# Электролиты в объемной фазе: прошлое, настоящее и будущее

# О.Н.Калугин



Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, г. Харьков

\* Member of



Выездная сессия НАНУ по проблеме «Электрохимия»

21-22 января 2013 г. «Синьогора»



# Содержание доклада

- Актуальность проблемы «объемного электролита» и «электропроводности»
- Материаловедческие примеры в области «объемного электролита»
- Теоретический прогноз электропроводности
- Возможности молекулярного моделирования в прогнозировании транспортных свойств
- Исследовательское применение кондуктометрии как электрометрического метода



### Электрохимическая ячейка



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



### Электрохимическое применение

### Типы электрохимических систем

- Первичные источники тока (химические источники тока)
- Электрохимические аккумуляторы (Li-ионные)
- Накопители электрической энергии суперконденсаторы
- Электровыделение металлов (электролизер)
- Электросинтез (электролизер)
- Топливные элементы (химические источники тока)

### Требования к объемному электролиту

- Максимальная электропроводность (минимальное удельное сопротивление)
- Широкое электрохимическое окно
- Химическая и термическая устойчивость
- Минимальная вязкость
- Максимальная диффузия ионного компонента
- Максимальная эффективная концентрация ионного компонента



# Важнейшие характеристики накопителей электрической энергии



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



# Глобальные задачи

### Материаловедческая

 Поиск, подбор новых и оптимизация существующих составов электролит – растворитель (неводные растворы электролитов)

#### Физико-химическая - теоретическая

 Объяснение и предсказание электрохимических, термодинамических и транспортных свойств жидких ионмолекулярных систем

### Исследовательская

• Развитие электрохимических методов исследования (импедансометрия, потенциометрия, кондуктометрия)



### Глобальные задачи - примеры

### Материаловедческая

- Электролиты для Li-ионных аккумуляторов
- Новый класс электролитов ионные жидкости

Физико-химическая - теоретическая

• Электропроводность как функция природы компонентов, температуры и концентрации

### Исследовательская

 Кондуктометрия как уникальный электрометрический (физический) метод исследования ион-молекулярных систем – электролитных растворов



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



# **Solvents: Organic Carbonates and Esters**

Solvent	Structure	M. Wt	T <sub>10</sub> / *C	T <sub>b</sub> / °C	η/cP 25 *C	ε 25 °C	Dipole Moment/debve	T¢°C	d/gem <sup>-3</sup> , 25 °C
EC	Ç~	88	36.4	248	1.90, (40 °C)	89.78	4.61	160	1.321
PC	Č~	102	-48.8	242	2.53	64.92	4.81	132	1.200
BC	Ū.	116	-53	240	3.2	53			
γBL		86	-43.5	204	1.73	39	4.23	97	1.199
γVL	õ-	100	-31	208	2.0	34	4.29	81	1.057
NMO	~~~	101	15	270	2.5	78	4.52	110	1.17
DMC	, j	90	4.6	91	0.59 (20 °C)	3.107	0.76	18	1.063
DEC	$\sim$	118	-74.3*	126	0.75	2.805	0.96	31	0.969
EMC	$\sim$	104	-53	110	0.65	2.958	0.89		1.006
EA	Ļ.	88	-84	77	0.45	6.02		-3	0.902
MB	$\sim$	102	-84	102	0.6			11	0.898
EB	$\sim$	116	-93	120	0.71			19	0.878

О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



# **Solvents: Organic Ethers**

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Solvent	Structure	M. Wt	T <sub>m</sub> / ⁰C	T <sub>b</sub> / *C	η/cP 25 °C	ε 25 °C	Dipole Moment/debye	T¢ *C	d/gcm <sup>-3</sup> 25 °C
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	DMM	···~~···	76	-105	41	0.33	2.7	2.41	-17	0.86
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	DME	*** <u>```</u>	90	-58	84	0.46	7.2	1.15	0	0.86
THF $72$ $-109$ $66$ $0.46$ $7.4$ $1.7$ $-17$ $0.88$ 2-Me-THF $86$ $-137$ $80$ $0.47$ $6.2$ $1.6$ $-11$ $0.85$ 1,3-DL $74$ $-95$ $78$ $0.59$ $7.1$ $1.25$ $1$ $1.06$ 4-Me-1,3-DL $6$ $88$ $-125$ $85$ $0.60$ $6.8$ $1.43$ $-2$ $0.983$ 2-Me-1,3-DL $6$ $88$ $0.54$ $4.39$ $4.39$ $-2$ $0.983$	DEE	₽vvv	118	-74	121				20	0.84
2-Me-THF $\sim$ 86       -137       80       0.47       6.2       1.6       -11       0.85         1,3-DL $\sim$ 74       -95       78       0.59       7.1       1.25       1       1.06         4-Me-1,3-DL $\sim$ 88       -125       85       0.60       6.8       1.43       -2       0.983         2-Me-1,3-DL $\sim$ 88       0.54       4.39       -2       0.983	THF	$\overline{\mathbf{O}}$	72	-109	66	0.46	7.4	1.7	-17	0.88
1,3-DL $3$ $74$ $-95$ $78$ $0.59$ $7.1$ $1.25$ $1$ $1.06$ 4-Me-1,3-DL $38$ $-125$ $85$ $0.60$ $6.8$ $1.43$ $-2$ $0.983$ 2-Me-1,3-DL $38$ $0.54$ $4.39$ $4.39$	2-Me-THF	Ŷ	86	-137	80	0.47	6.2	1.6	-11	0.85
<b>4-Me-1,3-DL</b> $\searrow$ 88 -125 85 0.60 6.8 1.43 -2 0.983 <b>2-Me-1,3-DL</b> $\bigotimes$ 88 0.54 4.39	1,3-DL	¢	74	-95	78	0.59	7.1	1.25	1	1.06
2-Me-1,3-DL $\bigcirc 88$ 0.54 4.39	4-Me-1,3-DL	$\searrow$	88	-125	85	0.60	6.8	1.43	-2	0.983
	2-Me-1,3-DL	$\bigcirc$	88			0.54	4.39			



### Electrochemical Stability of Electrolyte Solvents: Nonactive Electrodes

	$E_{c}^{b}$	$E_{\mathbf{a}}{}^{a}$	electrode	salt/conc (M)	solvent
		6.6	GC	Et4NBF4/0.65	PC
	~1.0	5.0	Pt	none	
	0.5		N1	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	
	1.0-1.2	10	Au, Pt	L1CIO4/0.1	
		4.0	porous Pt	LICIO4/0.5	
<sup><i>a, b</i></sup> Anodic and		4.7	PL	LICIO <sub>4</sub>	
71 IP IP 17		0.0 4 9	Au Dt	LICIO4	
cathodic limits,		6.2	CC	ELNBE/0.65	FC
	0.9	0.2	NI	BuNPE	LC
potential referred	1.36		Au. Pt	LiClO <sub>4</sub> 0.1	
	1.55	6.7	GC	ELNBE/0.65	DMC
LI+/LI. C I he sait-	1.32	0.1	Au. Pt	LiClO <sub>4</sub> /0.1	Diffe
	1102	6.3	GC	LiPFs/1.0	
free condition was		5.0	GC	LiF	
realized via an		6.7	GC	Et4NBF4/0.65	DEC
realized via an	1.32		Au, Pt	LiClO <sub>4</sub> /0.1	
ultramieroalactrac		6.7	GC	$Et_4NBF_4/0.65$	EMC
ultramicroelectroc		6.7	GC	LiPF€/1.0	
tochniquo	1.25		Au, Ag	LiAsF <sub>6</sub> /0.5	$\gamma BL$
lechnique.		5.2	GC	$Et_4NBF_4/0.65$	THF
		4.2	Pt	LiClO <sub>4</sub>	
		4.25 (0.1)	GC	LiAsF <sub>6</sub> /1.0	
	< -2.0	4.0	Pt	nonec	
		4.2	GC	LiAsF <sub>6</sub> /1.0	
		4.2	Pt	LiAsF <sub>6</sub>	2 M . THE
		4.1	Pt	LICIO4	2-Me-THF
		4.15 (0.1)	GC	LiAsF <sub>6</sub> /1.0	
		4.2	GC Dt	LIASF6/1.0	
		4.1	Pt	LIASE Et NIEL /0.05	DME
		5.1	GC Dt	E4NBF4/0.05	DME
		4.5	PL Dt	LICIO4	
		4.0	FL	LINSI.6	



### Electrochemical Stability of Electrolyte Solvents: Active Electrodes

electrolvte	working electrode	$E_{a}^{a}$
1.0 M L (CIO./PC/DME.(1-1)	LiV-O-	4.6
1.0  M LiAsE/DC/DME(1.1)	LIV-O-	4.0
1.0  M LIASE FORME (1.1)	LIV308	4.7
1.0  M Litro/PC/DEE(1:1)	$LiMn_2O_4$	4.00
LOM LIIII/EC/DEE (I:I)	$L_{10}$ $H_2O_4$	4.4
1.0 M L1Im/EC/DME (1:1)	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.35
1.0 M LIPF@EC/DEE (1:1)	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.8
1.0 M LiBF4/EC/DEE (1:1)	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.4
1.0 M LiClO₄/PC	LiMn₂O₄	$\geq 5.1$
1.0 M LiBF4/EC/DMC (2:1)	LiMn₂O₄	$\geq 5.1$
1.0 M LiClO₄/EC/DMC (2:1)	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\geq 5.1$
1.0 M LiPF6/EC/DMC (2:1)	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\geq 5.1$
1.0 M LiClO₄/EMS	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.8
1.0 M LiIm/EMS	LiMn₂O₄	5.8
1.0 M LiPFe/EMS	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.8
1.0 M LiPFe/EiBS	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.8
1.0 M LiPF <sub>6</sub> /DMC	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\sim 4.0$
1.0 M LiPF/EMC	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.5
1.0 M LiPFe/FPMS/DMC	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.55
1.0 M LiPF / FPMS/EMC	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.55
1.0 M LiPF / EC/PC/DMC (1:1:2)	LINIVO4	>4.9
<sup>a</sup> Anodic limits, potential refer	red to Li+/L	.i.



### **Temperature range**



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



# **Solutes: Lithium Salts**

LiBF4 LiPF6 LiAsF6		93.9 151.9	293 (d) 200 (d)	> 100 ~ 80	N	in PC 3.4"	in EC/DMC 4.9 °
LiBF4 LiPF6 LiAsF6		93.9 151.9	293 (d) 200 (d)	> 100	N	3.4 <sup>n</sup>	4.9 °
LiPF6 LiAsF6		151.9	200 (d)	~ 80	N	808	
LiAsF <sub>6</sub>	. lin			(EC/DMC)		3.6	10.7 <sup>d</sup>
	F AS F	195.9	340	> 100	Ν	5.7 *	11.1 °
LICIO4	°]⁻ u⁺ o _o	106.4	236	>100	Ν	5.6 ª	8.4 <sup>d</sup>
Li Triffata	Li <sup>+</sup> CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> -	155.9	>300	>100	Y	1.7 *	
Li Imide	Li <sup>+</sup> [N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	286.9	234 <sup>b</sup>	>100	Y	5.1 ª	9.0 °
Li Beti Li	i <sup>+</sup> [N(SO <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>				Ν		



### Anodic Stability of Electrolyte Solutes: Nonactive Electrodes

_				working		
	salt	solvent	conc/M	electrode	E <sub>a</sub> <sup>a</sup> ( <i>i</i> /(mA cm <sup>-2</sup> ))	
	ClO4-	PC	0.65	GC	6.1 (1.0)	
		PC		Pt	4.6	
	$BF_4^-$	PC	0.65	GC	6.6 (1.0)	<sup>a</sup> Anodic limit, potential
		EC/DMC	1.0	AC	4.78	
	$PF_6^-$	THF	0.001	GC	4.4 (0.1)	referred to LI <sup>+</sup> /LI, cutoff
		SL	0.001	GC	4.8 (0.1)	ourrent density in norm
		PC	0.65	GC	6.8 (1.0)	current density in paren-
		nonee	none	GC	4.94 (1.0)	theses b Scan rate: 5 mV
		none	none	Pt	5.00 (1.0)	
		EC/DMC	1.0	AC	4.55	s <sup>-1</sup> . <sup>c</sup> Activated carbon as
	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	PC	0.65	GC	6.8 (1.0)	working ourfage Soon
		none	none	GC	5.05 (1.0)	working surface. Scan
		none	none	Pt	5.10 (1.0)	rate: 10 mV s <sup>-1</sup> d
		EC/DMC	1.0	AC	4.96	
		THF	1.0	GC	4.25 (0.1)	Supporting electrolyte
		THF	0.009	GC		
	CLE	SL	0.8	GC	4.69 (0.1)	U. IM $BU_4 NBF_4$ . Scan rate:
	SDF6 <sup>-</sup>	THF	1.0	GC	4.10 (0.1)	$100 \text{ mV} \text{ s}^{-1} \text{ e}$ The solvent-
	T10-	PC	0.65	GC	7.1 (1.0)	
	11	PC	0.65	GC Dt	6.0 (1.0) 5.0 (0.5)	free condition was
		PC EC/DMC	0.10	PL	5.0 (0.5)	realized by using on ionia
	Doti-	EC/DMC	1.0	AC	4.29	realized by using an ionic
	Dett	PC	0.05	CC	6.3 (1.0)	liquid based on
	Im-	PC	0.1	CC	6.2 (0.3)	
	1111	PC	0.05	B+	5.3 (1.0)	imidazolium cation, at 80
		10000	0.1	CC	5.06 (1.0)	$^{\circ}$ C. Soon rotal 20 m// c-1
		none	none	Dt Dt	5.13 (1.0)	C. Scan rate: 20 mV ST.
		FC/DMC	1.0	AC	4.33	
		ECIDINO	1.0	AU	-1.55	



# **Bulk property: Conductivity**



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



# **Bulk property: Conductivity**



 $\sigma/mScm^{-1}$ 

m/mol kg<sup>-1</sup>

(0.5~1.6)

x of EC Detailed mapping of the dependence of ion conductivity  $(0.25 \sim 0.55)$ on salt concentration (*m*), solvent composition (*x*), and temperature (T) in a commonly used binary solvent system EC/DMC by surface plots. The temperatures for these plots are, in order of their appearance, from 60 to -**30** °C in 10 °C increments. The  $\sigma$  ranges for the surface plots are, in order of their appearance, (8.49, 16.7), (7.78, 14.6), (7.03, 12.6), (6.23, 10.6), (5.44, 8.7), (4.63, 7.00), (3.14, 5.47), (1.93, 4.14), (1.04, 3.00), and (0.46, 2.06) mS cm<sup>-1</sup>.



# **Commercialized Lithium-ion batteries**

**State-of-the-Art Electrolytes** 

- ≻ Salt: LiPF<sub>6</sub>
- Solvent: EC + linear carbonate (s)
- Concentration: ~ 1 M
- Low-temperature limit: -20 °C
- > High-temperature limit: +50 °C



# **Novel Electrolyte Systems**

Improving the state-of-the-art electrolyte systems includes:

- the development of new electrolyte solvents and salts
- and the application of functional additives



### **Novel Electrolytes with Wide Temperature Range**



- 1) solvent approach
- to decrease EC content
- to use ternary compositions
- to increase PC content
- 2) salt approach
   to substitute LiPF<sub>6</sub> by LiBF<sub>4</sub>

### High-Temperature Performance: - to substitute LiPF<sub>6</sub> by LiBOB or LiFAP



# **Non-aqueous Solvents for Novel Electrolyte**

4	0 I	
Solvent Structures	Remarks	
x = CI, F, CF <sub>3</sub> cyclic carbonates	Halogen-substitution lowers m.p. and improves SEI- formation ability; high self-discharge rate from CIEC; toxicity remains unknown. Unique match with LiBF4.	
_o´ γBL		
glycol borate ester (BEG)	Moderate ion conductivity; higher t <sub>Li</sub> ; good anodic stability on Pt.	
R <sup>1</sup> SR <sup>2</sup> R <sup>1</sup> = Me    R <sup>2</sup> = Et, Pr, iBu, R <sub>F</sub> sulfones	High ion conductivity; good anodic stability on cathode materials; alkyl fluorination improves SEI chemistry on graphite.	
$ \begin{array}{c} R^{1} & 0 \\ R^{2} & 0 \\ R^{2} & 0 \\ \end{array} \\ R^{4} \\ R^{4} \\ R^{14} = alkyls, alkoxyls, \\ alkyoxyalkyls \\ sulfamides \\ \end{array} $	Moderate ion conductivity; poor anodic stability on Pt.	



# **Non-aqueous Solvents for Novel Electrolyte**

Solvent Structures	Remarks	
$H(CH_2)_m = 1 \sim 4$ $H(CH_2)_m = 1 \sim 4$ $H(CH_2)_m = 1 \sim 4$	Better low-temperature performance.	
$x(CF_2)_n \rightarrow 0$ $(CH_2)_m H = 1-7$ m = 1-2 X = F  or  H fluorinated esters	Better low-temperature performance; better SEI-formation ability; lower inflammability.	
$R^1 = CH_3, CH_2CH_3,$ $R^1 = CH_2CH_2CH_3, CH_2CF_3$ $R^2 = CH_2CF_3, CH(CF_3)_2$ fluorinated carbonates	Better low-temperature performance; better SEI-formation ability; lower inflammability.	
N CH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Resistive SEI; low capacity.	
fluorinated carbamates R = alkyl $O = [(CH_2)_mO]_n = C = X$ $F_2 = R = alkyl$	Improved SEI chemistry;	
$X = F \text{ or } R_F$ $X = F \text{ or } R_F$ $X = F \text{ or } R_F$ $K = F \text{ or } R_F$ $F_{H}$ $F_{H}$ $F_{H}$ fluorinated ethers	nereased safety under themilar abuse.	



### **Novel Lithium Salts and Their Major Properties**

Salt	Structure	M. Wt	T <sub>d</sub> / °C ″	E, /V <sup>b</sup> (solvent -electrode)	σ /mScm <sup>-1</sup> (0.7~1.0 M, 25 ° C/
LiMe	F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> S C⊙ F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> S LI*	417.9	340	4.4 (THF-GC) 4.0 (EC/DMC-GC)	7.1 (EC/DMC) 12 (EC/MF/DMC)
	() () () () () () () () () () () () () (	233.4~ 305.4	250 (n=0)	3.6 (PC-SS <sup>e</sup> , n=0 <sup>d</sup> ) 3.7 (PC-Au, n=1) 4.1 (PC-Au, n=4)	0.6 (PC, n=0) 5.6 (EC/DME, n=0) 0.77 (PC, n=1) 11.07 (DME, n=4) 1.22 (PC)
		334.1	320	3.75 (PC-Pt)	3.84 (PC/DME) 1.39 (PC/EC)
aromatic Li		290.0~ 427.7	260 (R <sup>1-3</sup> Cl) 290 (R <sup>1-3</sup> H) 310 (R <sup>1-2</sup> Cl) 320 (R <sup>1</sup> CH <sub>3</sub> )	4.0 (PC-SS, R <sup>1-3</sup> =H) 4.4 (PC-Pt, R <sup>1-3</sup> =Cl) 4.4 (PC-Pt, R <sup>1-3</sup> =H) 4.3 (PC-Pt, R <sup>1-2</sup> =Cl) 4.1 (PC-Pt, R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> )	,
borates	Ĵ.v.Ĵ	386.1			
	÷×p	293.9		4.6 (EC/DMC-Pt)	
		219.9		3.95 (PC/DMC-Pt)	

О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



### **Novel Lithium Salts and Their Major Properties**

Salt	Structure	M. Wt	T₄/°C ″	E <sub>a</sub> /V <sup>b</sup> (solvent -electrode)	σ /mScm <sup>-1</sup> (0.7~1.0 M, 25 ° C/ solvent)
	$R_{F} = CF_{3}$ $R_{F}$ $R_{$	681.9	280	5.4 (DME-Pt) 5.0 (PC-Pt)	11.1 (DME)
non-aromatic Li borates		221.9	245		5.6 (DMSO)
	Libob	193.9	~300 (d)	4.5 (PC-Pt)	3.1 (PC) 9.0 (DME) 7.5 (EC/DMC)
	$\begin{array}{c} 0\\ R_x \\ 0 \\ R_z \\ R_z \\ R_z \\ R_z \\ 0 \\ R_z \\ R_z \\ CCIF_2 \\ CCIF_2 \\ CCIF_2 \\ CCIF_2 \\ CCIF_z \\ CCIF_z$	469.9~667.9	100	4.5 (PC-Pt)	8.0 (PC/DMC)

О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.

Y IN THE

Электрохимическое материаловедение















О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.





### Comparison of organic solvents with ionic liquids

Property	Organic Solvents	Ionic Liquid	
Number of solvents	>1000	>1,000,000	
Applicability	Single function	Multifunction	
Catalytic ability	Rare	Common and tuneable	
Chirality	Rare	Common and tuneable	
apour pressure Obeys the Clausius– Clapeyron equation		Negligible vapour pressure under normal conditions	
Flammability	Usually flammable	Usually nonflammable	
Polarity	Conventional polarity concepts apply	Polarity concept questionable	
Tuneability	Limited range of solvents available	Virtually unlimited range means "designer solvents"	
Cost	Normally cheap	Typically between 2 and 100 times the cost of organic solvents	
Recyclability	Green imperative	Economic imperative	
Viscosity, cP	0.2–100	22–40,000	
Density, g/cm³	0.6–1.7	0.8–3.3	
Refractive index	1.3–1.6	1.5–2.2	



# **Application of RTIL**



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.







# **Electrochemical application**



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



# **RTIL + Molecular liquids mixtures**

### Why ionic + molecular liquid mixtures?

#### ILs have many useful properties

- Iow vapour pressure
- good thermal & electrochemical stabilities

### But also some not-so-good properties

- high viscosity
- low conductivity
- ♦ limited capabilities as solvents (ε(IL) ≈ 12)

Thus, ILs unlikely to be used 'neat' in technical applications

#### Solvent: acetonitrile CH<sub>3</sub>CN ('AN')

'Good' solvent for organics & inorganics (reasonable donor/acceptor characteristics)

- ✓ Ionizing ( $\epsilon$ AN) ≈ 36)
- $\checkmark$  Fully miscible with many ILs
- ✓ Useful physical properties: low viscosity
- $\checkmark$  Useful chemical properties: good electrochemical stability
- $\checkmark$  Widely used in: chromatography, hydrometallurgy, batteries



#### Viscosity of IL-AN mixtures





#### Specific conductance



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



#### Specific conductance



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



#### Walden-product $\Lambda \eta$



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.


### Электрохимическое материаловедение



как 1)функция природы компонентов, 2)температуры и 3) состава (концентрации)

О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.

жидкого электролита

Электропроводность



Теоретическая электрохимия



- Чрезвычайная практическая значимость, особенно в свете интенсивного развития <u>химических источников тока, суперконденсаторов</u> и <u>электрохимических технологий</u> на основе неводных электролитных систем
- Кондуктометрия позволяет получить уникальные по своей доступности, достоверности и информативности количественные характеристики <u>структуры и динамики ионной</u> <u>сольватации</u>, а также <u>термодинамики ионной</u> <u>ассоциации и комплексообразования</u>



# Теория линейного отклика

Транспортный коэффициент

Плотность потока = {транспортный коэффициент} х {движущая сила}

$$J = L \cdot X + ($$
высшие термы $)$ 

Электропроводность поток зарядов = коэффициент электропроводности x градиент потенциала

$$j_z = \kappa \cdot \frac{\partial U}{\partial z} + ($$
высшие термы)  $j = \kappa E \kappa = 1/\rho \kappa = \sum c_i \lambda_i$ 

• Транспортные коэффициенты могут быть экспериментально измерены

• Задача статистической механики – теоретическое предсказание величины транспортных коэффициентов

### Y Y

### Стат. механика ион-молекулярных систем

### Динамика Гамильтона

t=t

Фазовое пространство: все частицы системы находятся в движении

 $\Gamma$  – пространство =  $(\vec{q}_1 ... \vec{q}_N, \vec{p}_1 ... \vec{p}_N) \Rightarrow 6N$  – мерное

q

- $\mathbf{p} \equiv m\mathbf{v}_i$
- $\mathbf{p}_i \equiv (p_x, p_y, p_z)$
- $\mathbf{q}_i \equiv (x_i, y_i, z_i) = \mathbf{r}_i$

Уравнения Гамильтона

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}$$
  $\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i}$ 

$$H(\mathbf{q},\mathbf{p}) = H(\mathbf{q}_1...\mathbf{q}_N,\mathbf{p}_1...\mathbf{p}_N)$$

 $t=t_0+\tau$ 

Ď

Классическая стат. механика

$$H(\mathbf{q},\mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{q}) \qquad H(\mathbf{q},\mathbf{p}) = \sum_{1 \le i \le N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U_N(\mathbf{q}_1...\mathbf{q}_N)$$

### Стат. механика ион-молекулярных систем

### Динамика Гамильтона

Приближение парных взаимодействий

$$U_N(\mathbf{q}_1...\mathbf{q}_N) = \sum_i U_0 + \sum_{i < j} \sum U_{ij} + \sum_{i < j < k} \sum U_{ijk} + ...$$

Среднее по времени (для системы, находящейся в состоянии ТД равновесия)



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



### Стат. механика ион-молекулярных систем

Задача статистической механики НКС и пути ее решения

### Задача

Предсказать (понять, объяснить) макроскопические (измеряемые) свойства НКС (термодинамической системы) при заданных внешних условия (*p, V, T, N*) на основании информации о взаимодействиях (потенциалах взаимодействия) между частицами (атомами, ионами, молекулами) системы

### Пути решения

1. Теоретическое описание – метод ансамблей Гиббса

2. Статистико-механическое (компьютерное)

### моделирование

2.а. Молекулярно-динамические моделирование
2.б. Метод броуновской (ланжевеновской) динамики
2.в. Метод Монте-Карло



### Стат. механика ион-молекулярных систем

### Метод ансамблей Гиббса

### Микроскопическая вероятность и ансамбль



Область допустимых значений (**q,p**), совместимых с заданными условиями в изолированной системе

$$E_{nonh} \leq H(\mathbf{q},\mathbf{p}) \leq E_{nonh} + \Delta E$$

Переход от средних по времени к средним по ансамблю (микросостояний)

$$\overline{b(\mathbf{p},\mathbf{q})} = \int b(\mathbf{q},\mathbf{p})\rho(\mathbf{q},\mathbf{p})d\Gamma$$

 $\rho(\mathbf{q},\mathbf{p})$  - плотность вероятности в  $\Gamma$ -пространстве

О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



### Теоретическая электрохимия

Теория электролитных растворов

Ионная плазма в вязком, диэлектрическом континууме (уровень МакМиллана -Майера)

1. Теория ДХО и ее развитие

2.Квазирешеточные модели

Равноправный учет ионов и молекул

1.Простейшие иондипольные модели

2.Квазирешеточные модели (ион-молекулярные)

3. Теория связанных мод



### Уровень МакМиллана-Майера



In discrete solvent models (left), the degrees of freedom of the solvent are treated explicitly. For continuous solvent models, the latter is considered as a continuum described by its dielectric constant and its viscosity.

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m_{i}} + \frac{1}{2} \sum_{i < j}^{N} U_{ij}(r_{ij}) \qquad \lim_{n_{i}, n_{j} \Rightarrow 0} W_{ij}(r_{ij}) = U_{ij}(r_{ij})$$
$$W_{ij}(r_{ij}) = -k_{B}T \ln g_{ij}(r_{ij}) \qquad U_{ij}(r) = U_{ij}^{Coul}(r) + U_{ij}^{*}(r_{ij})$$

Модель Дебая-Онзагера для подвижности ионов

$$\operatorname{div}_{i}(g_{ij}\mathbf{v}_{ij}) + \operatorname{div}_{j}(g_{ji}\mathbf{v}_{ji}) = 0$$
$$\Lambda = \Lambda^{0} + \Lambda^{rel} + \Lambda^{el}$$







О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



### Предельная ионная проводимость

- 1. Гидродинамическое описание динамики иона в растворе
- 2. Континуальный подход: теории диэлектрического трения
- 3. Кинетическая теория сольватации Самойлова и ее модификации
- 4. Молекулярная (микроскопическая) теория динамики сольватированного иона
- 5. Микроскопический уровень: теория связанных мод (TCM) не имеет аналитического решения

Обзор: Калугин О.Н. Вестник Харьк. нац. ун-та. 2002. № 573. Химия. Вып. 9(32). С. 13-45.



Модель 1. Точечные ионы в диэлектрическом континууме (для очень разбавленных растворов)

Первое приближение ДХ

$$\gamma(c^{\pm}) = y^{\pm} = \exp\left(-\frac{b\kappa R}{2}\right), \quad \begin{cases} b = \frac{e^2}{R\varepsilon kT}\left(C\Gamma CE\right)\\ \kappa^2 = \frac{8\pi N_A c_{\pm}}{1000\varepsilon kT}\left(C\Gamma CE\right) \end{cases}$$

Уравнение Онзагера

$$f\left(c^{\pm}\right): \quad \lambda_{j}^{th} = \frac{c_{j}^{\pm}}{c_{j}^{st}} f\left(c_{j}^{\pm};A\right) = \frac{c_{j}^{\pm}}{c_{j}^{st}} \left(\lambda_{0} + S\sqrt{c_{j}^{\pm}}\right)$$



# Модель 2. RPM Твердые заряженные шарики в диэлектрическом континууме

Уравнение для КА

$$\ln y(c_{j}^{\pm}) = \ln y_{j}^{\pm} = -\frac{A\sqrt{c^{\pm}}}{1+Ba} = -\frac{ba\kappa}{2(1+\kappa a)}$$

Второе приближение ДХ

$$\ln y_{j}^{\pm} = \frac{b}{\kappa a} \left[ 1 + \kappa a - (1 + 2\kappa a)^{\frac{1}{2}} \right]$$

MSA – средне сферическое приближение

Уравнение ЭП

$$f\left(c_{j}^{\pm}\right) = \lambda_{0}\left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right) + \lambda_{e} = \lambda_{0} + \lambda_{r} + \lambda_{e}$$
$$f\left(c_{j}^{\pm}\right) = \lambda_{0} - S\left(c_{j}^{\pm}\right)^{\frac{1}{2}} + Ec_{j}^{\pm}\ln c_{j}^{\pm} + J\left(a\right)c_{j}^{\pm} - J_{\frac{3}{2}}\left(a\right)\left(c_{j}^{\pm}\right)^{\frac{3}{2}} + \dots,$$

О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



Модель 3. Твердые заряженные сольватированные шарики в диэлектрическом континууме



Модель иона с сольватными оболочками



Приближение двух ионов в растворе

Концепция ионной ассоциации

$$\mathbf{M}_{s}^{z_{+}} + \mathbf{X}_{s}^{z_{-}} \Leftrightarrow [\mathbf{M}\mathbf{X}]_{s}^{z_{+}+z_{-}}$$

$$K_{A} = \frac{\left[ [\mathbf{M}\mathbf{X}]_{s}^{z_{+}+z_{-}} \right]}{[\mathbf{M}_{s}^{z_{+}}][\mathbf{X}_{s}^{z_{-}}]} \left( \frac{y_{[\mathbf{M}\mathbf{X}]_{s}^{z_{+}+z_{-}}}}{y_{\mathbf{M}_{s}^{z_{+}}}y_{\mathbf{X}_{s}^{z_{-}}}} \right)$$



Модель 3. Твердые заряженные сольватированные шарики в диэлектрическом континууме

Уравнение для КА

$$\ln y(c_{j}^{\pm}) = \ln y_{j}^{\pm} = -\frac{A\sqrt{c^{\pm}}}{1+BR} = -\frac{bR\kappa}{2(1+\kappa R)}$$

 $\ln y_j^{\pm} = \frac{b}{\kappa R} \left[ 1 + \kappa R - \left( 1 + 2\kappa R \right)^{\frac{1}{2}} \right]$ 

Второе приближение ДХ

MSA – средне сферическое приближение

Уравнение ЭП - уравнение Ли-Уитона (Lee-Wheaton) для симметричных электролитов

$$f *_{LW} \left( c^{\pm} \right) = \lambda_0 \left[ 1 + C_1 \left( Rb\kappa \right) + C_2 \left( Rb\kappa \right)^2 + C_3 \left( Rb\kappa \right)^3 \right]$$

$$-\frac{const}{\eta}\frac{\kappa}{\left(1+\kappa R\right)}\left[1+C_{4}\left(Rb\kappa\right)+C_{5}\left(Rb\kappa\right)^{2}+\kappa R/12\right]$$

# Y

 $lg K_A$ 

### Уровень МакМиллана-Майера: теория ДХО



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.

1.15±0.02

1.20±0.01

1.29±0.01

0.75±0.04



### Уравнение Джонса-Дола и ионный коэффициент В

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + A \cdot \sqrt{c} + B \cdot c$$

$$B_i^{str} = B_i^{exp} - B_i^{Ein} - B_i^{or}$$

$$B_i^{Ein} = yR_i^3 \frac{N_A}{1000}, \quad y = \begin{cases} 10\pi/3, \ stick\\ 4\pi/3, \ slip \end{cases}$$
$$B_i^{or} = R_{HO}^3 \frac{N_A}{1000} \exp\left(2.631 + \sum_{j=1}^4 a_j \left[\frac{R_i}{R_{HO}}\right]^j\right)$$

O. N. Kalugin et all. Z. Phys. Chem. 199 (1997) 145



### Уровень МакМиллана-Майера

### Что дальше?

J.-F. Dufre<sup>che</sup>, O. Bernard, S. Durand-Vidal, and P. Turq Analytical Theories of Transport in Concentrated Electrolyte Solutions from the MSA // J. Phys. Chem. B 2005, 109, 9873-9884 Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Charge es, Universite P. et M. Curie

This approach is very satisfactory for simple electrolytes but its domains of validity could be improved. The case of very concentrated electrolyte solutions is much more complicated. There is no accurate microscopic theory for the equilibrium properties. The calculation of the transport coefficients could be based on simple semiphenomenological assumptions.

The description of further transport coefficients such as the viscosity is also challenging.

### .....

However, the most important enhancement of this method to bulk solutions would be to extend the results to associated electrolytes. A MSA theory of transport coefficients for such systems has been proposed but the theory is less conclusive. The problem comes from the fact that they are many unknown parameters, such as the size and the mobility of the pair of ions.



### Квазирешеточная модель



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



### Квазирешеточная модель

Применение КРМ для описания ЭП растворов ТАА солей в АН



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.

### Квазирешеточная модель: ТАА соли в АН



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



### Квазирешеточная модель: ИЖ в АН



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



### Уровень МакМиллана-Майера



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



### **Теория Bahe-Varela**

L.M. Varela et al. *Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: Corresponding states law for the electric conductivity.* Fluid Phase Equilibria 298 (2010) 280–286

A statistical mechanical framework for charge transport in ionic liquid–solvent mixtures based on the existence of a statistical lattice structure (pseudolattice) throughout the whole range of concentration is reported. The ion distribution is treated in a mean-field Bragg–Williams-like fashion, and the ionic motion is assumed to take place through hops between cells of two different types separated by nonrandom-energy barriers of different heights depending on the cell type. Assuming non-correlated ion transport, the electrical conductivity is shown to have a maximum, arising from the competition between the concentration of charge carriers in the bulk medium and their mobilities in the pseudolattice. An explicit expression for the concentration at which this maximum occurs is given in terms of microscopic parameters.



### **Теория Bahe-Varela**



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



### Теоретическая электрохимия

### Вывод

Несмотря на явный прогресс, существующие теории ион-молекулярных систем обладают следующими недостатками:

1)ограниченное применение по концентрациям электролита и объектам (растворителям и электролитам)

2) наличие подгоночных параметров

3)отсутствие аналитических уравнений для электропроводности

Возможности молекулярного моделирования в прогнозировании транспортных свойств ион-молекулярных систем



Молекулярное моделирование



Методология молекулярно-динамического моделирования

- Уравнения движения (УД) решаются <u>численно</u> с использованием малых значений временного шага ∆*t* одновременно для всех *N* частиц
- Совокупность координат и скоростей всех частиц образует <u>траекторию</u> системы в <u>фазовом</u> пространстве  $\Gamma = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{r}_N).$
- После инициализации система самопроизвольно приходит в состояние <u>термодинамического равновесия</u>.
- Усреднением микроскопических динамических переменных <u>вдоль</u> <u>фазовой траектории</u> получают свойства системы (структурные, энергетические, динамические).

$$B^{\exp} = \langle b \rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_{0}^{t} b[\mathbf{v}(t), \mathbf{r}(t)] dt$$





О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



Коэффициент электропроводности (удельная электропроводность)

$$\kappa = \frac{1}{3VkT} \int_{0}^{\infty} \langle \mathbf{j}(0)\mathbf{j}(t) \rangle dt \qquad (K\Phi7)$$

 $\mathbf{j} = \sum_{i} q_i \mathbf{v}_i$  – мгновенный ток в системе, V – объем системы.

### Вязкость жидких равновесных систем

$$\eta = \frac{1}{Vk_{B}T} \int_{0}^{\infty} d\tau \left\langle \mathbf{J}^{\alpha\beta}(0) \mathbf{J}^{\alpha\beta}(\tau) \right\rangle$$
(KΦ8)

где  $\mathbf{J}^{\alpha\beta}$  – мгновенный тензор напряжений для всей системы:

$$\mathbf{J}^{\alpha\beta} = \sum_{i} \left\{ \mathbf{v}_{i}^{\alpha} \mathbf{p}_{i}^{\beta} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij}^{\alpha} \mathbf{f}_{ij}^{\beta} \right\}$$
(KФ9)

О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



Коэффициенты диффузии молекул и ионов вычисляются по формуле Грина-Кубо как интеграл от АКФ линейной скорости цента масс:

$$D = \frac{1}{3} \int_{0}^{\infty} C_{\mathbf{vv}}(t) dt$$

или по соотношениям Эйнштейна:

$$\lim_{t \to \infty} \left| (\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)) \right| = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

$$\lim_{t\to\infty} \left(\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)\right)^2 = 6Dt$$



# Молекулярно динамическое моделирование ионных жидкостей и бинарных систем с ацетонитрилом на их основе

Главная задача – построение адекватной модели силового поля

- 1. V.V. Chaban, Iu.V. Voroshylova, O.N. Kalugin // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, V.13, No. 17., P. 7910-7920.
- V.V. Chaban, Iu. V. Voroshylova, O. N. Kalugin // ECS Transactions. 2011, V. 33, No. 28, P. 43-55.
- V.V. Chaban, <u>I.V. Voroshylova</u>, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo // J. Phys. Chem. B. – 2012. - №116(26). – P. 7719–7727.



## MDM of RTIL

Experimental properties of  $\mathbf{EMIMBF}_4$  vs. simulated in this work by using force field model with scaled charges

Т, К	D <sub>+</sub> •10 <sup>11</sup> , m²/s	D <sub>-</sub> ·10 <sup>11</sup> , m²/s	σ, Sm /m	η, cP	թ, kg/m³
298	4.7±0.6	2.4±0.7	1.5	27±12	1252±8
	(5.0) <sup>b</sup>	(4.2) <sup>b</sup>	(1.36) <sup>b</sup>	(31.8) <sup>b</sup>	(1279) <sup>b</sup>
348	18±1	13±1	3.1	6±3	1208±10
	(18.7) <sup>b</sup>	(16.3) <sup>b</sup>	(4.33) <sup>b</sup>	( <mark>8.8)</mark> b	
398	43±3	34±6	7.3	4±1	1162±10
	(44.0) <sup>b</sup>	(39.4) <sup>b</sup>	(8.28) <sup>b</sup>	(4.0) <sup>b</sup>	(1193) <sup>d</sup>

(a) Zh. Liu, Sh. Huang and W. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 12978-12989; (b) A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 4603-4610; (c) H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 16593-16600; (d) F. Dommert, J. Schmidt, B. Qiao, Yu. Zhao, Ch. Krekeler, L. Delle Site, R. Berger and Ch. Holm, *J. Chem. Phys.*, 2008, 129, 224501; (e) J. Leys, M. Wubbenhorst, Ch. P. Menon, R. Rajesh, J. Thoen, Ch. Glorieux, P. Nockemann, B. Thrijs, K. Binnemans and S. Longuemart, *J. Chem. Phys.*, 2008, 128, 064509. (f) O. O. Okoturo and T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 568, 167-181.


## MDM of RTIL

Experimental properties of  $BMIMBF_4$  vs. simulated in this work by using force field model with scaled charges.

Т, К	D <sub>+</sub> ·10 <sup>11</sup> , m²/s	D <sub>-</sub> ·10 <sup>11</sup> , m²/s	σ, Sm /m	η, cP	ρ, <b>kg/m</b> ³
200	2.3±0.8	1.3±0.5	0.45	17±6	1190±9
290	(1.4) <sup>c</sup>	(1.3) <sup>c</sup>	(0.46) <sup>e</sup>	<b>(92)</b> <sup>f</sup>	(1204) <sup>c</sup>
240	15±1	10±1	2.1	13±2	1146±9
340	(9.2) <sup>c</sup>	( <mark>9.5</mark> )°		(15.1) <sup>c</sup>	(11 <mark>67)</mark> °
200	35±3	33±3	5.6	5±1	1101±10
398	(27.5) <sup>c</sup>	(31.5) <sup>c</sup>	(5.2) <sup>c</sup>	(5.4) <sup>c</sup>	(1130) <sup>c</sup>

(a) Zh. Liu, Sh. Huang and W. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 12978-12989; (b) A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 4603-4610; (c) H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 16593-16600; (d) F. Dommert, J. Schmidt, B. Qiao, Yu. Zhao, Ch. Krekeler, L. Delle Site, R. Berger and Ch. Holm, *J. Chem. Phys.*, 2008, 129, 224501; (e) J. Leys, M. Wubbenhorst, Ch. P. Menon, R. Rajesh, J. Thoen, Ch. Glorieux, P. Nockemann, B. Thrijs, K. Binnemans and S. Longuemart, *J. Chem. Phys.*, 2008, 128, 064509. (f) O. O. Okoturo and T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 568, 167-181.





О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



The simulated particles, 1-ethyl-3-methylimidazolium+ (EMIM+), 1-butyl-3-methylimidazolium+ (BMIM+), tetrafluoroborate– (BF4–), acetonitrile (ACN), and the simulated system of the equimolar mixture of BMIMBF4 in ACN



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



The system sizes and shear viscosities derived at 283, 298, and 323 K. The small indices correspond to the standard errors of the corresponding results

System size			[EMIM][BF <sub>4</sub> ]			[BMIM][BF <sub>4</sub> ]		
<i>N</i> <sub>1</sub> (IL)	<i>N</i> <sub>2</sub> (AN)	x <sub>1</sub> , %	283 K	298 K	323 K	283 K	298 K	323 K
0	300	0	<b>0.5</b> <sub>1</sub>	0.4 <sub>1</sub> (0.34)	0.3 <sub>1</sub>	<b>0.5</b> <sub>1</sub>	0.4 <sub>1</sub> (0.34)	0.3 <sub>1</sub>
15	285	5	0.7 <sub>2</sub>	0.5 <sub>1</sub> (0.43)	0.44 <sub>9</sub>	<b>0.7</b> <sub>1</sub>	0.6 <sub>1</sub> (0.69)	0.45 <sub>8</sub>
30	270	10	1.1 <sub>2</sub>	0.9 <sub>2</sub> (0.5)	<b>0.7</b> <sub>1</sub>	<b>0.8</b> <sub>1</sub>	1.0 <sub>2</sub> (1.0)	0.9 <sub>1</sub>
75	225	25	2.7 <sub>5</sub>	2.4 <sub>5</sub> (1.1)	1.8 <sub>6</sub>	31	2.3 <sub>6</sub> (2.3)	1.8 <sub>4</sub>
150	150	50	12 <sub>3</sub>	7 <sub>2</sub> (3.3)	4.3 <sub>9</sub>	19 <sub>3</sub>	12 <sub>3</sub> (11)	72
225	75	75	25 <sub>5</sub>	16 <sub>4</sub> (10)	11 <sub>3</sub>	81 <sub>12</sub>	43 <sub>5</sub> (36)	11 <sub>3</sub>
270	30	90	43 <sub>5</sub>	22 <sub>4</sub> (20)	12 <sub>3</sub>	13722	63 <sub>9</sub> (71)	17 <sub>4</sub>
300	0	100	95 <sub>12</sub>	37 <sub>7</sub> (32)	16 <sub>6</sub>	213 <sub>38</sub>	98 <sub>11</sub> (110)	27 <sub>8</sub>
	•	-	-					



## MDM of RTIL



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.





О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



The probability of the formation of ionic clusters in the  $[EMIM][BF_4]/AN$  mixtures at 283, 298, and 323 K.



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



The probability of the formation of ionic clusters in the  $[BMIM][BF_4]/AN$  mixtures at 283, 298, and 323 K.



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



кластеров в системах <b>EMIMBF<sub>4</sub> –</b> АН и <b>BMIMBF<sub>4</sub> –</b> АН при температурах								
	моделирования X ЕМІМВF <sub>4</sub>				BMIMBF <sub>4</sub>			
	(RTIL), %	10ºC	25 °C	50 °C	10ºC	25 °C	50 °C	
	5	1.59	1.65	1.61	1.63	1.67	1.71	
	10	2.23	2.16	2.22	2.22	2.16	2.17	
	25	5.69	5.13	5.14	4.95	4.86	4.42	
	50	45.30	41.86	34.56	21.24	19.13	16.49	

О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



#### 0.84 M solution of Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in AN in MWCNT



О. Н. Калугин, Выездная сессия НАНУ, Синьогора, 21 – 25 января 2013 г.



#### 0.84 M solution of Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in AN in MWCNT

CNT	<i>d</i> , nm (internal)	Mean size	D <sub>AN</sub>	<b>D</b> <sub>(+)</sub>	<b>D</b> <sub>(-)</sub>	
(15,15)	1.655	6.9	0.63	0.25	0.29	
(19,19)	2.197	9.5	0.74	0.28	0.35	
(22,22)	2.604	12.5	0.87	0.34	0.40	
bulk	bulk	14.2	2.20	0.81	0.93	

- 1. Kalugin O.N., Chaban V.V., Loskutov V.V., Prezhdo O.V. // Nano Letters. 8 (2008) 2126-2130.
- 2. 2. Chaban V.V., Kalugin O.N. // J. Mol. Liq. 145 (2009) 145-151
- 3. Chaban V.V., Kalugin O.N. // J. Mol. Liq. 151 (2010) 113-116
- Oleg N. Kalugin, Vitaly V. Chaban and Oleg V. Prezhdo. *Microscopic Structure and Dynamics of Molecular Liquids and Electrolyte Solutions Confined by Carbon Nanotubes: Molecular Dynamics Simulations. In: Carbon Nanotubes Synthesis, Characterization, Applications, Silva Yellampalli (Ed.), InTech (2011). ISBN: 978-953-307-497-9. Chapter 16, pp. 325-344*



#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самым эффективным методом прогноза свойств жидких электролитов, особенно транспортных, является метод молекулярно-динамического моделирования

1.Не имеет ограничений по объектам и параметрам состояния

2. Применим к электролитным растворам в нанопорах и на границе раздела фаз

3.Имеет ясную физическую основу

4.Имеет перспективы повышения качества предсказания свойств - использование квантового молекулярнодинамического моделирования



#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смена акцентов в области высшего образования при подготовке химиков (электрохимиков):

Пример: Химический факультет Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина

1. ОКР «Бакалавр», 3 курс «Молекулярное моделирование», общий курс

2. ОКР «Бакалавр» и «Магистр», 4 и 5 курсы Специализация «Компьютерная химия и молекулярный дизайн». Курсы:

- «Прикладна квантова хімія»

- «Молекулярно-динамічне моделювання невпорядкованих конденсованих систем»

 Теоретичні методи хімії поверхні та твердого тіла (квантова хімія твердого тіла)

# Henri Matisse





Merci beaucoup de votre attention!