

ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ НАФИОН,
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ,
И ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА В НЕМ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2020 г. Т. С. Зюбина^a, *, Е. А. Сангинов^a, А. С. Зюбин^a, Ю. А. Добровольский^a,
В. М. Волохов^a, В. В. Ключарев^a, Н. Г. Букун^a

^aИнститут проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 26.09.2019 г.

После доработки 16.10.2019 г.

Принята к публикации 28.10.2019 г.

Впервые теоретически изучен транспорт ионов щелочных металлов в неорганическом полимерном электролите на основе мембраны Нафлон, пластифицированной диметилсульфоксидом. Для моделирования структуры и межмолекулярных взаимодействий в иономерах XNafion · nDMSO (X = Li, Na, K, Rb и Cs, n = 8 и 12) использован метод DFT с гибридными функционалами плотности B3LYP, wB97XD, PBE с учетом периодических граничных условий и проектированных плоских волн (метод PAW) в рамках программных комплексов VASP и GAUSSIAN. Согласно расчетам, в ряду Li–K барьеры возрастают от 0.2 до 0.4 эВ, но с дальнейшим увеличением радиуса в ряду Rb, Cs убывают до 0.3–0.2 эВ. Эти результаты количественно согласуются с экспериментальными данными для энергии активации проводимости: 0.26 (Li⁺), 0.37–0.38 (Na⁺, K⁺), 0.27 (Rb⁺) и 0.20 (Cs⁺) эВ. Сделан вывод о строении и проводимости электролита в зависимости от природы катионов.

Ключевые слова: ионный транспорт, иономер, Nafion, ДМСО, DFT, щелочной катион

DOI: 10.31857/S0044457X20030204

ВВЕДЕНИЕ

Исследование ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий, оказывающих влияние на транспортные свойства электролитов, является важной задачей в области ионики. В последние годы актуальность этой проблемы вызвана новым всплеском в развитии электрохимических источников питания [1–4], эффективность которых в значительной мере определяется транспортными характеристиками электролита, обеспечивающего перенос катионов между электродами. В настоящее время активно разрабатываются и исследуются электролиты с проводимостью по ионам H⁺, NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ [5–11]. Значительное внимание уделяется и неводным полимерным электролитам с униполярной проводимостью по катионам для металл-ионных аккумуляторов. Их использование позволяет снять проблему концентрации ионной полярности, существенной для жидких и гелевых электролитов и ограничивающей создание аккумуляторов высокой мощности [7]. Среди электролитов с униполярной проводимостью наибольший интерес вызывают перфто-

рированные мембраны типа Нафлон, обеспечивающие благодаря слабокоординирующему аниону высокие концентрации противоионов при их сольватации (пластификации) апротонными растворителями и, соответственно, эффективный ионный транспорт, а также высокую химическую и электрохимическую стабильность [9, 12–18]. Однако предсказание эффективности электролитов все еще проблематично из-за недостатка данных о процессах ассоциации и сольватации ионов в условиях высокой концентрации электролита и по переносу других катионов [12, 17, 19–22].

Ранее в [12] была обнаружена необычная зависимость проводимости пластифицированных разными растворителями мембран Нафлон от радиуса щелочного катиона (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ и Cs⁺). Так, ионная проводимость мембраны в Li⁺-форме, пластифицированной диметилсульфоксидом (ДМСО), примерно в три раза выше, чем в Na⁺-форме, и близка к таковой для Cs⁺-формы. Детальное изучение мембран Нафлон, пластифицированных ДМСО, показало, что зависимость проводимости и ее энергии активации от радиуса

катиона носит немонотонный и антибатный характер [17]. Вероятно, необычные зависимости транспортных свойств обусловлены более сильным взаимодействием слабосолеватированных ионов натрия и калия с сульфат-анионами [17]. Высокая ионная проводимость и электрохимическая стабильность ДМСО-содержащих электролитов до 5 В по сравнению с Li/Li⁺ [16] делает возможным их практическое использование в Li/S-аккумуляторах [23–25]. Однако работы по теоретическому изучению влияния природы катиона на транспортные свойства в подобных системах в литературе отсутствуют. Выяснение особенностей ионного транспорта в таких системах имеет важное значение для разработки эффективных полимерных электролитов.

Цель работы – теоретическое исследование влияния катиона щелочного металла на ионный транспорт в мембране Нафион, пластифицированной ДМСО. Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействий катион-анион и ион-растворитель в модельных иономере XNafion · nDMSO для $n = 8$ и 12 ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs). Рассчитанные барьеры миграции катионов сопоставлены с экспериментальными значениями энергии активации проводимости.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Уровень расчета. В настоящей работе для моделирования изучаемых систем применен метод функционала плотности (DFT), аналогичный таковому в работах [26–30] и основанный на применении гибридного функционала плотности PBE [31] и проектированных плоских волн (метод PAW [32]) с периодическими граничными условиями в рамках программного комплекса VASP [33–36] (Vienna ab-initio simulation program). Используемый подход PAW – это обобщение методов псевдопотенциала и линейного метода дополненных плоских волн, позволяющее выполнять вычисления в рамках теории функционала плотности с большой вычислительной эффективностью [37–39]. Предел энергии (energy cutoff, E_c), определяющий полноту базиса, принят равным 400 эВ. В ходе исследования проведена полная оптимизация геометрии изучаемых систем.

Квантово-химический расчет кластеров X⁺2DMSO выполнен с использованием пакета программ GAUSSIAN09 [40] в рамках гибридных функционалов плотности B3LYP и wB97XD (с учетом дисперсионных взаимодействий) [41, 42] с базисами 6-31(d, p) (для атомов S, O, C, H, Li, Na и K) и LanL2DZ с псевдопотенциалом LanL2 (для атомов Rb и Cs). Расчеты с потенциалами B3LYP и wB97XD дали близкие по геометрии результаты (табл. 1).

Моделирование. В качестве модельных систем взяты содержащие сульфогруппу фрагменты цепочки Нафиона (C₁₅O₂F₂₉SO₃ и C₅OF₁₁SO₃) с 8 и 12 молекулами ДМСО соответственно. Поскольку в процессе миграции катиона X⁺ атомы кислорода, с которыми он связан, постоянно менялись, в качестве шкалы было взято расстояние $R(X-S)$ между атомом серы SO₃⁻-группы и катионом. Это расстояние сканировалось от минимального, определяемого оптимизацией, до величины, при которой относительная энергия системы возрастала до 0.4–0.5 эВ относительно минимума.

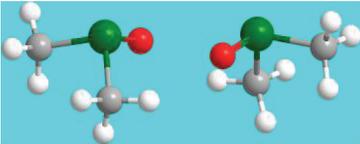
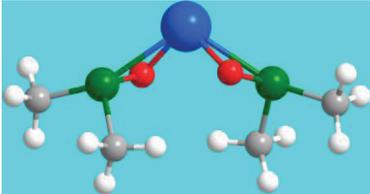
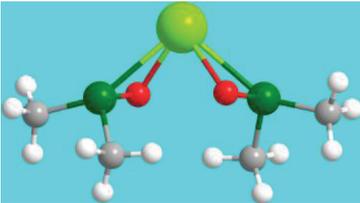
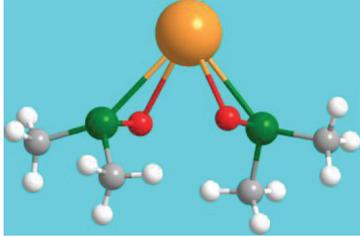
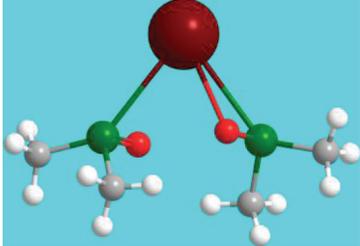
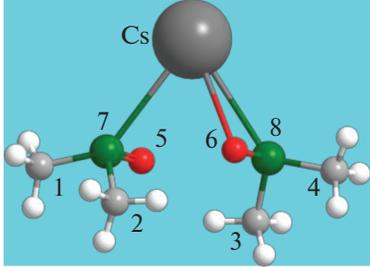
Бесконечные цепочки XNafion · nDMSO были построены на основе транслированных в пространстве 131- и 262-атомных фрагментов {–CF₂(CF₂)₈(–CF)OCF₂CF(CF₃)O(CF₂)₂SO₃⁻X⁺ · n((CH₃)₂SO)}_m, где $m = 1$ и 2 (структуры **A** и **B** соответственно). Значения $n = 8$ и 12 , близкие к экспериментальным данным [17], были выбраны в сочетании с фрагментом фторуглеродной цепи, соответствующим транслируемой в пространстве средней единице коммерческого иономера Нафион. Оптимизированные структуры для $X = \text{Li}$ и $n = 8$ показаны на рис. 1. Бесконечные цепочки с фрагментами SO₃⁻, ориентированными в одном направлении, образуют “параллельную” структуру **A** с удельной плотностью $\rho = 0.69$ г/см³. Направленные друг к другу фрагментами SO₃⁻ бесконечные цепочки образуют “встречную” структуру **B** с удельной плотностью $\rho = 1.54$ г/см³. Рассчитанное значение удельной плотности структуры **B** хорошо согласуется с экспериментальным значением 1.54 г/см³.

133-Атомный кластер CF₃(CF₂)₉OCF₂CF(CF₃)O(CF₂)₂SO₃⁻X⁺ · 8((CH₃)₂SO) (структура **C**) был использован для изучения влияния изменения расстояния $R(S-S)$ на миграцию катиона вблизи фрагмента SO₃⁻. Куб размером (20 × 20 × 20) Å³ с периодическими граничными условиями был выбран для моделирования структуры **C**. Для примера на рис. 2 и 3 приведены сравнительные расчеты минимальных энергетических путей миграции катиона лития в структурах **A** и **C** соответственно.

Для исследования изменений, возникающих в минимальных энергетических путях в зависимости от радиуса катиона щелочных металлов, электролит XNafion · 12DMSO (рис. 4 и 5) был сконструирован как 142-атомный кластер (CF₃)₂CFO(CF₂)₂SO₃⁻X⁺ · 12((CH₃)₂SO), транслированный в пространстве с шагом (20 × 20 × 20) Å³ (структура **D**).

Подробности взаимодействия катиона и ДМСО изучали на вырезанном из структуры **D**

Таблица 1. Структуры, равновесные расстояния между атомами и $\Delta R = [R(X-S_d) - R(X-O_d)]$ для кластера X^+2DMSO ($X = Li, Na, K, Rb$ и Cs) для расчетов с потенциалом B3LYP

	Структура	$R, \text{Å}$	$\Delta R, \text{Å}$
2DMSO		$R(S_d-S_d) = 3.96, 3.90^*$ $R(O_d-O_d) = 3.48, 3.40^*$ $R(H_d-O_d) = 2.22, 2.21^*$	
Li^+2DMSO		$R(S_d-S_d) = 4.50$ $R(O_d-O_d) = 3.00$ $R(H_d-O_d) = 2.78$ $R(Li-O_d) = 1.86$ $R(Li-S_d) = 2.59$	0.73
Na^+2DMSO		$R(S_d-S_d) = 4.25$ $R(O_d-O_d) = 3.06$ $R(H_d-O_d) = 2.54$ $R(Na-O_d) = 2.29,$ $R(Na-S_d) = 2.80$	0.51
K^+2DMSO		$R(S_d-S_d) = 4.32$ $R(O_d-O_d) = 3.20$ $R(H_d-O_d) = 2.57$ $R(K-O_d) = 2.71$ $R(K-S_d) = 3.13$	0.42
Rb^+2DMSO		$R(S_d-S_d) = 4.13$ $R(O_d-O_d) = 3.15$ $R(H_d-O_d) = 2.48, 2.45$ $R(Rb-O_d) = 2.94, 3.28$ $R(Rb-S_d) = 3.40, 3.42$	0.46, 0.14
Cs^+2DMSO		$R(S_d-S_d) = 4.10, 4.13^*$ $R(O_d-O_d) = 3.18, 3.20^*$ $R(H_d-O_d) = 2.45, 2.44^*, 2.41, 2.41^*$ $R(Cs-O_d) = 3.19, 3.19^*, 3.58, 3.59^*$ $R(Cs-S_d) = 3.61, 3.59^*, 3.65, 3.59^*$	0.42, 0.07

* Результаты, полученные в расчетах с потенциалом wB97XD. Обозначение атомов (соответствие по цвету) дано на рис. 1.

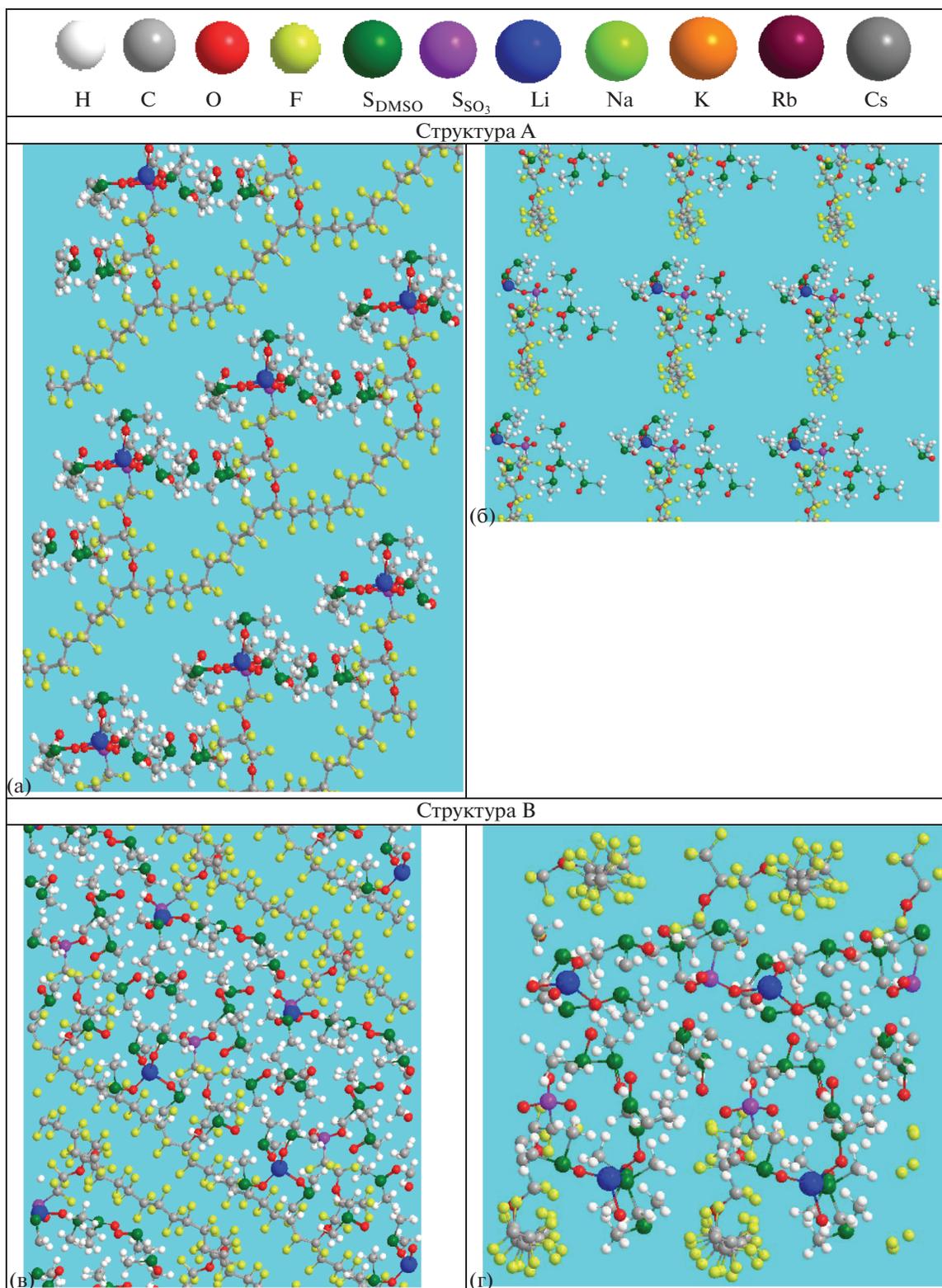


Рис. 1. Оптимизированные структуры А и В: (а, б) структура А – фрагменты SO_3^- ориентированы в одном направлении; (в, г) структура В – фрагменты SO_3^- направлены друг на друга. Вид спереди (а, в) и вдоль фторуглеродной цепи (б, г).

фрагменте $X^+2\text{DMSO}$ ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs). Моделирование кластера $X^+2\text{DMSO}$ проводили следующим образом. Расположение двух молекул ДМСО было оптимизировано. В полностью оптимизированном кластере 2ДМСО координаты внешних атомов водорода были зафиксированы для имитации присутствия окружающей среды. Положения двух внутренних атомов Н, связывающих две молекулы ДМСО и координаты атомов Х, О и S в кластере $X^+2\text{DMSO}$, были оптимизированы для каждого катиона X^+ . Полученные в результате оптимизации положения атомов близки к наблюдаемым в кластерах $X\text{Nafion} \cdot 12\text{DMSO}$.

В дальнейшем $R(X-S)$ обозначает расстояние между X^+ и ближайшим атомом серы группы SO_3^- , $R(S-S_a)$ – расстояние между атомами S ближайших SO_3^- -групп, $R(X-S)$ и $R(X-S_a)$ – расстояния до двух ближайших групп SO_3^- , $R(X-O_d)$ – среднее расстояние между катионом X^+ и атомами кислорода молекул ДМСО в первой координационной сфере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

XNafion · 8DMSO. Рассчитанные в этой работе электролиты XNafion · $n\text{DMSO}$ с $n = 8$ и 12 несколько отличаются по содержанию ДМСО от использованных в эксперименте [17] мембран, где $n = 9-11$. Однако для $n \geq 8$ величины энергий активации миграции слабо меняются при увеличении n . Например, в работе [17] для $X = \text{Li}$ экспериментальные значения энергии активации проводимости менялись лишь от 0.27 до 0.24 эВ в широком (от 8 до 18) диапазоне изменения n .

Моделирование комплексов $\text{LiNafion} \cdot n\text{DMSO}$ ($n = 0-18$) показало [28, 29], что комплекс легко набухает, связываясь с молекулами ДМСО. Для $n < 8$ наиболее энергетически выгодный изомер имеет структуру, в которой атом лития связан с кислородом фрагмента SO_3 . Однако по мере увеличения n относительная стабильность изомера, в котором катион лития окружен четырьмя молекулами ДМСО, увеличивается по сравнению с изомером, в котором катион лития непосредственно связан с кислородом фрагмента SO_3 и тремя молекулами ДМСО. Так, для $n = 8, 12$ и 16 образование изомера с фрагментом $\text{Li} \cdot 4\text{DMSO}$ соответственно на 0.01, 0.31 и 0.60 эВ энергетически выгоднее, чем с SO_3 -группой и тремя молекулами ДМСО. Миграция катиона происходит как переход четырехкоординированного иона X^+ через трехкоординированное состояние от группы SO_3^- и трех молекул ДМСО к окружению с четырьмя молекулами ДМСО.

Молекулы ДМСО связаны между собой и с полимером LiНафион. Они могут образовывать про-

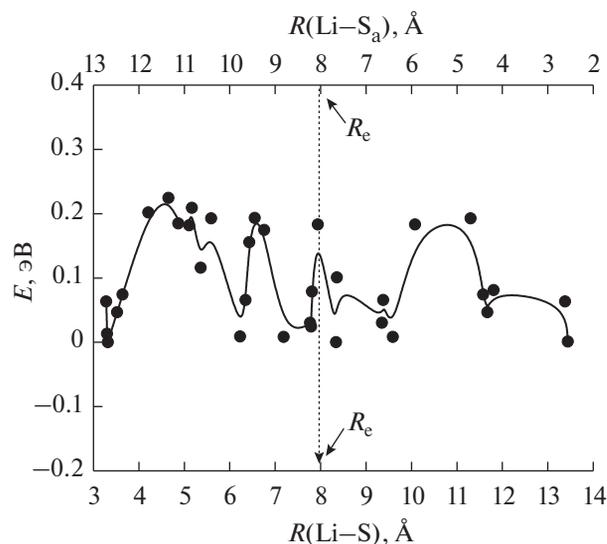


Рис. 2. Профиль потенциальной поверхности миграции ионов Li в структуре А от одной группы SO_3^- к соседней.

тяженную водородно-связанную сеть, используя две неподеленные пары атомов кислорода. Однако с ростом n средняя (приходящаяся на одну молекулу ДМСО) энергия связи ДМСО уменьшается, например, для комплекса $\text{LiNafion} \cdot n\text{DMSO}$ с 1.02 эВ (для $n = 1$) до 0.3 эВ (для $n = 16-18$). В интересующей нас области $n = 8-12$ средняя энергия связи ДМСО составляет 0.44–0.35 эВ. Миграция катиона лития (при $n \geq 8$) происходит (с барьером 0.2–0.3 эВ) как переход от одного окружения катиона четырьмя атомами кислорода через трехкоординированное состояние к другому четырехкоординированному по атомам кислорода состоянию.

Комплексы XNafion · $n\text{DMSO}$ ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs) включают также межмолекулярные дисперсионные взаимодействия $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$. Оказалось, что наиболее устойчивые структуры кластеров ДМСО имеют несколько групп $\text{C}-\text{H}$, которые направлены к атомам фтора и расположены на расстоянии 2.4–2.6 Å. Этот факт указывает на наличие слабых (дисперсионных) межмолекулярных взаимодействий $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$. Наблюдаемые расстояния $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$ сравнимы с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора и водорода ($r_{\text{H}} + r_{\text{F}} = 2.5-2.7$ Å [43, 44] и 2.54 Å [45]). Угол $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F} \sim 140^\circ$ подтверждает наличие взаимодействия $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$. Следует отметить, что слабая водородная связь с фтором является дисперсионным электростатическим притяжением положительного заряда на атоме водорода и отрицательного заряда на атоме фтора. В последнее время в литературе появились дискуссии о значимости водородной связи с органическим фтором (взаимодействия $\text{Y}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$, где $\text{Y} = \text{O}, \text{N}, \text{C}$) [46]. Для димера CH_2F_2 в газовой

фазе [47] из микроволновых спектров была получена оценка энергии взаимодействия $C-H \cdots F-C$, равная ~ 0.02 эВ. Смещение частоты растяжения связи $C-H$ наблюдалось при наличии группы $C_{sp^3}-H$, выступающей в качестве донора водородной связи. Более подробное обсуждение этого вопроса приведено в [47–50].

Таким образом, супрамолекулярные комплексы $XNafion \cdot nDMSO$ ($X = Li, Na, K, Rb$ и Cs) включают в себя валентные, водородные и дисперсионные взаимодействия. Очевидно, что слабые водородные связи $C-H \cdots F$ и $C-H \cdots O$ молекул ДМСО очень важны для построения надмолекулярных структур. Более подробное обсуждение аналогичных связей приведено в [51–57].

За счет взаимодействия молекул ДМСО между собой образуются каналы проводимости, объединяющие SO_3^- -группы как одной, так и разных полимерных цепей. Например, структура **A** образует одномерные проводящие каналы (вдоль полимерных цепей). Структура **B** имеет двумерные проводящие плоскости (вдоль и между цепями полимера). Эти типы структур (**A** и **B**) показаны на рис. 1. Несмотря на более низкое значение плотности структуры **A**, оптимизированные расстояния $R(Li-S)$ и $R(S-S_a)$, которые в основном определяют процессы ассоциации, имеют близкие значения. Расстояния $R(S-S_a)$ ближайших групп SO_3^- равны 12 \AA , если они принадлежат одной цепи (структура **A**), и 10 и $12-13 \text{ \AA}$, если они принадлежат соседним цепям (структура **B**).

Миграция. На рис. 2 показан профиль потенциальной поверхности миграции иона Li от одной группы SO_3^- к другой для структуры **A**. Внизу приведены расстояния $R(Li-S)$ от лития до первой группы SO_3^- , вверху – соответствующие расстояния $R(Li-S_a)$ до второй (ближайшей) группы $S_aO_3^-$. Положение равноудаленного от двух соседних групп SO_3^- иона Li ($R_c \sim R(Li-S) \sim R(Li-S_a)$) составляет $8-9 \text{ \AA}$. Это расстояние близко к максимально возможному среднему расстоянию $R(Li-S) \sim 8.7-10.2 \text{ \AA}$ ($n = 8$), определенному нами из экспериментальной концентрации сольватированных ионов в мембране в предположении кубической структуры. Полученные значения также близки к значению $\sim 9.5 \text{ \AA}$, которое получено для гидратированного Нафiona в [58] (с учетом различия в молярном объеме растворителей).

Отметим, что наличие на рис. 2 трех основных локальных минимумов в области $R(Li-S) \leq 8 \text{ \AA}$ позволяет оценить долю свободных ионов лития в $\sim 30\%$. Эта величина хорошо согласуется с результатами, полученными методом молекулярной динамики [59], где доля свободных ионов лития в $LiNafion \cdot nDMSO$ при $n = 5$ равна $\sim 24\%$.

Минимальный энергетический профиль потенциальной поверхности миграции катиона для структуры **C** ($R(S-S_a) = 20 \text{ \AA}$) показан на рис. 3. Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что значения барьеров миграции в области $R(Li-S) \leq 8 \text{ \AA}$ очень близки и хорошо согласуются с экспериментальной энергией активации [17], т.е. влияние $R(S-S_a)$ ($12-13 \text{ \AA}$ для структуры **A** и 20 \AA для структуры **C**) на транспорт ионов вблизи группы SO_3^- незначительно. Поэтому в качестве модели для изучения миграции остальных катионов щелочных металлов была выбрана структура **D** ($XNafion \cdot 12DMSO$), аналогичная структуре **C** ($LiNafion \cdot 8DMSO$).

XNafion · 12DMSO. Минимальные энергетические пути (МЭП) миграции катионов для структур **D** приведены на рис. 4. Расчеты показали наличие нескольких минимумов на потенциальных поверхностях. В зависимости от того, перемещается ли катион в направлении, противоположном направлению фторуглеродной цепи, или в сторону, где возможно взаимодействие катиона с этой цепью, пути минимальной энергии будут немного отличаться. Необходимость реорганизации кластера ДМСО и изменения взаимного расположения молекул ДМСО в пространстве при увеличении расстояния $Li-S$ приводит к появлению низкопотенциальных барьеров (~ 0.1 эВ) и образованию мелких локальных минимумов на МЭП. Однако существует ряд “характерных” минимумов, присущих всем рассмотренным минимальным энергетическим путям (рис. 5).

Минимум типа I (рис. 4, 5) в области $R(X-S) = 3.5-5 \text{ \AA}$ соответствует структурам, в которых кислород группы SO_3^- (O_s) и катион находятся в прямом контакте, образуя валентную связь между O_s и катионом X^+ . При этом расстояния $R(X-O_s) = 2.0-3.0 \text{ \AA}$. Этот тип структуры соответствует контактной ионной паре [60]. Вторая группа минимумов (тип II, ионная пара с общим растворителем, solvent-shared ion pair) в области $R(X-S) = 5-8 \text{ \AA}$ соответствует структурам, в которых ион X^+ связан с атомами кислорода молекул ДМСО (O_d). Некоторые из этих молекул ДМСО связаны через атом водорода с атомом кислорода группы SO_3^- . В этом случае в пространстве между ионами существует один слой растворителя. Третья группа минимумов (тип III, $R(X-S) = 8-11 \text{ \AA}$) относится к структурам, в которых отсутствуют молекулы ДМСО, одновременно связанные и с группой SO_3^- , и с ионом X^+ (сольватно разделенная ионная пара, solvent-separated ion pair).

На энергетической шкале изомеры типа II и III лежат ниже изомера типа I на 0.2 и 0.4 эВ (для $X = Li$), 0.5 и 0.7 эВ (для $X = Na$), ~ 0 и ~ 0.5 эВ (для $X = K$), 0.2 и 0.4 эВ (для $X = Rb$), 0.2 и 0.5 эВ (для $X = Cs$) соответственно. В реальной системе мак-

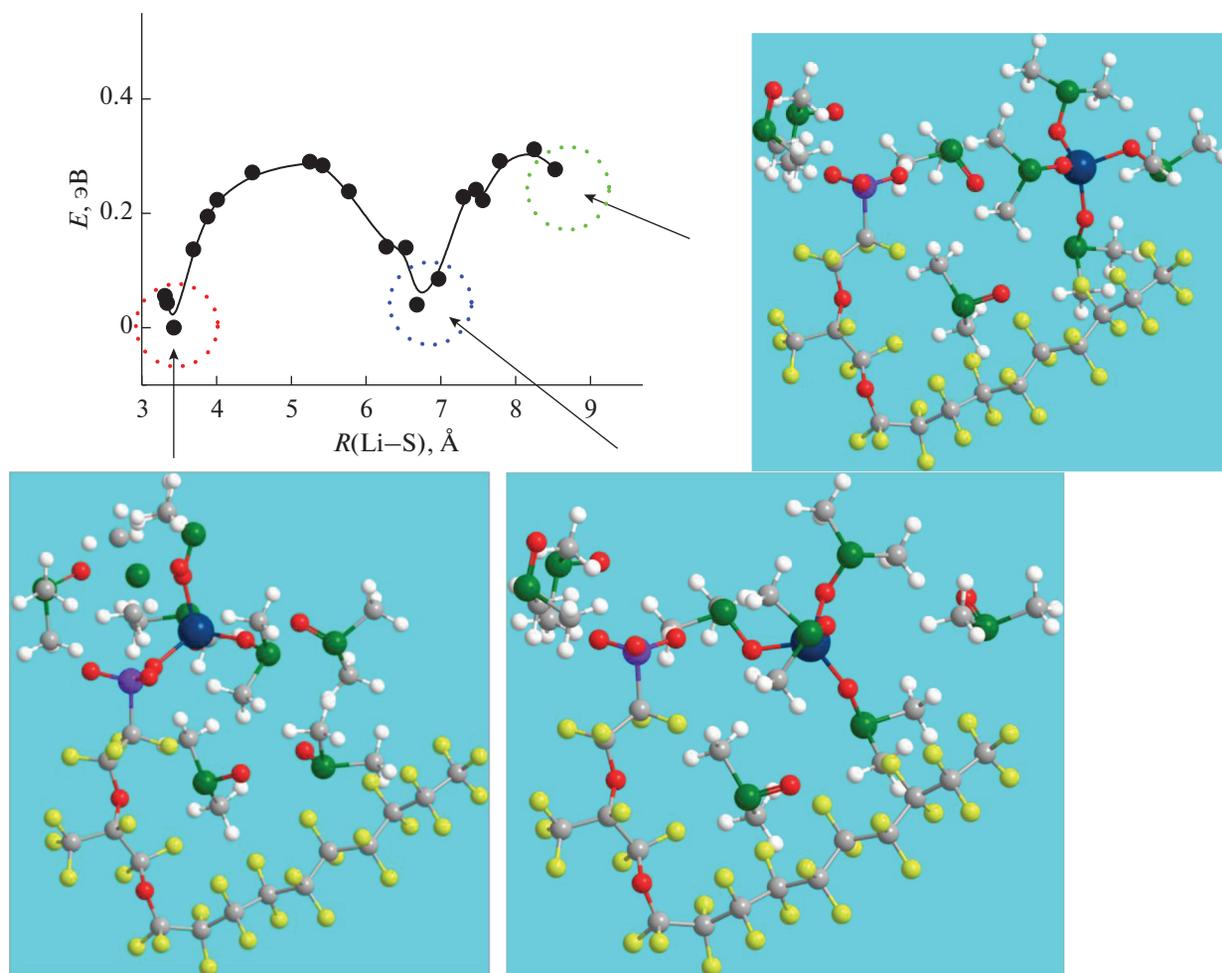


Рис. 3. Оптимизированные структуры **C** (в зависимости от расстояния $R(\text{Li}-\text{S})$) и профиль потенциальной поверхности миграции иона Li^+ от группы SO_3^- к полному окружению катиона молекулами ДМСО. Цвета атомов соответствуют таковым на рис. 1.

симальное удаление катиона от ближайших сульфогрупп составляет не более $\sim 7-8 \text{ \AA}$. Поэтому на рис. 4 структуры III отмечены пунктирной линией, и в настоящей работе их энергии рассматриваться не будут.

Транспортные свойства. На рис. 6 приведены (а) экспериментальные значения ионной проводимости (красные круги) и энергии активации (синие квадраты) пластифицированных ДМСО мембран XNafion ($X = \text{Li}-\text{Cs}$) согласно [17] и (б) рассчитанные для структур XNafion · 12DMSO изменения расстояний $R(\text{X}-\text{O}_d)$ (белые круги) и $R(\text{X}-\text{S}_d)$ (синие круги), средние радиусы катионов (AIR, белые квадраты), разности расстояний $R(\text{X}-\text{S}_d)$ и $R(\text{X}-\text{O}_d)$ (черные квадраты).

На рис. 6б показаны средние расстояния между катионом X^+ ($\text{X}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ и } \text{Cs}^+$) и атомом кислорода в первой координационной сфере $R(\text{X}-\text{O}_d)$, а также ближайшим атомом серы $R(\text{X}-\text{S}_d)$ молекулы ДМСО. Видно, что расстояние

до атома кислорода $R(\text{X}-\text{O}_d)$ увеличивается синхронно с ростом радиуса катиона AIR. Однако на расстояние $R(\text{X}-\text{S}_d)$ радиус катиона влияет значительно меньше. По этой причине разность $\Delta R = R(\text{X}-\text{S}_d) - R(\text{X}-\text{O}_d)$ уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона. Это сказывается на изменении координации катиона молекулами ДМСО.

В случае $X = \text{Li}, \text{Na}$ и K перенос ионов происходит только вдоль атомов кислорода молекул ДМСО (O_d). Минимальное расстояние между атомами кислорода молекул ДМСО $R(\text{O}_d-\text{O}_d) \sim 4 \text{ \AA}$, при этом $R(\text{X}-\text{O}_d) \sim 2 \text{ \AA}$. Поэтому катионы лития могут проходить при миграции почти без нарушения связей, сложившихся между молекулами ДМСО, с минимальными барьерами. В ряду катионов натрий–калий расстояние $R(\text{X}-\text{O}_d)$ возрастает до $\sim 3 \text{ \AA}$, что приводит к частичному нарушению сложившихся между молекулами ДМСО связей и, соответственно, к повышению барьеров

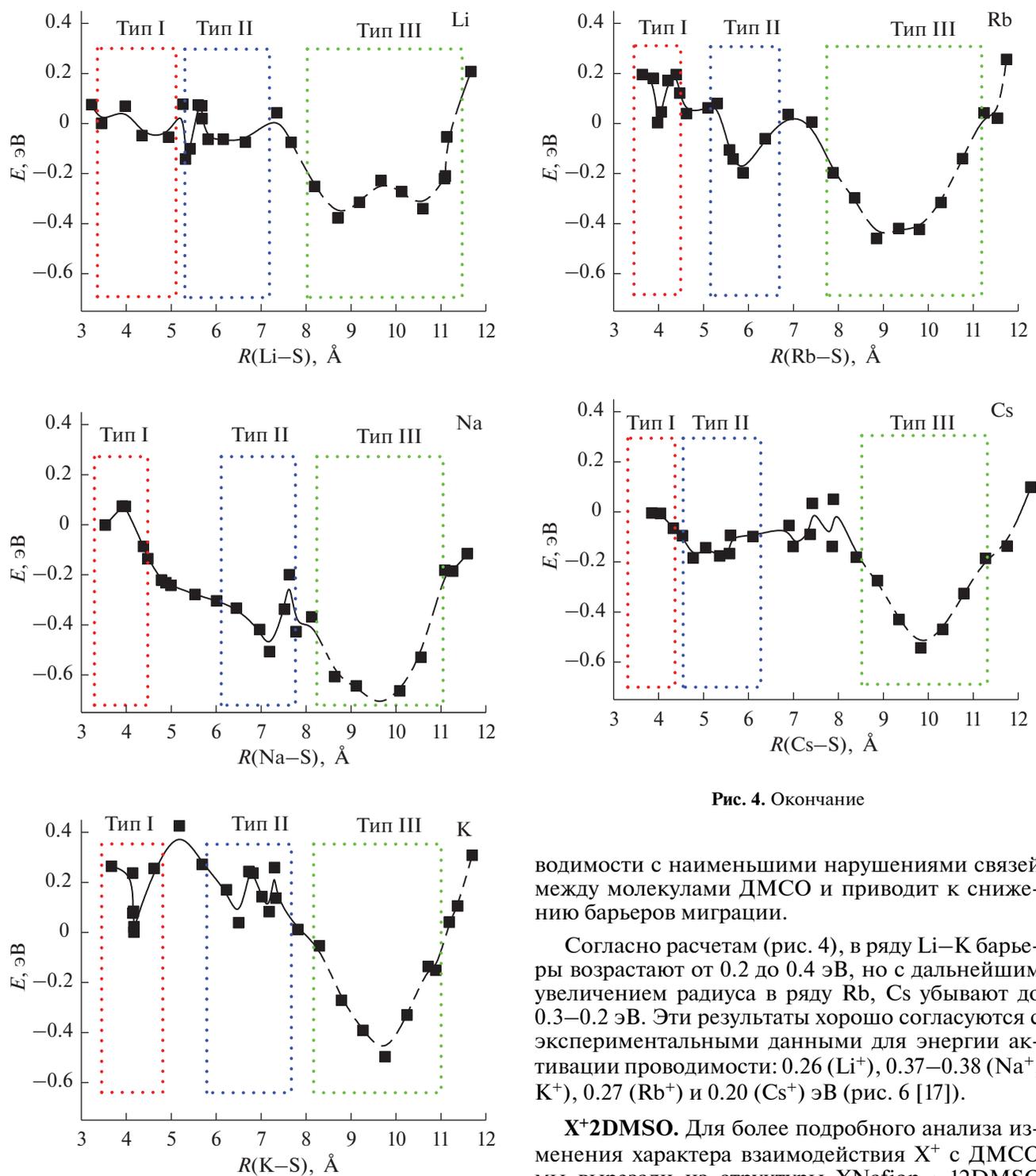


Рис. 4. Окончание

Рис. 4. Минимальные энергетические пути миграции катионов в зависимости от расстояния $R(X-S)$ для $XNafion \cdot 12DMSO$ ($X = Li, Na, K, Rb$ и Cs).

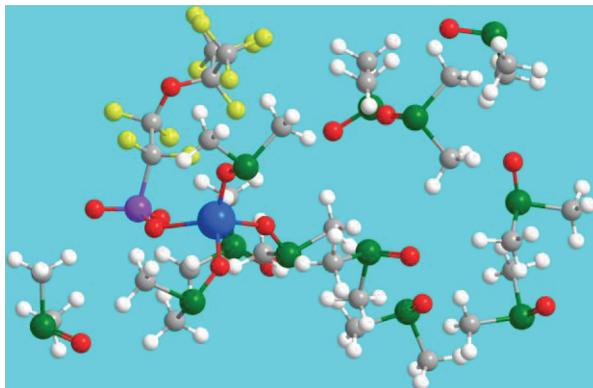
при миграции. В случае ионов Rb^+ и Cs^+ расстояние $R(X-S_d)$ возрастает до ~ 4 Å и становится соизмеримым с минимальным расстоянием $R(S_d-S_d)$. Этот результат открывает новые возможности для про-

водимости с наименьшими нарушениями связей между молекулами ДМСО и приводит к снижению барьеров миграции.

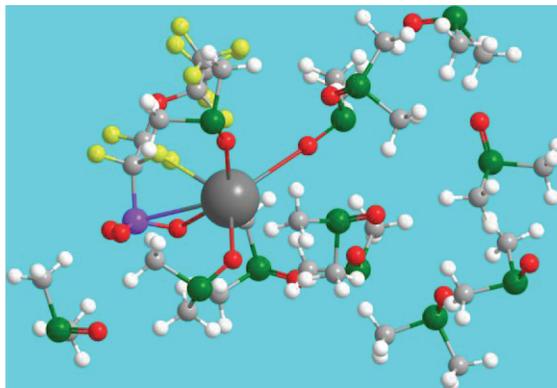
Согласно расчетам (рис. 4), в ряду $Li-K$ барьеры возрастают от 0.2 до 0.4 эВ, но с дальнейшим увеличением радиуса в ряду Rb, Cs убывают до 0.3–0.2 эВ. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для энергии активации проводимости: 0.26 (Li^+), 0.37–0.38 (Na^+ , K^+), 0.27 (Rb^+) и 0.20 (Cs^+) эВ (рис. 6 [17]).

X^+2DMSO . Для более подробного анализа изменения характера взаимодействия X^+ с ДМСО мы вырезали из структуры $XNafion \cdot 12DMSO$ фрагмент X^+2DMSO и рассмотрели отдельно взаимодействие катиона и двух молекул ДМСО (табл. 1). Установлено, что добавление катиона лития к комплексу $2DMSO$ приводит к увеличению расстояния $R(S_d-S_d)$ от 3.90 до 4.50 Å и уменьшению $R(O_d-O_d)$ от 3.40 до 3.00 Å. В отличие от $2DMSO-Li^+2DMSO$, для X^+2DMSO в ряду $X = Li, Na, K, Rb, Cs$ расстояние $R(S_d-S_d)$ соответственно уменьшается от 4.50 до 4.10 Å, а $R(O_d-O_d)$

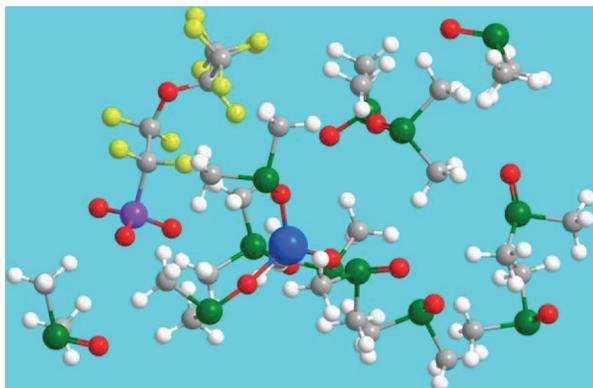
I) $E = 0$ эВ, $R(\text{Li}-\text{S}) = 3.45$ Å, $R(\text{Li}-\text{O}_s) = 2.31$ Å



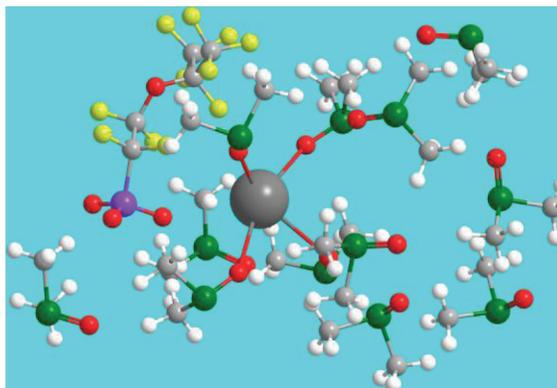
I) $E = 0$ эВ, $R(\text{Cs}-\text{S}) = 3.89$ Å, $R(\text{Cs}-\text{O}_s) = 3.02$ Å



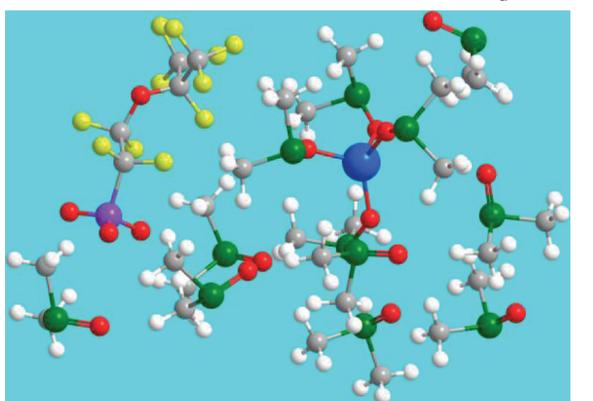
II) $E = -0.1$ эВ, $R(\text{Li}-\text{S}) = 5.32$ Å, $R(\text{Li}-\text{O}_d) = 1.88$ Å



II) $E = -0.2$ эВ, $R(\text{Cs}-\text{S}) = 4.81$ Å, $R(\text{Cs}-\text{O}_d) = 3.09$ Å



III) $E = -0.3$ эВ, $R(\text{Li}-\text{S}) = 8.71$ Å, $R(\text{Li}-\text{O}_d) = 2.0$ Å



III) $E = -0.5$ эВ, $R(\text{Cs}-\text{S}) = 9.87$ Å, $R(\text{Cs}-\text{O}_d) = 3.1$ Å

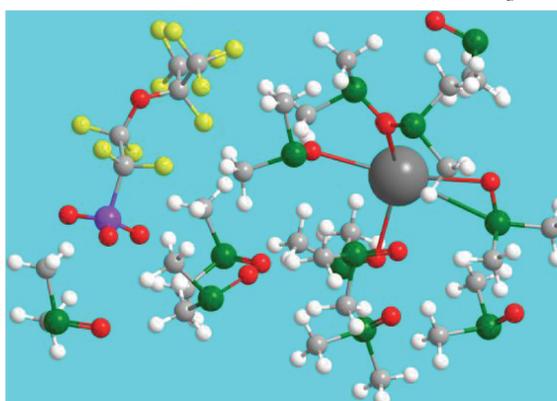


Рис. 5. Оптимизированные структуры комплексов XNafion · 12DMSO ($X = \text{Li}$ и Cs), соответствующие основным локальным минимумам, изображенным на рис. 4 (типы I, II и III). Цвета атомов соответствуют таковым на рис. 1.

увеличивается от 3.00 до 3.18 Å аналогично изменениям, приведенным на рис. 6 для структуры XNafion · 12DMSO.

Из табл. 1 видно, что природа связи между катионом и одной из двух молекул ДМСО заметно меняется в ряду $X = \text{K}, \text{Rb}$ и Cs . В этой молекуле ДМСО одна связь $X-\text{O}_d$ растягивается и приближается к длине $R(X-\text{S}_d)$. В табл. 1 разность расстояний $\Delta R = R(X-\text{S}_d) - R(X-\text{O}_d)$ ($\Delta R = 0.73, 0.51,$

$0.42, 0.14$ и 0.07 Å для $X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs соответственно) уменьшается аналогично разности ΔR , наблюдаемой на рис. 6б. В случае Rb и Cs расстояние от катионов до S_d становится сравнимым с их расстоянием до атомов кислорода и расстоянием $R(\text{S}_d-\text{S}_d)$ комплекса 2DMSO.

Распределение заряда. В табл. 2 для системы $X^+2\text{DMSO}$ ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs) приведены заряды по Малликену (заряды на атомах углерода

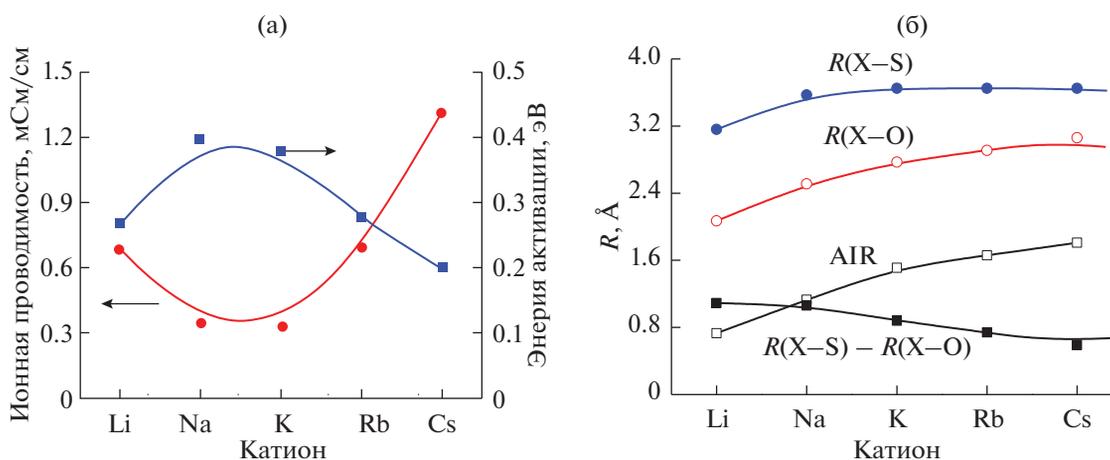


Рис. 6. Экспериментальная ионная проводимость и энергия активации мембран (а), $R(X-S_d)$, $R(X-O_d)$, средние радиусы катионов AIR, разности расстояний $R(X-S_d)$ и $R(X-O_d)$ в структуре XNafion · 12DMSO (б).

группы CH_3 суммированы с зарядами на атомах водорода, Q). По сравнению с 2DMSO в случае X^+2DMSO для $X = Li$ и Na положительный заряд с атома X частично перетекает на группы CH_3 . Для $X = Rb$ и Cs заряды на группах CH_3 не меняются. Изменения зарядов на атомах кислорода и серы противоположны по знаку и близки по величине к $0.1e$. Это показывает их принципиальное отличие от комплексов Li и Na , в которых атомы серы и кислорода не меняют своего заряда. Эффективные заряды на катионах рубидия и цезия и атомах серы становятся близкими к $0.9e$. Атом калия является смешанной версией: изменения в заряде на группах CH_3 невелики и похожи по величине (но противоположны по знаку) на изменения на атомах серы. Суммарный заряд

катиона вместе с сольватной оболочкой близок к единице, подобно тому, как это было отмечено в [28, 29] для $LiNafion \cdot nDMSO$, $n = 0-16$. Однако только часть полного заряда системы находится на катионе X . С увеличением радиуса катиона положительный заряд на атоме X увеличивается от 0.5 до $0.9e$. Оставшаяся часть заряда распределяется по молекулам ДМСО, образующим сольватную оболочку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено теоретическое исследование влияния катиона щелочного металла на транспортные свойства полимерных электролитов на основе Нафiona и ДМСО. Для моделиро-

Таблица 2. Эффективные заряды по Малликену для кластеров 2DMSO и X^+2DMSO ($X = Li, Na, K, Rb$ и Cs). Заряды на атомах углерода группы CH_3 суммированы с зарядами атомов водорода (Q, e), Δ_X равна разности между $Q(2DMSO)$ и $Q(X^+2DMSO)$

Атом	2DMSO	$X = Li$	Δ_{Li}	$X = Na$	Δ_{Na}	$X = K$	Δ_K	$X = Rb$	Δ_{Rb}	$X = Cs$	Δ_{Cs}
1 C_d	-0.065	0.065	0.13	0.051	0.12	0.032	0.10	-0.041	0.02	-0.049	0.02
2 C_d	-0.051	0.052	0.10	0.044	0.10	0.029	0.08	-0.043	0.01	-0.050	0.00
3 C_d	-0.051	0.051	0.10	0.044	0.10	0.029	0.08	-0.036	0.02	-0.041	0.01
4 C_d	-0.065	0.065	0.13	0.051	0.12	0.032	0.10	-0.042	0.02	-0.050	0.00
5 O_d	-0.657	-0.661	0.00	-0.641	0.02	-0.660	0.00	-0.771	-0.11	-0.771	-0.11
6 O_d	-0.657	-0.661	0.00	-0.645	0.01	-0.662	0.00	-0.802	-0.15	-0.797	-0.14
7 S_d	0.773	0.812	0.04	0.747	-0.03	0.698	-0.08	0.896	0.12	0.904	0.13
8 S_d	0.773	0.811	0.04	0.752	-0.02	0.702	-0.07	0.925	0.15	0.925	0.15
X	-	0.465	-	0.598	-	0.800	-	0.915	-	0.929	-

вания структуры и межмолекулярных взаимодействий в иономерах XNafion · *n*DMSO (X = Li, Na, K, Rb и Cs, *n* = 8 и 12) был использован метод DFT с гибридным функционалом плотности PBE с учетом периодических граничных условий и проектированных плоских волн (метод PAW). Впервые были проведены расчеты бесконечных цепочек LiNafion · *n*DMSO, построенных на основе транслированных в пространстве 131- и 262-атомных фрагментов. Значения *n* = 8 и 12, близкие к экспериментальным, были выбраны в сочетании с фрагментом фторуглеродной цепи, соответствующим транслируемой в пространстве средней единице коммерческого иономера Нафион.

Показано, что молекулы ДМСО связаны между собой и с иономером LiNafion и могут образовывать протяженную водородно-связанную сеть, используя две неподеленные пары атомов кислорода. Миграция катиона происходит как переход четырехкоординированного иона X⁺ через трехкоординированное состояние от группы SO₃⁻ и трех молекул ДМСО к окружению с четырьмя молекулами ДМСО. Зависимость энергии активации проводимости исследуемых электролитов от радиуса катиона немонотонна. Согласно данным расчетов, низкое значение энергии активации проводимости XNafion, набухшего в ДМСО, в значительной степени обусловлено взаимодействием между ионами X = Li, Na, K, Rb и Cs и молекулами ДМСО. При X = Li, Na и K перенос ионов происходит только вдоль атомов кислорода молекул ДМСО (O_d). Минимальное расстояние между атомами кислорода молекул ДМСО $R(O_d-O_d) \sim 4 \text{ \AA}$, при этом $R(Li-O_d) \sim 2 \text{ \AA}$. Поэтому катионы лития могут проходить при миграции почти без нарушения связей, сложившихся между молекулами ДМСО, с минимальными барьерами. В ряду катионов натрий-калий расстояние $R(X-O_d)$ возрастает до $\sim 3 \text{ \AA}$, что приводит к частичному нарушению сложившихся между молекулами ДМСО связей и, соответственно, к повышению барьеров при миграции. В случае ионов Rb⁺ и Cs⁺ расстояние $R(Li-S_d)$ возрастает до $\sim 4 \text{ \AA}$ и становится соизмеримым с минимальным расстоянием $R(S_d-S_d)$ между атомами серы молекул ДМСО. Этот результат открывает новые возможности для проводимости с наименьшими нарушениями связей между молекулами ДМСО и приводит к снижению барьеров миграции.

Полученные значения энергии активации транспорта катионов X⁺ количественно согласуются с экспериментальными результатами. Согласно расчетам, в ряду Li–K барьеры возрастают от 0.2 до 0.4 эВ, но с дальнейшим увеличением радиуса в ряду Rb, Cs убывают до 0.3–0.2 эВ. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для энергии активации проводимости: 0.26 (Li⁺), 0.37–0.38 (Na⁺, K⁺), 0.27 (Rb⁺) и

0.20 (Cs⁺) эВ. Сделанные выводы о строении и проводимости электролита в зависимости от природы катионов могут быть полезны специалистам в области неорганической химии и электрохимии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Расчеты проводили в Вычислительном центре при Институте проблем химической физики РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Квантово-химическое моделирование иономеров выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054). Моделирование комплексов ДМСО с катионом выполнено по теме Государственного задания, № гос. рег. АААА-А19-119061890019-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kraytsberg A., Ein-Eli Y.* // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. № 12. P. 7303.
<https://doi.org/10.1021/ef501977k>
2. *Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J.-M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. № 16. P. 2930.
<https://doi.org/10.1002/anie.200702505>
3. *Kundu D., Talaie E., Duffort V., Nazar L.F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 11. P. 3431.
<https://doi.org/10.1002/anie.201410376>
4. *Saha P., Datta M.K., Velikokhatnyi O.I. et al.* // *Prog. Mater. Sci.* 2014. V. 66. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>
5. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 3. P. 987.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
6. *Xu K.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 23. P. 11503.
<https://doi.org/10.1021/cr500003w>
7. *Zhang H., Li C., Piszcz M. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 797.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00491A>
8. *Wright P.V.* // *MRS Bull.* 2002. V. 27. № 8. P. 597.
<https://doi.org/10.1557/mrs2002.194>
9. *Hallinan Jr. D.T., Balsara N.P.* // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2013. V. 43. P. 503.
<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-071312-121705>
10. *Ponrouch A., Monti D., Boschin A. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 1. P. 22.
<https://doi.org/10.1039/C4TA04428B>
11. *Muldoon J., Bucur C.B., Oliver A.G.* // *Energ. Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 3. P. 5941.
<https://doi.org/10.1039/C2EE03029B>

12. Doyle C.M., Lewittes M.E., Roelofs M.G. et al. // *J. Membrane Sci.* 2001. V. 184. № 2. P. 257. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00642-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00642-6)
13. Sachan S., Ray C.A., Perusich S.A. // *Polym. Eng. Sci.* 2002. V. 42. № 7. P. 1469. <https://doi.org/10.1002/pen.11044>
14. Navarrini W., Scrosati B., Panero S. et al. // *J. Power Sources.* 2008. V. 178. № 2. P. 783. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.110>
15. Jin Zh., Xie K., Hong X. // *J. Mater. Chem.* 2013. V. 1. № 2. P. 342. <https://doi.org/10.1039/C2TA00134A>
16. Sanginov E.A., Evshchik E.Yu., Kayumov R.R., Dobrovol'skii Yu.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. № 10. P. 986. [Сангинов Е.А., Евщик Е.Ю., Каюмов Р.Р., Добровольский Ю.А. // *Электрохимия.* 2015. Т. 51. № 10. С. 1115.] <https://doi.org/10.1134/S1023193515100122>
17. Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V. et al. // *Solid State Ionics.* 2017. V. 300. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.017>
18. Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // *Ionics.* 2018. V. 24. № 6. P. 1685. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2333-1>
19. Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // *Solid State Ionics.* 2018. V. 324. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.06.002>
20. Peng J., Tian M., Cantillo N.M., Zawodzinski T. // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 282. P. 544. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.035>
21. Okada T., Xie G., Gorseth O. et al. // *Electrochim. Acta.* 1998. V. 43. P. 3741. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00132-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00132-7)
22. Shi S., Weber A.Z., Kusoglu A. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 220. P. 517. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.096>
23. Morita M., Tachihara F., Matsuda Y. // *Electrochim. Acta.* 1987. V. 32. P. 299. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85039-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85039-9)
24. Yu X., Manthiram A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 2127. <https://doi.org/10.1039/C4CP04895D>
25. Zou Q., Lu Y.C. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 8. P. 1518. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00228>
26. Zyubina T.S., Prokhorov A.I., Zyubin A.S. et al. // *Solid State Ionics.* 2018. V. 325. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.08.018>
27. Zyubina T.S., Zyubin A.S., Dobrovol'skii Yu.A., Volokhov V.M. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 10. P. 1360. <https://doi.org/10.1134/S0036023617100199>
28. Zyubina T.S., Zyubin A.S., Dobrovol'skii Yu.A., Volokhov V.M. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 8. P. 1051. [Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 8. С. 1061.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617080198>
29. Zyubina T.S., Zyubin A.S., Dobrovol'skii Yu.A., Volokhov V.M. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 12. P. 1545. [Зюбина Т.С., Зюбина А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 12. С. 1606.] <https://doi.org/10.1134/S0036023616120238>
30. Zyubina T.S., Zyubin A.S., Dobrovol'skii Yu.A., Volokhov V.M. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 13. P. 1677. <https://doi.org/10.1134/S0036023616130040>
31. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
32. Kresse G., Joubert D. // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
33. Kresse G., Hafner J. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 558. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
34. Kresse G., Hafner J. // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 14251. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
35. Kresse G., Furthmüller J. // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. P. 15. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
36. Kresse G., Furthmüller J. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
37. Blöchl P.E. // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. № 24. P. 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
38. Blöchl P.E., Först C.J., Schimpl J. // *Bull. Mater. Sci.* 2003. V. 26. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1007/BF02712785>
39. Илясов В.В., Ершов И.В. // *Электронный журнал.* 2015. № 2. С. 80. <http://pti-nt.ru/ru/issue/publication/111-formalizm-metoda-prisoedinennyh-voln-s-ispolzovaniem-proekcionnyh-funkciiy-metod-paw>
40. Frisch M.J., Trucks E.A., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 09, Revision B.01 / Gaussian Inc. Wallingford CT.* 2010.
41. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 7. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
42. Johnson B.G., Gill P.M.W., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 7. P. 5612. <https://doi.org/10.1063/1.464906>
43. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond.* N.Y.: Cornell University Press, 1960.
44. Smart B.E. // *Organofluorine Chemistry. Principles and Commercial Applications / Eds. Banks R.E., Smart B.E., Tatlow J.C.* N.Y.: Plenum, 1994. P. 70.
45. Rowland R.S., Taylor R. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 18. P. 7384. <https://doi.org/10.1021/jp953141+>
46. Fekl U., van Eldik R. // *Organometallics.* 2000. V. 19. № 18. P. 3535. <https://doi.org/10.1021/om000291k>
47. Caminati W., Melandri S., Moreschini P., Favero P.G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 38. № 19. P. 2924. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991004\)38:19<2924::AID-ANIE2924>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991004)38:19<2924::AID-ANIE2924>3.0.CO;2-N)

48. *Hobza P., Spirko V., Havlas Z. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 299. № 2. P. 180.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01264-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01264-0)
49. *Hobza P., Spirko V., Selzle H.L., Schlag E.W.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 15. P. 2501.
<https://doi.org/10.1021/jp973374w>
50. *Gu Y., Kar T., Scheiner S.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 40. P. 9411.
<https://doi.org/10.1021/ja991795g>
51. *Weiss H.C., Boese R., Smith H.L., Haley M.M.* // Chem. Commun. 1997. № 24. P. 2403.
<https://doi.org/10.1039/A706564G>
52. *Huo Y., Wang S., Lu J. et al.* // J. Fluorine Chem. 2015. V. 180. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.09.006>
53. *Desiraju G.R., Steiner T.* // Structural Chemistry and Biology. Oxford: Oxford University Press, 2001.
54. *Zhang N., Song Y., Huo J. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 25. P. 13840.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01074>
55. *Biswas B., Mondal S., Singh P.C.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. № 6. P. 1250.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b12770>
56. *Teff D.J., Huffman J.C., Caulton K.G.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 20. P. 4372.
<https://doi.org/10.1021/ic970633n>
57. *Uneyama K.* Organofluorine Chemistry. Oxford: Blackwell Publishing, 2006.
58. *Crothers A.R., Radke C.J., Weber A.Z.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 51. P. 28262.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07360>
59. *Burlatsky S., Darling R.M., Novikov D. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 10. P. A2232.
<https://doi.org/10.1149/2.0461610jes>
60. *Marcus Y., Hefter G.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 11. P. 4585.
<https://doi.org/10.1021/cr040087x>