

ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

А.Ф.Шестаков

В последнее десятилетие все возрастающее внимание уделяется созданию и изучению органических катодных материалов для химических источников тока по нескольким причинам. Во-первых, высокая теоретическая и практически достигаемая удельная емкость, превышающая в два и более раз емкость неорганических катодных материалов. Во-вторых, отсутствие в их составе металлов обеспечивает экологическую безопасность. И в-третьих, имеются широкие возможности для модификации молекулярной структуры материала, за счет которых он может быть универсальным и использоваться как для литиевых так и для натриевых и калиевых источников тока, а также может реализоваться сверхбыстрый процесс зарядки в режиме 100°C и выше.

Вместе с тем, ахиллесова пята органических катодных материалов - возможная деградация в процессе циклирования аккумуляторов. Поэтому широким фронтом ведутся работы по поиску и исследованию новых материалов. Наиболее перспективные из них полимерные, так как правило в этом случае исчезает проблема деградации за счет растворения катода. Совсем недавно стал развиваться пиролитический синтез катодных материалов, который является более простым и экологически более чистым, чем традиционные методы получения полимеров в растворах.

Однако в этом случае продукты пиролиза как правило ни в чем не растворимы и имеется довольно скучная информация, проливающая свет на строение - потеря массы, хим. состав, ИК спектры. ЯМР спектры твердой фазы обычно малоинформативны из-за широких линий.

Таким образом, применение квантово-химического моделирования с опорой на экспериментальные факты по существу является единственным подходом - ключом к пониманию механизма образования и молекулярного строения продуктов пиролиза.

В докладе приведены результаты такого моделирования для нескольких систем с использованием метода функционала плотности РВЕ.

При пиролизе 1,2-лихлор-4,5-диаминобензола основным маршрутом является нуклеофильное замещение с отщеплением HCl. При этом энергии активации образования вторичных и первичных аминов оказываются сопоставимыми, что приводит к образованию как ленточных так и пространственно разветвленных структур и позволяет интерпретировать особенности ИК спектров

При пиролизе 3,6-дигидроксидифталонитрила первичным процессом является образование фталоцианинового макроцикла. При дальнейшей конденсации с отщеплением молекулы воды от двух гидроксильных заместителей возможно образование упорядоченной трехмерной структуры кубического типа с большими транспортными порами.

При пиролизе DDQ (дихлордициано-1,4-хинона) первичным процессом является реакция 2+2 циклоприсоединения, которая идет с умеренными затратами энергии. Наиболее важным отличием ИК спектров исходного DDQ и продукта его пиролиза является наличие заметного сдвига пика колебаний карбонильных групп в сторону больших волновых чисел на ~ 60 см⁻¹. Это является следствием параллельного маршрута трансформации с образованием спиролактона.