

УДК 544.6.018

ОЦЕНКА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2025 г. П. М. Ошеров¹, Е. Ю. Евщик^{2, 3, *}, А. В. Шиховцева²,
Р. З. Файзуллин⁴, Э. М. Хамитов⁵, С. С. Борисевич²

¹Институт интеллектуальных кибернетических систем Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Каширское ш., 31, Москва, 115409, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, просп. ак. Семенова, 1, г.о. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

³Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9., Долгопрудный, Московская обл., 141701, Россия

⁴Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологий, территория Инновационного центра «Сколково», Большой бул., 30, стр. 1, Москва, 121205, Россия

⁵Уфимский институт химии Уральского федерального исследовательского центра РАН, просп. Октября, 71, Уфа, Республика Башкортостан, 450054, Россия

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

Поступила в редакцию 25.12.2024

После доработки 10.02.2025

Принята к публикации 02.04.2025

В данной работе описана процедура разработки протокола теоретической оценки ионной проводимости двух полиэлектролитных систем, состоящих из олигомеров, имитирующих литиевую форму мембраны Нафион-115, пластифицированную в одном случае диметилсульфоксидом, в другом — пропиленкарбонатом. Модельные системы для теоретических расчетов были построены в соответствии со значениями степени набухания мембраны в указанных растворителях, определенными экспериментально. Протокол для молекулярно-динамических симуляций подобран с учетом особенностей строения и физико-химических свойств компонентов исследуемых систем. Анализ траекторий молекулярно-динамических симуляций включал оценку функций радиального распределения и коэффициентов самодиффузии. Для расчета ионной проводимости был использован авторский код, написанный на языке Python. Результаты теоретических расчетов находятся в согласии с экспериментальными данными. Предложенный в работе подход моделирования может быть использован для относительно быстрой оценки ионной проводимости в схожих электролитных системах в близком температурном интервале до границы фазового перехода¹.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, молекулярно-динамическое моделирование, литиевые мембраны Нафион, ионная проводимость, полимерный электролит с органическим растворителем

DOI: 10.31857/S2218117225010051, **EDN:** LANVWQ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всем мире активно развивается рынок портативных источников энергии. Среди таких устройств особое внимание уделяется литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). ЛИА широко применяются в сферах электротранспорта, в системах накопления энергии, а также портативной электронике (смартфо-

нах, ноутбуках, планшетах, различных бытовых электроприборах) [1, 2]. В связи с этим создание безопасных, эффективных, долговечных и дешевых аккумуляторов является актуальной задачей.

В современных литий-ионных аккумуляторах в качестве электролитов чаще всего используются растворы LiPF_6 в смеси карбонатов с добавками. Также встречаются гелевые электролиты.

¹Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S2218117225010051

Такие типы электролитов не позволяют обеспечить безопасность использования устройства, поскольку при протечке или испарении электролита возможно воспламенение аккумулятора. Повысить безопасность и упростить конструкцию аккумулятора, исключив из нее сепаратор, можно за счет использования полимерных электролитов [3], например полиэлектролитов, наиболее известными из которых являются иономеры перфторированных сульфокислот. Примером такой полисульфокислоты является коммерческая полимерная мембрана Нафион, известная своей высокой прочностью, термической и химической стабильностью. Мембрана Нафион применяется в производстве водородных топливных элементов, сенсоров, ванадиевых редокс-батарей и других электрохимических устройств [4–7].

Замена в мембране Нафион протона на катион лития открывает новые потенциальные возможности для применения мембраны в ЛИА за счет достижения униполярной проводимости по катиону лития. Для повышения проводимости в мембрану добавляют низкомолекулярный растворитель (пластификатор). При правильном подборе пластификатора проводимость литированной мембраны Нафион может достигать $\sim 10^{-3}$ См/см, что не уступает проводимости современных жидких литий-проводящих электролитов [8–12].

Оптимальный подбор компонентов электролитной системы с целью увеличения проводимости является актуальной задачей, решение которой можно найти с помощью методов вычислительной химии. В работах [7, 13–20] использовались методы молекулярной динамики (МД) для моделирования электрохимических систем, содержащих мембрану Нафион, пластифицированную водой и метанолом. Метод МД позволяет оценить структурные особенности гидратированной мембраны, включая ее морфологию, и динамические свойства. Методы МД использовались в работе [13], где авторы исследовали структуру и динамику гидратированной полиэлектролитной системы, содержащей мембрану Нафион. Анализ теоретических расчетов в совокупности с данными эксперимента показал, что проводимость мембраны зависит от содержания воды и ионов гидроксония. Моделирование транспортных процессов в мембране Нафион также описано в работе [14]. Проанализировав результаты МД расчетов и проведенных экспериментов, исследователи продемонстрировали возможность предсказания диффузионной способности частиц и ионной проводимости в си-

стеме, содержащей гидратированную мембрану Нафион [14]. В работах [16, 17] обсуждается различие между динамическими свойствами мембран на основе полиэфирсульфона и мембраны Нафион с точки зрения экспериментальных результатов и данных МД симуляций для всех атомов модельной системы при различных уровнях гидратации. Авторы оценили средневзвешенные коэффициенты самодиффузии молекул воды и гидроксония, результаты расчетов находятся в согласии с экспериментальными данными, полученными методом ЯМР ИГМП (методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля).

В работе [21] приводится методология оценки ионной проводимости катиона лития в системах на основе литированной мембраны Нафион в неводных растворителях (диметилсульфоксид, ацетонитрил). Результаты расчетов, полученных на основании анализа траекторий молекулярно-динамических симуляций, в целом коррелируют с экспериментальными данными. Анализ симуляций показал значительное различие между структурой систем с разными растворителями за счет отличающегося взаимного расположения катионов лития в течение симуляции. Расчет ионной проводимости вблизи комнатной температуры с использованием доли свободных ионов лития помог объяснить экспериментально наблюдаемую разницу в проводимости двух исследуемых систем [21]. Еще одна методология оценки общей ионной проводимости на основании анализа траекторий МД симуляций описана в работах [22, 23]. Авторы исследуют структурные и транспортные свойства модельного полиэлектролитного раствора поли(аллилглицидиловый эфир-сульфонат лития) в диметилсульфоксиде (ДМСО). Авторский подход включает разложение общей ионной проводимости на вклады каждого типа движения ионов. Такой подход позволяет учитывать влияние катион-катионных, катион-анионных и анион-анионных взаимодействий на проводимость и позволяет изучать зависимость истинного числа переноса от концентрации ионов лития в подобных системах [22].

Другими словами, анализ научной литературы позволяет отметить следующее: использование методов МД для оценки структуры и физико-химических параметров электролитных систем, содержащих мембрану Нафион, позволяет получить достоверные данные, коррелирующие с экспериментом. Молекулярное моделирование структуры литированной формы Нафион и процессов переноса ионов лития в таких системах может ускорить разработку новых более эффективных

и безопасных электролитов для литий-ионных аккумуляторов за счет относительно быстрой предварительной оценки целевых параметров, таких как проводимость и электрохимическая стабильность. Результаты расчетов позволят разделить рассматриваемые электролитные системы на потенциально непригодные и требующие дополнительных экспериментальных исследований. Для реализации подобной задачи требуется создать расчетную модель, которая будет описывать экспериментальные параметры достаточно быстро и точно. После проверки такой модели на достаточном количестве экспериментальных данных можно будет применять ее для оценки целевых параметров электролитных систем [21] в целом и ионной проводимости в частности.

В данной работе предложена методология теоретической оценки ионной проводимости двух модельных систем (Li-Нафион-ДМСО и Li-Нафион-ПК), состоящих из олигомеров, имитирующих литированную мембрану Нафион-115, в присутствии растворителей ДМСО и пропиленкарбоната (ПК) соответственно. Структурные свойства этих двух систем изучаются с помощью функций радиального распределения и координатного числа. Коэффициенты самодиффузии частиц и ионная проводимость оцениваются для исследования динамических свойств этих систем. Оценка ионной проводимости проводится с помощью двух подходов, которые основаны на выражении Нернста–Эйнштейна и соотношении Эйнштейна. Расчетные и экспериментальные зависимости ионной проводимости от температуры находятся в согласии между собой в температурном интервале от 273 до 333 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Литиевую форму мембраны Нафион-115 (DuPont) получали согласно методике, описанной в [8]. Для получения образцов, пластифицированных растворителем (ПК), высушенные образцы литиевой формы Нафион выдерживали в течение 2 дней при комнатной температуре в растворителе в присутствии активированных молекулярных сит. Степень набухания мембраны определяли как отношение количества абсорбированного растворителя к массе сухой мембраны.

Для установления зависимости удельной проводимости мембран от температуры использовался метод импедансной спектроскопии с использованием криостата Huber CC-805 (Huber

Kältemaschinenbau AG, Германия). Образцы в виде дисков диаметром 5 мм помещали в симметричную двухэлектродную ячейку, изолированную от атмосферы, в качестве электродов были использованы титановые стержни. Измерения производили в интервале температур от 273 до 333 К. Для измерений импеданса использовался импедансметр Z-3000 (ООО “Элинс”, Россия), диапазон частот 3 МГц – 0.1 Гц. Сопротивление определяли экстраполяцией линейного участка годографа, соответствующего низким частотам, до пересечения с осью абсцисс.

Удельная проводимость мембраны рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{d}{R_e S}, \quad (1)$$

где d – толщина мембраны (см), R_e – сопротивление мембраны (Ом), S – площадь электрического контакта (см²).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Все теоретические расчеты (построение моделей и молекулярно-динамические симуляции) проводили с использованием комплекса программного обеспечения Material Science Schrodinger Suite Release 2021-2 [24].

Построение модельных систем

На основании экспериментальных данных о степени набухания литированной мембраны Нафион-115 в ДМСО и ПК, молярной массы растворителей и рассчитанных по выражению (2) значений молярного поглощения [25] (табл. 1) построены модельные системы Li-Нафион-ДМСО и Li-Нафион-ПК для МД симуляций. В модельных системах литированная мембрана Нафион представлена в виде олигомерных цепочек, структура мономера которых соответствует мономеру литированной мембраны Нафион-115 с эквивалентным весом 1106 г/моль [7, 25]. Похожие модели достаточно успешно применялись в более ранних исследованиях полимерных мембран типа Нафион [15, 19–21].

$$\lambda = \frac{W \cdot EW}{Mr_{solv} \cdot 100\%}, \quad (2)$$

где W – степень набухания (мас.%), EW – эквивалентный вес (г/моль), Mr_{solv} – молярная масса пластификатора (г/моль).

В данной работе расчетная модель состояла из 25 олигомерных цепочек, имитирующих мембрану Нафийон-115. Количество катионов лития соответствовало числу сульфонатных групп для обеспечения электронейтральности систем. Число молекул растворителя определялось согласно рассчитанному на основе экспериментальных данных параметру молярного поглощения (λ). При расчете учитывалось равное соотношение R- и S-стереоизомеров в 1,2-пропиленкарбонате (табл. 2).

Структурные единицы (катионы лития, олигомерные цепочки Нафийон и молекулы растворителей) случайным образом поместили в виртуальный куб с периодическими граничными условиями. Стороны кубических ячеек, соответствующих системам Li-Нафийон-ДМСО и Li-Нафийон-ПК, составляли 590 Å и 535 Å. Значения выбрали таким образом, чтобы соответствовать достаточно низкой начальной плотности систем (0.0051 г/см³). Согласно [21], подобные величины начальной плотности могут быть использованы, чтобы избежать стерических затруднений при моделировании. Полученные из силового поля OPLS_2005 [26] парциальные заряды катионов лития и атомов сульфонатных групп масштабировали с целью корректировки ион-ионных взаимодействий в неполяризуемом силовом поле [22, 27, 28]

путем умножения исходных парциальных зарядов на коэффициенты масштабирования, которые составляли 0.7 и 0.6 для систем Li-Нафийон-ДМСО и Li-Нафийон-ПК соответственно. Масштабированные парциальные заряды присваивали соответствующим атомам и использовали далее при моделировании исследуемых систем. Коэффициент масштабирования 0.7 использовался для моделирования полиэлектролитной системы, содержащей ДМСО [22]. Для системы Li-Нафийон-ПК был подобран коэффициент 0.6.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СИМУЛЯЦИИ

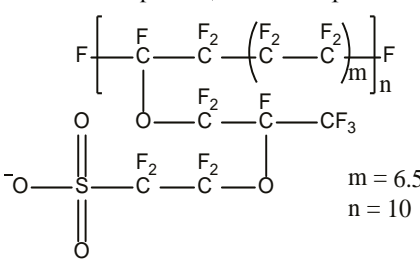
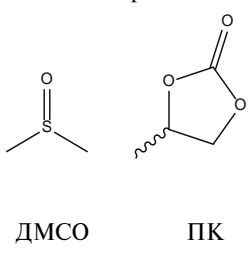
Протокол молекулярно-динамических симуляций

Этапы молекулярно-динамических симуляций модельных систем Li-Нафийон-ДМСО и Li-Нафийон-ПК представлены на рис. 1. На первом этапе геометрические параметры моделей минимизировались в течение 200 пс с целью устранения возможных стерических затруднений. Затем использовали стандартный протокол релаксации Constant pressure. Далее провели процедуры имитации отжига и ряд молекулярно-динамических симуляций. Температурные параметры соответствовали условиям, при которых проводился эксперимент. Траектории заключительного этапа МД симуляций

Таблица 1. Физико-химические параметры модельных систем

Пластификатор	Степень набухания мембраны (W , мас.%)	Молярная масса ($M_{r_{solv}}$, г/моль)	Молярное поглощение (λ)
ДМСО	130 [10]	78.13	18.40
ПК	70 [данная работа]	102.09	7.58

Таблица 2. Количественные характеристики модельных систем

Модельная система	Количество частиц		
	Катионы Li ⁺	Олигомерные цепочки Нафийон	Растворитель
		 <p>$m = 6.5$ $n = 10$</p>	 <p>ДМСО ПК</p>
Li-Нафийон-ДМСО	250	25	4600
Li-Нафийон-ПК	250	25	1896 ¹

¹ Соотношение S- и R-стереоизомеров составляет 1 : 1.



Рис. 1. Протокол молекулярно-динамических симуляций. T^* – целевые температуры расчета равные 273, 294 (или 293), 313, 333 К. Все остальные настраиваемые параметры были оставлены по умолчанию.

использовали для анализа структурных и динамических свойств исследуемых систем.

Оценка функций радиального распределения и координационного числа

Функции радиального распределения $g_{ij}(r)$ между частицами типов i и j оценили с учетом выражения (3) [21, 29]:

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{\rho_j 4\pi r^2 dr} \cdot dn_{ij}(r), \quad (3)$$

где $dn_{ij}(r)$ – количество частиц типа j вокруг частицы типа i в тонкой сферической оболочке от радиуса r до $r + dr$ (м) с учетом усреднения

по количеству частиц типа i и по количеству используемых кадров МД траектории, ρ_j – средняя плотность частиц типа j ((количество частиц)/м³).

Функции координационного числа $n_{ij}(r)$, которые представляют собой среднее число частиц типа j в сфере радиуса r вокруг центральной частицы типа i , оценили с учетом разделения переменных в выражении (3) и интегрирования от 0 до r [21, 29–32]:

$$n_{ij}(r) = 4\pi\rho_j \int_0^r g_{ij}(r') r'^2 dr', \quad (4)$$

где указанные переменные соответствуют переменным выражения (3).

*Оценка коэффициентов самодиффузии
и значений ионной проводимости*

Коэффициенты самодиффузии катионов лития, сульфонатных групп из боковых цепей олигомеров и молекул растворителей оценили с учетом соотношения Эйнштейна (выражения (5), (6)) [31, 33, 34]:

$$D^* = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d(MSD(t))}{dt}, \quad (5)$$

$$MSD(t) = \left\langle \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} ([r_i(t) - r_i(0)] \cdot [r_i(t) - r_i(0)]) \right\rangle_{t_0}, \quad (6)$$

$\langle \dots \rangle_{t_0}$ — усредненные значения по всей МД-траектории [22, 31, 33, 34].

Значения ионной проводимости систем Li-Нафион-ДМСО и Li-Нафион-ПК для набора целевых температур рассчитывали с помощью двух подходов: соотношения Нернста–Эйнштейна (выражение (7)) [30, 36–38] и соотношения Эйнштейна (выражения (8), (9)) [22, 35, 37]:

$$\sigma_{NE} = \frac{e^2}{Vk_b T} (z_+^2 N_+ D_+^* + z_-^2 N_- D_-^*), \quad (7)$$

$$\sigma_E = \frac{e^2}{6Vk_b T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d(MSD_E(t))}{dt}, \quad (8)$$

$$MSD_E(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j ([r_i(t) - r_i(0)] \cdot [r_j(t) - r_j(0)]) \right\rangle_{t_0}, \quad (9)$$

где σ_E — ионная проводимость, полученная по выражению Эйнштейна (См/м), $MSD_E(t)$ — аналог среднеквадратичного смещения (m^2) для набора N частиц в момент времени t (с), N — количество ионов в системе, z_i (z_j) — формальный заряд i -того (j -того) иона, $r_i(t)$ ($r_j(t)$) — вектор положения i -того (j -того) иона (м) в момент времени t (с) (в случае иона лития, сульфонатной группы использовался вектор положения иона, атома серы соответственно), $\langle \dots \rangle_{t_0}$ — усредненные значения по всей МД-траектории, остальные переменные описаны в выражении (7).

Параметры, необходимые для проведения оценки ионной проводимости по выражениям (7) и (8), (9), приводятся в табл. ДМ1 и ДМ2 (объем системы, заданная при моделировании температура), которые были получены в результате анализа траектории последнего этапа

где D^* — коэффициент самодиффузии (m^2/c) частиц типа p , $MSD(t)$ (mean-square displacement, также может обозначаться $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ или $\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle$ [21, 22, 29, 35]) — среднеквадратичное смещение (m^2) для набора N_p частиц в момент времени t (с), N_p — количество рассматриваемых частиц типа p , $r_i(t)$ — вектор положения i -той частицы (м) в момент времени t (с) (в случае иона лития, сульфонатной группы, молекулы растворителя использовался вектор положения иона, атома серы, центра масс молекулы соответственно),

где σ_{NE} — ионная проводимость Нернста–Эйнштейна (См/м), e — элементарный электронный заряд (Кл), V — объем системы (m^3), k_b — постоянная Больцмана (Дж/К), T — термодинамическая температура (К), z_+ (z_-) — формальный заряд катиона (аниона); N_+ (N_-) — количество катионов (анионов) в системе, D_+^* (D_-^*) — коэффициент самодиффузии катионов (анионов) (m^2/c).

МД симуляций исследуемых систем (рис. 1), в табл. 2 (количество ионов в системе), в табл. 3 (коэффициенты самодиффузии ионов). Для лучшего согласия с экспериментальными данными в выражениях (7) и (9) использовались целочисленные формальные заряды (+1) и (–1) для катиона лития и сульфонатной группы соответственно [28].

Стоит отметить, что для оценки коэффициентов самодиффузии по выражению (5) и ионной проводимости по выражению (8) провели линейную аппроксимацию зависимостей MSD и MSD_E от времени симуляции. В случае $MSD(t)$ границы линейной аппроксимации (табл. ДМ3) определялись на основе зависимостей $\beta(t)$ по выражению (10) таким образом, чтобы среднее значение β для различных наборов частиц и одной температуры было как можно ближе к 1 [22, 36,

39, 40]. При этом рассматривался временной отрезок симуляции от 10 до 45 нс.

$$\beta(t) = \frac{d \log_{10}(MSD(t))}{d \log_{10}(t)}, \quad (10)$$

Зависимости $MSD_E(t)$ получены с помощью авторского кода на языке Python [41]. Границы линейной аппроксимации в случае $MSD_E(t)$ (табл. ДМ4) определялись аналогично границам линейной аппроксимации $MSD(t)$ на основе аналогичного (10) выражения, где $\beta(t)$ заменено на $\beta_E(t)$, а $MSD(t)$ заменено на $MSD_E(t)$, причем рассматривался временной отрезок симуляции от 4 до 24 нс. Применительно к анализу МД траекторий числитель и знаменатель в выражении (10) представляют собой разность между текущим и предыдущим значением логарифма MSD и логарифма t соответственно.

Таким образом, коэффициенты самодиффузии катионов лития и сульфонатных групп из боковых цепей олигомеров, имитирующих мембрану Нафион-115, а также значения ионной проводимости по соотношениям Эйнштейна и Нернста–Эйнштейна определили согласно протоколу, представленному на рис. 2.

На первом этапе определили среднеквадратичные смещения (MSD и MSD_E) и изучили зависимости $MSD(t)$ и $MSD_E(t)$. Далее описали зависимости $\beta(t)$ и $\beta_E(t)$, на основе которых отбирались границы для линейной аппроксимации $MSD(t)$

и $MSD_E(t)$ соответственно. После проведения линейной аппроксимации рассчитали коэффициенты самодиффузии и значения ионной проводимости. Во всех случаях достоверность линейной аппроксимации составляла не менее 99%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты заключительного этапа молекулярно-динамических симуляций исследуемых систем, а именно: средние значения полной энергии системы (E , ккал/моль), потенциальной энергии (E_p , ккал/моль), температуры (T , К), давления (P , бар), объема (V , Å³), их стандартные отклонения и наклоны линейных аппроксимаций зависимостей этих параметров от времени симуляции (t , пс), полученные с усреднением по блоку [31, 33] в 500 пс для каждой исследуемой температуры, приведены во вспомогательных материалах в табл. ДМ1 и ДМ2 для систем Li-Нафион-ДМСО и Li-Нафион-ПК соответственно. Изменение значений вышеуказанных параметров в течение заключительного этапа симуляции показано на рис. ДМ1 и ДМ2.

Функции радиального распределения и координационного числа

Для того чтобы получить информацию о средней молекулярной организации, оценили функции радиального распределения ($g_{ij}(r)$) и координационного числа ($n_{ij}(r)$) для частиц в системах Li-Нафион-ДМСО и Li-Нафион-ПК (рис. 3). Эти функции позволяют оценить усредненное расположение атомов кислорода из сульфонатных групп относительно катионов лития в обеих системах (рис. 3а,г), а также усредненное расположение атомов кислорода из молекул ДМСО или карбонильных атомов кислорода из молекул ПК относительно ионов лития (рис. 3б,д). Кроме того, в каждой системе определили функции радиального распределения и координационного числа для ионов лития в качестве частиц типов i и j (рис. 3в,е). Усредненная организация атомов серы из сульфонатных групп или из молекул ДМСО относительно катионов в системе Li-Нафион-ДМСО приведена в дополнительных материалах (рис. ДМ3а,б), там же для системы Li-Нафион-ПК приводится усредненная организация атомов серы из сульфонатных групп или некарбонильных атомов кислорода из молекул ПК относительно Li⁺ (рис. ДМ3в,г).

Внешний вид функций $g_{ij}(r)$ и $n_{ij}(r)$ слабо зависит от температуры (рис. 3). Анализ этих функций позволяет сделать ряд выводов относительно

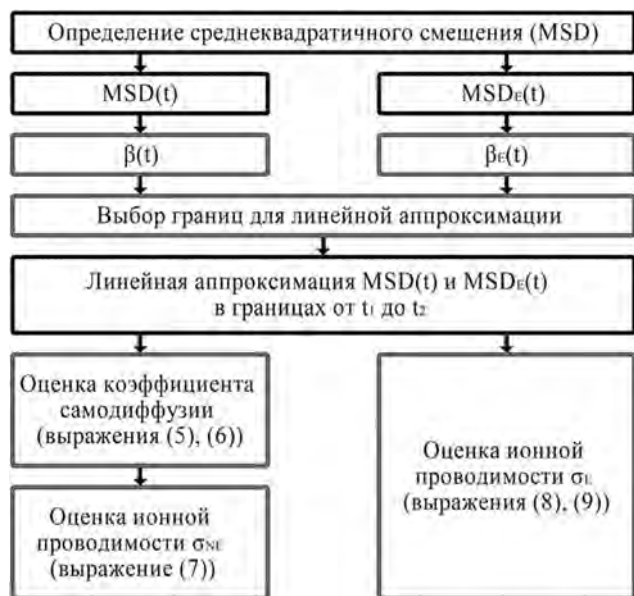


Рис. 2. Протокол оценки коэффициентов самодиффузии и значений ионной проводимости.

средней структурной организации частиц в первой координационной сфере катиона лития. Между системами Li-Нафийон-ДМСО и Li-Нафийон-ПК наблюдаются зависящие от растворителя различия. Кривые на графиках (рис. 3г,а) демонстрируют, что в среднем в системе Li-Нафийон-ПК катионы лития в большей степени окружены

кислородами сульфонатных групп по сравнению с системой Li-Нафийон-ДМСО. Об этом свидетельствуют значения функций координационного числа (2.1 и 0.5 атомов кислорода согласно рис. 3г и 3а соответственно) в первых минимумах функций радиального распределения, где значения функций координационного числа боль-

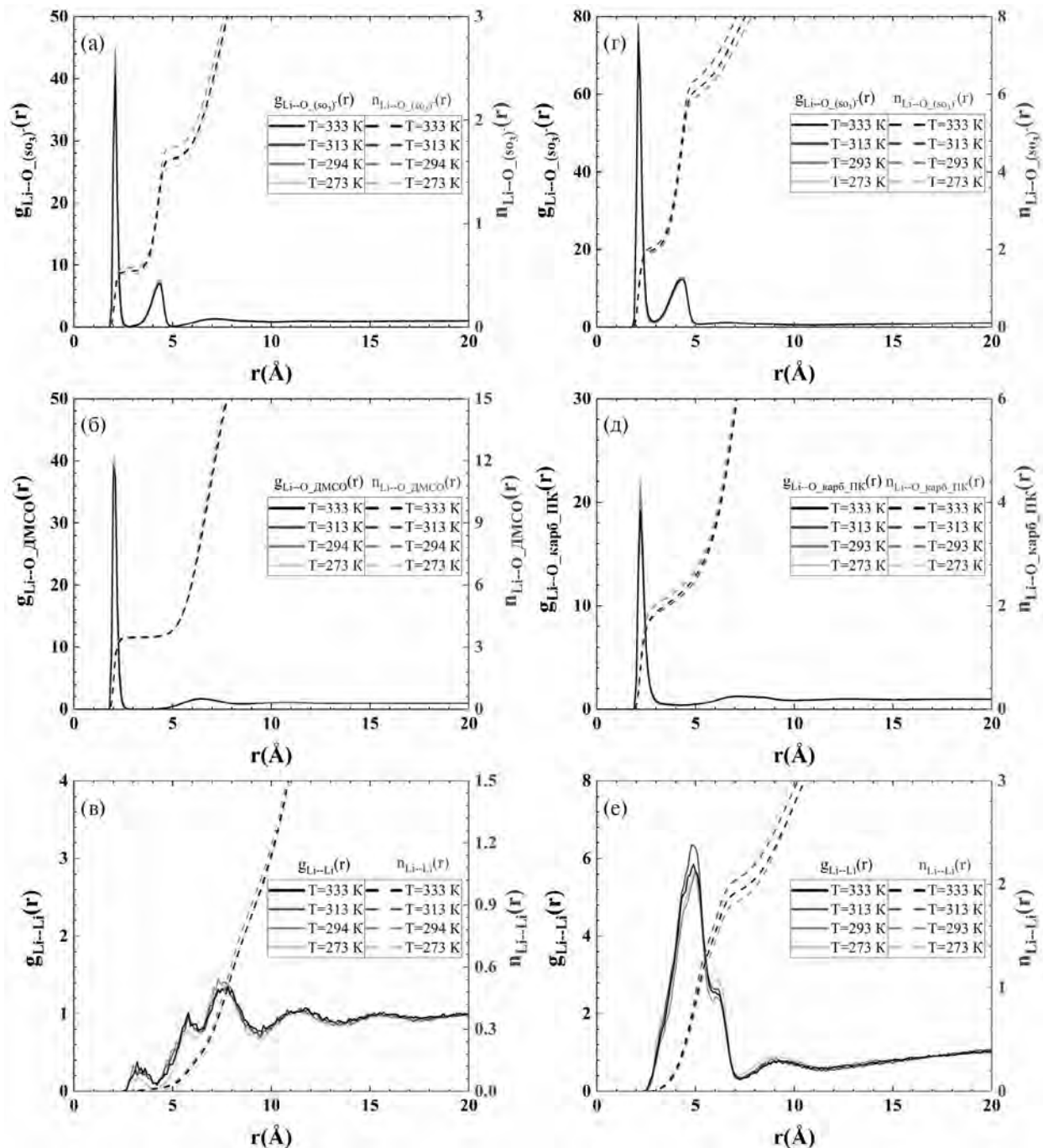


Рис. 3. Функции радиального распределения $g(r)$ (левая ось) и координационного числа $n(r)$ (правая ось) для систем Li-Нафийон-ДМСО (а, б, в) и Li-Нафийон-ПК (г, д, е): между катионами лития и атомами кислорода из сульфонатных групп (а, г), между катионами лития и атомами кислорода из молекул ДМСО (б) или карбонильными атомами кислорода из молекул ПК (д), между катионами лития (в, е).

ше для системы Li-Нафион-ПК. Кроме того, в среднем в системе Li-Нафион-ПК ионы лития в меньшей степени координируют молекулы растворителя по сравнению с системой Li-Нафион-ДМСО. Это следует из значений функций $n_{ij}(r)$ (1.9 и 3.5 молекул ПК и ДМСО согласно рис. 3д и 3б соответственно) в первых минимумах функций $g_{ij}(r)$, где значения функций координационного числа меньше для системы Li-Нафион-ПК. Помимо этого, значения $n_{ij}(r)$ в первых минимумах $g_{ij}(r)$ позволяют отметить, что в среднем в системе Li-Нафион-ПК ионы Li^+ в равной степени окружены молекулами растворителя и сульфонатными группами олигомеров (рис. 3д, ДМЗг и 3г, ДМЗв), в то время как в системе Li-Нафион-ДМСО катионы предпочтительно окружаются молекулами растворителя (рис. 3б, ДМЗб и 3а, ДМЗа). Интересно, что существенное различие наблюдается при сравнении графиков на рис. 3в и 3е. Усредненная организация катионов лития относительно друг друга зависит от растворителя. В присутствии ПК функция радиального распределения (рис. 3е) имеет пик, который свидетельствует о том, что в системе Li-Нафион-ПК образуются ассоциаты более высокого порядка, чем в системе Li-Нафион-ДМСО. Поскольку значения $n_{ij}(r)$ свидетельствуют о том, что в системе Li-Нафион-ПК ионы лития в большей степени окружены сульфонатными группами олигомеров по сравнению с системой Li-Нафион-ДМСО (рис. 3г, ДМЗв и 3а, ДМЗа), то мы предполагаем, что образование ассоциатов более высокого порядка в системе Li-Нафион-ПК может происходить совместно со снижением степени диссоциации ионной пары $\text{Li}^+ \text{O}-\text{S}(\text{O}_2)-\text{Нафион}$, приводя к снижению ионной проводимости системы. Полученные в данной работе функции $g_{ij}(r)$ для системы Li-Нафион-ДМСО качественно согласуются с функциями радиального распределения, которые были представлены в исследо-

вании [21] для схожей системы, демонстрируя согласие структурной организации модельных систем, несмотря на различные приемы моделирования и незначительно отличающиеся условия проведения симуляций.

Оценка коэффициента самодиффузии

Для изучения динамических свойств моделируемых систем с помощью выражений (5), (6) оценили коэффициенты самодиффузии (табл. 3) для катионов лития, для атомов серы из сульфонатных групп олигомеров Нафион и для центров масс молекул растворителя. Зависимости среднеквадратичного смещения вышеуказанных частиц от времени симуляции ($MSD(t)$), которые описаны согласно выражению (6), и зависимости $\beta(t)$, оцененные по выражению (10), представлены в дополнительных материалах (рис. ДМ4–6). Границы линейной аппроксимации $MSD(t)$ для обеих систем приведены в табл. ДМ3.

Средние значения параметра β , описывающего поведение движения частиц, для системы Li-Нафион-ДМСО в диапазонах линейной аппроксимации $MSD(t)$ для катионов лития, атомов серы сульфонатных групп и центров масс молекул ДМСО находятся в интервалах (0.92, 1.14), (0.72, 0.95) и (0.94, 1.00) соответственно (рис. ДМ6а,в,д). Схожая ситуация наблюдается и в системе Li-Нафион-ПК: средние значения параметра β для Li^+ , атомов серы сульфонатных групп и молекул ПК находятся в интервалах (0.72, 1.04), (0.62, 0.84); только при $T = 333 \text{ K}$ среднее значение β составляло 0.99 и (0.86, 0.95) соответственно (рис. ДМ6б,г,е). Это свидетельствует о том, что в общем случае диффузионного режима достигли только катионы лития и молекулы растворителя. Для атомов серы из сульфонатных групп олиго-

Таблица 3. Оцененные методами МД коэффициенты самодиффузии катионов лития, атомов серы сульфонатных групп и молекул растворителя

$T, \text{ K}$	$D_{\text{Li}^+}^*, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{S}_{(\text{so3}-)}}^*, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{ДМСО}}^*, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{Li}^+}^*, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{S}_{(\text{so3}-)}}^*, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{ПК}}^*, \text{ м}^2/\text{с}$
	Li-Нафион-ДМСО			Li-Нафион-ПК		
333	$1.05 \cdot 10^{-10}$	$2.83 \cdot 10^{-12}$	$4.04 \cdot 10^{-10}$	$1.32 \cdot 10^{-11}$	$1.50 \cdot 10^{-12}$	$1.20 \cdot 10^{-10}$
313	$6.38 \cdot 10^{-11}$	$2.33 \cdot 10^{-12}$	$2.74 \cdot 10^{-10}$	$7.00 \cdot 10^{-12}$	$6.67 \cdot 10^{-13}$	$6.20 \cdot 10^{-11}$
293	—	—	—	$3.33 \cdot 10^{-12}$	$3.33 \cdot 10^{-13}$	$2.68 \cdot 10^{-11}$
294	$3.25 \cdot 10^{-11}$	$1.67 \cdot 10^{-12}$	$1.73 \cdot 10^{-10}$	—	—	—
273	$2.22 \cdot 10^{-11}$	$1.17 \cdot 10^{-12}$	$8.87 \cdot 10^{-11}$	$1.00 \cdot 10^{-12}$	$1.67 \cdot 10^{-13}$	$1.10 \cdot 10^{-11}$

меров Нафион в основном наблюдался субдиффузионный режим [39, 40, 42]. Нахождение частиц в субдиффузионном режиме может вносить вклад в погрешность оценки коэффициента самодиффузии.

Оцененные теоретическими методами коэффициенты самодиффузии (табл. 3) уменьшаются со снижением температуры, что качественно согласуется с экспериментальными данными [10]. Коэффициенты самодиффузии одинаковых типов частиц в системах Li-Нафион-ДМСО и Li-Нафион-ПК различаются в среднем примерно на один порядок. Другими словами, процессы перемещения катиона лития в системе с ДМСО более эффективны, чем в системе с ПК. Анализ коэффициентов самодиффузии находится в качественном согласии с результатами анализа функций радиального распределения и координационного числа. Кроме того, полученные коэффициенты самодиффузии для ионов лития и центров масс молекул ДМСО для системы Li-Нафион-ДМСО при температурах 313 К и 294 К (табл. 3) согласуются с коэффициентами, полученными при моделировании схожей системы при 300 К в работе [21] ($6.0 \cdot 10^{-11}$ м²/с и $2.7 \cdot 10^{-10}$ м²/с для ионов лития и молекул ДМСО соответственно), что демонстрирует сходство динамического поведения систем, несмотря на различные приемы проведения симуляций.

Оценка ионной проводимости

Используя выражение Нернста–Эйнштейна (7) и соотношение Эйнштейна (выражения (8), (9)), оценили значения ионной проводимости систем Li-Нафион-ДМСО и Li-Нафион-ПК (рис. 4). Зависимости промежуточных расчетных параметров от времени симуляции ($MSD_E(t)$ и $\beta_E(t)$) представлены на рис. ДМ7, а границы линейной аппроксимации $MSD_E(t)$ приведены в табл. ДМ4. Результаты расчетов сравнили с результатами экспериментов.

Диапазоны изменения значений ионной проводимости, оцененные теоретическими методами и определенные с помощью экспериментов, представлены в табл. 4. Анализ данных, представленных на рис. 4 и в табл. 4, позволяет отметить, что результаты теоретической оценки в целом находятся в согласии с экспериментальными данными в области температур от 333 К и до 273 К. Оценка ионной проводимости для схожей с Li-Нафион-ДМСО системы, полученная в работе [21] при температуре 300 К ($9.0 \cdot 10^{-4}$ См/см), находится в согласии со значениями ионной проводимости, полученными в данной работе при температурах 313 К и 294 К (рис. 4).

Важно отметить, что полученные с помощью соотношения Эйнштейна (выражения (8), (9)) температурные зависимости проводимости для обеих систем в среднем лучше согласуются

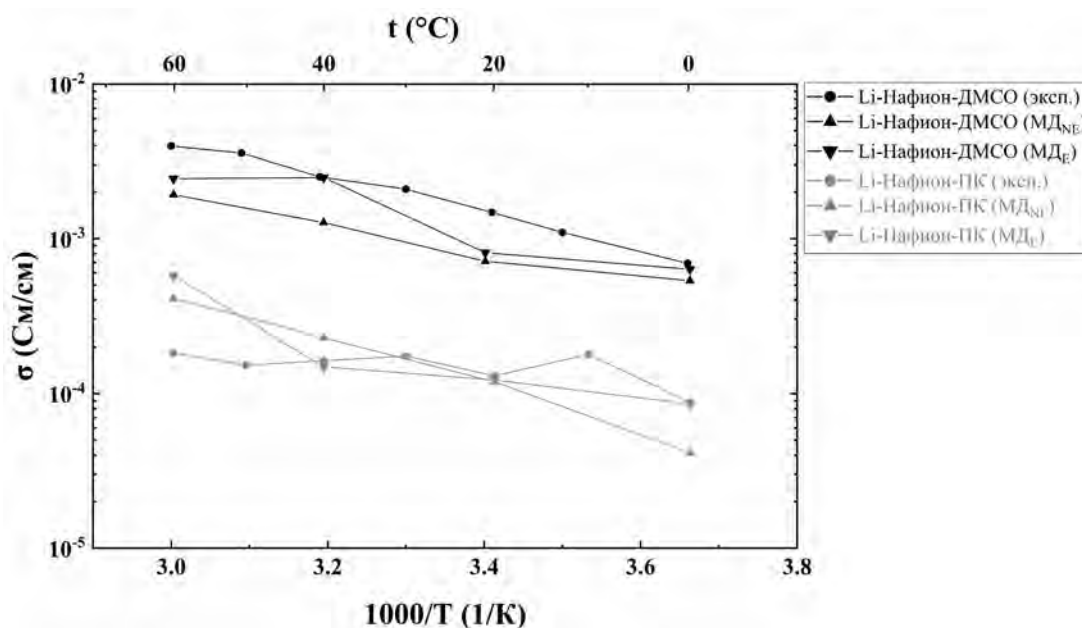


Рис. 4. Значения ионной проводимости систем Li-Нафион-ДМСО и Li-Нафион-ПК в зависимости от температуры, оцененные методами молекулярного моделирования (выражения (7) и (8), (9)) и полученные с помощью экспериментов, проведенных в данной работе и в исследовании [10].

Таблица 4. Диапазоны изменения значений ионной проводимости, полученные разными методами

Способ определения проводимости	$\sigma_{\text{Li-Нафийон-ДМСО}}$, См/см	$\sigma_{\text{Li-Нафийон-ПК}}$, См/см
Эксперимент	$3.98 \cdot 10^{-3}$ до $6.92 \cdot 10^{-4}$	$1.83 \cdot 10^{-4}$ до $8.76 \cdot 10^{-5}$
Выражение Нернста–Эйнштейна (7)	$1.92 \cdot 10^{-3}$ до $5.34 \cdot 10^{-4}$	$4.09 \cdot 10^{-4}$ до $4.14 \cdot 10^{-5}$
Соотношение Эйнштейна ((8), (9))	$2.45 \cdot 10^{-3}$ до $6.34 \cdot 10^{-4}$	$5.75 \cdot 10^{-4}$ до $8.58 \cdot 10^{-5}$

с экспериментальными данными относительно температурных зависимостей проводимости, которые были получены с помощью выражения Нернста–Эйнштейна. Это вполне ожидаемо, поскольку соотношение Эйнштейна позволяет учитывать вклады коррелированного и некоррелированного движения ионов, в то время как выражение Нернста–Эйнштейна учитывает только вклады некоррелированного движения ионов [22].

Для более качественных результатов оценки проводимости следует проводить дополнительные независимые МД-симуляции исследуемых систем для каждой температуры, чтобы выполнить должную статистическую обработку [28]. Однако дополнительные симуляции приведут к значительному увеличению затрат машинного времени, что помешает проведению достаточно быстрой предварительной оценки проводимости в подобных системах. Будущие исследования могут быть направлены на изучение влияния дополнительных независимых МД симуляций на качество результатов оцененной проводимости. Они также могут быть направлены на проверку применимости описанного в данной работе подхода к относительно быстрой оценке проводимости в других подобных системах в указанных температурных условиях с учетом границ фазового перехода таких систем [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методами молекулярного моделирования оценили физико-химические параметры систем Li-Нафийон-ДМСО и Li-Нафийон-ПК. Анализ функций радиального распределения и значений коэффициентов самодиффузии уже на данном этапе позволяет предположить, что ионная проводимость электролитной системы Li-Нафийон-ПК будет ниже проводимости Li-Нафийон-ДМСО. Другими словами, качественное изменение такого физико-химического параметра, как проводимость, можно оценить уже на стадии описания усредненной организации частиц,

входящих в состав исследуемых систем. Однако для количественной оценки ионной проводимости необходимо более тщательно анализировать траектории молекулярно-динамических симуляций. Анализ результатов данного исследования позволяет утверждать, что для систем, содержащих литированную мембрану Нафийон, рекомендуется применять соотношения Эйнштейна для обработки результатов МД симуляций. Предложенный в работе подход моделирования может быть использован для относительно быстрой оценки ионной проводимости в схожих электролитных системах в близком температурном интервале с учетом границ фазовых переходов таких систем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (№ государственной регистрации 124013000692-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы работы благодарят теоретическую группу “Кванты и динамика” <https://кванты-динамика.рф/> за помощь в проведении молекулярно-динамических симуляций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoo H.D., Markevich E., Salitra G., Sharon D., Aurbach D. // Mater. Today. 2014. V. 17. P. 110. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.02.014
2. Ding Y., Cano Z.P., Yu A., Lu J., Chen Z. // Electrochem. Energy Rev. 2019. V. 2. P. 1. DOI: 10.1007/s41918-018-0022-z
3. Yoon J.H., Cho W.-J., Kang T.H., Lee M., Yi G.-R. // Macromol. Res. 2021. V. 29. P. 509. DOI: 10.1007/s13233-021-9073-9

4. Kinlen P.J., Heider J.E., Hubbard D.E. // Sensors Actuators B Chem. 1994. V. 22. P. 13. DOI: 10.1016/0925-4005(94)01254-7
5. Luo Q., Zhang H., Chen J., Qian P., Zhai Y. // J. Memb. Sci. 2008. V. 311. P. 98. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.11.055
6. Xi J., Wu Z., Qiu X., Chen L. // J. Power Sources. 2007. V. 166. P. 531. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.01.069
7. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00159
8. Sanginov E.A., Borisevich S.S., Kayumov R.R., Istomina A.S., Evshchik E.Y., Reznitskikh O.G., Yaroslavtseva T.V., Melnikova T.I., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V. // Electrochim. Acta. 2021. V. 373. P. 137914. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137914
9. Yang L., Zeng J., Ding B., Xu C., Lee J.Y. // Adv. Mater. Interfaces. 2016. V. 3. P. 1600660. DOI: 10.1002/admi.201600660
10. Sanginov E.A., Evshchik E.Y., Kayumov R.R., Dobrovolskiy Y.A. // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 986. DOI: 10.1134/S1023193515100122
11. Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Lesnichaya V.A., Karelin A.I., Dobrovolsky Y.A. // Solid State Ionics. 2017. V. 300. P. 26. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.11.017
12. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E. // J. Memb. Sci. 2001. V. 184. P. 257. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00642-6
13. Cui S., Liu J., Selvan M.E., Keffer D.J., Edwards B.J., Steele W.V. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 2208. DOI: 10.1021/jp066388n
14. Zhou X., Chen Z., Delgado F., Brenner D., Srivastava R. // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. P. B82. DOI: 10.1149/1.2388735
15. Vishnyakov A., Neimark A.V. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 9586. DOI: 10.1021/jp0102567
16. Ohkubo T., Kidena K., Takimoto N., Ohira A. // J. Mol. Model. 2011. V. 17. P. 739. DOI: 10.1007/s00894-010-0767-8
17. Ohkubo T., Kidena K., Takimoto N., Ohira A. // J. Mol. Model. 2012. V. 18. P. 533. DOI: 10.1007/s00894-011-1091-7
18. Sun H., Yu M., Li Z., Almheiri S. // J. Chem. 2015. V. 2015. P. 169680. DOI: 10.1155/2015/169680
19. Jang S.S., Molinero V., Çağın T., Goddard W.A. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 3149. DOI: 10.1021/jp036842c
20. Tse Y.-L.S., Herring A.M., Kim K., Voth G.A. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 8079. DOI: 10.1021/jp400693g
21. Burlatsky S., Darling R.M., Novikov D., Atrazhev V.V., Sultanov V.I., Astakhova T.Y., Su L., Brushett F. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. A2232. DOI: 10.1149/2.0461610jes
22. Fong K.D., Self J., Diederichsen K.M., Wood B.M., McCloskey B.D., Persson K.A. // ACS Cent. Sci. 2019. V. 5. P. 1250. DOI: 10.1021/acscentsci.9b00406
23. Fong K.D., Self J., McCloskey B.D., Persson K.A. // Macromolecules. 2021. V. 54. P. 2575. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c02545
24. Schrödinger Release 2021-2: Maestro, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2021.
25. Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Evshchik E.Y., Sanginov E.A., Popov N.A., Bushkova O.V., Dobrovolsky Y.A. // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. P. 911. DOI: 10.1134/S1023193521060045
26. Banks J.L., Beard H.S., Cao Y., Cho A.E., Damm W., Farid R., Felts A.K., Halgren T.A., Mainz D.T., Maple J.R., Murphy R., Philipp D.M., Repasky M.P., Zhang L.Y., Berne B.J., Friesner R.A., Gallicchio E., Levy R.M. // J. Comput. Chem. 2005. V. 26. P. 1752. DOI: 10.1002/jcc.20292
27. Leontyev I., Stuchebrukhov A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 2613. DOI: 10.1039/c0cp01971b
28. Blazquez S., Abascal J.L.F., Lagerweij J., Habibi P., Dey P., Vlugt T.J.H., Moulτος O.A., Vega C. // J. Chem. Theory Comput. 2023. V. 19. P. 5380. DOI: 10.1021/acs.jctc.3c00562
29. Doi K., Chikazaki Y., Kawano S. // Fluid Dyn. Mater. Process. 2015. V. 11. DOI: 10.3970/fdmp.2015.011.001
30. Brandell D. // Polymer Electrolytes. Molecular dynamics simulations of Li ion and H-conduction in polymer electrolytes. Elsevier, 2010. P. 314–339. DOI: 10.1533/9781845699772.1.314
31. Raabe G. // Molecular Simulation Studies on Thermophysical Properties: With Application to Working Fluids. Maginn E., ed. Springer Singapore. Singapore, 2017.
32. Shim Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 28649. DOI: 10.1039/c8cp05190a
33. Rapaport D.C. // The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, 2004. DOI: 10.1017/CBO9780511816581
34. Maginn E.J., MESSERLY R.A., Carlson D.J., Roe D.R., Elliot J.R. // Living J. Comput. Mol. Sci. 2018. V. 1. P. 6324. DOI: 10.33011/livecoms.1.1.6324
35. Liu H., Maginn E. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 124507. DOI: 10.1063/1.3643124
36. Kumar G., Kartha T.R., Mallik B.S. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 26315. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06581

37. Sarangi S.S., Zhao W., Müller-Plathe F., Balasubramanian S. // *ChemPhysChem*. 2010. V. 11. P. 2001. DOI: 10.1002/cphc.201000111
38. France-Lanord A., Grossman J.C. // *Phys. Rev. Lett.* 2019. V. 122. P. 136001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.136001
39. Del Pópolo M.G., Voth G.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 1744. DOI: 10.1021/jp0364699
40. Kowsari M.H., Alavi S., Najafi B., Gholizadeh K., Dehghanpisheh E., Ranjbar F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 8826. DOI: 10.1039/c0cp02581j
41. https://github.com/OsherovPM/msd_E_for_ionic_conductivity
42. Gebremichael Y., Schröder T.B., Starr F.W., Glotzer S.C. // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 64. P. 051503. DOI: 10.1103/PhysRevE.64.051503

Estimation of Polyelectrolyte Ionic Conductivity Using Molecular Dynamics Method

P. M. Osherov¹, E. Yu. Evshchik^{2, 3, *}, A. V. Shikhovtseva², R. Z. Faizullin⁴,
E. M. Khamitov⁵, S. S. Borisevich²

¹*Institute of Intelligent Cybernetic Systems, National Research Nuclear University „MEPhI“,
Kashirskoye sh., 31, Moscow, 115409, Russia*

²*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences, 1,
Ak. Semyonov Avenue, 1, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9., Dolgoprudny, Moscow region, 141701, Russia*

⁴*Energy Technology Center, Skolkovo Institute of Science and Technology, territory of Skolkovo Innovation Center,
30 Bolshoi Blvd. 1, Moscow, 121205, Russia*

⁵*Ufa Institute of Chemistry, Ural Federal Research Center of RAS, 71, Oktyabrya Ave.,
Ufa, Republic of Bashkortostan, 450054, Russia*

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

This paper describes the procedure of developing a protocol for theoretical evaluation of the ionic conductivity of two polyelectrolyte systems consisting of oligomers simulating the lithium form of the Nafion-115 membrane plasticized in one case with dimethyl sulfoxide and in the other case with propylene carbonate. Model systems for theoretical calculations were constructed according to the values of the degree of swelling of the membrane in the mentioned solvents determined experimentally. The protocol for molecular dynamic simulations was selected taking into account the peculiarities of the structure and physicochemical properties of the components of the investigated systems. The analysis of molecular dynamic simulations trajectories included the evaluation of radial distribution functions and self-diffusion coefficients. The author's code written in the Python language was used to calculate ionic conductivity. The results of the theoretical calculations are in agreement with the experimental data. The modeling approach proposed in this work can be used for relatively fast estimation of ionic conductivity in similar electrolyte systems in a close temperature range up to the phase transition boundary.

Keywords: lithium-ion battery, molecular dynamic modeling, Nafion lithium membranes, ionic conductivity, polymer electrolyte with organic solvent