

МЕЖИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ И СТРУКТУРА ИОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ Bu_4NBr и Bu_4NBF_4 В АЦЕТОНИТРИЛЕ: МД МОДЕЛИРОВАНИЕ

Мареха Б. А., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

marekha@univer.kharkov.ua

Современные суперконденсаторы, использующие концентрированные растворы солей тетраалкиламмония (ТАА) в ацетонитриле (АН) в качестве электролитов, широко применяются в разнообразных накопителях электрической энергии. Однако ионная ассоциация и структура в этих системах и их влияние на эксплуатационные характеристики суперконденсаторов до сих пор недостаточно изучены.

Ранее нами были опубликованы результаты квантово-химического исследования структуры и параметров ЯМР для ряда солей ТАА [1], где было показано, что ионные пары $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{R}=\{\text{Et}, \text{Bu}\}$, $\text{X}=\{\text{Br}, \text{BF}_4\}$) относятся к разряду проникающих, в которых анион проникает в доступные пустоты в структуре многоатомного катиона, в результате чего наиболее подверженными влиянию аниона оказываются α -метиленовые атомы водорода катиона ТАА. Однако эти результаты относятся лишь к изолированным ионным парам. Для теоретического исследования этих явлений в электролитном растворе нами был привлечён метод классической молекулярной динамики.

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование растворов Bu_4NBr и Bu_4NBF_4 в АН (концентрации растворов ~ 1.5 и 0.1 моль/кг) производили при помощи программного комплекса MDNAES [2] с использованием разработанных ранее полноатомных моделей ионов. Анализ микроскопической структуры ионной подсистемы в этих растворах показал, что:

- 1) в системе существуют как неассоциированные ионы, так ионные пары и ионные агрегаты более сложного состава;
- 2) в ионных парах анион преимущественно координируется по трём из четырёх алкильных остатков катиона ТАА, в случае аниона три из четырёх атомов фтора ориентированы в сторону противоиона;
- 3) ионные пары и ионные агрегаты на их основе можно отнести к разряду проникающих, в которых в непосредственной близости к аниону находятся α -метиленовые атомы водорода катиона ТАА.

[1] Мареха Б.А., Лукинова Е.В., Калугин О.Н. Вестн. Харьк. Нац. Унив. Серия химия. – 2009. – №. 870, Вып. 17(40). – С. 88-94.

[2] Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. Вестн. Харьк. Унив. Химическая Серия. – 1999. – №. 454, Вып. 4(27). – С. 58-79.