

УДК 544.353.21

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2022 г. М. И. Егорова^{a,*}, А. В. Егоров^a, В. Э. Баранаскайте^b, В. И. Чижик^a

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^bУниверситет имени Бен Гуриона в Негеве, Беэр-Шева, Израиль

*e-mail: maryaverina@gmail.com

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2022 г.

С помощью комплексного подхода исследована локальная структура и молекулярная подвижность в тройной системе $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Методом ЯМР на ядрах ^1H и ^7Li измерены коэффициенты самодиффузии как для бинарного водного раствора LiNO_3 , так и для двух серий тройного раствора. Обнаружено, что при добавлении 0.5 моль/кг NaNO_3 подвижность катиона лития и молекул воды практически не отличается от таковой в бинарном растворе LiNO_3 . Детальное исследование этого эффекта было проведено с помощью метода молекулярной динамики. Подробно рассмотрена структура раствора на молекулярном уровне, в том числе количественно проанализированы варианты состава сольватных оболочек ионов. Установлено, что добавление в литиевый раствор соли NaNO_3 в изученном диапазоне концентраций достаточно слабо влияет на характер сольватации катионов лития. При добавлении 0.5 моль/кг NaNO_3 ближайшее окружение катиона лития практически не отличается от такового для бинарного раствора LiNO_3 , а возникающий избыток нитрат-анионов преимущественно перераспределяется в структуры, формирующиеся в ближайшем окружении катионов натрия.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, водные растворы электролитов, тройные растворы, сольватация ионов, коэффициенты самодиффузии, локальная микроструктура

DOI: 10.31857/S0044453722070093

ВВЕДЕНИЕ

В современной научной литературе особое внимание уделяется изучению расплавов и концентрированных водных растворов, содержащих соли лития. В первую очередь, этот интерес связан с широким использованием литий-ионных аккумуляторов и постоянным поиском путей их улучшения (повышения мощности, понижения температуры замерзания электролита, удешевления производства, упрощения утилизации и др.). Изучение водных растворов лития с примесями или сложного состава является одним из перспективных направлений исследований в поиске новых электролитов. Использование смешанных электролитов успешно применяется для разработки новых типов ионных аккумуляторов на водной основе [1–7]. Очевидно, что выбор состава и соотношения компонентов электролита оказывает существенное влияние на такие характеристики аккумулятора как емкость, рабочее напряжение и стабильность работы. Наличие

примесей также может приводить к существенному изменению характеристик аккумуляторов, в частности, к увеличению или уменьшению молекулярной подвижности. Работы в данном направлении начались относительно недавно и положительные результаты были получены лишь для ограниченного числа систем [8–11]. Дело в том, что многообразие возможных вариантов состава электролита, необходимость приготовления и экспериментальной проверки множества образцов делает задачу крайне трудоемкой. В данной ситуации понимание закономерностей формирования микроструктуры в системах, содержащих соли лития, и ее связи с подвижностью компонентов раствора позволило бы существенно оптимизировать процесс поиска новых потенциальных электролитов. В последние годы для этого все чаще привлекаются методы компьютерного моделирования, позволяющие описывать жидкие системы на молекулярном уровне. Однако, качество результатов таких исследований зависит от

используемых модельных представлений. Поэтому, несмотря на все усилия, методы компьютерного моделирования не могут использоваться напрямую для предсказания свойств реальных систем без верификации экспериментом. Другими словами, необходимо использовать комплексный подход, основанный на согласованном применении нескольких методов исследования.

В рамках данной работы с помощью методов ЯМР-диффузиометрии и моделирования молекулярной динамики (МД) рассмотрено влияние добавления нитрата натрия на молекулярную подвижность гидратированного иона лития в тройной системе $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Пара катионов Li^+/Na^+ широко используется в гибридных аккумуляторных батареях нового типа (см., например, [1, 5]). В работе [9] было показано, что для смешанного электролита на основе пары Li^+/Na^+ наблюдается заметное увеличение ионной подвижности и электронной проводимости по сравнению с бинарным раствором, содержащим только катионы лития. В качестве противоиона был выбран нитрат-анион, соли которого обладают высокой растворимостью. Отметим также, что в работе [12] было показано, что водный раствор LiNO_3 обладает предпочтительными электрохимическими характеристиками по сравнению с раствором Li_2SO_4 .

ЯМР-ДИФФУЗОМЕТРИЯ

Диффузионные измерения проводились на ядрах ^1H на спектрометре Bruker 500 MHz Avance III, а на ядрах ^7Li – на спектрометре Bruker AVANCE III 400WB MHz, оснащенный 5 мм Bruker Diff/50 диффузионным датчиком. На спектрометре Bruker 500 MHz Avance III использовался метод стимулированного эха с импульсным градиентом синусоидальной формы, а на спектрометре Bruker AVANCE III 400WB MHz – сглаженные прямоугольные импульсы. Все измерения проводились при температуре 25°C. Стандартные параметры регистрации: длительность градиентного импульса от 1 до 5 мс, время задержки между импульсами от 20 до 1000 мс, величина градиента варьировалась в диапазоне от 2 до 95% от максимально возможной амплитуды. Аппроксимация данных осуществлялась с помощью метода наименьших квадратов. Погрешность измеренных коэффициентов самодиффузии не превышала 7% на ядрах ^1H и 5% на ядрах ^7Li .

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования МД использовался программный пакет MDynaMix 5.0 [13]. Расчеты проводились в NPT ансамбле в кубической периодической ячейке при атмосферном давлении и

температуре 25°C. Температура и давление поддерживались постоянными с помощью термостата-баростата Хувера [14]. В работе использовалась SPC/E модель молекулы воды [15]. Модельный нитрат-анион представлял собой плоскую структуру, в центре которой расположен атом азота и на расстоянии в 1.22 Å от него находятся три атома кислорода, все углы O–N–O составляют 120° [16]. Взаимодействия модельных частиц описывались суммой кулоновского и леннард-джонсовского (12–6) потенциалов. Для Li^+ , Na^+ и NO_3^- были выбраны параметры леннард-джонсовского (12–6) потенциала из работ [17–19] соответственно. Геометрия модельных молекул сохранялась при помощи алгоритма SHAKE [20]. Уравнения движения решались методом Верле с шагом 2.0 фс. Потенциалы кулоновских взаимодействий рассчитывались методом Эвальда. Каждая из рассмотренных систем предварительно уравнивалась 2 нс, последующее время моделирования составляло также 2 нс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении тройных систем типа $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ возможно использовать два подхода. В первом случае часть катионов лития замещается на катионы натрия, при этом соотношение общего числа ионных пар и молекул воды не меняется. Во втором случае концентрация одной из солей фиксирована, а концентрация второй меняется в заданном диапазоне. В данной работе использовался второй подход. Были рассмотрены две серии тройного раствора $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$: концентрация NaNO_3 была постоянна (0.5 или 3.46 моль/кг соответственно, здесь и далее все концентрации выражены в молях на килограмм H_2O), а концентрация LiNO_3 менялась в диапазоне от 1.01 до 4.63 моль/кг. Для проведения сравнительного анализа был промоделирован бинарный раствор нитрата лития в том же диапазоне концентраций. Состав рассмотренных в данной работе растворов приведен в табл. 1. В связи с отсутствием литературных данных дополнительно были проведены диффузионные измерения на ядрах ^1H и ^7Li для семи водных растворов нитрата лития в концентрационном диапазоне от 0.95 до 6.68 моль/кг. Погрешность приготовления концентраций во всех рассмотренных случаях не превышала 1%. В табл. 1 приведены также расчетные и экспериментальные значения плотности исследуемых систем. Плотность измерялась весовым методом на химических весах при температуре помещения 20°C с погрешностью не выше 0.01%. Сопоставление показывает, что отклонение значений плотности, полученных методом молекулярной динамики, от экспериментальных составляет не более 2%.

Таблица 1. Состав модельных растворов, количество молекул воды n , приходящихся на одну ионную пару, а также рассчитанная на основании данных моделирования и экспериментально измеренная плотность

NaNO ₃ , моль/кг	LiNO ₃ , моль/кг	Na ⁺ /Li ⁺ /NO ₃ ⁻ /H ₂ O	n H ₂ O	$\rho_{\text{МД}}$, г/см ³	$\rho_{\text{Эксп}}$, г/см ³
0	1.01	0/20/20/1100	55	1.0379	1.0369
	2.22	0/20/20/500	25	1.0656	1.0798
	3.47	0/20/20/320	16	1.0990	1.1206
	4.63	0/20/20/240	12	1.1291	1.1552
0.5	1.01	20/40/60/2200	36.7	1.0556	1.0622
	2.22	20/88/108/2200	20.4	1.0893	1.0998
	3.47	20/138/158/2200	13.9	1.2200	1.1256
	4.63	20/185/205/2200	10.7	1.1491	1.1706
3.47	1.01	20/6/26/320	12.3	1.1800	1.1878
	2.22	20/13/33/320	9.7	1.2035	1.2138
	3.47	20/20/40/320	8	1.2259	1.2487
	4.63	20/27/47/320	6.8	1.2453	1.2648

Примечание. Значения плотности для водного раствора LiNO₃ взяты из [21].

Измеренные значения коэффициентов самодиффузии катионов лития и молекул воды представлены на рис. 1. При добавлении 3.47 моль/кг NaNO₃ и соответствующем уменьшении количества молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, как и ожидалось, подвижность молекул воды падает приблизительно на 25%, а катионов лития примерно на 20% по сравнению с бинарным раствором. При добавлении 0.5 моль/кг NaNO₃ также наблюдается снижение подвижности молекул воды по сравнению с бинарным раствором (приблизительно на 10%), но при этом подвижность катионов лития остается практически неизменной. Таким образом, в тройной системе LiNO₃–NaNO₃–H₂O наблюдается повышение подвижности катионов лития с ростом концентрации раствора, обусловленное добавлением небольшого количества второй соли. Подобный эффект был отмечен и для тройной системы LiNO₃–Ca(NO₃)₂–H₂O в работе [22]. Однако однозначного объяснения молекулярного механизма повышения подвижности катионов лития авторы не привели.

Значения коэффициентов самодиффузии катионов лития и молекул воды, полученные на основании данных молекулярно-динамического моделирования, представлены на рис. 2. Следует отметить, что расчетные и экспериментальные данные близки по порядку величины и моделирование, в целом, воспроизводит основные тенденции изменения подвижности компонентов в рассмотренных системах. При добавлении 3.46 моль/кг NaNO₃ значения коэффициентов самодиффузии молекул воды уменьшаются приблизительно на 35%, а катиона лития примерно на 30% по сравнению с бинарным раствором. В этом случае моде-

лирование предсказывает несколько большую степень замедления молекулярной подвижности. При добавлении 0.5 моль/кг NaNO₃ наблюдается небольшое возрастание величин коэффициентов самодиффузии катиона лития по сравнению с бинарным раствором (приблизительно на 8%). Но при этом подвижность молекул воды остается практически неизменной, то есть отмечается более ярко выраженный эффект повышения подвижности одного из компонентов тройной системы.

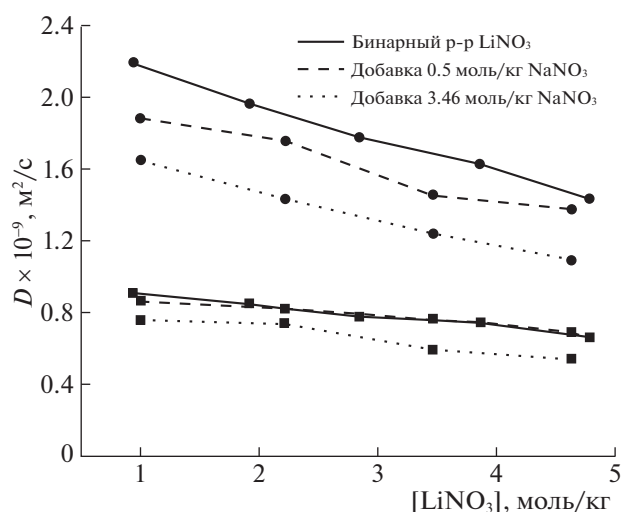


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии катионов лития (■) и молекул воды (●) в бинарном LiNO₃ и тройном LiNO₃–NaNO₃–H₂O водных растворах по данным ЯМР-диффузометрии.

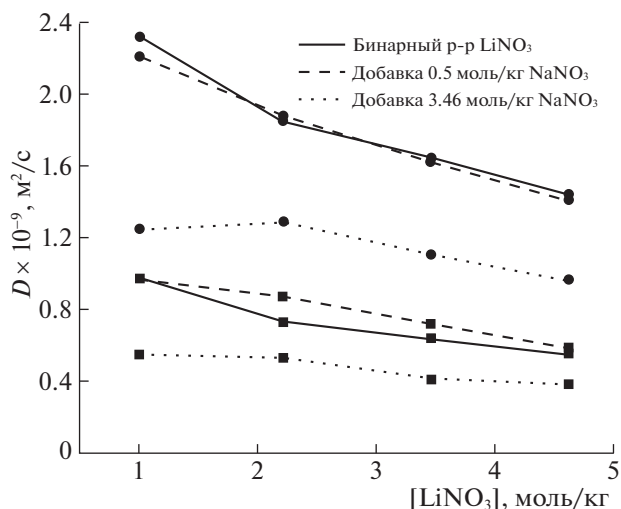


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии катиона лития (■) и молекул воды (●) для бинарного водного раствора LiNO_3 и тройных систем $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ по данным метода молекулярной динамики.

Для поиска возможного молекулярного механизма, объясняющего наблюдаемый эффект, были подробно проанализированы различия в микроструктуре тройных систем при различной концентрации нитрата натрия. Для этого были рассчитаны функции радиального распределения “катион – атом кислорода молекулы воды” и “катион – атом азота аниона нитрата”, а также соответствующие координационные числа (КЧ). Полученные результаты для катиона лития представлены на рис. 3, для катиона натрия – на рис. 4. При этом необходимо учитывать, что вычисленное КЧ является интегральной характеристикой, и в растворе присутствует целый набор возможных конфигураций сольватных оболочек катионов, который, в общем случае, необходимо описывать в виде распределения. В данной работе, помимо КЧ для всех катионов, была оценена доля сольватных оболочек, включающих в свой состав только молекулы воды. В бинарном растворе LiNO_3 при концентрации соли 1.01 моль/кг эта доля составляет 88%. Соответствующее среднее координационное число близко к четырем, а доля оболочек, включающих в состав анион нитрата, невелика. Добавление нитрата натрия приводит к уменьшению числа молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, в 1.5 раза для 0.5 моль/кг NaNO_3 и в 4.5 раза для 3.47 моль/кг NaNO_3 . Однако эффект, оказываемый при этом на сольватацию катиона лития, относительно невелик: доля полностью гидратированных оболочек катиона составляет соответственно 85% и 78%, а изменения КЧ не превышают 0.1. В то же время для катиона натрия (см. рис. 4) наблюдается существенное

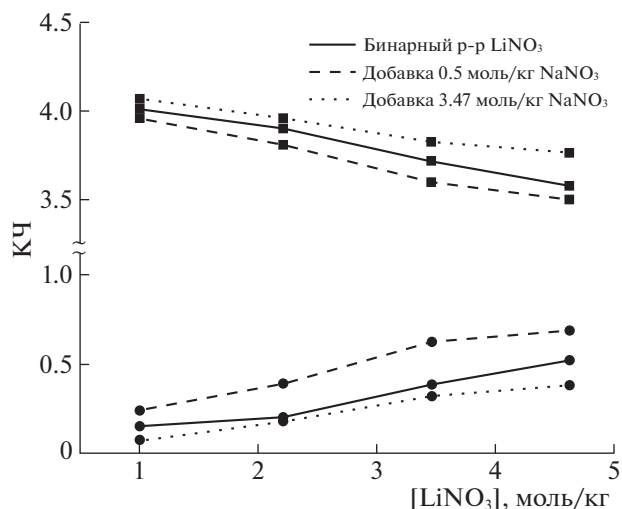


Рис. 3. Концентрационные зависимости координационных чисел Li^+ , рассчитанных на основании функций радиального распределения “катион лития – атом кислорода молекулы воды” (■) и “катион лития – атом азота аниона нитрата” (●), для бинарного водного раствора LiNO_3 и тройных систем $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$.

перераспределение состава сольватных оболочек: доля сольватных оболочек, включающих в свой состав только молекулы воды падает с 60 до 22%, а соответствующие КЧ меняются приблизительно на 1.0.

С увеличением концентрации LiNO_3 в тройной системе до 4.63 моль/кг, что сопровождается уменьшением числа молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, наблюдается сокращение доли полностью гидратированных катионов лития: до 70% в бинарном растворе, до 59% (добавка 0.5 моль/кг NaNO_3) и до 49% (добавка 3.47 моль/кг NaNO_3). Соответствующее изменение координационных чисел составляет около 0.5. В то же время для катиона натрия наблюдается гораздо более высокая степень перераспределения состава сольватных оболочек: доля конфигураций, включающих в свой состав только молекулы воды, уменьшается до 18% (добавка 0.5 моль/кг NaNO_3) и до 5% (добавка 3.47 моль/кг NaNO_3). Соответственно, координационные числа изменяются примерно на 1.5.

Таким образом, на основании анализа данных моделирования складывается следующая картина. Добавление в раствор нитрата натрия, вызывающее уменьшение количества молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, достаточно слабо влияет на характер сольватации катионов лития. При добавлении 0.5 моль/кг NaNO_3 ближайшее окружение катиона лития практически не отличается от такового для бинарного раствора LiNO_3 . Следствием этого является отсутствие су-

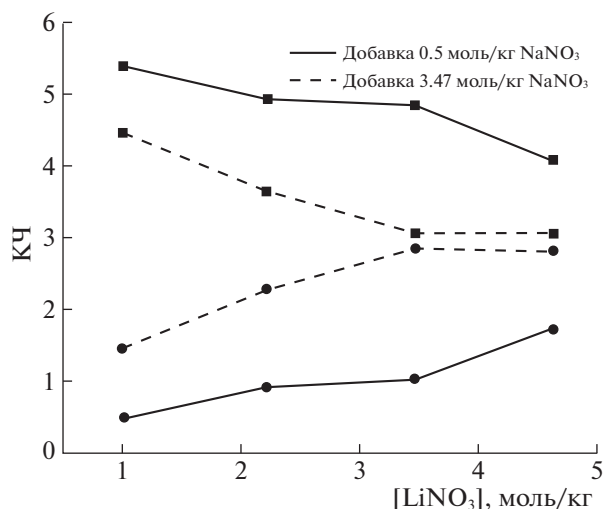


Рис. 4. Концентрационные зависимости координационных чисел Na^+ , рассчитанных на основании функций радиального распределения “катион натрия – атом кислорода молекулы воды” (■) и “катион натрия – атом азота аниона нитрата” (●), для и тройных систем $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$.

ущественных изменений в коэффициентах самодиффузии катионов лития. Возникающий избыток нитрат-анионов преимущественно перераспределяется в структуры, формирующиеся в ближайшем окружении катионов натрия. При добавлении 3.47 моль/кг NaNO_3 , уменьшение количества молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, приводит к увеличению доли сольватных оболочек, содержащих один или несколько нитрат-анионов как у лития, так и у натрия, однако для натрия этот эффект выражен гораздо сильнее. Для дополнительной проверки был рассмотрен состав сольватных оболочек нитрат-аниона и оценена доля сольватных оболочек, включающих в свой состав молекулы воды и один или несколько катионов (соответствующие зависимости в случае натрия представлены на рис. 5). Для тройной системы с добавкой 0.5 моль/кг NaNO_3 доля сольватных оболочек, содержащих один или несколько катионов натрия, практически не изменяется. При этом доля оболочек нитрат-аниона, содержащих один или несколько катионов лития, практически не отличается от таковой для бинарного раствора. Для тройной системы с добавкой 3.47 моль/кг NaNO_3 доля соответствующих структур уменьшается с 68 до 43%, но такой тип окружения остается доминирующим. Доля оболочек нитрат-аниона, содержащих один или несколько катионов лития, в любом случае не превышает 16%.

Таким образом, в работе методом ЯМР были измерены коэффициенты самодиффузии на ядрах ^1H и ^7Li для бинарного водного раствора LiNO_3

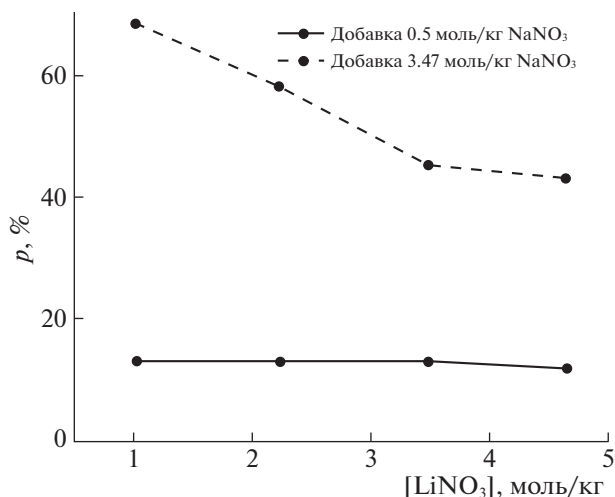


Рис. 5. Концентрационные зависимости доли сольватных оболочек нитрат-аниона, включающих в свой состав и молекулы воды, и катионы натрия, в рассмотренных тройных системах.

и двух серий тройного раствора $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ с постоянной концентрацией NaNO_3 . При добавлении 0.5 моль/кг NaNO_3 обнаружено, что, несмотря на уменьшение числа молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, подвижность катионов лития и молекул воды практически не отличается от таковой в бинарном растворе LiNO_3 . Для детального исследования этого эффекта методом молекулярной динамики были промоделированы как бинарный раствор нитрата лития, так и указанные тройные системы. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений коэффициентов самодиффузии показало, что моделирование воспроизводит основные тенденции изменения подвижности компонентов в рассмотренных системах. Для объяснения аномальной подвижности ионов лития и молекул воды в рассмотренных тройных системах была детально изучена структура раствора на молекулярном уровне. Были рассчитаны функции радиального распределения “ион–атом кислорода молекулы воды” и “катион–атом азота аниона нитрата”, соответствующие координационные числа, и, что важно, количественно проанализированы модельные варианты состава сольватных оболочек ионов.

Результаты моделирования позволили выявить связь между характером перестройки структуры локального окружения ионов в тройной системе $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ и особенностями трансляционной подвижности ее компонентов. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: добавление в литиевый раствор соли NaNO_3 достаточно слабо влияет на характер сольватации катионов лития. При

добавлении 0.5 моль/кг NaNO_3 ближайшее окружение катиона лития практически не отличается от такового для бинарного раствора LiNO_3 . Следствием этого и является отсутствие существенных изменений в величинах экспериментально измеренных коэффициентов самодиффузии. При этом избыток нитрат-анионов преимущественно перераспределяется в структуры, формирующиеся в ближайшем окружении катионов натрия.

ЯМР-измерения были проведены в ресурсном центре “Магнитно-резонансные методы исследования” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen L., Gu Q., Zhou X. et al.* // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 1946.
<https://doi.org/10.1038/srep01946>
2. *Chen L., Zhang L., Zhou X., Liu Z.* // *Chem. Sus. Chem.* 2014. V. 7. P. 2295.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201402084>
3. *Yao H.-R., You Y., Yin Y.-X. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 9326.
<https://doi.org/10.1039/C6CP00586A>
4. *Zhao H.B., Hu C.J., Cheng H.W., Fang J.H.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 25809.
<https://doi.org/10.1038/srep25809>
5. *Kong Y., Sun J., Gai L., Ma X. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 255. P. 220.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.006>
6. *Maletti S., Sarapulova A., Tsirlin A.A. et al.* // *J. Pow. Sour.* 2018. V. 373. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.086>
7. *Liu Z., Pang G., Dong S., Zhang Y. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 311. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.130>
8. *Stojkovic I.B., Cvjeticanin N.D., Mentus S.V.* // *Electrochim. Commun.* 2010. V. 12. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.037>
9. *Zhou Y., Hou X., Shen K. Wang S. et al.* // *Ionics.* 2018. V. 25. P. 51.
<https://doi.org/10.1007/s11581-018-2587-2>
10. *Ma X., Wang D., Xu R., Lai Y.* // *Chem. Sus. Chem.* 2021. V. 14. P. 5424.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202101852>
11. *Turgeman M., Wineman-Fisher V., Malchik F., Saha A.* // *Cell Rep. Phys. Sci.* 2022. V. 3. P. 100688.
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100688>
12. *Jiang J., Liu B., Liu G., Qian D. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 274. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.097>
13. *Lyubartsev A.P., Laaksonen A.* // *Comput. Phys. Commun.* 2000. V. 128. P. 565.
[https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(99\)00529-9](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00529-9)
14. *Martyna G.J., Tobias D.J., Klein M.L.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. P. 4177.
<https://doi.org/10.1063/1.467468>
15. *Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 6269.
<https://doi.org/10.1021/j100308a038>
16. *Ebner C., Sansone R., Probst M.* // *Int. J. Quant. Chem.* 1998. V. 70. P. 877.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)70:4/5<877::AID-QUA33>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)70:4/5<877::AID-QUA33>3.0.CO;2-W)
17. *Dang L.X.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 6970.
<https://doi.org/10.1063/1.462555>
18. *Smith D.E., Dang L.X.* // *Ibid.* 1994. V. 100. P. 3757.
<https://doi.org/10.1063/1.466363>
19. *Megyes T., Bálint S., Peter E. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 4054.
<https://doi.org/10.1021/jp806411c>
20. *Ryckaert J.-P., Ciccotti G., Berendsen H.J.C.* // *J. Comput. Phys.* 1977. V. 23. P. 327.
[https://doi.org/10.1016/0021-9991\(77\)90098-5](https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5)
21. *Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др.* *Справочник химика.* М.: Химия, 1965. 533 с.
22. *Khripun M.K., Chervonenko K. Yu., Efimov A. Yu., Khripun V.D.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2000. V. 70. P. 200.