ШИФР: Безмежний Всесвіт

## ПАРЦІАЛЬНИЙ МОЛЬНИЙ ОБ'ЄМ І ЕФЕКТИ СОЛЬВАТАЦІЇ ІОННИХ РІДИН НА ОСНОВІ ІМІДАЗОЛУ В ПРОПІЛЕНКАРБОНАТІ

## 3MICT

BC	ГУП		3
1	ЛІТЕР	РАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
	1.1	Парціальні мольні об'єми і іонна сольватація	5
	1.2	Молекулярно-динамічне моделювання структури іон-молекулярни	X
	систем	۱ 1	0
2	Екс	периментальна частина 1	.3
	2.1	Використані матеріали 1	3
	2.2	Вимірювання1	3
3	Резу	ультати експерименту 1	5
4	Мој	аекулярно-динамічне моделювання2	20
ВИ	CHOBK	ЭИ2	26
AH	ОТАЦІ	Я2	27
СП	ИСОК	ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ2	28

#### ВСТУП

Завдяки своїй структурі і рідкому стану при кімнатній температурі іонні рідини (IP) мають багато специфічних особливостей, таких як, незначний тиск парів, негорючість, широкий діапазон рідкого стану, висока термічна стабільність, висока сольватуюча здатність і широке електрохімічне вікно [1]. Як результат, іонні рідини мають різноманітні області застосування [2], наприклад, біокаталіз і органічні реакції [3], мастильні матеріали [4], сепарація та екстракція [5], накопичення енергії та хімічні джерела струму [6]. Суміші іонних рідин (особливо імідазолієвих) 3 апротонними розчинниками, такими як пропіленкарбонат (ПК), широко використовуються в літій-іонних батареях [7], суперконденсаторах [8] і сонячних елементах [9] завдяки меншій в'язкості і більшій рухливості іонів.

Беручи до уваги зростаючий інтерес до електрохімічного застосування іонних рідин, необхідне глибше розуміння фізико-хімічних властивостей сумішей іонних рідин з молекулярними розчинниками, оскільки ця інформація є дуже важливою для оптимізації та розробки нових електрохімічних пристроїв. Найважливіші для електрохімічного застосування властивості сумішей іонних розчинниками, рідин апротонними головним чином 3 визначаються мікроскопічною структурою та взаємодіями іон-іон та іон-розчинник. До теперішнього часу зроблено кілька спроб вивчення таких взаємодій з використанням теоретичних та експериментальних підходів, включаючи скануючу електронну мікроскопію [10], квантово-хімічний розрахунок [11], термодинамічні та транспортні властивості [12-15], ЯМР-спектроскопія [16], ІЧспектроскопія, раманова спектроскопія [17-18]. Але роль сольватації катіонів розчинників залишається незрозумілою. Доцільно молекулами досить використовувати комбінацію експериментальних і розрахункових методів для дослідження структури сольватації в таких складних системах, як суміші іонних рідин з апротонними розчинниками.

Вимірювання густини є одним з найпростіших, швидких та інформативних експериментальних методів, які можуть дати інформацію про ефекти сольватації за допомогою уявних парціальних мольних об'ємів електролітів та іонів. Незважаючи на те, що доступні літературні дані про густину деяких іонних рідин в ПК [19-22], все ж інформації про уявні парціальні мольні об'єми іонних рідин в таких системах недостатньо.

Виходячи з цього, в даній роботі з високою точністю була виміряна густина трьох бінарних сумішей іонних рідин: 1-бутил-3-метилімідазолія тетрафлуороборату (BMIMBF<sub>4</sub>), гексафлуорофосфату (BMIMPF<sub>6</sub>) і броміду (BMIMBr) в пропіленкарбонаті в діапазоні температур 298.15 – 358.15 К. Уявні парціальні мольні об'єми ( $V_{\phi}$ ) сумішей були розраховані за допомогою рівняння Мессона [23], для того щоб з'ясувати концентраційну залежність та визначити граничні парціальні мольні об'єми для оцінки ефектів сольватації. Додатково була вивчена мікроскопічну структуру першого сольватного шару 1-бутил-3метилімідазолія в пропіленкарбонаті при безкінечному розведенні за допомогою молекулярно-динамічного моделювання (МДМ).

## 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

#### 1.1 Парціальні мольні об'єми і іонна сольватація

При термодинамічних дослідженнях розчинів, зазвичай, розглядаються властивості, віднесені або до стандартного стану, або до кінцевої концентрації речовини [24]. Найчастіше в якості стандартного стану для розчиненої речовини використовується його стан в гіпотетичному розчині одиничної концентрації, в якому парціальний молярний об'єм, ентальпія і теплоємність розчиненої речовини такі, такі як в безкінечно розведеному розчині. Стан розчинника при цьому збігається з його властивостями в чистій рідині. При такому виборі стандартного стану в термодинамічних характеристиках будуть відображені взаємодії іон-розчинник та розчинник-розчинник та виключено іон-іонну.

Відповідно до співвідношень класичної термодинаміки, парціальна величина являє собою похідну екстенсивної властивості по числу молей одного з компонентів розчину при постійній температурі, тиску і складі [25]

$$\bar{f}_{i} = \left(\frac{\partial f_{o \delta u i}}{\partial n_{i}}\right)_{T, p, n_{1}, n_{2}, \dots, n_{i-1}}.$$
(1.1)

Крім парціальних мольних величин в термодинаміці розчинів набули поширення так звані уявні молярні величини. Нехай f – екстенсивна властивість розчину, що містить  $n_1$  молей розчинника і  $n_2$  молей розчиненої речовини, а  $f^0$  – будь-яка мольна властивість чистого розчинника, тоді уявна властивість  $f_{\phi}$  буде визначатися формулою

$$f_{\phi} = (f_{o\delta u_{\mu}} - n_1 f_1^{0}) / n_2 \tag{1.2}$$

або

$$f_{o \delta u \mu} = n_1 f_1^0 + n_2 f_{\phi} \,. \tag{1.3}$$

Залежність *f*<sub>общ</sub> від числа молей *n*<sub>2</sub> може бути представлена і емпіричним рівнянням [25]

$$f_{o \delta u \mu} = n_1 f_1^0 + a n_2 + b n_2^2 + c n_2^3.$$
 (1.4)

Підставляючи рівняння (1.4) в (1.2), отримуємо

$$f_{\phi} = a + b \, n_2 + c \, n_2^2, \tag{1.5}$$

а при диференціюванні (1.4) по n<sub>2</sub> маємо

$$\left(\frac{\partial f_{o \delta u u}}{\partial n_i}\right)_{T, p, n j} = \bar{f}_2 = a + 2bn_2 + 3cn_2^2.$$
(1.6)

Порівняння рівнянь (1.6) і (1.5) показує, що при  $n_2 \to 0$  уявна властивість  $f_{\phi} \to \overline{f_2}$  і в безкінечно розведеному розчині вони збігаються

$$f_{\varphi}^{0} = \overline{f}_{2}^{0}. \tag{1.7}$$

Однією з найважливіших парціальних величин, з якою пов'язані багато властивостей компонентів сумішей, є їх парціальний мольний об'єм

$$\bar{V}_{i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{i}}\right)_{T, p, n_{1}, n_{2}, \dots, n_{i-1}},$$
(1.8)

тобто частинна похідна від об'єму суміші по числу молей *і*-го компонента.

Граничний парціальний мольний об'єм електроліту може бути знайдений зі строго термодинамічних співвідношень [24]

$$\overline{V}_{2} = \overline{V}_{2}^{0} + \nu RT \left(\frac{\partial \ln y_{\pm}}{\partial P}\right)_{n_{1},T},$$
(1.9)

де y<sub>±</sub> – середній іонний коефіцієнт активності електроліту.

Для розрахунку граничних парціальних мольних об'ємів електролітів за рівнянням (1.9) необхідне знання залежності середнього іонного коефіцієнта активності електроліту від тиску. Так як подібні експериментальні дані відсутні для більшості систем, використання співвідношення (1.9) на сьогоднішній день утруднене.

Враховуючи, що об'ємні характеристики розчинів визначаються, головним чином, з даних про густину, розрахунок парціального мольного об'єму може бути проведений, як безпосередньо з експериментальних даних, так і з уявного мольного об'єму розчиненої речовини  $V_{\phi}$ . Відповідно до рівняння (1.2), уявний мольний об'єм являє собою різницю між об'ємом розчину, що містить 1 моль електроліту при даній концентрації, і об'ємом розчинника що входить до складу цього розчину.

$$V_{\varphi} = \frac{V - n_1 \cdot V_1^0}{n_2} \,. \tag{1.10}$$

На підставі рівняння (1.7) проводять розрахунок стандартних парціальних мольних об'ємів електролітів, використовуючи зв'язок з уявним мольним об'ємом електроліту в розчині при нескінченному розведенні

$$\bar{V}_{2}^{0} = V_{\varphi}^{0}. \tag{1.11}$$

Величину  $\overline{V}_2^0$  (граничний парціальний мольний об'єм – ГПМО) отримують екстраполяцією відповідної концентраційної залежності уявного мольного об'єму електроліту в розчині на безкінечне розведення.

На підставі аналізу експериментальних даних було встановлено, що парціальний молярний об'єм електроліту адитивно складається з іонних складових. Так як іонні складові є, в свою чергу, складною функцією природи розчинника, власних характеристик іона, а також відображають характер і інтенсивність іон-молекулярних взаємодій, однозначна інтерпретація сумарних величин  $\overline{V}_2^0$  складна. Більш цінну інформацію про характер взаємодій іонрозчинник та розчинник дають величини парціальних мольних об'ємів індивідуальних іонів при безкінечному розведенні  $\overline{V}_i^0$ .

Для опису концентраційної залежності уявних мольних об'ємів електролітів у воді Мессоном [23] було запропоновано напівемпіричне рівняння

$$V_{\phi} = \bar{V}_{2}^{0} + S_{V} c^{1/2}, \qquad (1.12)$$

де  $S_{\nu}$  – експериментальний тангенс кута нахилу для  $V_{\phi}$ .

Теоретичне обґрунтування правила Мессона дано в роботі [26], де показано, що на кривій залежності  $V_{\phi} = f(c^{1/2})$  має бути дві лінійні ділянки: одна

в області розбавлених розчинів з кутом нахилу, що відповідає теорії Дебая-Хюккеля, інший – в області високих і середніх концентрацій.

У роботах [24, 26] наведено екстраполяційне рівняння Редліха виду

$$V_{\phi} = \bar{V}_{2}^{0} + 2/3 A_{\nu} c^{1/2} + b c, \qquad (1.13)$$

де  $A_v$  – теоретичний граничний нахил для парціального мольного об'єму, який може бути розрахований на підставі теорії Дебая-Хюккеля.

Слід зазначити, що напівемпіричне рівняння Мессона (1.12) відрізняється від більш строгого рівняння Редліха (1.13) величиною bc, але для розведених розчинів все ж простіше та доцільніше використовувати рівняння Мессона.

Для граничних парціальних мольних об'ємів з точки зору інтерпретації експериментальних даних найбільший інтерес представляють саме іонні величини ГПМО  $\bar{V}_i^0$ .

Для вибору відповідного методу ділення сумарної величини ГПМО  $\overline{V}_2^0$  на іонні складові доречно коротко розглянути існуючі методи розподілу, що використовуються в сучасній літературі.

Досить широкий критичний огляд методів розподілу граничних парціальних мольних об'ємів  $\overline{V}_2^0$  на іонні складові в різних розчинниках був проведений Маркусом і Хефтером [27]. Серед ряду методів ними були розглянуті кілька груп, які або широко використовуються, або мають досить надійне теоретичне обґрунтування. Останні методи називаються "прямими" або "безпосередніми". До них відносяться: метод ультразвукового вібраційного потенціалу Ягер-Зана, метод відповідних іонів, екстраполяційний метод Конвея-Джолікера і метод Мукерджі, який використовує радіуси іонів лужних металів і галогенід іонів.

Одним з прямих методів дослідження об'ємних характеристик іонів, що дозволяє отримати "абсолютне" значення парціального мольної обсягу іона, є метод ультразвукового вібраційного потенціалу (УВП), запропонований Заной і

Ягером [24]. З використанням досить простих викладок можна показати, що для ГПМО катіона  $\bar{V}^0_+$  виконується наступне співвідношення

$$\overline{V}_{+}^{0} = t_{-}\overline{V}_{2}^{0} + \frac{1}{\rho_{0}} \left( t_{+}M_{+} - t_{-}M_{-} \right) - \frac{10^{5} \upsilon \phi \left( \lambda/2 \right)}{0.207 \rho_{0}}, \qquad (1.14)$$

де

 $\varphi(\lambda/2)$ - ультразвуковий вібраційний потенціал, який вимірюється між двома точками в електролітному розчині, що знаходяться на відстані напівхвилі  $\lambda/2$ ;

*v* - швидкість розповсюдження ультразвуку в розчині;

 $\rho_0$  - густина розчинника;

*t*<sub>±</sub> - числа переносу катіона и аніона;

 $M_{\pm}$  - молярні маси іонів.

Цим методом були визначені парціальні мольні об'єми іонів при 298.15К в воді і ряді неводних розчинників [24]. Необхідно також підкреслити, що вимірювання УВП були здійснені тільки Ягером та Заном з співробітниками, хоча і на декількох установках. Це, звичайно, не може служити критикою запропонованої методики, але остаточне визнання її надійності може статися тільки після отримання самоузгоджених результатів різними авторами.

Ряд методів знаходження об'ємних характеристик іонів заснований на порівнянні об'ємів електролітів з великими органічними іонами і модельних неелектролітів. У роботах [24, 27] проводиться зіставлення значень різних органічних електролітів, що містять іони  $R_4N^+$  і  $R_4M^-$ , з відповідними значеннями структурно подібних нейтральних органічних сполук  $R_4C$ . Було показано, що вплив заряду центрального атома велике і відносно слабко залежить від розміру іона. Отримана таким чином поправка на заряд іона дозволила визначити  $\overline{V_i}^0$  (Br<sup>-</sup>) в воді і метанолі.

Мукерджи [24] для визначення  $\overline{V_i}^0$  використовував рівняння

$$\bar{V}_{i}^{0} = \bar{V}_{int\,r}^{0} + \bar{V}_{el}^{0} \,, \tag{1.15}$$

дe

 $\overline{V}_{\text{int}r}^0$  - внутрішній (власний) об'єм іона;

 $\overline{V}_{el}^{0}$  - складова, обумовлена електрострикцією під дією іона.

Парціальний мольний об'єм іонів автор знаходив шляхом підбору значень  $\overline{V}_i^0(\mathbf{H}^+)$  таким чином, щоб на залежності  $\overline{V}_i^0 = f(R^3_{\kappa p})$  все однозарядних катіонів і аніонів потрапляли на одну пряму.

Метод відповідного електроліту базується на припущенні, що стандартна (що визначається) термодинамічна властивість X<sup>0</sup> будь-якого обраного симетричного електроліту CtAn може бути поділена певним чином між катіоном і аніоном. Відповідний електроліт вибирається з умови подібності катіона і аніона, щоб дотримувалося співвідношення

$$X^{0}(CtAn) = 2X^{0}(Ct^{+}) = 2X^{0}(An^{-}).$$
(1.16)

Досить часто в якості такої солі використовують тетрафенілборат тетрафеніларсонія Ph<sub>4</sub>AsBPh<sub>4</sub> або його фосфонієвий аналог Ph<sub>4</sub>PBPh<sub>4</sub>.

# 1.2 Молекулярно-динамічне моделювання структури іон-молекулярних систем

Ідея методу МДМ полягає в чисельному інтегруванні ньютоновских рівнянь руху частинок системи, що взаємодіють між собою по заданим потенціалам, з подальшим обчисленням статистичних середніх від мікроскопічних динамічних змінних вздовж траєкторій частинок у фазовому (координатноімпульсному) просторі [28]. Іон трактується як одно- або багатоатомна молекула з цілочисельним зарядом. Знаючи взаємне розташування всіх частинок в молекулі, можна обчислити міжатомні відстані, які зберігаються в процесі моделювання спеціальними алгоритмами. Для дослідження механізму сольватації в модельній системі в молекулі виділяються два основних центру координації (для катіона і аніона відповідно) і два додаткових центри координації, дозволяючь аналізувати орієнтацію молекул по відношенню до іона в його сольватних оболонках. Структурні характеристики – різні функції розподілу і функції, що описують статистично усереднені орієнтації деяких векторів. Функція радіального розподілу (ФРР) є фундаментальною характеристикою структури як для молекулярних, так і для іон-молекулярних систем. Вона обчислюється для всіх можливих типів пар частинок відповідно до рівняння [28]

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_j} \frac{n_{ij}(r)}{4\pi r^2 \Delta r},$$
 (1.17)

де

N – загальна кількість іонів;

 $n_{ij}(r)$  – середня кільність атомів сорту ј у шарі товщиною  $\Delta r$  від частинки сорта і;

V – об'єм системи;

r – відстань між атомами.

Зазвичай на ФРР можна виділити два чітко виражених максимуми і мінімуми, що дозволяє розділити область навколо іона на три області: перший і другий сольватний шар, а також об'ємний розчинник. Всі властивості, досліджувані в комплексі, аналізуються окремо для кожної області і внаслідок цього дають більш детальну інформацію про механізм іонної сольватації. Перші максимуми на ФРР відповідають найбільш імовірним відстаням між двома сусідніми атомами. Мінімуми на ФРР відповідають радіусу координаційної сфери. ФРР дозволяє розрахувати поточні координаційні числа N<sub>іj</sub>

$$N_{ij}(r) = \frac{N_j - \delta_{ij}}{V} \int_0^{r} 4\pi r^2 g_{ij}(r) \,\mathrm{d}r \,.$$
(1.18)

Координаційне число в межах першої координаційної сфери дорівнює середній кількості атомів типу ј, що знаходяться на відстані не більше ніж радіус координаційної сфери від заданного атома і.

#### 2 Експериментальна частина

#### 2.1 Використані матеріали

Іонні рідини 1-бутил-3-метилімідазолія тетрафлуороборат і бромід були придбані у Merck, а 1-бутил-3-метилімідазолія гексафлуорофосфат був придбаний у Solvionic (чистота 99,0 - 99,5% за масовою часткою). Іонні рідини попередньо були висушені при зниженому тиску в ультразвуковій бані при 50 – 60°С протягом 4-5 годин. 1-бутил-3-метилімідазолія бромід висушений при зниженому тиску у водяній бані при 85°С протягом 4-5 годин за допомогою роторного випарювача і потім перекристалізований з використанням рідкого азоту. Пропіленкарбонат (Merck 99%) переганяли при зниженому тиску і зберігали над молекулярними ситами (4 Å) і передистилювали при зниженому Вміст пропіленкарбонаті тиску перед використанням. води В був проконтрольований титруванням за Карлом Фішером і становив менше 80 м.д.

#### 2.2 Вимірювання

Для вимірювання густини для кожної з систем IP + ПК використовували серію з 10 розчинів в діапазоні концентрацій від  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>. Розчини готували гравіметрично шляхом розведення з концентрованого, враховуючи поправку на силу Архімеда. Всі розчини готували у висушеному боксі над  $P_2O_5$ . Також розчини були протестовані на вміст води, який становив приблизно 100 м.д. для кожного.

Вимірювання густини проводили за допомогою денсиметра з коливальною трубкою Mettler Toledo DM 50 при 298.15, 318.15, 338.15 і 358.15 К з точністю 0,02 К (контроль температури Пельтьє) і корекцією в'язкості. Кожне значення густини розчину є середнім значенням із п'яти вимірювань з відтворюваністю  $\pm 2.10^{-5}$ , а точність приладу становить  $\pm 3.10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>. Калібрування денсиметра

проводилося з використанням ультрачистої води і повітря при атмосферному тиску та 293.5 К.

### 3 Результати експерименту

Експериментальні дані густини досліджуваних систем представлені в таблиці 3.1. Літературні дані густини пропіленкарбона при 298.15 К знаходяться в інтервалі 1.1890 – 1.2001 г/см<sup>3</sup> [29-40].

**Таблиця 3.1.** Зміна густини розчинів ВМІМВF<sub>4</sub>, ВМІМРF<sub>6</sub>, ВМІМВг в ПК в порівнянні з чистим розчинником ( $\Delta d$ , г/см<sup>3</sup>) як функція молярних концентрацій (с, моль/дм<sup>3</sup>) при досліджуваних температурах

С	$\Delta d$	С	$\Delta d$	С	$\Delta d$	
BMIMBF <sub>4</sub>		BMIMPF <sub>6</sub>		BMIMBr		
$T = 298.15, d_0 = 1.19932$						
0.00663	0.00012	0.00641	0.00033	0.00497	0.00038	
0.01120	0.00029	0.01050	0.00050	0.00962	0.00045	
0.01850	0.00042	0.01690	0.00081	0.01520	0.00063	
0.02850	0.00051	0.02510	0.00117	0.02230	0.00079	
0.03700	0.00045	0.03400	0.00142	0.03180	0.00109	
0.04420	0.00061	0.04430	0.00262	0.04290	0.00125	
0.05600	0.00070	0.05660	0.00265	0.05480	0.00165	
0.07930	0.00059	0.07370	0.00244	0.06760	0.00176	
0.08400	0.00081	0.08560	0.00333	0.08310	0.00219	
0.12200	0.00074	0.12420	0.00281	0.11980	0.00299	
$T = 318.15, d_0 = 1.17814$						
0.00651	0.00030	0.00630	0.00033	0.00489	0.00032	
0.01100	0.00050	0.01030	0.00048	0.00945	0.00046	
0.01820	0.00051	0.01660	0.00085	0.01490	0.00067	
0.02800	0.00065	0.02470	0.00116	0.02190	0.00094	
0.03640	0.00073	0.03340	0.00145	0.03120	0.00115	
0.04340	0.00075	0.04350	0.00283	0.04220	0.00148	

## Продовження Таблиці 3.1

С	$\Delta d$	С	$\Delta d$	С	$\Delta d$
0.05500	0.00088	0.05560	0.00270	0.05380	0.00174
0.07790	0.00079	0.07240	0.00248	0.06640	0.00206
0.08260	0.00110	0.08410	0.00340	0.08170	0.00249
0.11990	0.00109	0.12210	0.00314	0.11770	0.00328
	l	T = 338.15, a	$l_0 = 1.15702$	L	
0.00640	0.00029	0.00618	0.00033	0.00480	0.00032
0.01080	0.00041	0.01010	0.00046	0.00928	0.00047
0.01790	0.00048	0.01630	0.00078	0.01460	0.00065
0.02750	0.00062	0.02420	0.00107	0.02150	0.00090
0.03570	0.00071	0.03280	0.00149	0.03070	0.00113
0.04260	0.00069	0.04280	0.00283	0.04140	0.00147
0.05400	0.00090	0.05460	0.00274	0.05290	0.00182
0.07650	0.00087	0.07110	0.00251	0.06520	0.00209
0.08110	0.00107	0.08260	0.00346	0.08020	0.00258
0.11780	0.00122	0.11990	0.00319	0.11560	0.00344
	l	T = 358.15, a	$l_0 = 1.13587$	L	
0.00628	0.00020	0.00607	0.00030	0.00471	0.00030
0.01060	0.00031	0.00992	0.00047	0.00911	0.00045
0.01750	0.00041	0.01600	0.00076	0.01440	0.00066
0.02700	0.00056	0.02380	0.00114	0.02120	0.00088
0.03510	0.00067	0.03220	0.00152	0.03010	0.00116
0.04190	0.00075	0.04200	0.00288	0.04060	0.00152
0.05310	0.00093	0.05360	0.00281	0.05190	0.00188
0.07520	0.00092	0.06980	0.00256	0.06410	0.00217
0.07960	0.00125	0.08110	0.00356	0.07870	0.00269
0.11560	0.00136	0.11770	0.00326	0.11350	0.00364

Уявні парціальні мольні об'єми ( $V_{\phi}$ ) іонних рідин в ПК були розраховані з використанням експериментальних даних густини розчинника ( $d_0$ ) і розчинів (d), відповідно:

$$V_{\phi} = \left(1 - \frac{d}{d_0}\right) \frac{1000}{c} + \frac{M_2}{d_0}$$
(3.1)

де  $M_2$  – молярна маса IP.

Отримані дані (рисунок 3.1) описані за допомогою рівняння Мессона (3.2), у відповідності з яким уявний парціальний мольний об'єм електроліту має лінійну залежність від кореня квадратного з молярної концентрації [23].





Значення граничних парціальних мольних об'ємів були отримані шляхом екстраполяції концентраційної залежності до безкінечного розведення. Як видно з рисунок 3.2, значення граничних парціальних мольних об'ємів досліджуваних ІР в ПК дещо зростає зі збільшенням температури.

(3.2)



**Рисунок 3.2.** Температурна залежність граничних парціальних мольних об'ємів IP в ПК.

Для того щоб оцінити іонний внесок в граничні парціальні мольні об'єми були використані схеми ділення на іонні складові (3.3-3.5) та доступні літературні дані по парціальним мольним об'ємам аніонів [41] і солей літію [41] в ПК при 298.15 К.

$$Br^{-} \xrightarrow{\text{LiBr}} Li^{+} \xrightarrow{\text{LiBF}_{4}} BF_{4}^{-} \xrightarrow{\text{BMIMBF}_{4}} BMIM^{+}$$
(3.3)

$$Br^{-} \xrightarrow{\text{LiBr}} Li^{+} \xrightarrow{\text{LiPF}_{6}} PF_{6}^{-} \xrightarrow{\text{BMIMPF}_{6}} BMIM^{+}$$
(3.4)

$$Br^{-} \xrightarrow{BMIMBr} BMIM^{+}$$
(3.5)

Значення граничного парціального мольного об'єму катіона ВМІМ<sup>+</sup> і вихідні літературні дані, наведені в таблиці 3.2.

Результати, наведені в таблиці 3.2, показують, що значення граничного парціального мольного об'єму значення катіона отриманого з даних по трьом IP з різними аніонами, близькі один до одного, що підтверджує достовірність отриманих експериментальних даних і використовуваних схем поділу.

$\overline{V}_2^{0}$ , см $^3$ /моль	$\overline{V}_{_{-}}^{0}$ , см $^{3}$ /моль	$\overline{V}^0_{\scriptscriptstyle +}$ , см $^3$ /моль
BMIMBF <sub>4</sub>	BF4-	BMIM <sup>+</sup>
161	47 [41]	114
BMIMPF <sub>6</sub>	$PF_{6}$	BMIM <sup>+</sup>
188	73 [41]	115
BMIMBr	Br⁻	BMIM <sup>+</sup>
141	26 [41]	115

Таблиця 3.2. Граничні парціальні мольні об'єми при 298.15 К

Для більш детальної інтерпретації отриманих даних було допущено, що граничний парціальний мольний об'єм іона може бути представлений сумою власного об'єму іона ( $\bar{V}_{intr}^{0}$ ) і додатковим значенням ( $\Delta \bar{V}_{i}^{0}$ ), що описує ефекти сольватації в найближчому просторі навколо іона

$$\overline{V}_i^0 = \overline{V}_{intr}^0 + \Delta \overline{V}_i^0.$$
(3.6)

Для оцінки власного мольного об'єму катіона ВМІМ<sup>+</sup> спочатку було проведено квантово-хімічний розрахунок на рівні M062X / 6-311++G (d, p) з метою оптимізації його геометрії у вакуумі за допомогою пакета програм Gaussian 09 [42]. Потім об'єм катіона, визначений як об'єм в контурі густиною 0,001 електрон/Бор<sup>3</sup>, був оцінений шляхом усереднення десяти відповідних значень. Радіус іонів обчислювався з припущення сферичності іонів і склав 0,364 нм. А середній власний мольний об'єм катіона ВМІМ<sup>+</sup>  $V_{intr}^0$  був оцінений як 122 см<sup>3</sup>/моль. Порівняння власного (122 см<sup>3</sup>/моль) і експериментального граничного парціального мольного об'єму (115 см<sup>3</sup>/моль) дозволяє зробити висновок про «від'ємний» внесок сольватації ( $\Delta V_i^0 = -7$  см<sup>3</sup>/моль) у величину  $V_{+}^0$ для катіона ВМІМ<sup>+</sup> в ПК, що означає проникнення розчинника у внутрішній простір катіона.

#### 4 Молекулярно-динамічне моделювання

З метою дослідження мікроструктури сольватної оболонки катіона ВМІМ<sup>+</sup> (рисунок 4.1) в ПК, було проведено молекулярно-динамічне моделювання (МДМ) системи безкінечно розведеного розчину.



**Рисунок 4.1**. Структура катіона 1-бутил-3-метилімідазолія з позначенням атомів, що використовується в МДМ.

МДМ проводилося за допомогою програмного пакета MDNAES [28]. Міжчастинкові взаємодії були представлені сумою кулонівських та Леннард-Джонсових (ЛД) (12, 6) потенціалів.

$$U(\mathbf{r}) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right]$$
(4.1)

Перехресні параметри ЛД (12, 6) обчислювалися за допомогою комбінаційних правил Лоренца-Бертло:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}, \ \sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$$
(4.2, 4.3)

Електростатичні взаємодії обробляли методом реакційного поля:

$$U_{ij}^{RF} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left( \frac{1}{r_{ij}} - b_0 \frac{r_{ij}}{2R_{cut}^3} + \frac{1}{R_{cut}} \left( \frac{b_0}{2} - 1 \right) \right), \ b_0 = \frac{2(\varepsilon_{RF} - 1)}{2\varepsilon_{RF} + 1}$$
(4.4, 4.5)

де  $R_{cut}$  і  $\varepsilon_{RF}$  є радіусом обрізання та діелектричною проникністю вище радіуса  $R_{cut}$ , відповідно. Техніка зрушеної сили була застосовувана до взаємодій ЛД (12, 6).

Було проведене моделювання системи, що складається з 215 молекул ПК і 1 катіона ВМІМ<sup>+</sup> в кубічній комірці з періодичними граничними умовами у всіх напрямках, в NVT ансамблі при 298.15 К з використанням термостата Берендсена. Встановлений часовий крок дорівнював 0,5 фс. Досліджувана система приводилася в рівновагу протягом 500 пс, за чим слідував етап розрахунку структурних параметрів протягом ще 500 пс. Діелектрична проникність та густина системи були встановлені відповідно 64,92 [43] та 1198,0 кг/м<sup>3</sup> [44] (що відповідає параметрам чистого розчинника).

В даній роботі для пропіленкарбонату параметри моделі силового поля були взяті з роботи [45]. Модель ПК семицентрова, з об'єднаними атомами: CH, CH<sub>2</sub> і CH<sub>3</sub>, які були замінені одиничними центрами взаємодії (рисунок 4.2).



Рисунок 4.2. Структура неповноатомної моделі ПК.

Для МДМ катіона ВМІМ<sup>+</sup> було використане нежорстке і повноатоме силове поле Мондаля і Баласубраманіана [46] з модифікацією парціальних зарядів, що була нещодавно запропонованої [47]. Зокрема, парціальні заряди на атомах катіона ВМІМ<sup>+</sup> були модифіковані таким чином, щоб у безкінечно розведеному розчині відновити сумарний заряд катіона, рівний +1, порівняно з сумарним зарядом +0,79 у вихідній моделі Мондаля і Баласубраманіана (таблиця 4.1).

Атом	Атом Оригінал	
Ν	0.140	0.184
$C_R$	-0.010	-0.013
$\mathbf{C}_{\mathbf{W}}$	-0.110	-0.144
HA	0.180	0.236
H <sub>B</sub>	0.170	0.223
$\mathbf{C}_1$	-0.250	-0.328
$H_1$	0.120	0.1574
$\mathbf{C}_2$	-0.076	-0.076
H <sub>C</sub>	0.098	0.098
$C_S$	-0.196	-0.196
CT	-0.294	-0.294
Сумарний заряд		10
катіона	+0.79	+1.0

**Таблиця 4.1**. Парціальні заряди на атомах (q, |e|) згідно з моделлю Мондаля і Баласубраманіана[46] (оригінал) та використані в даній роботі

Мікроскопічну структуру сольватного шару катіона ВМІМ<sup>+</sup> в ПК була проаналізована в термінах функції радіального розподілу (ФРР) і поточних координаційних чисел (ПКЧ). По результатам аналізу атом-атомних (катіонрозчинник) ФРР і ПКЧ можна зробити висновок, що найбільш ймовірним координаційним центром молекули ПК є карбонільний атом кисню. Який в основному взаємодіє з атомами гідрогену імідазольного кільця катіона ВМІМ<sup>+</sup>.

Як видно з рисунку 4.3, карбонільний атом кисню ПК (O1) переважно координується з атомом  $H_A$ , що має найвищий позитивний заряд в імідазольному кільці катіона BMIM<sup>+</sup> (таблиця 4.1). O1 менш координований з атомами  $H_B$  і ще менше з атомами вуглецю імідазольного кільця  $C_R$  і  $C_W$ .



**Рисунок 4.3**. ФРР міжатомних взаємодій між карбонільним атомом кисню ПК і атомами імідазольного кільця катіона BMIM<sup>+</sup>.

На основі міжатомних ФРР були оцінені межі першого сольватного шару, що дало змогу оцінити ПКЧ (рисунок 4.4). Перші максимуми на ФРР відповідають найбільш ймовірним відстаням між двома сусідніми атомами (r<sub>max,1</sub>), а перші мінімуми відповідають радіусам першого сольватного шару (r<sub>min,1</sub>) (таблиця 4.2). Координаційні числа (таблиця 4.2) були отримані з функцій ПКЧ, використовуючи радіуси першого сольватного шару, отримані з ФРР для тих самих міжатомних взаємодій.



**Рисунок 4.4**. ПКЧ для міжатомних взаємодій між карбонільним атомом кисню ПК і атомами імідазольного кільця катіона BMIM<sup>+</sup>.

Пари атомів	$r_{max,1}$ , HM	<i>r<sub>min,1</sub></i> , HM	Координаційне
			число
O-H <sub>A</sub>	0.201	0.420	2.84
O-C <sub>R</sub>	0.295	0.410	2.92
O-H <sub>B</sub>	0.229	0.355	1.70
O-C <sub>W</sub>	0.319	0.390	2.25

**Таблиця 4.2.** Структурні параметри міжатомних взаємодій катіон-розчинник в межах першого сольватного шару для катіона BMIM<sup>+</sup> в ПК

Оцінка таблиці 4.2 показує, що приблизно 3 молекул ПК розміщені навколо атомів  $H_A$  і  $C_R$  та приблизно 2 молекули ПК розташовані навколо атомів  $H_B$  і  $C_W$  імідазольного кільця. В цілому міжатомні взаємодії O1 –  $H_A$  і O1–  $H_B$  показують, що в першому сольватному шарі катіона ВМІМ<sup>+</sup> знаходиться 5 або 6 молекул ПК. На основі цих даних одна з можливих миттєвих конфігурацій першого сольватного шару зображена на рисунку 4.5.



Рисунок 4.5. Миттєва конфігурація першого сольватного шару катіона BMIM<sup>+</sup>

24

Також слід зазначити, що найбільш ймовірна відстань карбонільного атома кисню від центру імідазольного кільця становить 0,329 нм, що менше, ніж внутрішній радіус катіона (0,364 нм), отриманий з квантово-хімічних розрахунків. Цей факт свідчить про проникнення ПК у внутрішній простір катіона. Така організація сольватного шару призводить до від'ємного внеску сольватації в об'єм, що відповідає вищенаведеним результатам денсиметричного експерименту.

#### ВИСНОВКИ

В роботі з високою точністю була досліджена густина бінарних систем іонних рідин BMIMBF<sub>4</sub>, BMIMPF<sub>6</sub>, BMIMBr в ПК при 298.15, 318.15, 338.15 і 358.15 К. З отриманих експериментальних даних за допомогою рівняння Мессона були отримані граничні парціальні мольні об'єми IP в ПК і розділені на іонні внески. Встановлено, що граничні парціальні мольні об'єми катіона BMIM<sup>+</sup>, отримані з трьох IP з різними аніонами, мають однакові значення і дорівнюють 115 см<sup>3</sup>/моль, що свідчить про правильність проведеного експерименту та обробки даних.

З метою оптимізації геометрії та отримання внутрішнього радіуса катіона ВМІМ<sup>+</sup> було проведено квантово-хімічний розрахунок (КХР). Радіус, отриманий з КХР, становив 0,364 нм, а власний об'єм катіона – 122 см<sup>3</sup>/моль. При порівнянні об'єму катіона, отриманого з експериментальних денсиметричних даних та отриманого з КХР, можна зробити висновок про те, що сольватація катіона дає від'ємний внесок у об'єм іона в ПК.

Мікроструктура першого сольватного шару катіона ВМІМ<sup>+</sup> в ПК була досліджена шляхом МДМ безкінечно розведеного розчину, що складався з 1 катіона ВМІМ<sup>+</sup> в 215 молекулах ПК в ансамблі NVT при 298.15 К. Показано, що найбільш ймовірним координаційним центром молекули ПК у відношенні до катіона ВМІМ<sup>+</sup> є карбонільний атом кисню, який головним чином взаємодіє з атомами гідрогену імідазольного кільця катіона ВМІМ<sup>+</sup>. Це призводить до формування першого сольватного шару, що складається з 5-6 молекул ПК, які прагнуть проникнути у внутрішній простір катіона.

#### АНОТАЦІЯ

На теперішній час іонні рідини (IP) в сумішах з органічними молекулярними рідинами (MP) широко використовуються в різноманітних електрохімічних приладах [48]. В таких системах використовують, як правило, IP на основі 1-бутил-3-метилімідазолія (BMIM<sup>+</sup>), а також розчинники з широким електрохімічним вікном: ацетонітрил, у-бутиролактон та пропіленкарбонат [1]. У зв'язку з тим, що важливі для електрохімічного застосування макроскопічні властивості таких систем в основному залежать від сольватних взаємодій, метою роботи є дослідження ефектів сольватації, іон-іонних та іон-молекулярних взаємодій. Об'єктами досліджень в даній роботі є розчини іонних рідин 1-бутил-3-метилімідазолія тетрафлуороборату, гексафлуорофосфату та броміду в пропіленкарбонаті при 298.15, 318.15, 338.15 і 358.15 К в діапазоні концентрацій 0.005 - 0.1 моль/дм<sup>3</sup>. Для дослідження процесів сольватації був використаний експеримент поєднанні молекулярно-динамічним денсиметричний V 3 моделюванням. Граничний парціальний молярний об'єм катіона BMIM<sup>+</sup>, отриманий з трьох іонних рідин з різними аніонами, має однакову величину. Власний радіус катіона ВМІМ<sup>+</sup> розрахований квантово-хімічно виявився більшим ніж отриманий з експерименту по густині і вказує на те, що сольватація вносить від'ємний вклад до уявного парціального мольного об'єму іона в пропіленкарбонаті. За допомогою молекулярно-динамічного моделювання безкінечно розведеного розчину катіона ВМІМ<sup>+</sup> в пропіленкарбонаті було встановлено, що перший сольватний шар катіона складається з 5-6 молекул пропіленкарбонату, що проникають у внутрішній простір катіона, що узгоджується з результатами денсиметричного експерименту.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ue, M.; Takeda, M.; Toriumi, A.; Kominato, A.; Hagiwara, R.; Ito, Y., Application of Low-Viscosity Ionic Liquid to the Electrolyte of Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150* (4), A499-A502.

2. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (1), 123-150.

3. Husson, E.; Hadad, C.; Huet, G.; Laclef, S.; Lesur, D.; Lambertyn, V.; Jamali, A.; Gottis, S.; Sarazin, C.; Nguyen Van Nhien, A., The effect of room temperature ionic liquids on the selective biocatalytic hydrolysis of chitin via sequential or simultaneous strategies. *Green Chemistry* **2017**, *19* (17), 4122-4131.

4. Gong, X.; West, B.; Taylor, A.; Li, L., Study on Nanometer-Thick Room-Temperature Ionic Liquids (RTILs) for Application as the Media Lubricant in Heat-Assisted Magnetic Recording (HAMR). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55* (22), 6391-6397.

5. Shi, C.; Jia, Y.; Zhang, C.; Liu, H.; Jing, Y., Extraction of lithium from salt lake brine using room temperature ionic liquid in tributyl phosphate. *Fusion Engineering and Design* **2015**, *90*, 1-6.

6. R. MacFarlane, D.; Tachikawa, N.; Forsyth, M.; Pringle, J.; Howlett, P.; Elliott, G.; Davis, J.; Watanabe, M.; Simon, P.; Angell, C., *Energy applications of ionic liquids*. 2014; Vol. 7, p 232.

7. Chagnes, A.; Diaw, M.; Carré, B.; Willmann, P.; Lemordant, D., Imidazoliumorganic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries. *Journal of Power Sources* **2005**, *145* (1), 82-88.

8. Ruiz, V.; Huynh, T.; Sivakkumar, S. R.; Pandolfo, A. G., Ionic liquid-solvent mixtures as supercapacitor electrolytes for extreme temperature operation. *RSC Advances* **2012**, *2* (13), 5591-5598.

9. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M., A New Ionic Liquid Electrolyte Enhances the Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (48), 13280-13285.

10. Hardwick, L. J.; Buqa, H.; Holzapfel, M.; Scheifele, W.; Krumeich, F.; Novák, P., Behaviour of highly crystalline graphitic materials in lithium-ion cells with propylene carbonate containing electrolytes: An in situ Raman and SEM study. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (15), 4884-4891.

11. Allen, J. L.; Borodin, O.; Seo, D. M.; Henderson, W. A., Combined quantum chemical/Raman spectroscopic analyses of Li+ cation solvation: Cyclic carbonate solvents—Ethylene carbonate and propylene carbonate. *Journal of Power Sources* **2014**, *267*, 821-830.

12. Zhao, Y.; Wang, J.; Lu, H.; Lin, R., Standard partial molar volumes of some electrolytes in ethylene carbonate based mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2004**, *36* (1), 1-6.

13. Marcus, Y., The Standard Partial Molar Volumes of Ions in Solution. Part 3. Volumes in Solvent Mixtures Where Preferential Solvation Takes Place. *Journal of Solution Chemistry* **2005**, *34* (3), 317-331.

14. Krakowiak, J., Apparent molar volumes and compressibilities of tetrabutylammonium bromide in organic solvents. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43* (6), 882-894.

15. Roy, M. N.; Chanda, R.; Chakraborti, P.; Das, A., Conductivity is a contrivance to explore ion-pair and triple-ion structure of ethanoates in tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide and their binaries. *Fluid Phase Equilibria* **2012**, *322-323*, 159-166.

16. Giesecke, M.; Meriguet, G.; Hallberg, F.; Fang, Y.; Stilbs, P.; Furo, I., Ion association in aqueous and non-aqueous solutions probed by diffusion and electrophoretic NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (5), 3402-3408. 17. Molinou, I. E.; Tsierkezos, N. G., Study of the interactions of Sodium Thiocyanate, Potassium Thiocyanate and Ammonium Thiocyanate in water+N,N-dimethylformamide mixtures by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008**, *71* (3), 954-958.

18. Moon, H.; Mandai, T.; Tatara, R.; Ueno, K.; Yamazaki, A.; Yoshida, K.; Seki, S.; Dokko, K.; Watanabe, M., Solvent Activity in Electrolyte Solutions Controls Electrochemical Reactions in Li-Ion and Li-Sulfur Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (8), 3957-3970.

19. Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D., Effect of Temperature and Composition on the Transport and Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Ionic Liquid N-Butyl-N-methylpyrrolidinium bis(Trifluoromethanesulfonyl)imide and Propylene Carbonate. *Journal of Solution Chemistry* **2010**, *39* (7), 921-942.

20. Pires, J.; Timperman, L.; Jacquemin, J.; Balducci, A.; Anouti, M., *Density, conductivity, viscosity, and excess properties of (pyrrolidinium nitrate-based Protic Ionic Liquid + propylene carbonate) binary mixture.* 2013; Vol. 59, p 10-19.

21. Vraneš, M.; Zec, N.; Tot, A.; Papović, S.; Dožić, S.; Gadžurić, S., Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide+propylene carbonate binary mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2014**, *68*, 98-108.

22. Zhang, Q.; Li, Q.; Liu, D.; Zhang, X.; Lang, X., Density, dynamic viscosity, electrical conductivity, electrochemical potential window, and excess properties of ionic liquid N-butyl-pyridinium dicyanamide and binary system with propylene carbonate. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *249*, 1097-1106.

23. Masson, D. O., XXVIII. Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1929**, 8 (49), 218-235.

24. Крестов, Г. А.; растворов, И. х. н., Ионная сольватация. "Наука": 1987.

25. Годнев И.Н., К. К. С., Воробьев Н.К. и др.; Под ред. К.С. Краснова., Физическая химия. Учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов. *М.: Высш. школа*, **1982**, 687с.

26. Вопросы физической химии растворов электролитов (Под ред. Г.И. Микулина). - Л.: Химия **1986**, 418.

27. Hefter, G.; Marcus, Y., A critical review of methods for obtaining ionic volumes in solution. *Journal of Solution Chemistry* **1997**, *26* (3), 249-266.

28. Kalugin, O. N., Volobuev, M.N., Kolesnik, Ya.V., MDNAES: the program set for computer modelling of ion-molecular systems by using molecular dynamics method. *Kharkov University Bulletin* **1999**, *454* 58-79.

29. Jansen, M. L.; Yeager, H. L., Conductance study of 1-1 electrolytes in propylene carbonate. *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77* (26), 3089-3092.

30. Casteel, J. F.; McNeeley, H. B.; Sears, P. G.; Angel, J. R., *Conductance-viscosity studies on some moderately concentrated nonaqueous electrolyte solutions from minus 50 degree to 125 degree c - 2. Solutions of Pr*<sub>4</sub>*NBr, Bu*<sub>4</sub>*NBr, and Bu*<sub>4</sub>*NI in propylene carbonate.* 1975; Vol. 122, p 319-324.

31. Salomon, M.; Plichta, E., Conductivities and ion association of 1:1 electrolytes in mixed aprotic solvents. *Electrochimica Acta* **1983**, *28* (11), 1681-1686.

32. Muhuri, P. K.; Hazra, D. K., Electrical conductances for some tetraalkylammonium bromides, lithium tetrafluoroborate and tetrabutylammonium tetrabutylborate in propylene carbonate at 25 °C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87* (21), 3511-3513.

33. Ue, M., Conductivities and ion association of quaternary ammonium tetrafluoroborates in propylene carbonate. *Electrochimica Acta* **1994**, *39* (13), 2083-2087.

34. Barthel, J.; Utz, M.; Groß, K.; Gores, H. J., Temperature and composition dependence of viscosity I. Propylene carbonate-dimethoxyethane mixtures and thermodynamics of fluid flow. *Journal of Solution Chemistry* **1995**, *24* (11), 1109-1123.

35. D'Aprano, A.; Salomon, M.; Iammarino, M., Conductance of alkali metal perchlorates in propylene carbonate at 25°C. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *403* (1), 245-249.

36. McDonagh, P. M.; Reardon, J. F., Ionic association and mobility. III. Ionophores in propylene carbonate at 25°C. *Journal of Solution Chemistry* **1996**, *25* (6), 607-614.

37. Moumouzias, G.; Ritzoulis, G., Relative Permittivities and Refractive Indices of Propylene Carbonate + Toluene Mixtures from 283.15 K to 313.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1997**, *42* (4), 710-713.

38. Brouillette, D.; Perron, G.; Desnoyers, J. E., Apparent Molar Volume, Heat Capacity, and Conductance of Lithium Bis(trifluoromethylsulfone)imide in Glymes and Other Aprotic Solvents. *Journal of Solution Chemistry* **1998**, *27* (2), 151-182.

39. Viana, C. A. N.; Dilo, M.; Segurado, M. A. P., Temperature Effects on Conductivities and Association Constants of Lithium and Tetra-Ethylammonium Salts in Six Aprotic Solvents of Medium to High Permittivities from - 30 °C to + 10 °C. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2004**, *22*, 179-192.

40. Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (10), 4303-4418.

41. Marcus, Y.; Hefter, G., Standard Partial Molar Volumes of Electrolytes and Ions in Nonaqueous Solvents. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (7), 3405-3452.

42. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian 09, Revision B.01. Wallingford CT, 2009.

43. Payne, R.; Theodorou, I. E., Dielectric properties and relaxation in ethylene carbonate and propylene carbonate. *The Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76* (20), 2892-2900.

44. Arbad, B. R.; Lande, M. K.; Wankhede, N. N.; Wankhede, D. S., Viscosities, Ultrasonic Velocities at (288.15 and 298.15) K, and Refractive Indices at (298.15) K of Binary Mixtures of 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trioxane with Dimethyl Carbonate, Diethyl Carbonate, and Propylene Carbonate. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51* (1), 68-72.

45. Postupna, O. O.; Kolesnik, Y. V.; Kalugin, O. N.; Prezhdo, O. V., Microscopic Structure and Dynamics of LiBF4 Solutions in Cyclic and Linear Carbonates. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (49), 14563-14571.

46. Mondal, A.; Balasubramanian, S., Quantitative Prediction of Physical Properties of Imidazolium Based Room Temperature Ionic Liquids through Determination of Condensed Phase Site Charges: A Refined Force Field. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118* (12), 3409-3422.

47. Koverga, V.; Kalugin, O.; Alexandre Miannay, F.; Smortsova, Y.; Goloviznina, K.; Marekha, B.; Jedlovszky, P.; Abdenacer, I., *The local structure in BmimPF6/acetonitrile mixture: The charge distribution effect.* 2018; Vol. 20.

48. Liu, H.; Liu, Y.; Li, J., Ionic liquids in surface electrochemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (8), 1685-1697.