LiClO_4 . Это возможно только, если сульфолан координирует одновременно два катиона лития, выступая мостиковым лигандом между ними. Данную гипотезу подтверждают мгновенные снимки системы $\text{LiClO}_4\text{--SL}$ (рис. 4).

Координационное число катиона лития, рассчитанное как сумма КЧ по всем атомам кислорода перхлоратного аниона, соответствует рассчитанному КЧ по атому хлора аниона перхлората во всем диапазоне исследуемых концентраций (рис. 3). Таким образом, катион лития координируется с одним атомом кислорода перхлоратного аниона. В дальнейшем при обсуждении результатов мы будем понимать под координационным числом катиона лития по перхлоратному аниону сумму рассчитанных координационных чисел по всем атомам кислорода аниона.

С увеличением концентрации перхлората лития в сульфолане координационное число катиона лития по перхлоратному аниону увеличивается (рис. 6б). Следует отметить, что зависимость координационного числа катиона лития по перхлоратному аниону от концентрации соли также имеет S-образную форму с точкой перегиба при концентрации $\sim 2.4 \times 10^3$ моль/м³ (рис. 6б). На кривой зависимости координационного числа катиона лития по перхлоратному аниону от моль-

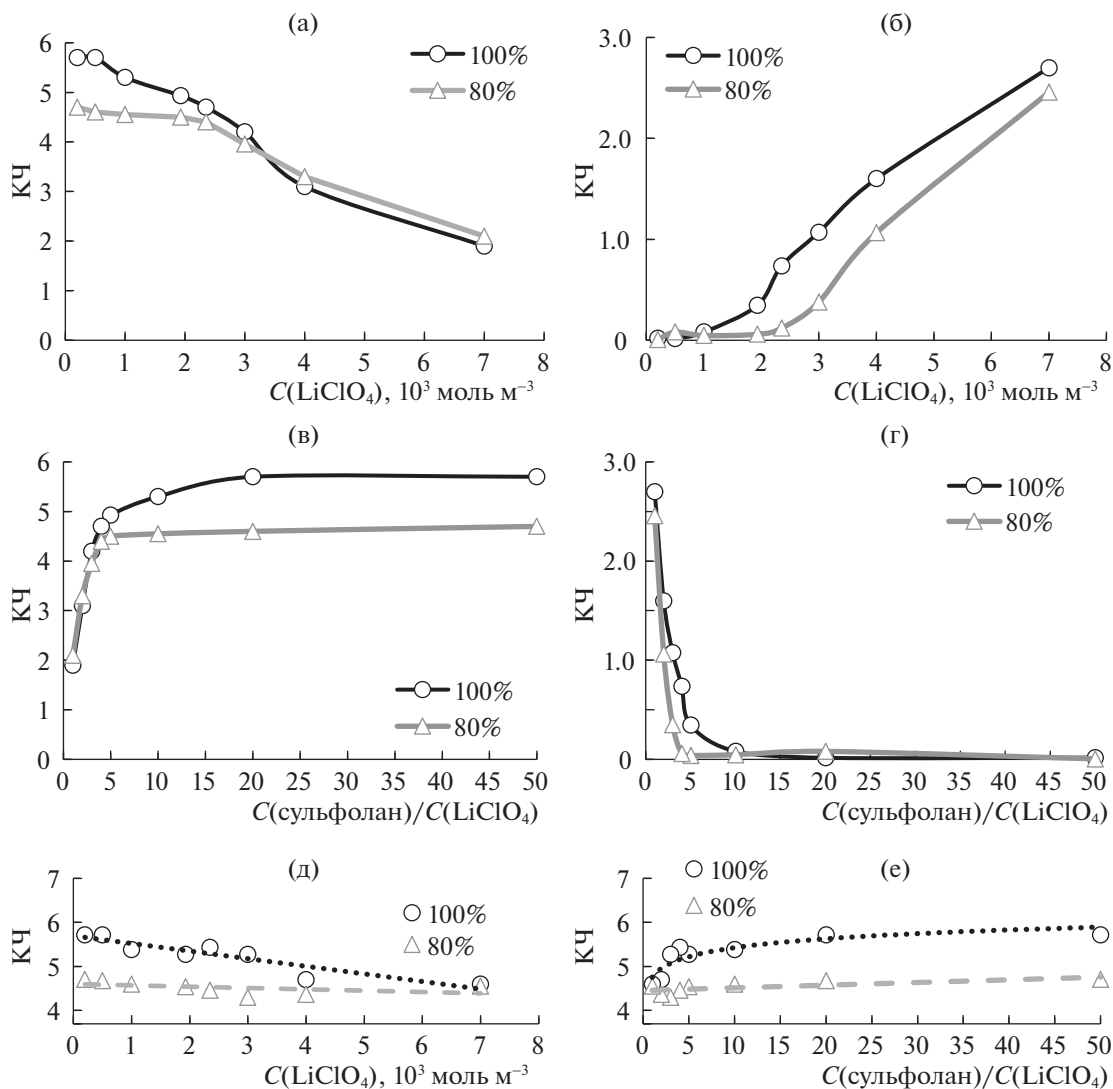


Рис. 6. Изменение координационных чисел катиона лития по атомам кислорода сульфолана (а, в), аниона ClO_4^- (б, г) и общее (д, е) с увеличением концентрации соли; в легенде указана степень учета заряда противоионов.

ного соотношения SL/LiClO_4 перегиб — более четкий и располагается при мольном соотношении, равном 4 (рис. 6г), независимо от степени учета заряда противоионов при выполнении моделирования методом МД.

Следует отметить, что при мольном соотношении $\text{SL}/\text{LiClO}_4 = 1$ (концентрация соли $\sim 7 \times 10^3 \text{ моль/м}^3$) координационное число лития по перхлоратному аниону составляет 2.5. Это указывает на то, что анион перхлората способен координироваться одновременно с несколькими катионами лития, выступая мостиковым лигандом между ними. Данную гипотезу подтверждают мгновенные снимки системы $\text{LiClO}_4 - \text{SL}$ (рис. 4).

Учет заряда противоионов оказывает влияние на величины рассчитанных координационных чисел катионов лития по сульфолану и перхло-

ратному аниону, однако не влияет на форму кривых изменения координационных чисел катиона лития по сульфолану и по перхлоратному аниону (рис. 6). Например, для разбавленных растворов при 100%-ном учете заряда противоионов КЧ лития по сульфолану составляет 5.7, а при 80%-ном учете зарядов — 4.7. По мере увеличения концентрации соли КЧ при 100%-ном учете зарядов постепенно уменьшается и по достижении концентрации соли $2.4 \times 10^3 \text{ моль/м}^3$ становится равным КЧ, рассчитанному при 80%-ном учете зарядов. При дальнейшем увеличении концентрации КЧ, рассчитанные двумя способами, уменьшаются одинаково и достигают 2 при концентрации соли $\sim 7 \times 10^3 \text{ моль/м}^3$.

Учет заряда противоионов оказывает более сильное влияние на рассчитанные координаци-

онные числа катионов лития по аниону перхлората, чем по сульфолану (рис. 6). Для разбавленных растворов ($C \leq 1$) при 100%- и 80%-ном учете заряда противоионов КЧ лития по перхлорату близко к нулю. При увеличении концентрации соли при 100%-ном учете заряда КЧ лития по перхлорату становится больше рассчитанного при 80%-ном учете заряда, и различие увеличивается с ростом концентрации соли.

Рассчитанные величины координационного числа лития по сульфолану в разбавленных растворах ($C < 2 \times 10^3$ моль/м³) согласуются с литературными данными. Обычно координационное число катиона лития в 1×10^3 моль/м³ растворах изменяется в диапазоне 4–5 [44].

Общее координационное число катиона лития — сумма координационных чисел по сульфолану и перхлоратному аниону несколько уменьшается с увеличением концентрации соли в растворе (рис. 6д,е). Рассчитанные общие координационные числа катиона лития отклоняются от линий тренда в пределах ошибки расчета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено моделирование методом молекулярной динамики с применением силового поля Orpslaa растворов LiClO₄ в сульфолане в широком диапазоне концентрация $(0.2-7) \times 10^3$ моль/м³. Рассчитаны физико-химические свойства растворов и смоделировано строение сольватов катиона лития.

Установлено, что в растворах с концентрацией ниже 2×10^3 моль/м³ LiClO₄ (мольное соотношение SL/LiClO₄ > 4) сульфолан координируется с катионом лития одним атомом кислорода сульфоновой группы. При концентрации перхлората лития выше 2×10^3 моль/м³ (мольное соотношение SL/LiClO₄ ≤ 4) сульфолан может координироваться с двумя катионами лития каждым своим атомом кислорода, выступая в качестве мостикового лиганда.

Показано, что при концентрации 2.35×10^3 моль/м³ (SL/LiClO₄ = 4) происходит смена строения первой сольватной оболочки катиона лития. Анион перхлората внедряется в нее, заполняя вакантные места в координационной сфере, возникающие в силу нехватки свободных молекул сульфолана. Анион перхлората лития координируется с катионом лития одним атомом кислорода. Только при мольном соотношении SL/LiClO₄ = 1 (концентрация соли 7×10^3 моль/м³) анион перхлората выступает в качестве мостикового лиганда и координируется сразу с несколькими катионами лития.

Общее координационное число катиона лития уменьшается с увеличением концентрации перхлората лития в растворе с 5.7 до 4.5.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ТУБИТАК в рамках научного проекта № 21-53-46005 и Совета по научным и технологическим исследованиям Турции (TUBITAK), грант № 220N164.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит результатов каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mandai T., Yoshida K., Ueno K. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. I. 19. P. 8761. <https://doi.org/10.1039/C4CP00461B>
2. Hou J., Lu L., Wang L. et al. // Nature Comm. 2020. V. 11. P. 5100. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18868-w>
3. Wang Z., Sun Y., Mao Y. et al. // Energy Storage Materials. 2020. V. 30. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.020>
4. Shi P., Zheng H., Liang X. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. I. 35. P. 4453. <https://doi.org/10.1039/C8CC00994E>
5. Yu Z., Zhang J., Wang C. et al. // J. Energy Chem. 2020. V. 51. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.034> 2095-4956
6. Jeong S.-K., Seo H.-Y., Kim D.-H. et al. // Electrochem. Comm. 2020. V. 10. I. 4. P. 635. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.006>
7. Liu X., Shen C., Gao N. et al. // Electrochim. Acta. 2018. V. 289. P. 422. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.085>
8. Xiang L., Ou X., Wang X. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 17924. [doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.202006595](https://doi.org/10.1002/anie.202006595)
9. Zhao H., Gu J., Gao Y. et al. // J. Energy Chem. 2020. V. 51. P. 362. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.044>
10. Zheng J., Fan X., Ji G. et al. // Nano Energy. 2018. V. 50. P. 431. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.065>
11. Kameda Y., Saito S., Umebayashi Y. et al. // J. Mol. Liquids. 2016. V. 217. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.004>

12. *Kankanamge S.R.G. and Kuroda D.G.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 1965.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10795>
13. *Mynam M., Ravikumar B., Rai B.* // J. Mol. Liquids. 2019. V. 278. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.153>
14. *Ravikumar B., Mynam M., Rai B. et al.* // Ibid. 2020. V. 300. P. 112252.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112252>
15. *Yamaguchi T., Yamada H., Fujiwara T. et al.* // Ibid. 2020. V. 312. P. 113288.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113288>
16. *Kumar N., and Seminario J.M.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. I. 30. P. 16322.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03709>
17. *Ong M.T., Verners O., Draeger E.W. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. I. 4. P. 1535.
<https://doi.org/10.1021/jp508184f>
18. *Kararantos A.V., Ohba T., Cai Q.* // J. Mol. Liquids. 2020. V. 320. P. 114351.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114351>
19. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries (Ed.: T.R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue), Modern Aspects of Electrochemistry. Springer, 2014. P. 476.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
20. *Karaseva E.V., Kuzmina E.V., Kolosnitsyn D.V. et al.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 296. P. 1102.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.019>
21. *Sheina L.V., Kuz'mina E.V., Karaseva E.V. et al.* // Russ. J. App. Chem. 2018. V. 91. I. 9. P. 1427.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218090045>
22. *Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 7324.
<https://doi.org/10.1002/chem.201600040>
23. *Kumar G., Kartha T.R., Mallik B.S.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. I. 46. P. 26315.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06581>
24. *Mukherji S., Avula N.V.S., Balasubramanian S.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 28285.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04243>
25. *Lourenço T.C., Zhang Y., Costa L.T. et al.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 193834.
<https://doi.org/10.1063/1.5016276>
26. *Alvarado J., Schroeder M.A., Zhang M. et al.* // Materials Today. 2018. V. 21. P. 341.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.005>
27. *Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. I. 23. P. 14229.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02625>
28. *Dokko K., Watanabe D., Ugata Y. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. I. 47. P. 10736.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09439>
29. *van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al.* // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. I. 16. P. 1701.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20291>
30. *Jorgensen W.L., Tirado-Rives J.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 1657.
<https://doi.org/10.1021/ja00214a001>
31. *Dodda L.S., Cabeza de Vaca I., Tirado-Rives J. et al.* // Nucleic Acids Research. 2017. V. 45. I. W1. P. W331.
<https://doi.org/10.1093/nar/gkx312>
32. *Yamaguchi T., Yamada H., Fujiwara T. et al.* // J. Mol. Liquids. 2020. V. 312. P. 113288.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113288>
33. *Nose S.* // Mol. Physics. 1984. V. 52. P. 255.
<https://doi.org/10.1080/00268978400101201>
34. *Hoover W.G.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. I. 3 P. 1695.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>
35. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. I. 8. P. 3684.
<https://doi.org/10.1063/1.448118>
36. *Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Колосницын В.С.* // Журн. физ. химии. 2022. Принято в печать Т. 96. № 1. С. 86. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010174>
37. *Leontyev I., Stuchebrukhov A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 2613.
<https://doi.org/10.1039/C0CP01971B>
38. *Self J., Fong K.D., Persson K.A.* // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. I. 12. P. 2843.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02118>
39. *Liu H., Maginn E.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 124507.
<https://doi.org/10.1063/1.3643124>
40. *Saito Y., Yamamoto H., Nakamura O. et al.* // J. Power Sources. 1999. V. 81–82. P. 772.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00101-9)
41. *Capiglia C., Saito Y., Kageyama H. et al.* // J. Power Sources. 1999. V. 81–82. P. 859.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00237-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00237-7)
42. *Verbrugge M.W., Koch B.J., Schneider E.W.* // J. Appl. Electrochem. 2000. V. 30. I. 3. P. 269.
<https://doi.org/10.1023/A:1003984511421>
43. *Lee S.-I., Jung U.-H., Kim Y.-S. et al.* // Korean J. Chem. Eng. 2002. V. 19. I. 4. P. 638.
<https://doi.org/10.1007/BF02699310>
44. *Kameda Y., Umebayashi Y., Takeuchi M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 6104.
<https://doi.org/10.1021/jp072597b>