

На правах рукописи

ЭРКАБАЕВ Александр Мухтарович

**ЛОКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ В ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ
НА ОСНОВЕ НИЗКО- И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НИТРИЛОВ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург

2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, старший научный сотрудник
Бушкова Ольга Викторовна

Официальные оппоненты: **Колосницын Владимир Сергеевич**, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, заведующий лабораторией электрохимии;

Жуков Владлен Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии

Ведущая организация: ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Защита состоится 27 мая 2015 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, к. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Неудачина Людмила Константиновна

Актуальность темы. Растворы солей щелочных металлов в диполярных апротонных растворителях (ДАР) нашли применение как электролиты в химических источниках тока (ХИТ), а также как среда для проведения химических и электрохимических реакций в органическом синтезе и электролизе. Особое место занимают литий-проводящие электролиты, используемые в первичных литиевых источниках тока, литий-ионных аккумуляторах и электрохимических конденсаторах. Необходимость повышения пожаро- и взрывобезопасности ХИТ привела к созданию новых электролитических материалов – твердых полимерных электролитов (ТПЭ). По своей физико-химической природе ТПЭ также являются растворами солей металлов; растворителем служит сам полимер, содержащий те же электронодонорные группы, что и низко-молекулярные ДАР. Подвижность сегментов макромолекул в рабочем интервале температур близка к подвижности молекул жидкости, но с макроскопической точки зрения ТПЭ – это твердое тело, обладающее стабильностью размера и формы. Важнейшие физико-химические и транспортные свойства жидких и полимерных электролитов определяются характером взаимодействий между ионами растворенной соли и молекулами (или макромолекулами) растворителя. Поэтому исследование локальных структур, формирующихся в электролитах как результат ион-молекулярных взаимодействий при растворении соли, является **актуальным**. Информация о строении областей ближнего порядка, представляющих собой сольватированные ионные частицы (свободные ионы, ионные пары и более сложные ассоциаты), необходима для дальнейшего развития теории электролитов, как жидких, так и полимерных. Кроме того, знание локальных структур позволяет выявить механизмы ионного переноса в электролитах и оптимизировать их целевые свойства.

В качестве объекта исследования в данной работе были выбраны ТПЭ на основе статистического сополимера акрилонитрила и бутадиена марки СКН-40 $\{[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_m\}$, содержащие соли лития с анионами различной природы и геометрии: бромид, перхлорат и гексафторарсенат. В каждой из выбранных систем ранее были получены электролиты с суперионной проводимостью [1,2]. Определяющую роль в ион-молекулярных взаимодействиях играют локальные свойства электронодонорных групп молекул растворителя, непосредственно участвующих в координации с катионом. Поэтому задача исследования структур ближнего порядка в ТПЭ была объединена с задачей изучения аналогичных структур в модельных низкомолекулярных электролитных системах близкой химической природы – растворах солей лития в ацетонитриле (звенья второго компонента сополимеризации, бутадиена, с ионами литиевых солей не взаимодействуют). Помимо прочего, параллельное исследование электролитных систем на основе высоко- и низкомолекулярного нитрилов дает возможность провести сравнительный

анализ ионных частиц и выявить специфику полимерных электролитных систем. Структуры ближнего порядка в полимерных электролитах на основе высокомолекулярных нитрилов изучены крайне мало; для растворов литиевых солей в ацетонитриле в литературе имеется очень ограниченная информация, не дающая полного представления о природе и геометрии доминирующих ионных частиц в широком диапазоне концентраций.

Решение указанных выше актуальных проблем и составляет предмет настоящей диссертационной работы. Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований ИВТЭ УрО РАН в рамках «Программы научных исследований государственных академий наук». Актуальность и важность проблематики диссертационной работы подтверждена поддержкой работы программой ОХНМ РАН № 2 «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов (гранты № 09-Т-3-1003 и 12-Т-3-1010), программой фундаментальных исследований УрО РАН (гранты № 09-И-3-2005 и 12-И-3-2065), а также грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (№ МК-4799.2010.3).

Цель работы: установление состава и конфигурации доминирующих ионных частиц, образованных солями лития LiX (где $\text{X}^- = (\text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-)$) при растворении в ацетонитриле и полимерной матрице близкой химической природы – сополимере акрилонитрила и бутадиена (40:60) (СКН-40) в широком диапазоне концентраций соли методами инфракрасной спектроскопии и квантовохимических расчетов, а также выявление специфики ионной сольватации и ассоциации в макромолекулярном растворителе по сравнению с низкомолекулярным.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Выбор оптимального метода расчета, базисного набора и способа учета растворителя.
2. Установление устойчивых конфигураций сольватированных катионов ($\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$), анионов ($\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$), ионных пар ($\text{Li}^+\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$), тройников ($\text{Li}^+\text{X}^-\text{Li}^+$ и $\text{X}^-\text{Li}^+\text{X}^-$) и других ассоциатов высокого порядка $[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$ квантовохимическими методами.
3. Расчет структурных, энергетических и спектральных характеристик устойчивых сольватных комплексов и ассоциатов высокого порядка.
4. Исследование межчастичных взаимодействий в растворах солей лития LiX в ацетонитриле в широком диапазоне концентраций методом ИК-спектроскопии.
5. Экспериментальные исследования ИК-спектров пленок твердых полимерных электролитов СКН-40 – LiX в широком диапазоне концентраций.

б. Анализ влияния высокомолекулярной природы растворителя на состав и конфигурацию доминирующих ионных частиц.

Научная новизна:

Впервые методом присоединенных молекул с учетом влияния поляризуемой среды растворителя (ацетонитрил) рассчитаны устойчивые конфигурации, энергетические характеристики и ИК-спектры анионных сольватных комплексов $X^-(CH_3CN)_n$, сольватированных ионных пар $Li^+X^-(CH_3CN)_n$ и ионных квадруполей $[Li^+X^-]_2(CH_3CN)_n$ (где $X^- = (Br^-, ClO_4^-, AsF_6^-)$).

Квантовохимически исследованы ионные ассоциаты высокого порядка для солей лития $LiBr$ и $LiClO_4$; предсказаны их устойчивые конфигурации, рассчитаны энергетические характеристики и ИК-спектры.

Впервые методами квантовохимических расчетов и ИК-спектроскопии доказана сольватация многоатомных анионов ClO_4^- и AsF_6^- молекулами ацетонитрила в растворах и определена конфигурация анионных сольватных комплексов $Br^-(CH_3CN)_n$.

Обнаружено влияние природы и геометрии аниона на размерность ассоциатов высокого порядка, образованных солями LiX (где $X^- = (Br^-, ClO_4^-, AsF_6^-)$); выявлена корреляция между особенностями ионной ассоциации и видом фазовой диаграммы системы СКН-40 – LiX .

Установлена конфигурация ионных пар в растворах $LiAsF_6$ и $LiClO_4$ в ацетонитриле; впервые обнаружено образование ионных квадруполей в концентрированных растворах $LiClO_4$.

Впервые получены ИК-спектры растворов солей лития LiX (где $X^- = (Br^-, ClO_4^-, AsF_6^-)$) в ацетонитриле в длинноволновой области, где, по данным квантовохимических расчетов, проявляются колебания ионов лития относительно первой координационной сферы, индивидуальные для каждого сорта частиц.

Установлены доминирующие ионные частицы в ТПЭ системы СКН-40 – $LiClO_4$.

Проведен сравнительный анализ межчастичных взаимодействий в низко- и высокомолекулярной электролитных системах на основе нитрилов в широком диапазоне концентраций соли лития и выявлена специфика макромолекулярных электролитных систем.

Теоретическая значимость работы определяется научной новизной полученных сведений, важных для углубления существующих представлений о структурах ближнего порядка в литий-проводящих электролитах. Новые сведения об особенностях межчастичных взаимодействий в растворах солей лития в низко- и

высокомолекулярных нитрилах будут способствовать дальнейшему развитию теории растворов электролитов и полимерных электролитов.

Практическая значимость работы:

Предложена методика квантовохимических расчетов ИК-спектров сольватированных ионных частиц, заключающаяся в одновременном использовании методов присоединенных молекул и поляризуемой среды с предварительным отбором базисов; такой подход значительно повышает точность расчетов колебательных спектров сольватных комплексов.

Получены расчетные ИК спектры устойчивых конфигураций сольватированных катионов ($\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$), анионов ($\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$), ионных пар ($\text{Li}^+\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$), ионных квадрупольей $[\text{Li}^+\text{X}^-]_2(\text{CH}_3\text{CN})_n$, а также несольватированных ионных тройников ($\text{Li}^+\text{X}^-\text{Li}^+$ и $\text{X}^-\text{Li}^+\text{X}^-$) и ассоциатов высокого порядка ($[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$) (где $\text{X}^- = (\text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-)$), которые могут использоваться как справочные данные при экспериментальных исследованиях структур ближнего порядка в растворах LiX в ацетонитриле и высокомолекулярных нитрилах.

Установлено, что широко известные спектроскопические методы определения эффективного числа сольватации применимы к полимерным электролитным системам и неприменимы к растворам LiBr , LiClO_4 , LiAsF_6 в ацетонитриле; для последних предложен альтернативный вариант определения числа сольватации катионных сольватных комплексов и сольватированных ионных пар по величине сдвига частот колебаний координированных молекул ацетонитрила.

Показано, что длинноволновая область ИК-спектра перспективна для исследования ионной сольватации и ассоциации.

Методы исследования: квантовохимические расчеты методом Хартри-Фока-Рутана (RHF) с использованием корреляционных поправок Меллера – Плесе второго рода (MP2) и приближения поляризуемой среды (SMD); ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты квантовохимических расчетов структурных, энергетических и спектральных параметров сольватированных молекулами ацетонитрила катионов лития ($\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$), анионов различной природы ($\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$) ($\text{X}^- = (\text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-)$), ионных пар ($\text{Li}^+\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$), ионных квадрупольей $[\text{Li}^+\text{X}^-]_2(\text{CH}_3\text{CN})_n$, а также несольватированных ионных тройников ($\text{Li}^+\text{X}^-\text{Li}^+$ и $\text{X}^-\text{Li}^+\text{X}^-$) и ассоциатов высокого порядка ($[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$) (где $\text{X}^- = (\text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-)$).
2. Результаты исследования ионной структуры растворов солей лития (LiBr , LiClO_4 , LiAsF_6) в ацетонитриле в широком диапазоне концентраций методом ИК-спектроскопии (включая длинноволновую область).

3. Результаты исследования ионной структуры твердых полимерных электролитов систем СКН-40 – LiBr и СКН-40 – LiClO₄ в широком диапазоне концентраций методом ИК-спектроскопии
4. Анализ общих закономерностей влияния низко- и высокомолекулярной природы растворителя на локальные структуры в электролитах на основе нитрилов.

Достоверность результатов обеспечена использованием современных методов квантовохимических расчетов и обоснованным выбором базисных функций. Все расчеты выполнены на кластере «УРАН» Института математики и механики УрО РАН с использованием комплекса лицензированных квантовохимических программ GAMESS и Firely. Результаты теоретических расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по структурным параметрам и колебательным спектрам. Экспериментальные ИК-спектры получены на сертифицированном оборудовании (Tensor 27 Bruker, Vertex 70v).

Апробация работы: Основные результаты работы были доложены и обсуждены на 5th European Summer School on Electrochemical Engineering (Almagro, Spain, 2009), 12 Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на Дону, 2009), 7 Семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2010), XI, XII и XIII Международных конференциях «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Новочеркасск, 2010; Краснодар, 2012; Алматы, 2014), XI и XII Всероссийских молодежных школах-семинарах по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-11 и СПФКС-12) (Екатеринбург, 2010 и 2011), VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2011), XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011), XVI Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2013).

Публикации: по материалам диссертации опубликованы 18 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 10 работ в сборниках материалов и 5 тезисов докладов российских и международных конференций.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования (совместно с научным руководителем), в разработке теоретических моделей, в планировании и проведении квантовохимических расчетов (при участии к.ф.-м.н. Попова С.Э.), в проведении спектроскопических экспериментов (совместно с к.х.н. Ярославцевой Т.В.), в обработке, анализе и обобщении полученных данных, в подготовке текста публикаций. Образцы твердых полимерных электролитов и растворов литиевых солей в ацетонитриле приготовлены к.х.н. Ярославцевой Т.В.

Объем и структура работы: Диссертационная работа изложена на 217 страницах, состоит из введения, 5 глав и заключения, включает в себя 107 рисунков, 25 таблиц и список цитируемой литературы из 225 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы, научной новизны и практической значимости диссертационной работы; представлена информация об объеме и структуре работы.

В **главе 1** приведен обзор электролитных систем литиевых источников тока, охватывающий жидкие неводные, гелевые и твердые полимерные электролиты, ионные жидкости и неорганические твердые электролиты. Показано, что все коммерциализованные материалы – жидкие, гелевые и твердые полимерные электролиты – имеют общую физико-химическую природу и являются растворами солей лития в диполярных апротонных и/или макромолекулярных растворителях. Изложены современные представления о структуре неводных растворов электролитов и межчастичных взаимодействиях в них; рассмотрены экспериментальные и теоретические методы исследования. Показано, что сочетание квантовохимических расчетов и колебательной спектроскопии является одним из наиболее эффективных подходов при исследовании структуры растворов солей лития. Детально рассмотрены литературные данные о межчастичных взаимодействиях в растворах солей щелочных металлов в ацетонитриле и химически родственных ему полинитрилах.

На основе проведенного литературного обзора сформулирована цель работы и определены задачи исследования.

В **главе 2** описаны используемые расчетные и экспериментальные методы исследования и дана характеристика исследуемых образцов электролитов.

Приведена методика поиска устойчивых комплексов, образованных ионами соли и молекулами растворителя, и определены критерии их устойчивости. Детально рассмотрен метод Хартри-Фока-Рутана (RHF), методы учета корреляционных поправок Меллера-Плессе (MP2 и MP4) и приближение поляризуемой среды (PCM) [3-5].

Приведены характеристики исходных материалов, а также методики приготовления растворов солей лития в ацетонитриле и пленок ТПЭ. Указаны диапазоны концентраций солей лития в образцах электролитов. При съемке ИК-спектров исследуемые образцы помещали в разборную кювету Pike с окнами из KBr; сборку кювет производили в сухом перчаточном боксе во избежание попадания влаги. Съемку всех спектров проводили при 25°C. Для спектроскопических исследований в средневолновой области (370-4000 см⁻¹) использовали ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием Tensor 27 Bruker (трансмиссионная мода, разрешение 0,9 см⁻¹, 32-кратное сканирование). Для длинноволновой области (50-600 см⁻¹), а также для

пленок ТПЭ с высокими концентрациями LiClO_4 использовали ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием Vertex 70v, оснащенный приставкой ATR с алмазным оптическим элементом (метод НПВО, разрешение 2 см^{-1} ; 16-кратное сканирование). При обработке спектров использовали метод внутреннего стандарта; разделение перекрывающихся полос поглощения проводили с помощью функций Лоренца.

Глава 3 посвящена выбору метода расчета и оценке точности. Результаты, полученные методом Хартри – Фока – Рутана, слабо зависят от базисного набора лишь при условии, что он является достаточно полным для данной задачи. Кроме того, метод RHF дает только характеристики основного состояния исследуемой системы, не учитывая возбужденные. Наконец, учет взаимодействия исследуемой частицы со средой может быть выполнен различными способами. В связи с этим, для адекватного описания структуры и свойств исследуемых частиц (структур ближнего порядка) были проведены предварительные расчеты с целью выбора оптимального метода расчета и базисного набора, а также определения погрешности. Модельной системой послужила изолированная молекула ацетонитрила CH_3CN и простейший сольватный комплекс $\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{Li}^+$. В качестве расчетных свойств молекулы ацетонитрила рассматривали: 1) полную энергию; 2) длины связей; 3) характеристические частоты колебаний; 4) сдвиг характеристических частот колебаний молекулы ацетонитрила, вызванный координацией с ионом лития; 5) энергию образования простейшего сольватного комплекса $\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_1$.

Согласно свойствам разложения по базису, все расчетные параметры модельного объекта должны стремиться к насыщению при увеличении плотности базисного набора и слабо изменяться при достижении его полноты. Поэтому были проведены расчеты параметров модельной системы в ряде наиболее часто используемых базисных наборов; результаты были отсортированы по убыванию полной энергии молекулы ацетонитрила. Для определения подходящего базиса был выбран следующий критерий: расчетные свойства модельного объекта должны слабо меняться при дальнейшем увеличении плотности базисного набора, а сам расчет должен занимать разумное время. Частоты колебаний в зависимости от базисного набора приведены на рис. 1. Полученные результаты позволили заключить, что базис6-311G** [6,7] обладает достаточной полнотой и является оптимальным по вычислительным затратам для поставленной в данной работе задачи.

Известно, что учет электронных корреляций сильно влияет на результаты квантовохимических расчетов. Корреляционные поправки учитываются в рамках теории возмущений Меллера-Плессе во втором (MP2) или следующем порядке (MP4) теории возмущений. Поэтому в данной работе была проверена точность трех методов расчета: RHF, RHF+MP2 и RHF+MP4. В результате было установлено, что метод

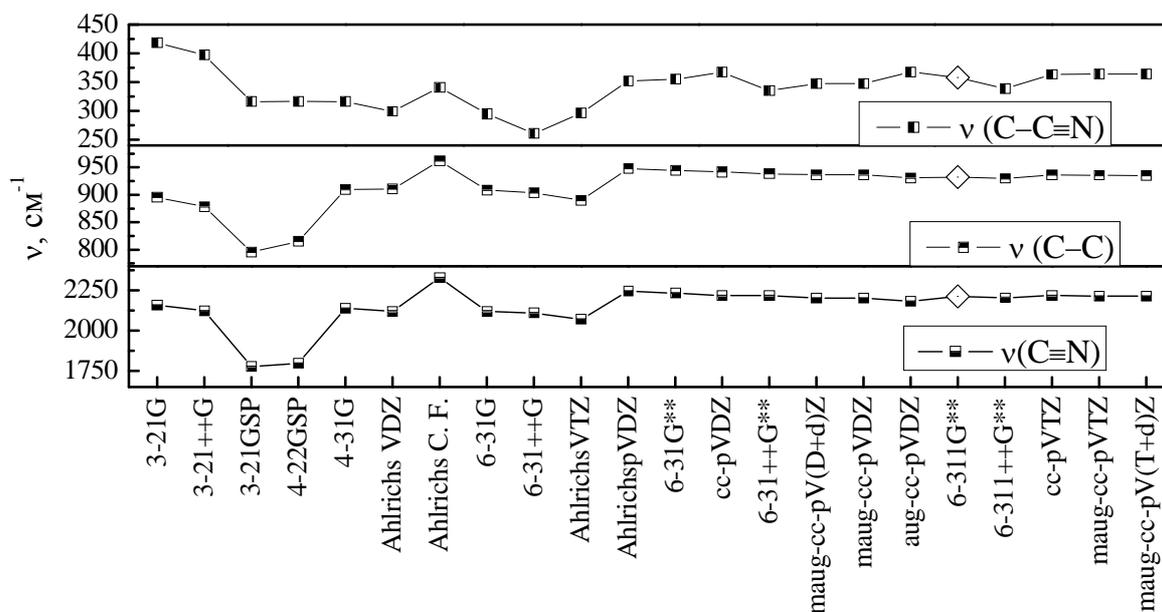


Рис. 1. Частоты колебаний молекулы ацетонитрила, рассчитанные методом RHF+MP2 с различными базисами.

RHF+MP2 с базисным набором 6-311G** при учете поляризуемой среды методом SMD является оптимальным для исследования структуры, устойчивости и колебательных спектров сольватированных и ассоциированных ионных частиц, образованных солями лития и молекулами ацетонитрила. Оцененная общая погрешность выбранного метода RHF+MP2/6-311G** составляет 1,5% для энергии образования, 1,0 % для длин связей и менее чем 4,5 % для частот колебаний в сравнении с несколько более точным, но требующим на порядок больше вычислительных затрат методом RHF+MP4. Погрешность расчетов методом RHF+MP2/6-311G**+SMD в сравнении с экспериментальными данными составляет, по нашим оценкам, 1,2 % для длин связей и менее 6 % для частот колебаний (рис. 2).

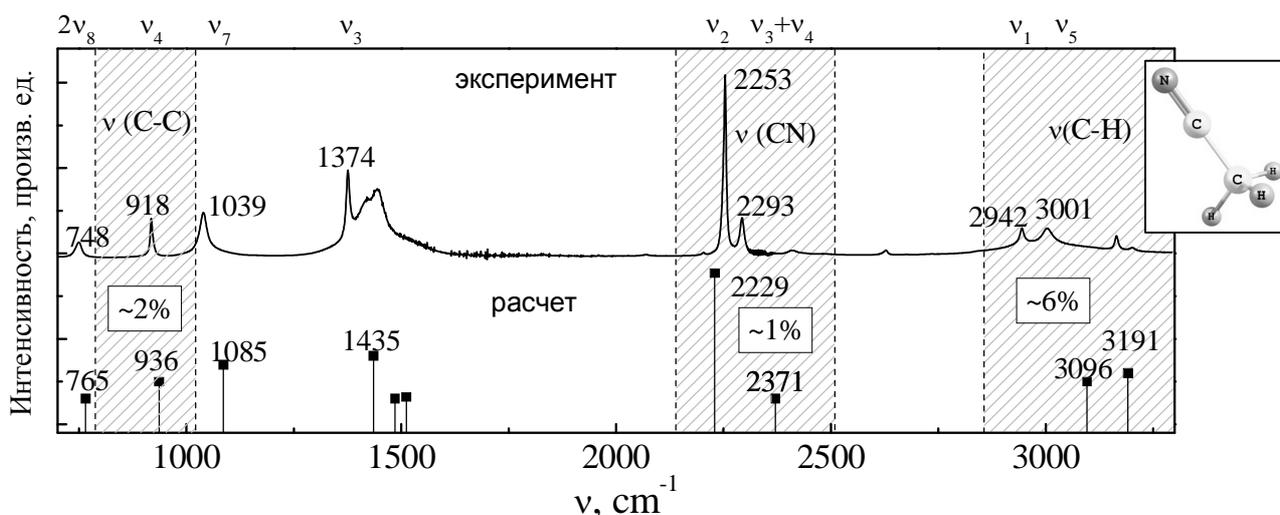


Рис. 2. Экспериментальный ИК-спектр ацетонитрила (жидкая фаза, 25°C) (вверху) и результаты расчета методом RHF+MP2/6-311G**+SMD колебаний молекулы ацетонитрила, активных в ИК-спектре (внизу).

Глава 4 посвящена квантовохимическому исследованию межчастичных взаимодействий в модельных системах ацетонитрил – LiX (где $X^- = Br^-, ClO_4^-, AsF_6^-$). Были рассмотрены структуры димера ацетонитрила $(CH_3CN)_2$, сольватных комплексов вида $Li^+(CH_3CN)_n$, $X^-(CH_3CN)_n$, $Li^+X^-(CH_3CN)_n$, $[Li^+X^-]_2(CH_3CN)_n$, несольватированных ионных тройников ($Li^+X^-Li^+$ и $X^-Li^+X^-$) и нейтральных ионных ассоциатов высокого порядка $[Li^+X^-]_m$ ($m \leq 6$). Стартовые конфигурации указанных кластеров задавали из соображений симметрии с учетом структуры молекул ацетонитрила и многоатомных анионов. Конфигурации сольватированных ионных пар задавали двумя способами: 1) к контактной ионной паре Li^+X^- присоединяли молекулы растворителя; 2) во вторую координационную сферу комплексов $Li^+(CH_3CN)_n$ помещали анион X^- . Оценка устойчивости кластера включала в себя нахождение минимума его полной энергии и расчет колебательного спектра оптимизированной структуры. Комплекс считали устойчивым, если в равновесной структуре он не обладает мнимыми частотами колебаний, т.е. найденный минимум энергии является локальным.

Для всех устойчивых частиц рассчитывали энергию образования кластера E_f :

$$E_f = E_c - \sum E_p ; \quad (1)$$

здесь E_c – энергия всего кластера в его равновесной конфигурации, E_p – энергия каждой составной части кластера (иона, молекулы) в ее равновесной конфигурации. Величина E_f показывает выигрыш в энергии, который дает образование кластера из его составных частей, разнесенных на бесконечное расстояние друг от друга.

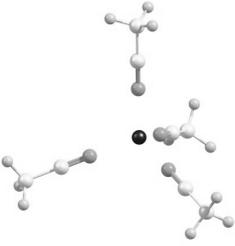
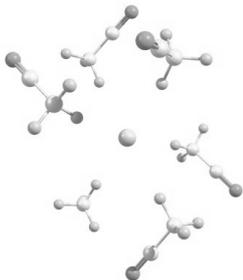
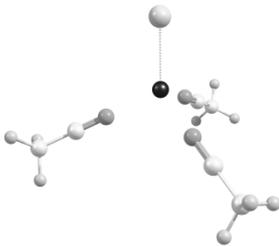
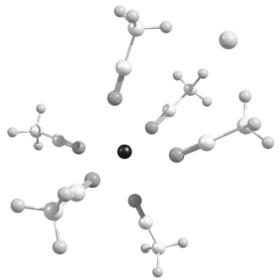
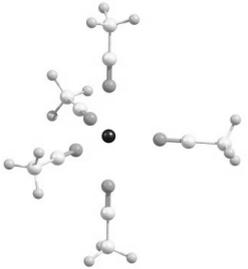
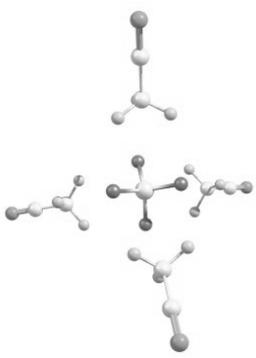
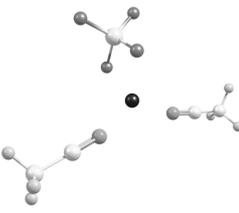
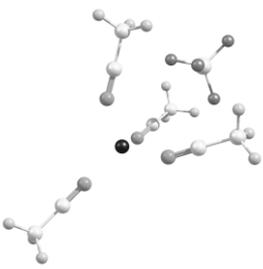
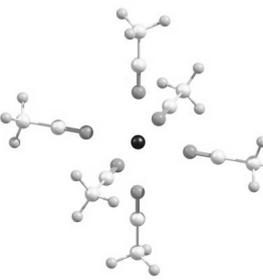
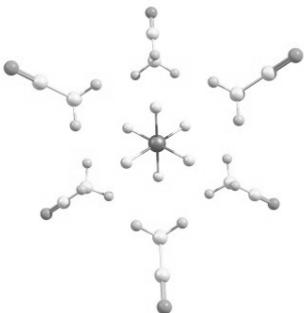
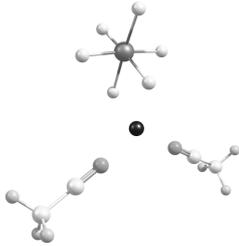
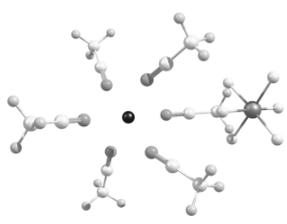
Важной энергетической характеристикой является инкрементальная (ступенчатая) энергия образования $E_f(n)$; для сольватированных ионных частиц она показывает выигрыш в энергии при присоединении к кластеру каждой последующей молекулы растворителя:

$$\Delta E_f(n) = E_f(n) - E_f(n-1) \quad (2)$$

(здесь n – число сольватации кластера). Сравнение $E_f(n)$ с энергией образования димера ацетонитрила позволяет судить о том, что выгоднее для молекулы растворителя – присоединиться к сольватному комплексу или же образовать димер с другой молекулой ацетонитрила. Среди комплексов одного типа наиболее вероятным считали тот, который обладает максимальным значением E_f и одновременно величиной $\Delta E_f(n)$, превосходящей энергию образования димера ацетонитрила. Комплексы, для которых $E_f(n)$ близка к энергии образования димера, считали переходными конфигурациями; комплексы с $E_f(n)$ меньше энергии образования димера отсеивали как маловероятные. Такой подход позволил определить максимальное число молекул растворителя в сольватной оболочке ионной частицы и оценить предпочтительность того или иного комплекса. Результаты анализа суммированы в таблице 1.

Таблица 1

Устойчивые сольватные комплексы, образованные ионами Li^+ , $\text{X}^- = \text{Br}^-$, ClO_4^- , AsF_6^- и молекулами ацетонитрила

Катионные комплексы	Анионные комплексы	Ионные пары	
		Контактные	Сольватно-разделенные
$\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_4$ 	$\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ $n=1-5$ 	$\text{Li}^+\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ $n=1-3$ 	$\text{Li}^+\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{CN})_6^*$ 
$\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_5^*$ 	$\text{ClO}_4^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ $n=1-4$ 	$\text{Li}^+\text{ClO}_4^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ $n=1$ и 2 	$\text{Li}^+\text{ClO}_4^-(\text{CH}_3\text{CN})_4$ $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-(\text{CH}_3\text{CN})_6^*$ 
$\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_6^*$ 	$\text{AsF}_6^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ $n=1-5; 6^*$ 	$\text{Li}^+\text{AsF}_6^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ $n=1$ и 2 	$\text{Li}^+\text{AsF}_6^-(\text{CH}_3\text{CN})_6^*$ 

* переходные конфигурации, для которых инкрементальная энергия сольватации

Для всех устойчивых частиц были рассчитаны полные колебательные спектры и определены спектральные параметры, позволяющие идентифицировать их при исследовании экспериментальных ИК-спектров. В расчетных спектрах было выделено три типа изменений: 1) изменения характеристических частот колебаний молекул близка к энергии образования димера ацетонитрила ацетонитрила; 2) появление новых полос колебаний в длинноволновой области; 3) расщепление колебаний многоатомных анионов.

Для молекул CH_3CN наиболее характеристичными являются полосы поглощения валентных колебаний групп $\text{C}\equiv\text{N}$ (ν_2), $\text{C}-\text{C}$ (ν_4) (рис. 3, а, б) и $\text{C}-\text{H}$ (ν_1 и ν_5) (рис. 3, в, г). Координация молекул ацетонитрила к литию в комплексах $\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$ и $\text{Li}^+\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ вызывает высокочастотный сдвиг полос $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ и $\nu(\text{C}-\text{C})$ (рис. 3, а, б). Было установлено, что величина сдвига зависит от числа сольватации n и может использоваться как количественный критерий для его определения при экспериментальных исследованиях. Показано, что образование анионных сольватных комплексов $\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ должно проявляться в спектре как слабый низкочастотный сдвиг $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$

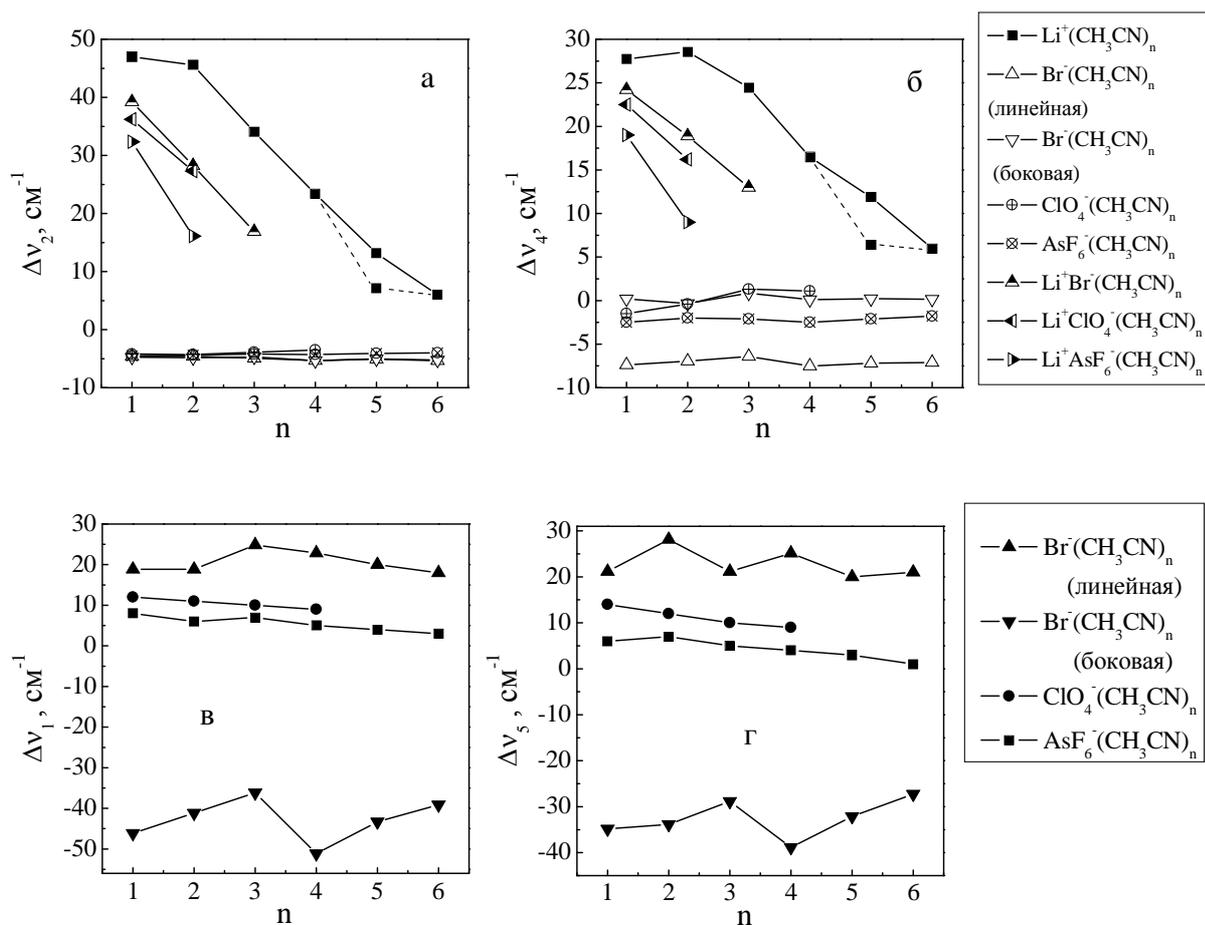


Рис. 3. Зависимость сдвига частот колебаний $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (а), $\Delta\nu(\text{C}-\text{C})$ (б), $\Delta\nu_1$ (в) и $\Delta\nu_5$ (г) в комплексах $\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$, $\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ и $\text{Li}^+\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ ($\text{X}^- = \text{Br}^-$, ClO_4^- , AsF_6^-) от числа сольватации n .

(рис. 3, а). Кроме того, сольватация X^- должна вызывать сдвиг полос валентных колебаний метильных групп молекул ацетонитрила ν_1 и ν_5 (рис. 3, в, з). Величины $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_5$ положительны при линейном типе координации CH_3CN к X^- , однако для Br^- $(CH_3CN)_n$ с боковой координацией молекул (см. табл. 1) они отрицательны.

В результате сольватации или ионной ассоциации трижды вырожденные полосы многоатомных анионов ClO_4^- (тетраэдр) и AsF_6^- (октаэдр) расщепляются на 2 или 3 компоненты в результате понижения симметрии. Характер и величина расщепления, установленные в результате выполненных расчетов, являются еще одним критерием для идентификации состава и геометрической конфигурации сольватированной ионной частицы.

Как показали расчеты, наиболее характеристичной для определения конкретного типа сольватированных ионных частиц является длинноволновая область спектра, где появляются новые полосы поглощения, обусловленные колебаниями иона Li^+ относительно его первой координационной сферы. Установлено, что каждый устойчивый комплекс характеризуется своим собственным набором колебаний лития. Таким образом, исследование длинноволновой области спектра может облегчить идентификацию структур ближнего порядка в растворах.

Ионные ассоциаты, более сложные, чем ионные пары, были исследованы без учета их сольватации и влияния поляризуемой среды растворителя. Были изучены структуры ионных тройников $Li^+X^-Li^+$ и $X^-Li^+X^-$ ($X^- = Br^-, ClO_4^-, AsF_6^-$) и нейтральных ассоциатов высокого порядка $[Li^+X^-]_m$ ($m = 2 - 6$) с цепочечными (квазиодномерными), кольцевыми (квазидвумерными) и трехмерными конфигурациями.

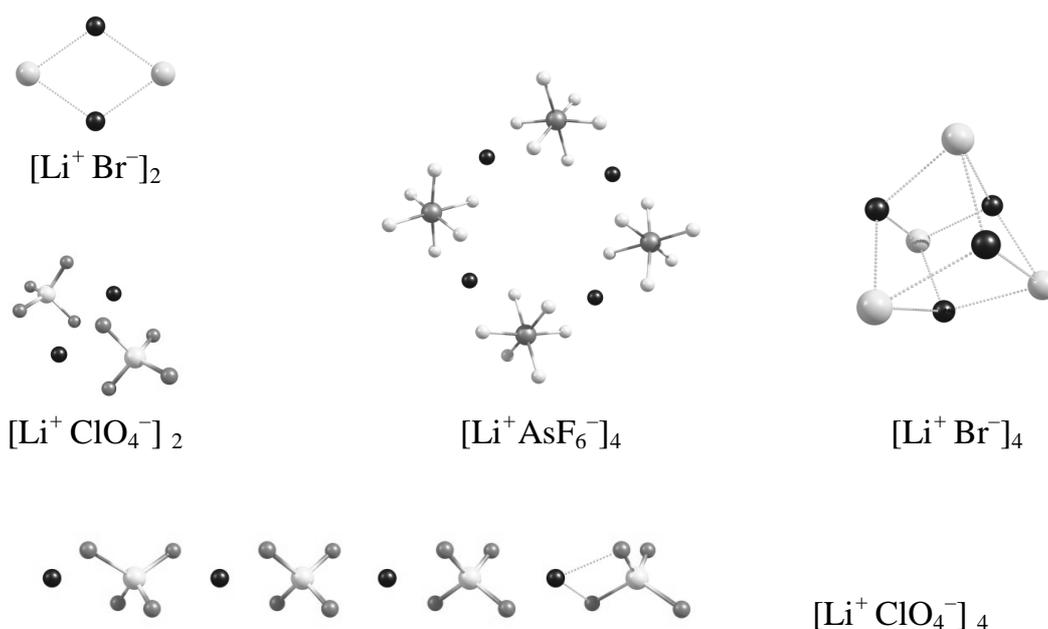


Рис. 4. Примеры устойчивых структур нейтральных ионных ассоциатов высокого порядка $[Li^+ X^-]_m$ ($X^- = Br^-, ClO_4^-, AsF_6^-$).

кольца: \circ — $(\text{Li}^+\text{Br}^-)_m$, \oplus — $(\text{Li}^+\text{ClO}_4^-)_m$, \otimes — $(\text{Li}^+\text{AsF}_6^-)_m$; цепочки: \square — $(\text{Li}^+\text{ClO}_4^-)_m$, \boxminus — $(\text{Li}^+\text{AsF}_6^-)_m$
 объемные структуры: \diamond $(\text{Li}^+\text{Br}^-)_m$

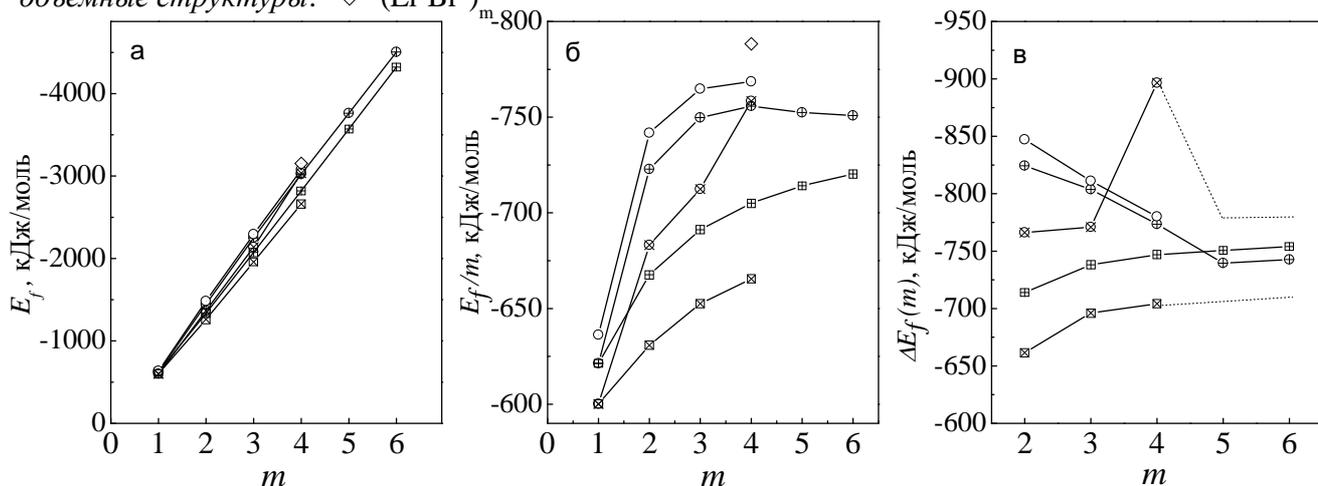


Рис. 5. Энергетические характеристики кластеров $[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$: энергия образования (а), энергия образования в расчете на одну ионную пару (б) и инкрементальная (пошаговая) энергия образования из ионных пар (в).

Расчет показал устойчивость ионных тройников обоих типов для всех исследуемых анионов. Нейтральные ассоциаты $[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$ ($m = 2 - 4$) с цепочечной структурой оказались устойчивыми только для многоатомных анионов ClO_4^- и AsF_6^- . Кольцевые кластеры $[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$ устойчивы для всех анионов, однако для одноатомного Br^- — лишь в узком диапазоне $m = 2 - 4$. Для $[\text{Li}^+\text{Br}^-]_m$ при $m \geq 4$ более энергетически выгодной является трехмерная конфигурация. Важно отметить, однако, что для многоатомных анионов ClO_4^- и AsF_6^- все трехмерные структуры оказались неустойчивыми. Примеры устойчивых структур нейтральных ионных ассоциатов высокого порядка $[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$ представлены на рис. 4; их энергетические характеристики приведены на рис. 5.

На основании результатов расчетов для кластеров $[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$ можно предположить, что в условиях пересыщения раствора все изученные соли лития поведут себя по-разному. Для LiBr можно прогнозировать наиболее высокую склонность к кристаллизации и фазовому разделению. Напротив, для солей многоатомных анионов формирование трехмерных кластеров (зародышей кристаллической фазы соли) не характерно. Предпочтительность квазидвумерных и квазиодномерных ассоциатов $[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$ с близкими энергетическими параметрами при высоких значениях m (рис. 5, в) позволяет прогнозировать для LiAsF_6 и LiClO_4 тенденцию к образованию метастабильных пересыщенных растворов с такими частицами. Для LiAsF_6 более вероятно образование кольцевых конфигураций кластеров $[\text{Li}^+\text{AsF}_6^-]_m$ при любых значениях m . Для LiClO_4 кольцевые конфигурации $[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]_m$ предпочтительны лишь для $m \leq 4$, тогда как при $m \geq 5$ все кольцевые и все цепочечные структуры становятся энергетически равноценными, а их набор —

бесконечным. Таким образом, из трех изученных солей перхлорат лития должен быть наиболее предрасположен к образованию метастабильных состояний.

Расчеты показали, что колебательные спектры всех устойчивых ассоциатов высокого порядка $[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$ различимы и могут быть использованы для идентификации таких структур при исследованиях экспериментальных ИК-спектров.

Простейшими представителями ионных ассоциатов высокого порядка являются димеры ионных пар – квадруполи $[\text{Li}^+\text{X}^-]_2$; образование таких частиц в растворах солей литий в ацетонитриле при высоких концентрациях представляется вполне вероятным. Поэтому нами были выполнены расчеты структуры и устойчивости для сольватированных квадруполей $[\text{Li}^+\text{X}^-]_2(\text{CH}_3\text{CN})_n$. (сольватацию более сложных ассоциатов высокого порядка исследовать не удалось из-за повышенной сложности расчетов). Было установлено, что устойчивы комплексы с $n = 1 - 4$ для Br^- и $n = 1, 2, 4$ для ClO_4^- и AsF_6^- . Как было показано в работе [8], квадруполи $[\text{Li}^+\text{Br}^-]_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ являются структурными элементами кристаллического сольвата $\text{LiBr} \times 2\text{CH}_3\text{CN}$ (или $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Li}^+\text{Br}_2^-\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_2]$). Рассчитанные нами геометрические параметры комплекса $[\text{Li}^+\text{Br}^-]_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ хорошо согласуются со структурными данными [8] (рис. 6).

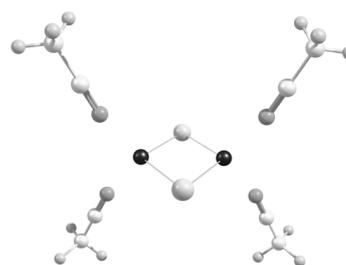
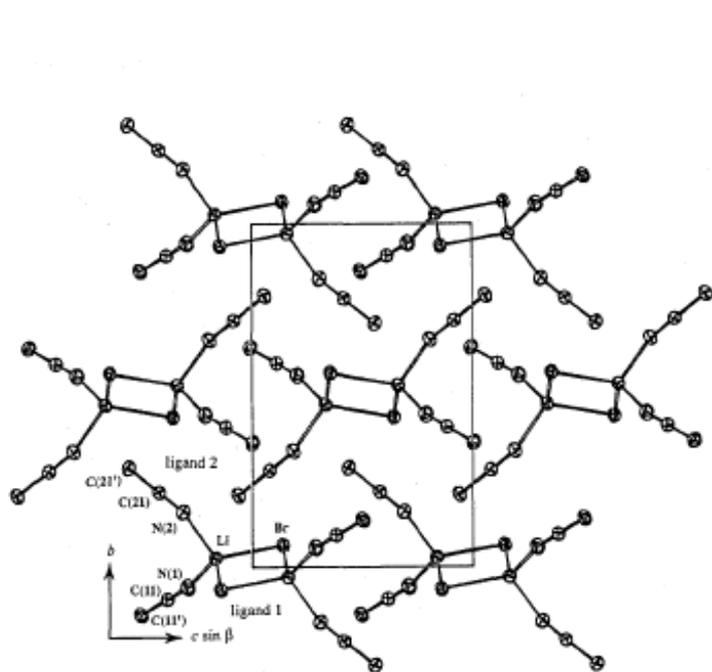


Рис. 6. Проекция элементарной ячейки вдоль оси a для кристаллосольвата $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Li}^+\text{Br}_2^-\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (атомы водорода не показаны) [8] (слева) и оптимизированная структура квадруполя $[\text{Li}^+\text{Br}^-]_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (справа).

Глава 5 посвящена исследованию экспериментальных ИК-спектров растворов солей $(\text{Bu}_4\text{N})\text{X}$ и LiX ($\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-$) в ацетонитриле и пленок твердых полимерных электролитов СКН-40 – LiX .

Для выделения в колебательных спектрах электролитов эффектов, связанных с сольватацией анионов, и нивелирования изменений, обусловленных координацией аниона с катионом, были исследованы модельные системы – растворы солей тетрабутиламмония ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$) ($\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-$) в ацетонитриле. Сравнение экспериментальных ИК-спектров растворов с рассчитанными для комплексов $\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$ показало, что все рассматриваемые анионы сольватированы молекулами ацетонитрила. Анионная сольватация проявляется в спектрах растворов в виде слабого низкочастотного сдвига полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ молекул ацетонитрила (рис. 7, *a*), который более отчетливо виден в разностных спектрах (рис. 7, *б*), и расщепления полосы ν_3 многоатомных анионов ClO_4^- и AsF_6^- (рис. 8). Кроме того, в спектрах растворов LiX ($\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-$) наблюдаются предсказанные расчетами

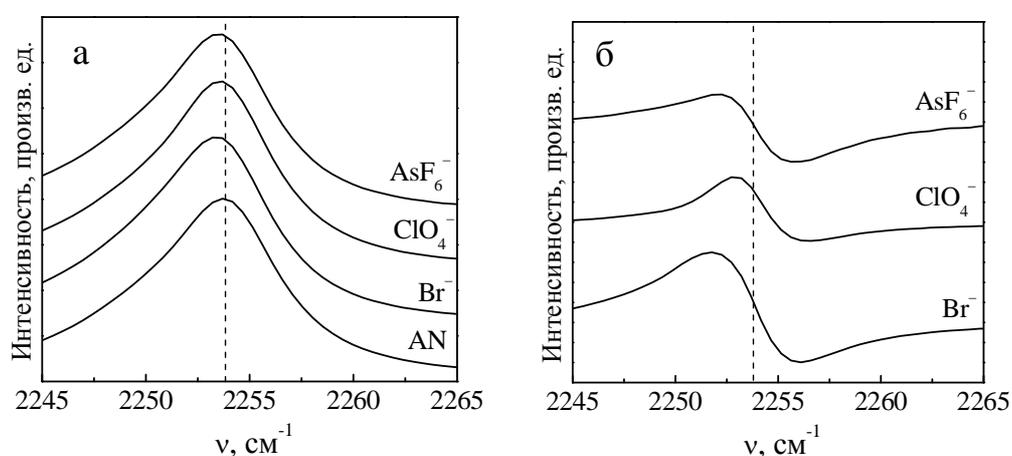


Рис. 7. ИК-спектры (*a*) и разностные спектры (*б*) растворов $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$ (0,68 моль/кг), $(\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ (0,44 моль/кг) и $(\text{Bu}_4\text{N})\text{AsF}_6$ (0,16 моль/кг) в ацетонитриле в области $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

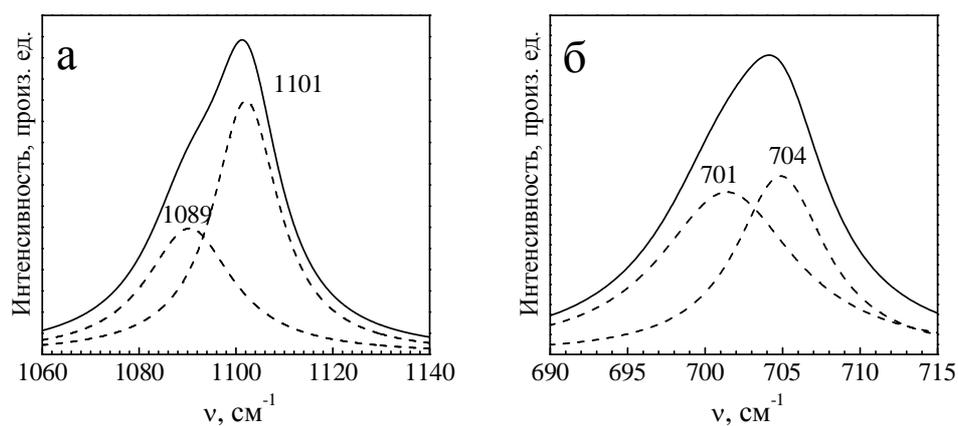


Рис. 8. Разделение сложных полос поглощения ν_3 анионов ClO_4^- (*a*) и AsF_6^- (*б*) в ИК-спектрах растворов $(\text{Bu}_4\text{N})\text{X}$ в ацетонитриле с концентрациями 0,25 (*a*) и 0,16 (*б*) моль/кг. (Спектр растворителя вычтен из спектра раствора).

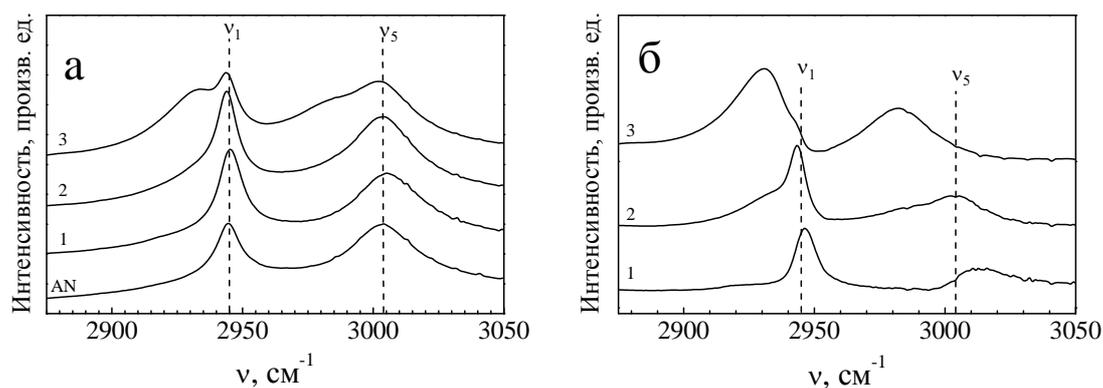


Рис. 9. ИК-спектры растворов LiX ($\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-$) в ацетонитриле в области $\nu(\text{C-H})$ молекул CH_3CN (а) и соответствующие разностные спектры (б): AN – индивидуальный ацетонитрил; 1 – LiAsF_6 ($c = 1,13$ моль/кг); 2 – LiClO_4 ($c = 1,02$ моль/кг); 3 – LiBr ($c = 0,98$ моль/кг). Пунктирной линией обозначено положение полос ν_5 и ν_1 в спектре индивидуального ацетонитрила.

изменения в области $\nu(\text{C-H})$ молекул ацетонитрила (рис. 9). При этом низкочастотный сдвиг $\nu(\text{C-H})$ в растворах LiBr , согласно расчетам (рис. 3, в, г), явно указывает на боковую координацию молекул растворителя к аниону Br^- . Способность анионов к сольватации уменьшается в ряду $\text{Br}^- > \text{ClO}_4^- > \text{AsF}_6^-$.

Как и предсказано квантовохимическими расчетами, в ИК-спектрах растворов солей LiX ($\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-$) в ацетонитриле наблюдаются следующие изменения: сдвиги характеристических частот колебаний $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$, появление новых полос в длинноволновой области и расщепление колебаний многоатомных анионов.

Для всех изученных солей лития в области $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ молекул ацетонитрила (рис. 10) наблюдается низкочастотный сдвиг, отнесенный на основании расчетов и исследования растворов $(\text{Bu}_4\text{N})\text{X}$ к анионной сольватации. В растворах LiAsF_6 этот эффект выражен слабее всего и с ростом концентрации практически исчезает. В растворах LiBr и LiClO_4 появляется новая высокочастотная компонента, растущая с концентрацией; величина сдвига $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ одинакова и равна $+21 \text{ см}^{-1}$. В отличие от них, в растворах LiAsF_6 появляются две новые высокочастотные полосы с $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = +9$ и $+22 \text{ см}^{-1}$. Тот факт, что полоса $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ имеет сложную многокомпонентную структуру, делает некорректным использование методов Перельгина и Денга – Айриша для оценки кажущегося числа сольватации. Поэтому состав сольватных комплексов устанавливали, используя рассчитанную нами зависимость величины $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ от числа сольватации (рис. 2, а). В результате подтвердили образование комплексов $\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_4$ (расчетная величина $+23 \text{ см}^{-1}$) и сольватированных ионных пар, состав которых был определен как $\text{Li}^+\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{CN})_3$, $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и $\text{Li}^+\text{AsF}_6^-(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Исследования области $\nu(\text{C-C})$ приводит к тем же выводам.

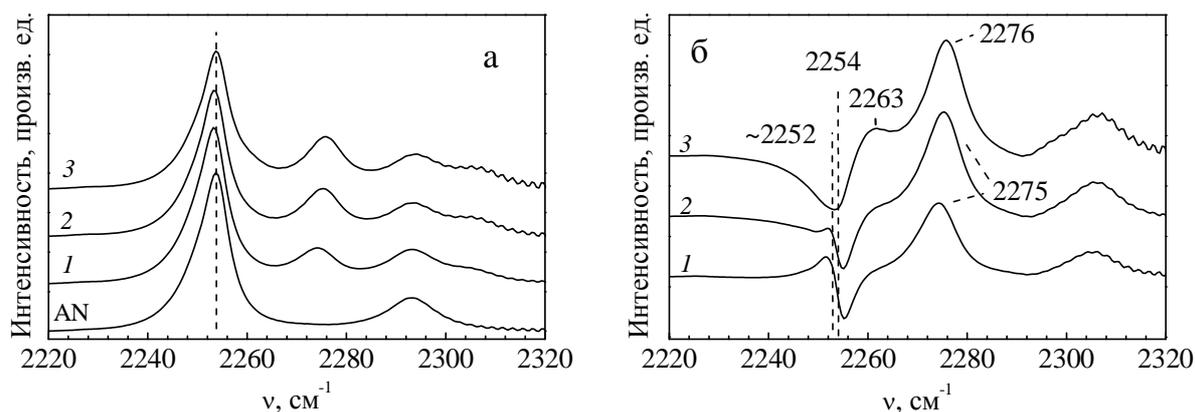


Рис. 10. ИК-спектры растворов LiX в ацетонитриле в области $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (а) и соответствующие разностные спектры (б): AN – индивидуальный ацетонитрил; 1 – LiAsF_6 ($c = 1,13$ моль/кг); 2 – LiClO_4 ($c = 1,02$ моль/кг); 3 – LiBr ($c = 0,98$ моль/кг). (Пунктирной линией показано положение полосы поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ для AN).

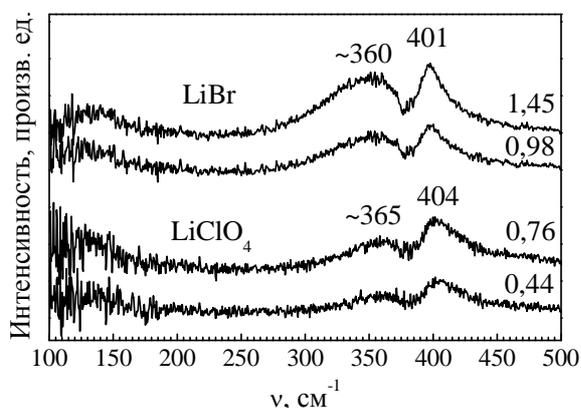


Рис. 11. Разностные ИК-спектры растворов солей лития в ацетонитриле в длинноволновой области (концентрация приведена в моль/кг)..

В длинноволновой области спектра (рис. 11) обнаружены новые полосы, растущие с концентрацией и не относящиеся к колебаниям молекул ацетонитрила. На основании расчетов спектров они отнесены к колебаниям Li^+ в сольватных комплексах $\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_4$, $\text{Li}^+\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{CN})_3$ и $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-(\text{CH}_3\text{CN})_2$.

Анализ области поглощения многоатомных анионов показал, что в растворах LiAsF_6 соль полностью диссоциирована вплоть до концентрации 0,5 моль/кг – в спектре имеются только полосы сольватированного аниона; с дальнейшим ростом концентрации в спектре появляются компоненты, указывающие на образование контактных ионных пар, но их интенсивность очень мала даже при высоких содержаниях соли (рис. 12, а). В спектрах растворов LiClO_4 как сольватированный анион, так и контактные ионные пары обнаруживаются во всем диапазоне концентраций (рис. 12, б); при этом равновесие смещается с концентрацией от свободных ионов к ионным парам. Особенностью растворов LiClO_4 является то, что при $c \geq 1,02$ моль/кг в спектрах выделены полосы, отнесенные к ионным квадрупольям

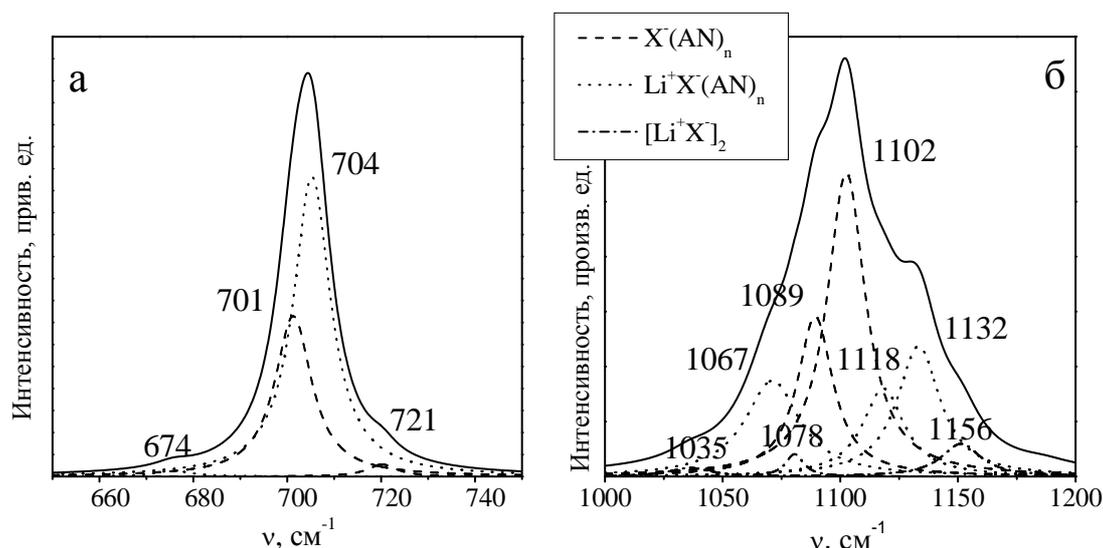


Рис. 12. Разделение сложной полосы поглощения ν_3 анионов AsF_6^- (а) и ClO_4^- (б) на компоненты для растворов с концентрацией 1,13 (а) и 1,02 (б) моль/кг.

(рис. 12, б). Ионные равновесия в растворах ацетонитрил – LiX можно суммировать в виде следующих схем:



Результаты, полученные при исследовании растворов солей лития в ацетонитриле, использовали для сопоставления при спектроскопических исследованиях пленок полимерных электролитов систем СКН-40 – LiX ($X = \text{Br}^-$, ClO_4^-). (Для системы СКН-40 – LiAsF₆ использовали данные, полученные ранее [9]).

Было установлено, что для макромолекулярного растворителя СКН-40 чувствительной к ион-молекулярным взаимодействиям является только полоса поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (рис. 13). Разложение сложных полос на компоненты обнаружило только координацию нитрильных групп к иону Li^+ (высокочастотный сдвиг), тогда как вклад от сольватации анионов (низкочастотный сдвиг) отсутствовал во всех изученных системах. При этом, в отличие от низкомолекулярных растворов, величина $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ не зависит от сорта сольватированных ионных частиц, содержащих Li^+ , но зависит от природы аниона. Поэтому в полимерных электролитных системах $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ не может служить количественным критерием для определения числа сольватации на основании рассчитанной зависимости величины сдвига от n , представленной на рис. 3, а. В то же время, простая двухкомпонентная структура полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ дает возможность использовать методы Перельгина и Денга-Айриша для определения кажущегося числа сольватации. Результаты оценки n для системы СКН-40 – LiClO₄ приведены на рис. 14. Можно видеть, что n близко к 2 во всем изученном диапазоне концентраций, охватывающем область гомогенности системы.

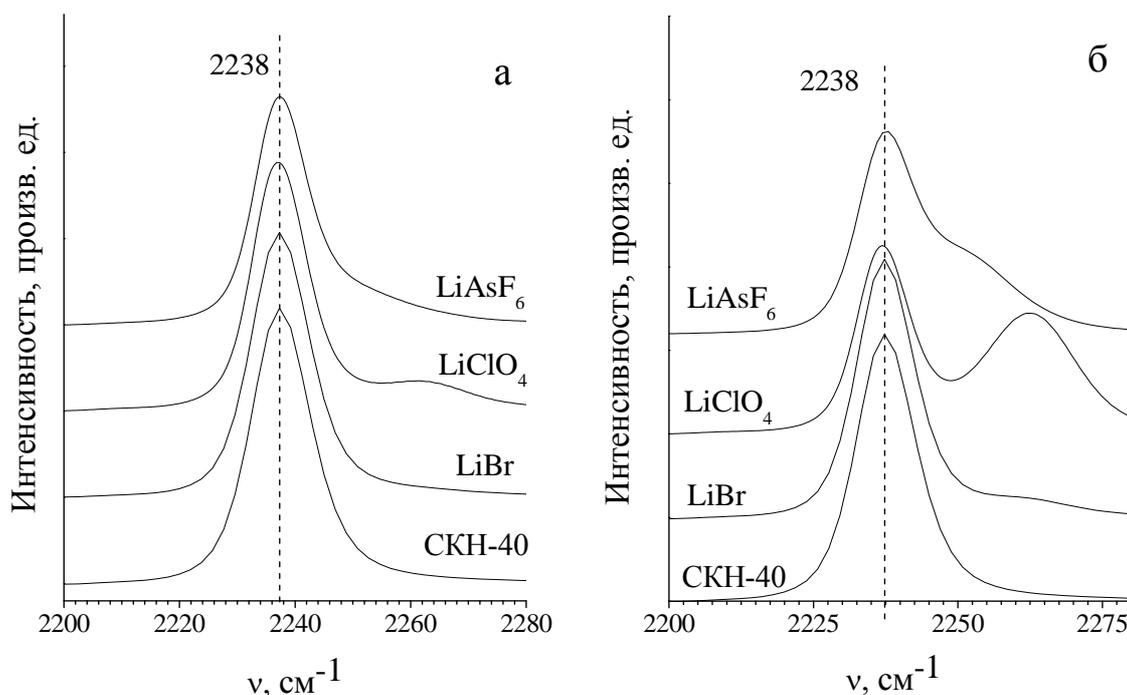


Рис. 13. ИК-спектры пленок и пленок SKH-40 – LiBr, SKH-40 – LiAsF₆, SKH-40 – LiClO₄ с одной и той же концентрацией соли 0,13 моль/кг (а) и 0,63 моль/кг (а). (Пунктирной линией показано положение полосы поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ для SKH-40).

Отмеченные выше особенности спектров гомогенных ТПЭ системы SKH-40 – LiClO₄ полностью аналогичны наблюдавшимся в системе SKH-40 – LiAsF₆ [9].

Анализ области поглощения валентных колебаний перхлорат-аниона (рис. 15) показал, что в интервале концентраций $\leq 0,5$ моль/кг существует равновесие между диссоциированной солью и контактными ионными парами (рис. 15, а). С ростом концентрации оно постепенно смещается в сторону ионных пар, которые доминируют вплоть до 1,08 моль/кг (рис. 15, б), при которой в спектре появляются новые компоненты, отнесенные к ассоциатам высокого порядка. При концентрациях выше 1,26 моль/кг контур полосы ν_3 еще более усложняется и зависит скорее не от концентрации соли, а от условий приготовления пленки ТПЭ (рис. 15, в). Это обстоятельство

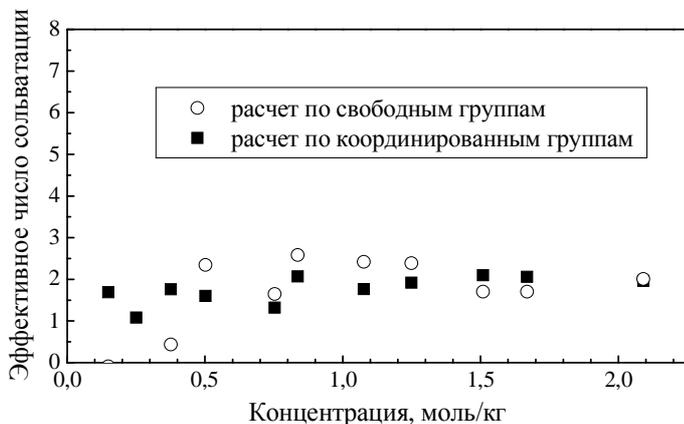


Рис. 14. Концентрационная зависимость кажущегося числа сольватации Li^+ для твердых полимерных электролитов системы SKH-40 – LiClO₄ (методы Денга – Айриша и Перельгина).

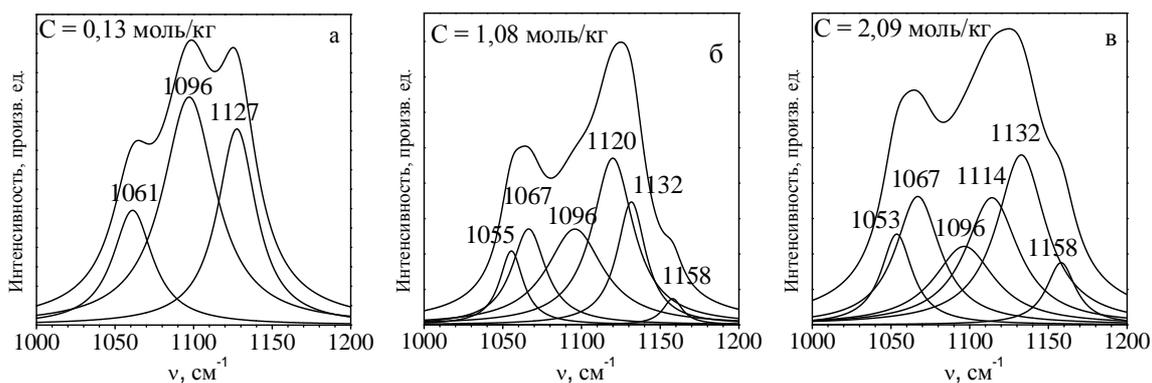
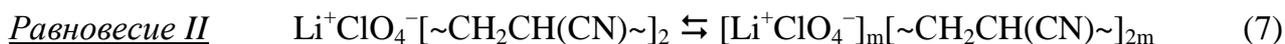


Рис. 15. Разделение сложных полос поглощения ν_3 валентных колебаний перхлорат-аниона в разностных ИК-спектрах пленок SKH-40 – LiClO₄ с различными концентрациями соли лития.

(наряду с результатами разделения на компоненты) позволяет предположить доминирование $[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]_m$, сольватированных нитрильными группами SKH-40.

Особенностью полимерных электролитных систем является то, что для многоатомных анионов ClO₄⁻ и AsF₆⁻ не было обнаружено расщепления полос их валентных колебаний, характерного для анионных сольватных комплексов. Это указывает на отсутствие какого-либо взаимодействия между анионами и макромолекулами и объясняет установленный ранее преимущественно анионный характер ионной проводимости в полимерных электролитах при умеренных концентрациях соли лития.

На основании выполненных исследований были предложена следующая схема ионных равновесий в системе SKH-40 – LiClO₄:



(здесь $[\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\sim]$ – звенья акрилонитрила макромолекул SKH-40, участвующие в сольватации ионных частиц).

Как показали квантовохимические расчеты (см. выше), для LiClO₄ имеется бесконечный набор ассоциатов высокого порядка $[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]_m$ с очень близкими энергетическими характеристиками, тогда как все трехмерные структуры (зародыши кристаллов LiClO₄) неустойчивы. Это объясняет расширение области гомогенности системы SKH-40 – LiClO₄ с температурой (рис. 16). Десольватация кластеров высокого порядка $[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]_m[\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\sim]_{2m}$ при повышении температуры и их превращение в разнообразные по составу и геометрии, но энергетически равноценные частицы $[\text{Li}^+\text{ClO}_4^-]_m$ сохраняет метастабильное состояние полимерного электролита и препятствует зарождению и росту кристаллов LiClO₄.

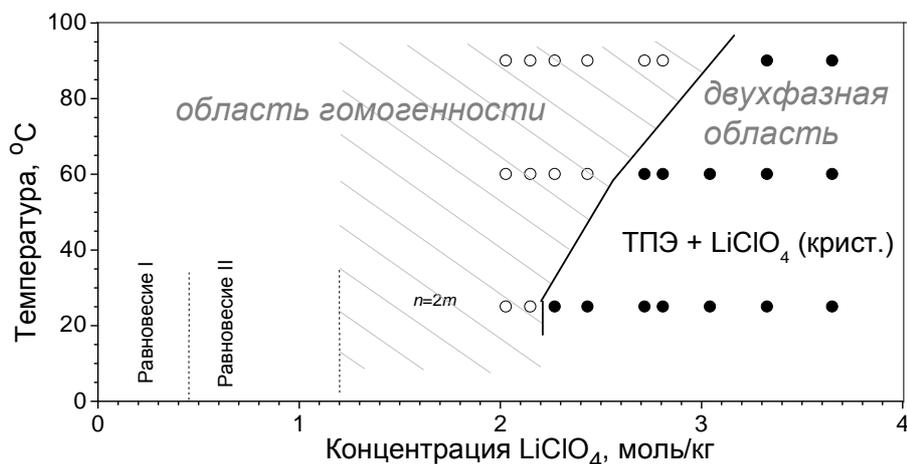


Рис. 16. Политерма растворимости LiClO_4 в СКН-40 [1,9] (штриховкой выделена метастабильная область с доминированием ассоциатов высокого порядка).

Система СКН-40 – LiBr значительно отличается от систем с солями многоатомных анионов. Область гомогенности в ней крайне узка ($\leq 0,15$ моль/кг, что более чем на порядок меньше, чем для LiClO_4 и LiAsF_6) и не зависит от температуры. При этом растворение LiBr в СКН-40 вызывает лишь едва различимые изменения в ИК-спектре в области $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (рис. 13), следовательно, координация нитрильных групп ионами Li^+ крайне незначительна. Указанные особенности системы СКН-40 – LiBr хорошо согласуются с приведенными выше результатами квантовохимических расчетов. Для $[\text{Li}^+\text{Br}^-]_m$ наиболее энергетически выгодными являются трехмерные конфигурации (при $m \geq 4$). Логично предположить, что при концентрациях соли, близких к границе фазового разделения, формируются именно 3D-структуры кластеров $[\text{Li}^+\text{Br}^-]_m$ (рис. 4), являющиеся зародышами кристаллической фазы LiBr . Это объясняет как незначительную координацию ассоциатов $[\text{Li}^+\text{Br}^-]_m$ нитрильными группами полимерной матрицы, так и аррениусовский характер температурной зависимости проводимости таких ТПЭ.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что использование метода RHF+MP2/6-311G**+SMD для исследования структур ближнего порядка в растворах солей лития в ацетонитриле позволяет описать колебательные спектры сольватных комплексов с высокой степенью достоверности. Наиболее точные результаты дает комбинирование метода присоединенных молекул и метода поляризуемой среды.
2. Рассчитаны полные колебательные спектры всех устойчивых сольватных комплексов вида $\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$, $\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$, $\text{Li}^+\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$, $[\text{Li}^+\text{X}^-]_2(\text{CH}_3\text{CN})_n$, а также несольватированных ионных ассоциатов вида $\text{Li}^+\text{X}^-\text{Li}^+$, $\text{X}^-\text{Li}^+\text{X}^-$ и $[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$ ($\text{X}^- = \text{Br}^-$, ClO_4^- , AsF_6^- ; $m \leq 6$). Установлено, что природа и геометрия аниона литиевой соли сильнее всего сказывается у ассоциатов высокого порядка $[\text{Li}^+\text{X}^-]_m$ ($\text{X}^- = \text{Br}^-$, ClO_4^- , AsF_6^-). Впервые показано, что длинноволновая область ИК-спектра должна быть наиболее чувствительна к составу и структуре ионных частиц. Полученные данные

имеют справочный характер и могут быть использованы при экспериментальных исследованиях ИК-спектров растворов LiBr, LiClO₄ и LiAsF₆ в низко- и высокомолекулярных нитрилах.

3. Выполнено комплексное исследование сольватации анионов Br⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻ в ацетонитриле и в СКН-40, включающее в себя квантовохимические расчеты и ИК-спектроскопические исследования. Показано, что все изученные анионы сольватируются молекулами ацетонитрила и не сольватируются макромолекулами СКН-40. Установлена геометрическая структура анионных сольватных комплексов X⁻(CH₃CN)_n; показано, что способность анионов к сольватации уменьшается в ряду Br⁻ > ClO₄⁻ > AsF₆⁻.

4. Установлено, что полоса поглощения ν(C≡N) в растворах LiX (X⁻=Br⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻) в ацетонитриле имеет сложную многокомпонентную структуру и поэтому не может - спектроскопических данных; в то же время, методы Денга – Айриша и Перельгина вполне применимы для полимерных электролитов СКН-40 – LiX благодаря простой двухкомпонентной структуре ν(C≡N). Показано, что это обусловлено разной способностью молекул ацетонитрила и макромолекул СКН-40 сольватировать анионы, а также различной чувствительностью валентных колебаний нитрильных групп в низко- и высокомолекулярном растворителе к сорту сольватированных ионных частиц.

5. Для растворов LiX в ацетонитриле предложен альтернативный метод определения числа сольватации комплексов Li⁺(CH₃CN)_n и Li⁺X⁻(CH₃CN)_n на основании рассчитанных величин Δν(C≡N) и Δν(C–C), линейно зависящих от числа сольватации.

6. Методом ИК-спектроскопии определена природа доминирующих ионных частиц в растворах LiX (X⁻=Br⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻) в ацетонитриле и в твердых полимерных электролитах СКН-40 – LiX (X⁻=Br⁻, ClO₄⁻) в пределах области гомогенности систем; предложены схемы ионных равновесий. Показано, что ионная ассоциация сильнее выражена в полимерных системах. Кроме того, в них обязательно имеется концентрационная область с доминированием ионных ассоциатов высокого порядка [Li⁺X⁻]_m, тогда как для растворов LiX в ацетонитриле подобные частицы были обнаружены лишь в случае LiClO₄ (сольватированные ионные квадрупольные комплексы состава [Li⁺ClO₄⁻]₂(CH₃CN)₄ при C ≥ 1 моль/кг).

7. Установлена корреляция между рассчитанными энергетическими и геометрическими характеристиками кластеров [Li⁺X⁻]_m и видом полимерной растворимости для систем СКН-40 – LiX (X⁻=Br⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻).

Список цитируемой литературы:

1. Yaroslavtseva, T.V. Glass transitions and ionic conductivity in poly(butadiene-acrylonitrile) – LiAsF₆ system / T.V.Yaroslavtseva, O.V.Bushkova. // Electrochim. Acta. – 2011. – V. 57. – P.212-219.

2. Bushkova, O.V. Lithium conducting solid polymer electrolytes based on polyacrylonitrile copolymers: ion solvation and transport properties / O.V. Bushkova, I. Ye. Animitsa, B.I. Lirova B.I., V.M. Zhukovsky // *Ionics*. – 1997. – V. 3. – P. 396-404.
3. Roothaan, C.C.J. New Developments in Molecular Orbital Theory / C.C.J. Roothaan // *Rev. Mod. Phys.* – 1951. – V. 23. – P. 69-89.
4. Moller, Chr. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems / Chr. Moller, M.S. Plesset // *Phys. Rev.* – 1934. – V. 46. – P. 618.
5. Marenich, A.V. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions / A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar // *J. Phys. Chem. B*. – 2009 – V. 113 – P. 6378–6396.
6. Krishnan, R. Self - consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions/ R. Krishnan R., J.S. Binkley, R. Seeger et al. // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 72. – P. 650.
7. McLean, A.D. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18 / A.D. McLean, G.S. Chandler // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 72. – P. 5639 – 5648.
8. Raston, C.L. Lewis-base adducts of main group 1 metal compounds. X. Lithium bromide and iodide complexes with acetonitrile (1:2, 1:4 respectively) / C.L. Raston, C.R. Whitaker, A.H. White // *Aust. J. Chem.* – 1989. – V. 42. – P. 201-207.
9. Bushkova, O.V. Ion-molecular and ion-ion interactions in solvent-free polymer electrolytes based on amorphous butadiene – acrylonitrile copolymer and LiAsF_6 / O.V. Bushkova, S.E. Popov, T.V. Yaroslavtseva, V.M. Zhukovsky, A.E. Nikiforov. // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 178. – P. 1817-1830.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Эркабаев А.М. Ab-initio исследование сольватации лития в ацетонитриле / Эркабаев А.М., Попов С.Э., Бушкова О.В. // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 30. - № 5. – С. 25-46.
2. Erkabaev A.M. FTIR and quantum chemical study of LiBr solvation in acetonitrile solutions / Erkabaev A.M., Yaroslavtseva T.V., Popov S.E., Bushkova O.V. // *Vibration Spectroscopy*. – 2014. – V.75. – P.19-25.
3. Эркабаев А.М. ИК-спектроскопическое и квантовохимическое исследование сольватации перхлорат-анионов в ацетонитриле / Эркабаев А.М., Ярославцева Т.В., Попов С.Э., Бушкова О.В. // *Журнал физической химии*. – 2015. – Т. 89. - № 1. – С. 76-81.

Материалы конференций:

1. Erkabaev A.M. Quantum-chemical study of lithium ion solvation in nitrile-based electrolytes for lithium batteries / Erkabaev A.M., Popov S.E., Bushkova O.V. // 5th European Summer School on Electrochem. Engineering (Almagro (Spain), September 6-11, 2009): Book of Lectures. – Ciudad Real: Department of Chem. Eng. University of Castilla La Mancha, 2009. – P. 419-423.
2. Эркабаев А.М. Квантовохимическое исследование сольватации катиона лития в электролитах на основе нитрилов / Эркабаев А.М., Бушкова О.В., Попов С.Э., Ярославцева Т.В. // 12-й Междунар. Симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-12, Ростов-на Дону – пос. Лоо, 17-22 сент. 2009 г.: Труды симпозиума. Т. II. - Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2009. - С. 246-248.
3. Эркабаев А.М. Сольватация анионов в диполярном апротонном растворителе / Бушкова О.В., Попов С.Э. // «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»: Материалы XI Междунар. конф./ Под ред. М.С. Плешакова.– Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2010. – С. 241-244.
4. Эркабаев А.М. Ионная ассоциация в электролитах, содержащих MeClO_4 ($\text{Me}=\text{Li}^+, \text{Na}^+$) / Романовская А.Е., Бушкова О.В., Попов С.Э. // «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики»: Материалы VIII Междунар. конф. / Под ред. И.А. Казаринова. – Саратов: Изд-во СГУ, 2011. – С.467-470.
5. Эркабаев, А.М. Квантовохимическое исследование сольватации ионных пар, образованных солями лития в ацетонитриле / Эркабаев А.М., Бушкова О.В., Попов С.Э. // «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических

- системах». Материалы XII Междунар. Конф. / Под ред. В.В.Галкина, В.П.Несмеева, А.М.Скундина. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2012. – С. 297-300.
6. Эркабаев А.М. Квантовохимические расчеты конфигурации и колебательных спектров ионных пар, образованных LiTDI / Эркабаев А.М., Бушкова О.В., Попов С.Э // «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Материалы XII Междунар. Конф. / Под ред. В.В. Галкина, В.П. Несмеева, А.М. Скундина. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2012. – С. 301-302.
 7. Эркабаев, А.М. Сольватация и ионная ассоциация в растворах солей лития в ацетонитриле / Эркабаев А.М., Бушкова О.В., Попов С.Э. // «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов»: Материалы XVI Российская конференция (с международным участием) Екатеринбург, 16-20 сентября 2013 г.: В 2-х т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. - Т. 2. – С.254.
 8. Ярославцева Т.В. Исследование ионной структуры и физико-химических свойств концентрированных твердых полимерных электролитов системы СКН-40 – LiClO / Ярославцева Т.В., Эркабаев А.М., Бушкова О.В., Леонидов И.А. // «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов»: Материалы XVI Российская конференция (с международным участием) Екатеринбург, 16-20 сентября 2013 г.: В 2-х т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013, Т. 2. – С. 260.
 9. Ярославцева Т.В. Твердые полимерные электролиты на основе сополимера акрилонитрила и бутадиена СКН-40 и бромида лития LiBr / Ярославцева Т.В., Эркабаев А.М., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Резницких О.Г. // «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Материалы XIII Междунар. конф. /под ред. А.П. Курбатова. – Алматы: Казак университети, 2014. – С. 172-176.
 10. Эркабаев А.М. Исследование межчастичных взаимодействий в электролитах на основе нитрилов / Эркабаев А.М., Ярославцева Т.В., Бушкова О.В. // «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Материалы XIII Междунар. конф. /под ред. А.П. Курбатова. – Алматы: Казак университети, 2014. – С. 165-167.

Тезисы докладов:

1. Эркабаев А.М. Локальные структуры в литий-проводящих электролитах на основе нитрилов: квантовохимический расчет и колебательные спектры / Эркабаев А.М., Попов С.Э., Бушкова О.В., Ярославцева Т.В., Корякова О.В. // 7-й Семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 2-5 февраля 2010 г.: Тез. докл. – С. 107.
2. Эркабаев А.М. Сольватация аниона в диполярном апротонном растворителе / Эркабаев А.М., Бушкова О.В., Попов С.Э. // XI Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-11). Екатеринбург, 15-21 ноября 2010 г., Тез. докл. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2010. С. 119.
3. Эркабаев А.М. Образование ассоциатов высокого порядка в электролитах, содержащих перхлорат лития / Эркабаев А.М., Бушкова О.В., Попов С.Э. // XI Международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах", Иваново, 10-14 октября 2011 г. Тез. докл. – Иваново: ИХР РАН, 2011. - С. 100.
4. Эркабаев А.М. Ионная ассоциация перхлората лития в модели взаимодействия сложных молекул. / Эркабаев А.М., Бушкова О.В., Попов С.Э. // XII Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-12). Екатеринбург, 14-21 ноября 2011 г. Тез. докл. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2011. С. 126.
5. Галкин В.А. Ионная ассоциация солей лития / Галкин В.А., Эркабаев А.М., Бушкова О.В., Попов С.Э. // XII Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-12). Екатеринбург, 14-21 ноября 2011 г. Тез. докл. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2011. - С. 83.