

Расчет стандартных электродных потенциалов электрохимического восстановления ванадиевых соединений: подбор функционала плотности

С.Н. Тусупбаев*, Г.М. Кудайбергенова

Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан
*E-mail: samat.tussupbayev@gmail.com

Впервые проведено систематическое исследование по выявлению оптимального метода функционала плотности для расчета стандартных электродных потенциалов электрохимического восстановления ванадиевых соединений. Для тестирования были выбраны шесть функционалов плотности различного типа: локальные OLYP и M06L, гибридные O3LYP и B3LYP, а также мета-гибридные функционалы TPSSh и M06. В ходе исследования локальные и гибридные функционалы с относительно высоким вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия показали неудовлетворительные результаты. В частности, широко используемый гибридный функционал B3LYP для одной из полуреакций протекающих в ВПРА, а именно для превращения $V^{III} \rightarrow V^{II}$ вместо отрицательного значения стандартного потенциала получено положительное. Среди использованных в тестировании функционалов наименьшее отклонение от экспериментальных данных показал мета-гибридный функционал TPSSh с 10%-ным вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия. Предложена оптимальная схема расчета для исследования окислительно-восстановительных реакций ванадиевых соединений.

Ключевые слова: теория функционала плотности; базисный набор; стандартный электродный потенциал; оптимизация геометрии.

Ванадий қосылыстарының электрохимиялық тотықсыздану стандартты электродты потенциалдарын есептеу: тығыздық функционалын таңдау

С. Н. Түсіпбаев*, Г. М. Құдайбергенова

Полимерлік материалдар және технологиялар институты, Алматы, Қазақстан
*E-mail: samat.tussupbayev@gmail.com

Ванадий қосылыстарын электрохимиялық тотықсыздану стандартты электродты потенциалдарын есептеу үшін тығыздық функционалының оңтайлы әдісін анықтау бойынша алғаш рет жүйелі зерттеу жүргізілді. Тестілеу үшін алты тығыздық функционалы таңдалды: жергілікті OLYP және M06L, гибриді O3LYP пен B3LYP, сондай-ақ мета-гибриді TPSSh және M06 функционалдары. Зерттеу барысында жергілікті және Хартри-Фок алмасу әрекеттесуі үлесі салыстырмалы жоғары гибриді функционалдар қанағаттанғысыз нәтижелер көрсетті. Атап айтқанда, кеңінен пайдаланылатын гибридік функционалы B3LYP ванадийлі ағынды редокс-аккумуляторларда өтетін жартылай реакциялардың бірі, яғни $V^{III} \rightarrow V^{II}$ айналдыру үшін ол стандартты потенциалдың теріс мәнінің орнына оң мәнін береді. Тестілеуде қолданылған функционалдардың ішінде эксперименталды деректерден ең аз ауытқу Хартри-Фок алмасу әрекеттесуі 10% үлесімен TPSSh мета-гибриді функционалы көрсетті. Ванадий қосылыстарының тотығу-тотықсыздану реакцияларын зерттеу үшін есептеудің оңтайлы схемасы ұсынылған.

Түйінді сөздер: тығыздық функционал теориясы; базистік жинақ; стандартты электродтық потенциал; геометрияны оңтайландыру.

Benchmark study of the performance of density functional theory for reduction potentials of vanadium compounds

S.N. Tussupbayev*, G.M. Kudaibergenova

Institute of Polymer Materials and Technologies, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: samat.tussupbayev@gmail.com

A systematic benchmark study was performed for the first time to investigate the performance of density functional theory for calculation of reduction potentials of vanadium compounds. Six density functionals of different types were selected for testing: local OLYP and M06L, global hybrid O3LYP and B3LYP, as well as, meta-hybrid functionals TPSSh and M06. Local and hybrid functionals with a relatively high contribution of Hartree-Fock exchange showed unsatisfactory results. In particular, the widely used hybrid functional B3LYP for the transformation $V^{III} \rightarrow V^{II}$ occurring in the vanadium redox flow battery yields a negative value of the standard potential instead of a positive one. Among the tested functionals the smallest deviation from the experimental data provides the meta-hybrid functional TPSSh with a 10% contribution of the Hartree-Fock exchange. The computational protocol to calculate redox potentials of vanadium compounds is suggested.

Keywords: density functional theory; basis set; standard electrode potential; geometry optimization.



Расчет стандартных электродных потенциалов электрохимического восстановления ванадиевых соединений: подбор функционала плотности

С.Н. Тусупбаев* , Г.М. Кудайбергенова

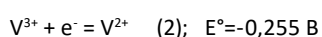
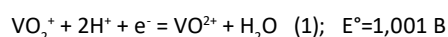
Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан

*E-mail: samat.tussupbayev@gmail.com

1. Введение

За последние несколько десятилетий системы хранения энергии, основанные на проточных редокс-аккумуляторах (ПРА), привлекли к себе значительный интерес [1,2]. Принцип их работы основан на взаимодействии двух жидких «заряженных» электролитов, прогоняемых насосами через особую ячейку, где производится выработка электрического тока. Каждый электролит находится в своем баке, а при прохождении через ячейку они разделены мембраной-сепаратором, через которую проходят ионы, как и в обычном аккумуляторе. Среди всех исследованных проточных редокс-аккумуляторов, ванадиевые проточные редокс-аккумуляторы (ВПРА), впервые предложенные исследовательской группой М. Skyllas-Kazacos [3], зарекомендовали себя с лучшей стороны, обладая такими свойствами, как высокая электрохимическая активность, емкость, обратимость и низкие эксплуатационные расходы [4].

ВПРА имеющиеся на сегодняшний день на рынке используют электролиты на основе серной кислоты, содержащие редокс-пару V^{2+}/V^{3+} в прикатодном пространстве и VO_2^+/VO_2^+ – в прианодном. Окислительно-восстановительные реакции, протекающие на аноде и катоде описываются, соответственно, уравнениями 1 и 2.



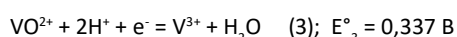
Стандартный потенциал ячейки при концентрациях ионов 1 моль/л и при температуре 25°C, следовательно, составляет 1,256 В [5].

В водном растворе ванадий встречается в степенях окисления +2, +3, +4 и +5. Самой устойчивой является степень окисления +4 в виде ванадиевого оксо-иона VO_2^+ . Ванадий (V) наиболее устойчив в присутствии воздуха, тогда как ванадий (II) является наименее стабильным и легко окисляется воздухом [6]. Сольватированные структуры катионов V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} и VO_2^+ и их динамика были исследованы ранее различными методами. Катионы V^{2+} и V^{3+} образуют в воде октаэдрические гексааквакомплексы $[V(H_2O)_6]^{2+}$ и $[V(H_2O)_6]^{3+}$ [7-9]. У катиона VO_2^+ также октаэдрическая структура с пятью молекулами воды и оксо-лигандом в координационной сфере [9-12]. В оптимизированной геометрии октаэдрическая структура $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ искажена отталкиванием оксо-лигандом и атомами кислорода воды [9,11], а осевая длина связи V–O длиннее средней экваториальной связи V–O. Для катиона VO_2^+ были предложены две различные структуры аквакомплексов: октаэдрическая $[VO_2(H_2O)_4]^+$ [9,13,14] и бипирамидальная $[VO_2(H_2O)_3]^+$ [9,13,15]. Однако в результате расчетов было установлено, что бипирамидальная структура устойчивее октаэдрической [9,13,15], и поэтому бипирамидальная структура является наиболее стабильной и доминирующей для гидратированного VO_2^+ .

Квантово-химические расчеты, и в частности, расчеты с использованием методов теории функционала плотности [16] зарекомендовали себя с лучшей стороны в последнее время для расчета термодинамических и кинетических параметров, изучения электронного строения и механизмов химических реакций. Данные методы одновременно являются экономными с точки зрения использования машинного времени и относительно точными при условии правильного выбора функционала и базисного набора. Однако зачастую исследователи

используют широко используемые функционалы, типа B3LYP, не проводя предварительных исследований по изучению их точности, что может приводить к значительной ошибке в их результаты.

В настоящей работе проведены тестовые расчеты с целью выбора оптимального метода функционала плотности и базисного набора для аккуратного воспроизведения термодинамических характеристик, а именно стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных реакций ванадиевых соединений. Для расчетов были выбраны известные реакции 1 и 2 приведенные выше, а также реакция перехода V^{IV} в V^{III} [5]:



2. Расчетная часть

Все расчеты проводились с использованием программного комплекса Gaussian 09 Revision C.01 [17]. Для калибровочных расчетов были выбраны 6 функционалов различных типов: локальные и гибридные. Среди локальных были использованы GGA (Обобщенное Градиентное Приближение, Generalized Gradient Approximation) функционал OLYP [18-21] и мета-GGA функционал M06L [22]. Использовались гибридные функционалы с различным вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия: глобально гибридные функционалы O3LYP (12% HF) [23], B3LYP (20% HF) [24-27], а также мета-гибридные функционалы TPSSH (10% HF) [28, 29] и M06 (27% HF) [30]. Оптимизация геометрии проводилась с использованием функционалов M06L и B3LYP в сочетании с двухэкспонентным базисным набором def2-SVP [31]. В дальнейшем данный базисный набор будет обозначаться как BS1. Дальнейшие расчеты энергии для оптимизированных геометрий были выполнены с использованием вышеуказанных шести функционалов в сочетании с трехэкспонентными базисными наборами def2-TZVP [31] и расширенного aug-cc-pVTZ [32-34], которые в дальнейшем будут обозначаться как BS2 и BS3, соответственно. Природа стационарных точек была подтверждена аналитическим расчетом колебательных частот в рамках гармонического приближения.

Ионы V^{2+} , V^{3+} и VO^{2+} рассчитывались как системы с открытой оболочкой, в то время как VO_2^+ является системой с закрытой оболочкой. Кроме того, V^{2+} и V^{3+} рассматривались как высокоспиновые системы, так как низкоспиновые конфигурации значительно менее устойчивы.

Учет сольватации проводился использованием одного из вариантов модели поляризуемого континуума, Solvation Model based on Density (SMD) [35], с улучшенной параметризацией для воспроизведения энергий сольватации. В работе использовалась диэлектрическая постоянная $\epsilon = 78.3553$ для воды в качестве растворителя.

Стандартные редокс-потенциалы рассчитывались с использованием термодинамического цикла Борна-Хабера по формуле:

$$E_{\text{rel,SHE}}(\mathbf{A}|\mathbf{B}) = -\frac{\Delta_r G_s^\circ(\mathbf{A}|\mathbf{B})}{nF} - E_{\text{abs}}^\circ(\text{SHE}), \quad (4)$$

где F – постоянная Фарадея, n – количество молей электронов на моль продуктов, $E_{\text{abs}}^\circ(\text{SHE})$ – стандартный водородный потенциал, для которого в данной работе было принято значение 4,422 В [36], и, наконец, $\Delta_r G_s^\circ(\mathbf{A}|\mathbf{B})$ – энергия Гиббса реакции в растворе, которая связана со стандартной энергией Гиббса реакции в газовой фазе $\Delta_r G_g^\circ(\mathbf{A}|\mathbf{B})$ энергиями сольватации продуктов \mathbf{B} и исходных веществ \mathbf{A} выражением:

$$\Delta_r G_s^\circ(\mathbf{A}|\mathbf{B}) = \Delta_r G_g^\circ(\mathbf{A}|\mathbf{B}) + \sum_i \Delta G_{\text{solv}}^\circ(\mathbf{B}_i) - \sum_i \Delta G_{\text{solv}}^\circ(\mathbf{A}_i) \quad (5)$$

Энергия Гиббса реакции в газовой фазе в свою очередь рассчитывается согласно закону Гесса:

$$\Delta_r G_g^\circ(\mathbf{A}|\mathbf{B}) = \sum_i \Delta G_g^\circ(\mathbf{B}_i) - \sum_i \Delta G_g^\circ(\mathbf{A}_i) - G_g^\circ(e^-). \quad (6)$$

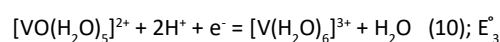
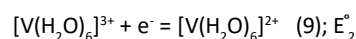
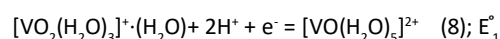
где $G_g^\circ(e^-) = 0,00$ эВ.

Для характеристики точности используемого функционала плотности рассчитывалось среднее абсолютное отклонение (Δ) по формуле:

$$\Delta = |E_{\text{экср.}} - E_{\text{теор.}}|/3 \quad (7)$$

3. Результаты и обсуждение

Ранее было установлено [6-15], что гидратированный ванадий в четырех степенях окисления находится в виде аквакомплексов, оптимизированные геометрии которых приведены на рисунке. Для ванадия в высшей степени окисления была выбрана наиболее устойчивая бипирамидальная структура. Уравнения реакций 1-3 для гидратированных форм ванадия можно записать следующим образом:



Исходные данные, из которых рассчитывались по вышеприведенным уравнениям энергии Гиббса реакций в растворе, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Электронные энергии, энергии Гиббса в газовой фазе и сольватации, а также энергия Гиббса в воде, рассчитанная по циклу Борна-Хабера для геометрий оптимизированных методом M06L/BS1

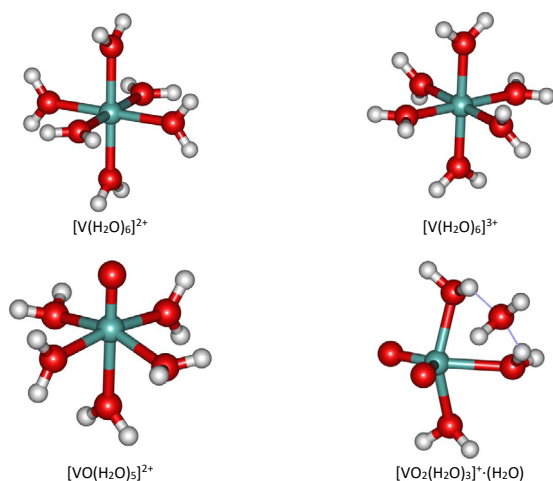
	E(BS1), а.е.*	E(BS2), а.е.	ΔG_g° (BS2), а.е.	$\Delta G_{\text{sol}}^\circ$ (BS1), ккал/моль	ΔG_s° (BS2), ккал/моль
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1401,6415	-1402,2759	-1402,1596	-198,0	-880067,1
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1401,0652	-1401,7027	-1401,5863	-454,6	-879964,1
$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-1400,4120	-1401,0493	-1400,9557	-218,5	-879332,2
$[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+(\text{H}_2\text{O})$	-1399,5725	-1400,2135	-1400,1400	-86,4	-878688,3

Примечание: а.е. – атомные единицы

Таблица 2 – Электронные энергии, энергия Гиббса в газовой фазе и сольватации, а также энергия Гиббса в воде, рассчитанная по циклу Борна-Хабера для геометрий оптимизированных методом V3LYP/BS1

	E(BS1), а.е.	E(BS2), а.е.	ΔG_g° (BS2), а.е.	$\Delta G_{\text{sol}}^\circ$ (BS1), ккал/моль	ΔG_s° (BS2), ккал/моль
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-1401,7312	-1402,4146	-1402,3066	-197,4	-880158,9
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-1401,1596	-1401,8375	-1401,7249	-454,4	-880050,8
$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-1400,4918	-1401,1695	-1401,0786	-218,5	-879409,3
$[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+(\text{H}_2\text{O})$	-1399,6394	-1400,3206	-1400,2500	-86,4	-878757,3

Как видно из данных таблиц 1 и 2, влияние природы функционала плотности на энергию Гиббса сольватации, $\Delta G_{\text{sol}}^\circ$ минимально. Энергия Гиббса сольватации, как и следовало ожидать, закономерно убывает с зарядом аквакатиона.

**Рисунок 1** – Оптимизированные геометрии аквакомплексов $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ и $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+(\text{H}_2\text{O})$ рассчитанные методом M06L/def2-SVP

Значения стандартных электродных потенциалов реакций (8)–(10), рассчитанные разными функционалами в сочетании с базисным набором BS2 для геометрий

оптимизированных методами M06L/BS1 и V3LYP/BS1 представлены в таблицах 3 и 4, соответственно. Как видно из этих данных, локальные функционалы, OLYP и M06L, занижают стандартные потенциалы E_1° и E_3° . Причем OLYP занижает потенциалы настолько, что E_3° становится отрицательным. Как следствие, данный метод самый неточный, так как у него самое высокое максимальное и среднее абсолютное отклонение, Δ_{max} и $\bar{\Delta}$, соответственно. Функционал M06L значительно точнее, Δ_{max} и $\bar{\Delta}$ почти в 2 раза меньше, чем у OLYP, но все еще дает неудовлетворительные результаты. С другой стороны, гибридные функционалы гораздо точнее локальных в предсказании стандартных потенциалов E_1° и E_3° . В частности, V3LYP дает наиболее близкое к экспериментальному значение E_1° (0,948 В), а M06 – к экспериментальному значению E_3° (0,345 В). При этом они систематически завышают значения стандартного потенциала E_2° , что приводит к тому, что его значения становятся положительными. В результате, несмотря на то, что среднее абсолютное отклонение Δ у функционала V3LYP имеет довольно низкие значения (0,180 и 0,242), максимальное абсолютное отклонение Δ_{max} при этом достигает 0,518 В. Таким образом, локальные и гибридные функционалы с относительно высоким вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия (20% и более) показывают неудовлетворительные результаты.

«Золотой серединой» выступает функционал TPSSH с 10%-ным вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия. Он хотя и менее точен в воспроизведении стандартных потенциалов E_1° и E_3° , но зато правильно

Таблица 3 – Значения стандартных потенциалов реакций (8)-(10), рассчитанные разными методами и их максимальное и среднее абсолютное отклонения Δ_{\max} и $\bar{\Delta}$ от экспериментальных значений. Оптимизация геометрий проводилась методом M06L/BS1

Метод	%HF	$E_{1'}^{\circ}$, В	$E_{2'}^{\circ}$, В	$E_{3'}^{\circ}$, В	Δ_{\max} , В	$\bar{\Delta}$, В
OLYP/BS2	0	0,175	-0,168	-0,301	0,826	0,517
M06L/BS2	0	0,554	-0,058	0,135	0,447	0,282
TPSSh/BS2	10	0,725	-0,258	0,285	0,276	0,110
O3LYP/BS2	12	0,694	0,099	0,167	0,354	0,277
V3LYP/BS2	20	0,948	0,079	0,489	0,334	0,180
M06/BS2	27	0,870	0,144	0,483	0,399	0,225
TPSSh/BS3	10	0,743	-0,292	0,359	0,258	0,106
Эксп.	-	1,001	-0,255	0,337	-	-

Таблица 4 – Значения стандартных потенциалов реакций (8)-(10), рассчитанные разными методами и их максимальное и среднее абсолютное отклонения Δ_{\max} и $\bar{\Delta}$ от экспериментальных значений. Оптимизация геометрий проводилась методом V3LYP/BS1

Метод	%HF	$E_{1'}^{\circ}$, В	$E_{2'}^{\circ}$, В	$E_{3'}^{\circ}$, В	Δ_{\max} , В	$\bar{\Delta}$, В
OLYP/BS2	0	0,106	0,044	-0,360	0,895	0,630
M06L/BS2	0	0,585	0,182	0,032	0,437	0,386
TPSSh/BS2	10	0,703	-0,091	0,256	0,298	0,181
O3LYP/BS2	12	0,620	0,301	0,106	0,556	0,389
V3LYP/BS2	20	0,904	0,263	0,448	0,518	0,242
M06/BS2	27	0,866	0,419	0,345	0,674	0,272
TPSSh/BS3	10	0,721	-0,125	0,331	0,280	0,139
Эксп.	-	1,001	-0,255	0,337	-	-

воспроизводит знак потенциала $E_{2'}^{\circ}$, и дает значения близкие к экспериментальным (-0,258 и -0,091 В). В результате, у функционала TPSSh самое низкое отклонение от экспериментальных данных среди тестируемых функционалов. Интересно отметить, что функционал O3LYP со схожим вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия (12%) значительно менее точен. Среднее абсолютное отклонение $\bar{\Delta}$ у O3LYP даже больше, чем у локального функционала M06L. Этот факт, а также неудовлетворительные результаты функционала OLYP, указывают на то, что обменный функционал OPTX в сочетании с корреляционным функционалом LYP мало пригоден для расчета окислительно-восстановительных реакций соединений ванадия.

Далее стандартные потенциалы были рассчитаны с использованием функционала TPSSh и расширенного базисного набора BS3. Как видно из таблиц 3 и 4, базисный набор BS3 позволяет получить более низкие значения Δ_{\max} и $\bar{\Delta}$, т.е. более точные результаты, по сравнению с BS2.

Сравнение значений $\bar{\Delta}$ в таблицах 3 и 4, позволяет заключить, что из двух методов M06L/BS1 и V3LYP/BS1 предпочтительным для оптимизации геометрии является

более экономный M06L/BS1, так как он обеспечивает более высокую точность расчета.

Таким образом, в результате тестовых расчетов для исследования окислительно-восстановительных реакций ванадиевых соединений была предложена следующая схема расчета: оптимизация геометрии с использованием мета-GGA функционала M06L и базисного набора def2-SVP; последующий расчет энергии мета-гибридным функционалом TPSSh в сочетании с расширенным базисным набором aug-cc-pVTZ.

4. Заключение

В настоящей работе впервые проведено систематическое исследование по выявлению оптимального метода функционала плотности для расчета стандартных электродных потенциалов электрохимического восстановления ванадиевых соединений в четырех степенях окисления. Для тестирования были выбраны шесть функционалов плотности различного типа: локальные OLYP и M06L, гибридные O3LYP и V3LYP, а также мета-гибридные функционалы TPSSh и M06. В ходе

исследования выяснилось, что для оптимизации геометрии предпочтительным является использование более экономного метода M06L/def2-SVP, который дает более точные результаты по сравнению с B3LYP/def2-SVP. Установлено, что локальные и гибридные функционалы с относительно высоким вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия (20% и более) показали неудовлетворительные результаты. В частности, широко используемый гибридный функционал B3LYP с одной стороны довольно точен в предсказывании стандартных потенциалов E_1° и E_3° , т.е. переходов $V^V \rightarrow V^{IV}$ и $V^{IV} \rightarrow V^{III}$, соответственно. В то же время для одной из полуреакций протекающих в ВПРА, а именно для превращения $V^{III} \rightarrow V^{II}$ он вместо отрицательного значения стандартного потенциала E_2° дает положительное. Среди использованных в тестировании функционалов наименьшее отклонение от экспериментальных данных дает мета-гибридный

функционал TPSSh с 10%-ным вкладом хартри-фоковского обменного взаимодействия. Показано, что в сочетании с расширенным базисным набором aug-cc-pVTZ точность метода повышается. Предложена оптимальная схема расчета для исследования окислительно-восстановительных реакций ванадиевых соединений.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Республики Казахстан (Проект №AP05130375). Для проведения квантово-химических расчетов использовался вычислительный кластер «Национальной научной лаборатории коллективного пользования информационных и космических технологий» при КазНУ им. К.И. Сатпаева.

Список литературы

- 1 Alotto P., Guarnieri M., Moro F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: a review // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – Vol.29. – P.325-335.
- 2 Noack J., Roznyatovskaya N., Herr T., Fischer P. The chemistry of redox-flow batteries // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol.54, Is.34. – P.9776-9809.
- 3 Skyllas-Kazacos M., Rychcik M., Robins R.G., Fane A., Gree M. New all-vanadium redox flow cell // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1986. – Vol.133. – P.1057-1058.
- 4 Zhao P., Zhang H., Zhou H., Chen J., Gao S., Yi B. Characteristics and performance of 10kW class all-vanadium redox-flow battery stack // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol.162. – P.1416-1420.
- 5 Bard A.J., Parsons B., Jordan J., eds. Standard potentials in aqueous solutions. – Dekker: New York, 1985.
- 6 Kazacos M. Electrolyte optimization and electrode material evaluation for the vanadium redox battery: MSc Thesis, University of New South Wales (Australia), 1989.
- 7 Akesson R., Pettersson L. G. M., Sandstrom M., Wahlgren U. Ligand-field effects in the hydrated divalent and trivalent metal-ions of the first and 2nd transition periods // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol.116. – P.8691-8704.
- 8 Benmelouka M., Messaoudi S., Furet E., Gautier R., Le Fur E., Pivan J.-Y. Density functional investigation of hydrated V(II) and V(III) ions: influence of the second coordination sphere; water exchange mechanism // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2003. – Vol.107. – P.4122-4129.
- 9 Sepehr F., Paddison S.J. The solvation structure and thermodynamics of aqueous vanadium cations // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – Vol.585. – P.53-58.
- 10 Larsen S.C. DFT calculations of proton hyperfine coupling constants for $[VO(H_2O)_5]^{2+}$: comparison with proton ENDOR data // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – Vol.105. – P.8333-8338.
- 11 Grant C.V., Cope W., Ball J.A., Maresch G.G., Gaffney B.J., Fink W. Electronic structure of the aqueous vanadyl ion probed by 9 and 94 GHz EPR and pulsed ENDOR spectroscopies and density functional theory calculations // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol.103. – P.10627-10631.
- 12 Vijayakumar M., Burton S.D., Huang C., Li L., Yang Z., Graff G.L. Nuclear magnetic resonance studies on vanadium(IV) electrolyte solutions for vanadium redox flow battery // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol.195. – P.7709-7717.
- 13 Bühl M., Parrinello M. Medium effects on 51v NMR chemical shifts: a density functional study // *Chemistry—A European Journal*. – 2001. – Vol.7. – P.4487-4494.
- 14 Krakowiak J., Lundberg D., Persson I. A coordination chemistry study of hydrated and solvated cationic vanadium ions in oxidation states + III, +IV, and +V in solution and solid state // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol.51. – P.9598-9609.
- 15 Vijayakumar M., Li L., Graff G., Liu J., Zhang H., Yang Z. Towards understanding the poor thermal stability of V5+ electrolyte solution in Vanadium Redox Flow Batteries // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol.196. – P.3669-3672.
- 16 Parr R.G., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules. – New York: Oxford University Press, 1989.
- 17 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., et al. Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
- 18 Handy N.C., Cohen A.J. Left-right correlation energy // *Molecular Physics*. – 2001. – Vol.99. – P.403-412.

- 19 Hoe W.-M., Cohen A., Handy N. C. Assessment of a new local exchange functional OPTX // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol.341. – P.319-328.
- 20 Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Physical review B*. – 1998. – Vol.37. – P.785-789.
- 21 Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr // *Chemical Physics Letters*. – 1989. – Vol.157. – P.200-206.
- 22 Zhao Y., Truhlar D.G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol.125. – P.1-18.
- 23 Cohen A.J., Handy N.C. Dynamic correlation // *Molecular Physics*. – 2001. – Vol.99. – P.607-615.
- 24 Slater J.C. Quantum theory of molecules and solids. Vol. 4: The self-consistent field for molecules and solids. – New York: McGraw-Hill, 1974.
- 25 Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Canadian Journal of Physics*. – 1980. – Vol.58. – P.1200-1211.
- 26 Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Physical Review A*. – 1988. – Vol.38. – P.3098.
- 27 Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol.98. – P.5648.
- 28 Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol.91. – P.146401.
- 29 Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P. // Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol.119. – P.12129.
- 30 Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functional // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2008. – Vol.120. – P.215-241.
- 31 Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Vol.7. – P.3297-3305.
- 32 Dunning T.H.Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *Journal of Chemical Physics*. – 1989. – Vol.90. – P. 1007.
- 33 Woon D.E., Dunning T.H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon // *Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol.98. – P.1358.
- 34 Balabanov N.B., Peterson K.A. Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn // *Journal of Chemical Physics*. – 2005. – Vol.123. – P.064107.
- 35 Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – Vol.113. – P.6378-6396.
- 36 Fawcett W.R. The ionic work function and its role in estimating absolute electrode potentials // *Langmuir*. – 2008. – Vol.24, Iss.17. – P.9868-9875.

References

- 1 Alotto P, Guarnieri M, Moro F (2014) *Renew Sust Energ Rev* 29:325-335. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.001>
- 2 Noack J, Roznyatovskaya N, Herr T, Fischer P (2015) *Angewandte Chemie International Edition* 54(34):9776-9809. <https://doi.org/10.1002/anie.201410823>
- 3 Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins RG, Fane A, Green M (1986) *J Electrochem Soc* 133:1057-1058. <https://doi.org/10.1149/1.2108706>
- 4 Zhao P, Zhang H, Zhou H, Chen J, Gao S, Yi B (2006) *J Power Sources* 162:1416-1420. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.08.016>
- 5 Bard AJ, Parsons B, Jordan J (1985) *Standard potentials in aqueous solutions*. Dekker, New York, USA.
- 6 Kazacos M (1989) *Electrolyte optimization and electrode material evaluation for the vanadium redox battery*. MSc Thesis, University of New South Wales, Australia.
- 7 Akesson R, Pettersson LGM, Sandstrom M, Wahlgren U (1994) *J Am Chem Soc* 116:8691-8704. <https://doi.org/10.1021/ja00098a032>
- 8 Benmelouka M, Messaoudi S, Furet E, Gautier R, Le Fur E, Pivan JY (2003) *J Phys Chem A* 107:4122-4129. <https://doi.org/10.1021/jp026697n>
- 9 Sepehr F, Paddison SJ (2013) *Chem Phys Lett* 585:53-58. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.089>

- 10 Larsen SC (2001) *J Phys Chem A* 105:8333-8338. <https://doi.org/10.1021/jp0116003>
- 11 Grant CV, Cope W, Ball JA, Maresch GG, Gaffney BJ, Fink W (1999) *J Phys Chem B* 103:10627-10631. <https://doi.org/10.1021/jp992186y>
- 12 Vijayakumar M, Burton SD, Huang C, Li L, Yang Z, Graff GL (2010) *J Power Sources* 195:7709-7717. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.008>
- 13 Bühl M, Parrinello M (2001) *Chem-Eur J* 7:4487-4494. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20011015\)7:20%3C4487::AID-CHEM4487%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20011015)7:20%3C4487::AID-CHEM4487%3E3.0.CO;2-G)
- 14 Krakowiak J, Lundberg D, Persson I (2012) *Inorg Chem* 51:9598-9609. <https://doi.org/10.1021/ic300202f>
- 15 Vijayakumar M, Li L, Graff G, Liu J, Zhang H, Yang Z (2011) *J Power Sources* 196:3669-3672. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.126>
- 16 Parr RG, Yang W (1989) *Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York, USA.
- 17 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR et al. (2009) *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT).
- 18 Handy NC, Cohen AJ (2001) *Mol Phys* 99:403-412. <https://doi.org/10.1080/00268970010018431>
- 19 Hoe WM, Cohen A, Handy NC (2001) *Phys Lett* 341:319-328. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00581-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00581-4)
- 20 Lee C, Yang W, Parr RG (1998) *Phys Rev B* 37:785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- 21 Miehl B, Savin A, Stoll H, Preuss H (1989) *Chem Phys Lett* 157:200-206. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87234-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87234-3)
- 22 Zhao Y, Truhlar DG (2006) *J Chem Phys* 125:1-18. <https://doi.org/10.1063/1.2370993>
- 23 Cohen AJ, Handy NC (2001) *Mol Phys* 99:607-615. <https://doi.org/10.1080/00268970010023435>
- 24 Slater JC (1974) *Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*. McGraw-Hill, New York, USA.
- 25 Vosko SH, Wilk L, Nusair M (1980) *Can J Phys* 58:1200-1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>
- 26 Becke AD (1998) *Phys Rev A* 38:3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- 27 Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98:5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- 28 Tao JM, Perdew JP, Staroverov VN, Scuseria GE (2003) *Phys Rev Lett* 91:146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
- 29 Staroverov VN, Scuseria GE, Tao J, Perdew JP (2003) *J Chem Phys* 119:12129. <https://doi.org/10.1063/1.1626543>
- 30 Zhao Y, Truhlar DG (2008) *Theor Chem* 120:215-241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- 31 Weigend F, Ahlrichs R (2005) *Phys Chem Chem Phys* 7:3297-3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
- 32 Dunning TH Jr (1989) *J Chem Phys* 90:1007. <https://doi.org/10.1063/1.456153>
- 33 Woon DE, Dunning TH Jr (1993) *J Chem Phys* 98:1358. <https://doi.org/10.1063/1.464303>
- 34 Balabanov NB, Peterson KA (2005) *J Chem Phys* 123:064107. <https://doi.org/10.1063/1.1998907>
- 35 Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG (2009) *J Phys Chem B* 113:6378-6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
- 36 Fawcett WR (2008) *Langmuir* 24:9868-9875. <https://doi.org/10.1021/la7038976>