Механизмы протонной проводимости

- Гомогенная среда
  - Вода
  - Фосфорная кислота
  - Имидазол
  - Перовскиты
- Гетерогенные среды

Механизмы протонной проводимости

- Особенности траспорта протонов в фосфорной кислоте (и других ионных жидкостях)

Связанная фосфорная кислота диссоциировавшая на ионы

Незвязанная фосфорная кислота, которая обладает высокой степенью самодиссоциации равной ~ 7.4%. Основные продукты диссоциации $H_2PO_4^-$, $H_4PO_4^+$, H_3O^+, and $H_2P_2O_7^{2-}$. Проводимость 77 мСм/см при $T_{пл}$ = 42°C.

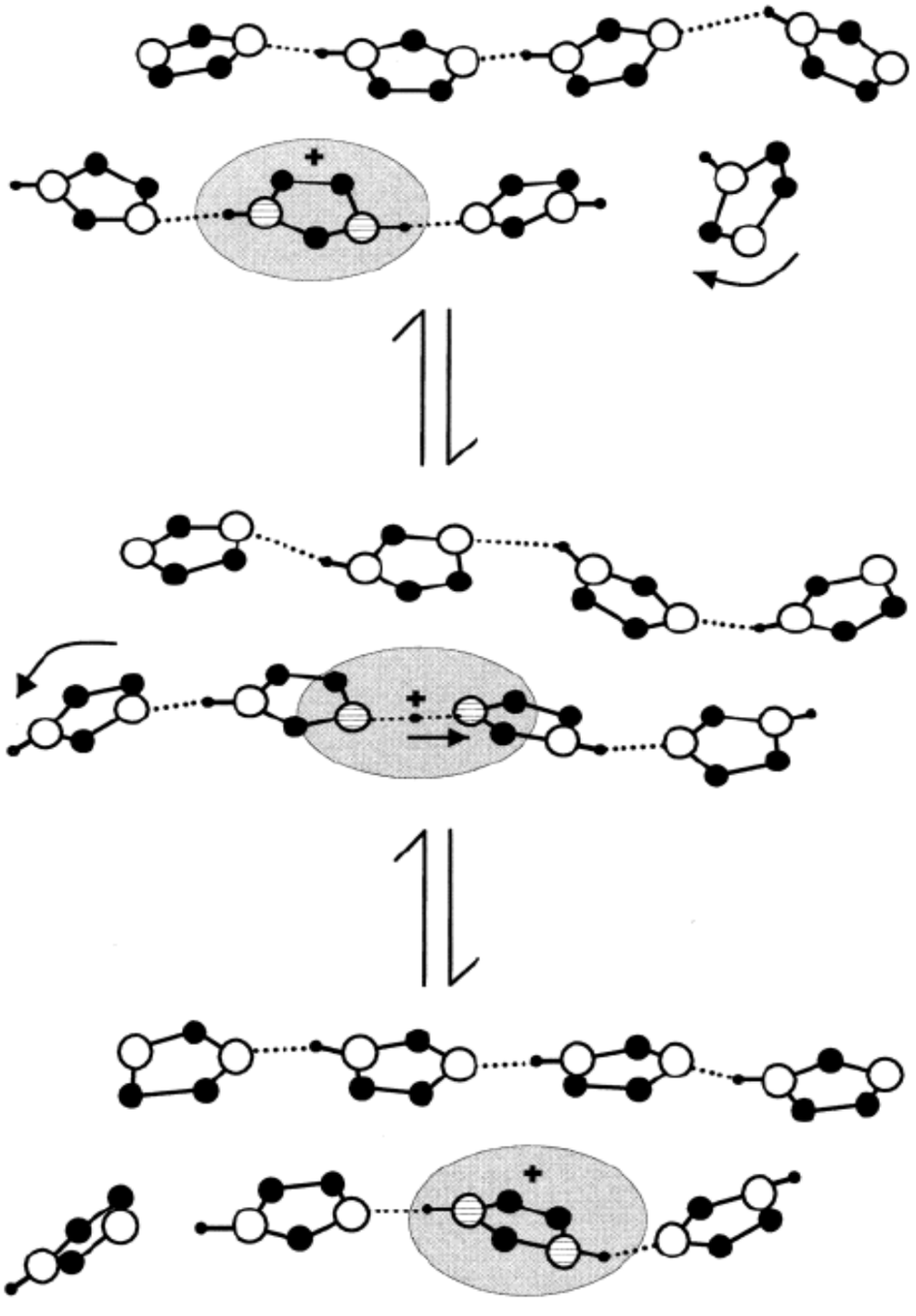
Наличие 15 % *воды* в фосфорной кислоте повышает степень диссоциации на ионы, вследствие чего проводимость возрастает до 250 мСм/см при 20 °C.

Механизмы протонной проводимости

- Имидазол

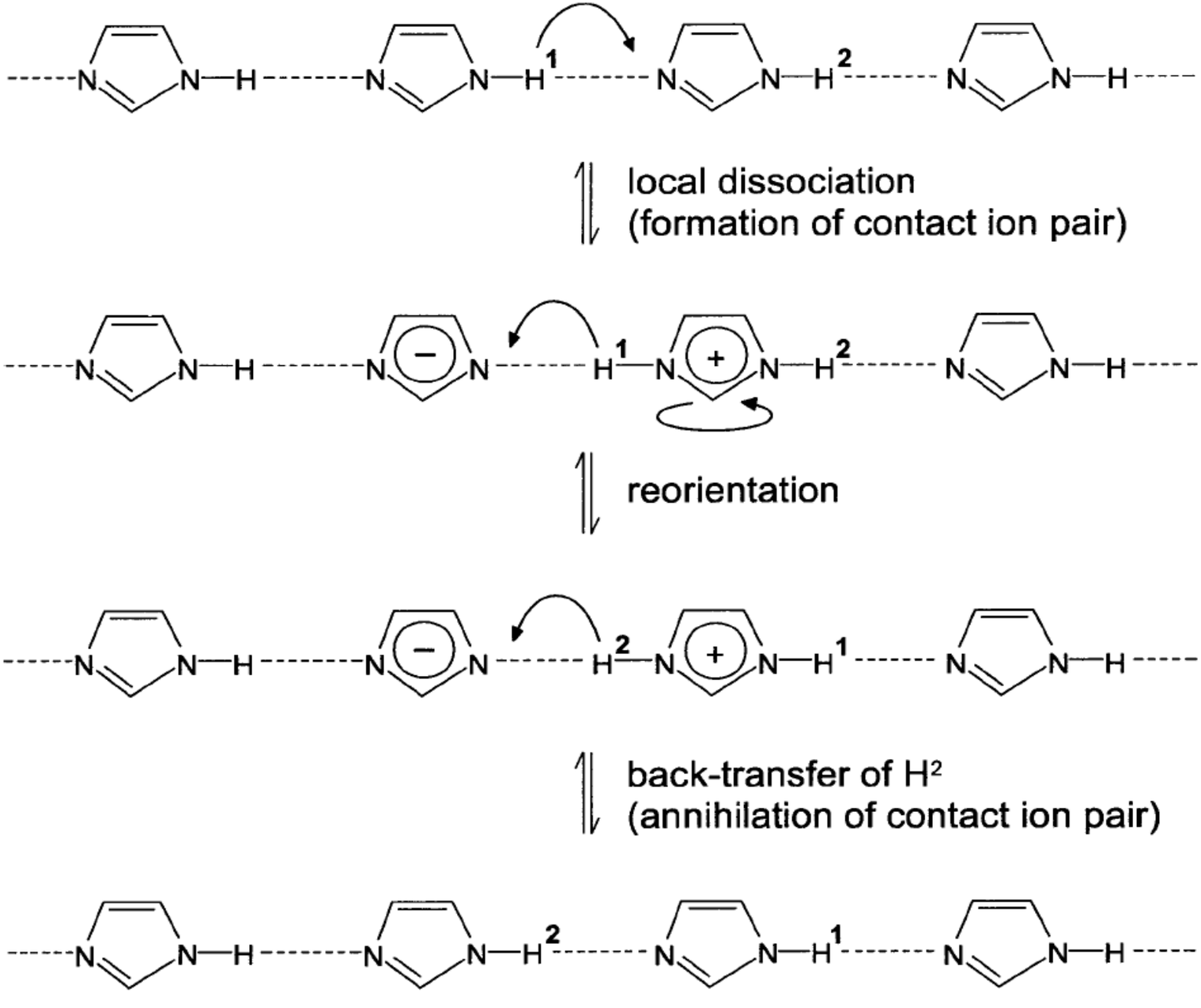
Очень большая подвижность протонов

Но недостаточная проводимость!



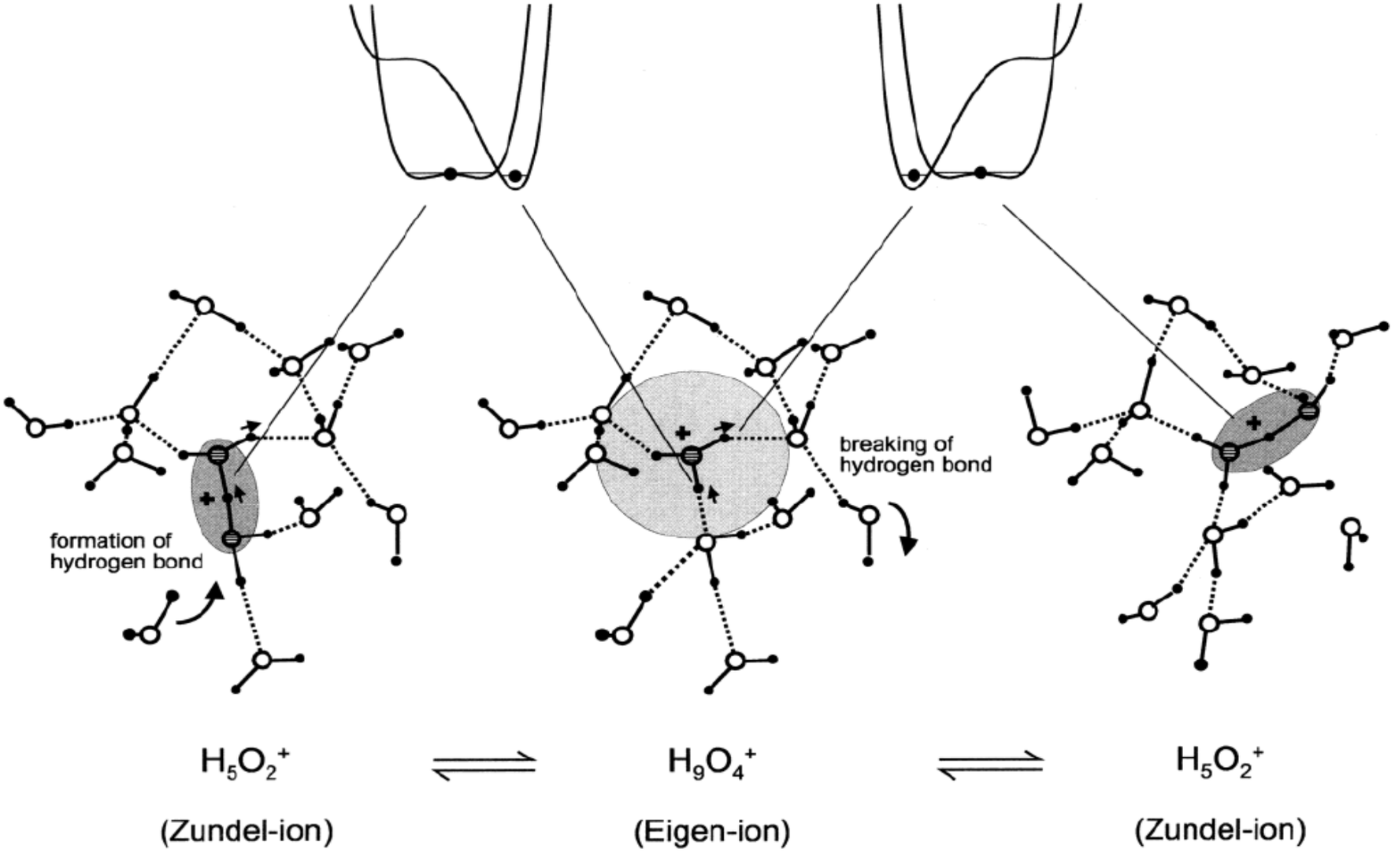
Механизмы протонной проводимости

- Имидазол

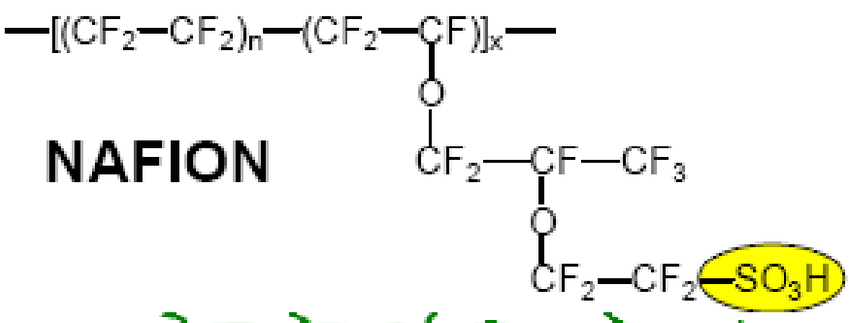


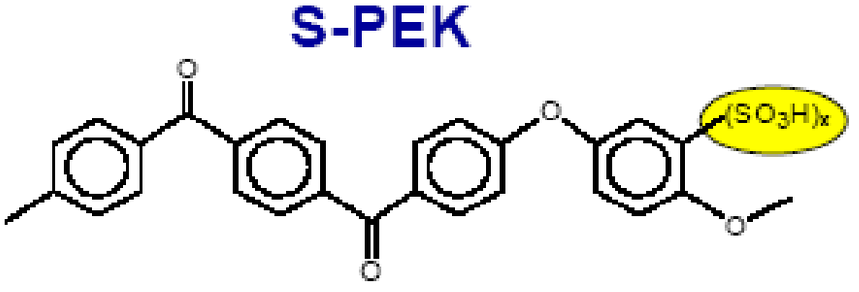
Механизмы протонной проводимости

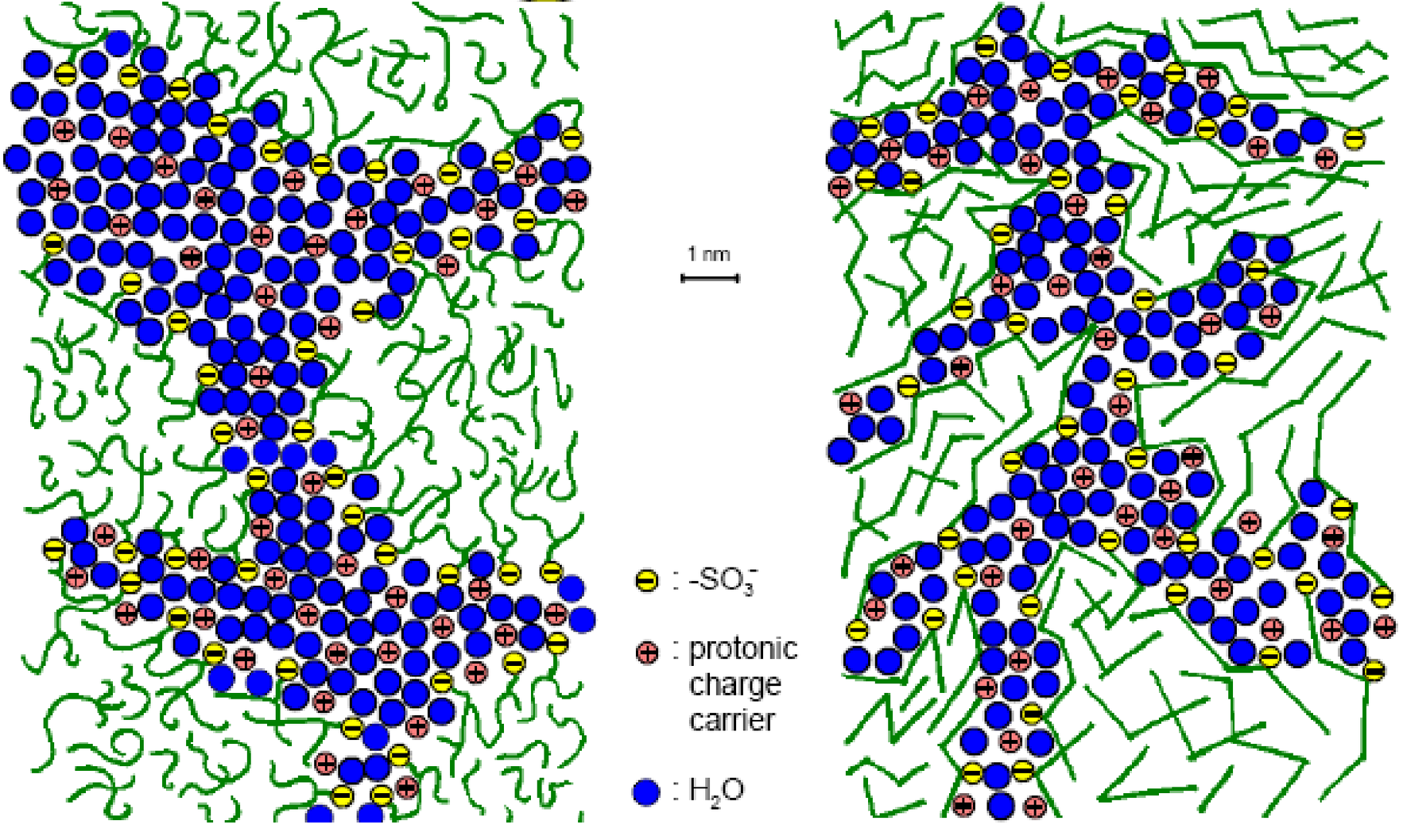
- Водная проводимость



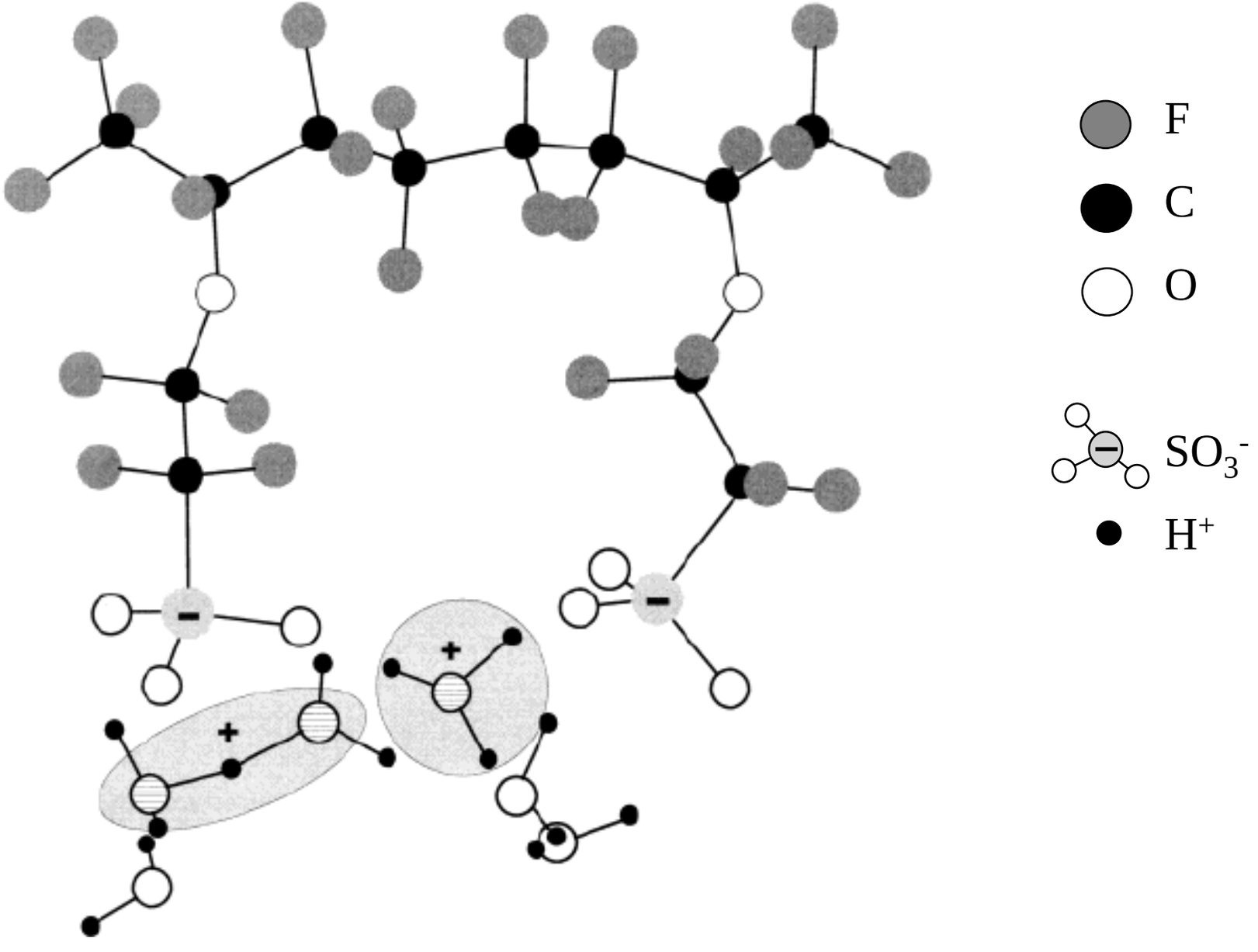
Механизмы протонной проводимости: гетерогенные систем



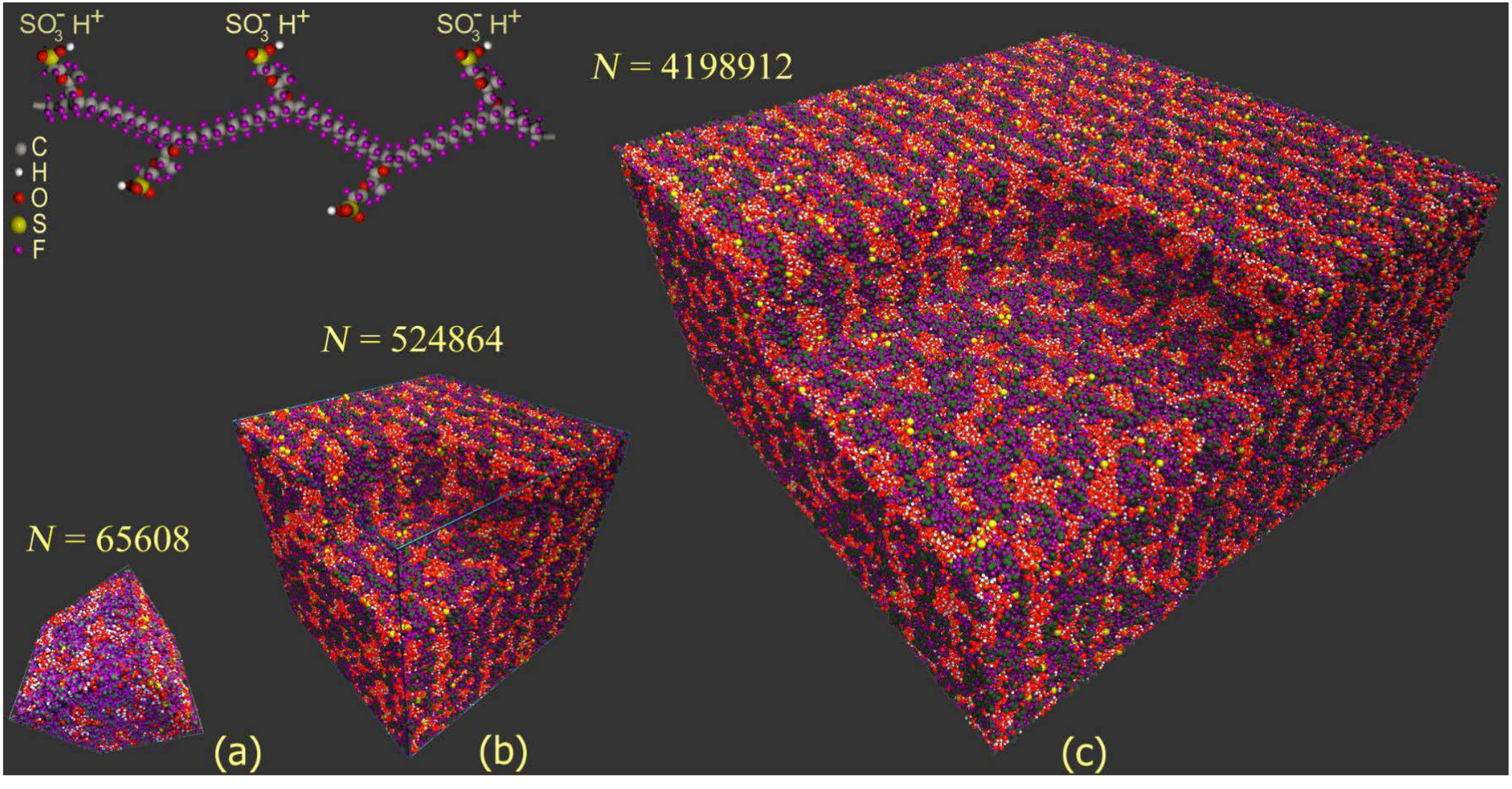




Механизмы протонной проводимости: гетерогенные систем

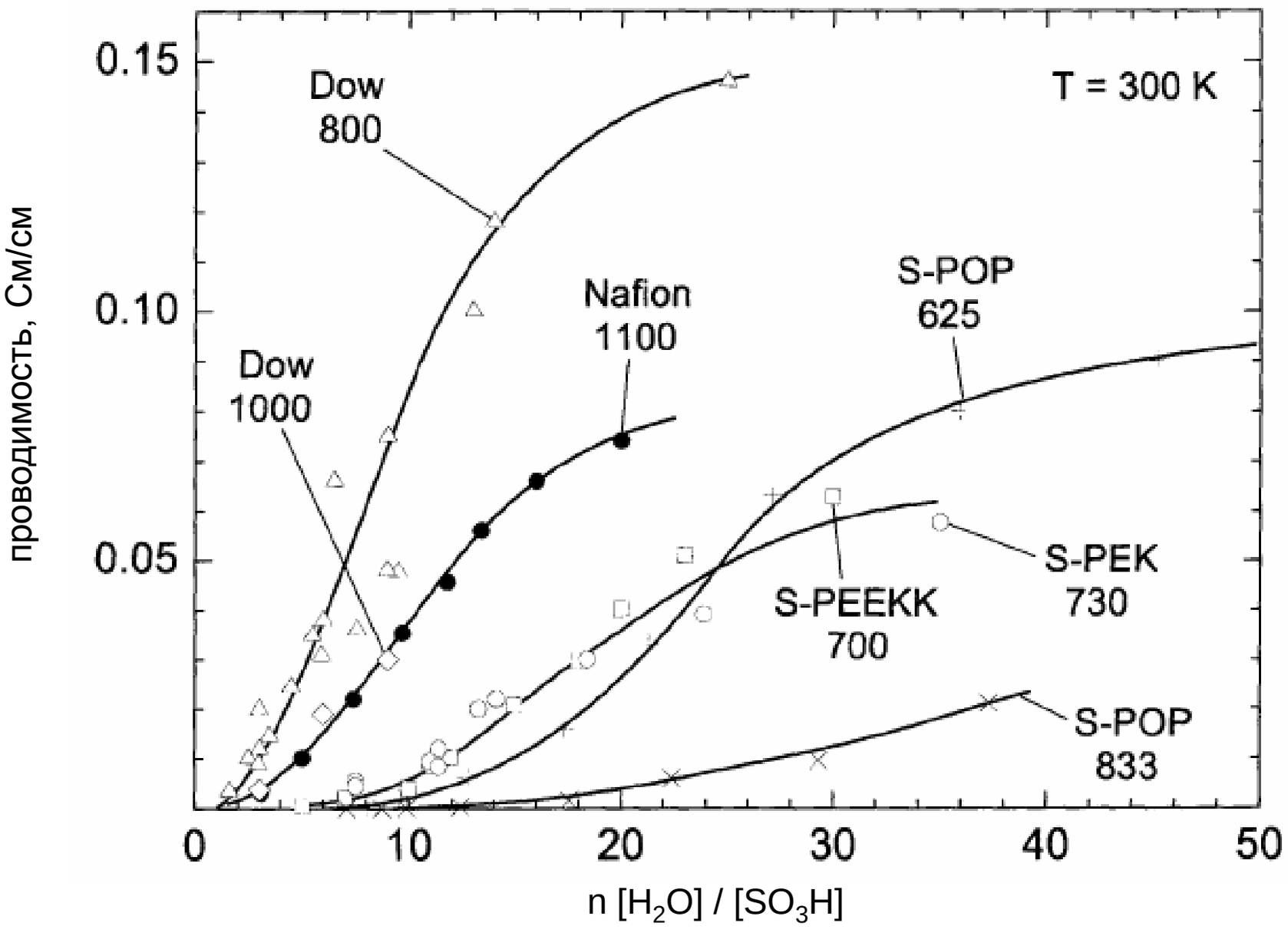


Атомистическое моделирование мембраны Нафион



Механизмы протонной проводимости: гетерогенные систем

Зависимость от содержания воды



Experiment and simulation

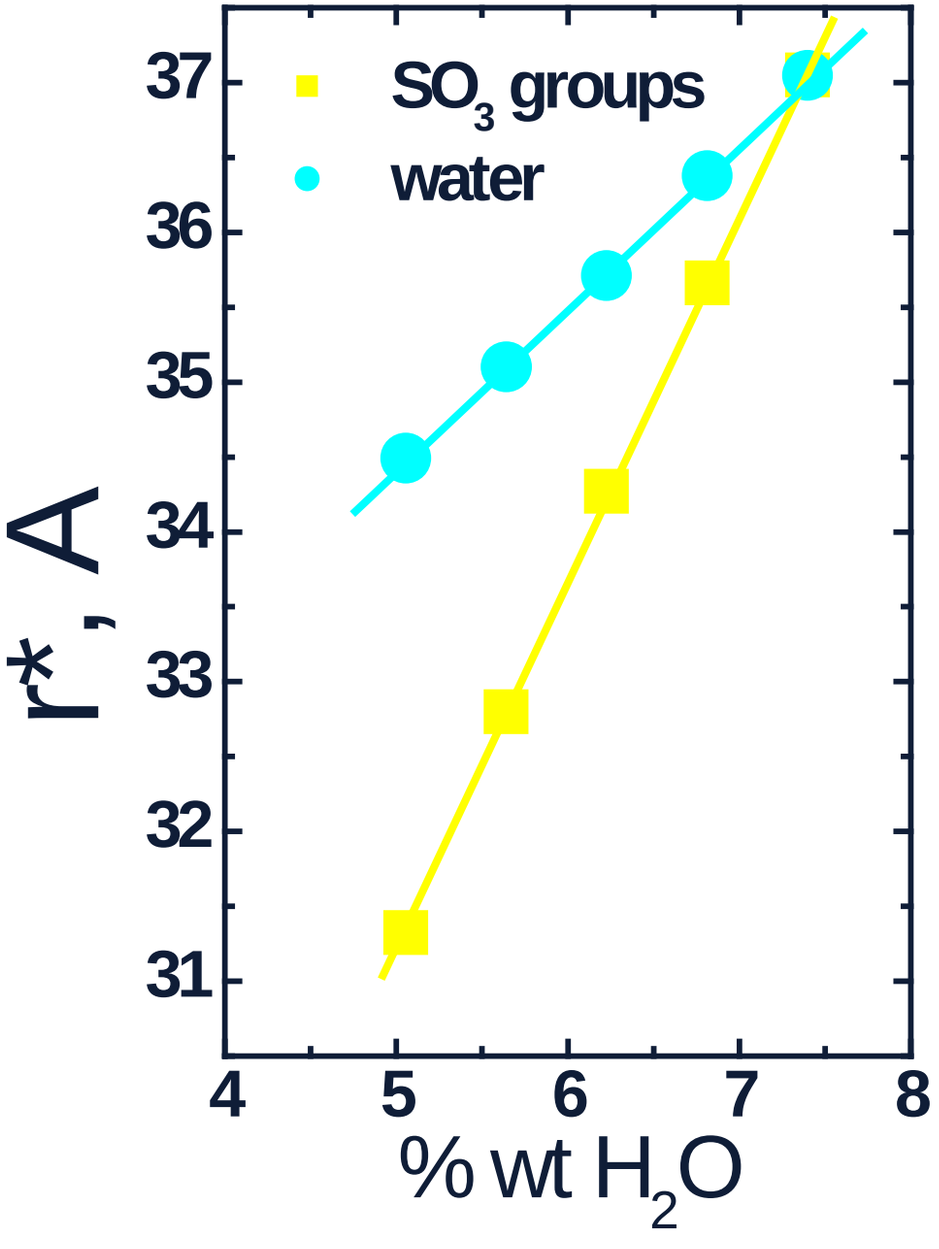
Experiment

$D_{Na} = (1.5 - 2.0)\times10^{-10}$ m^2/s
$D_{Na} = 2.48\times10^{-10}$ m^2/s
$D_{w} = 6.18\times10^{-10}$ m^2/s
$\lambda_{ion} = 1.01\times10^{-3}$ S/m (373 K)
$E_a = 0.1 - 0.2$ eV
r^* = 30 - 50 Å
$d \approx 10$ Å

Simulation (T=300K, h=8)

$D_{Li} = 1.61\times10^{-10}$ m^2/s
$D_{Na} = 1.92\times10^{-10}$ m^2/s
$D_{w} = 7.90\times10^{-10}$ m^2/s
$\lambda_{Li} = (5.2\pm0.8)\times10^{-4}$ S/m (300 K)
$\lambda_{Li} = 1.18\times10^{-3}$ S/m (375 K)
$E_a = 0.14$ eV
r^* = 35 - 40 Å
$d \approx 10$ Å

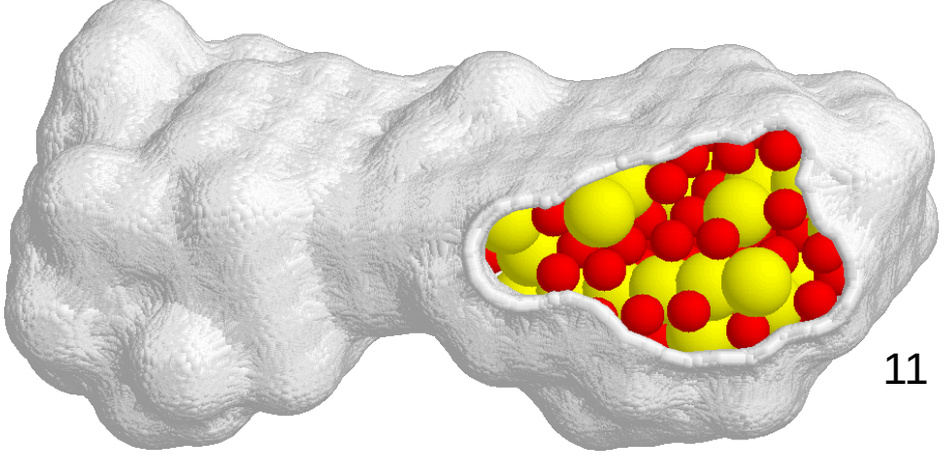
Characteristic scales at different water content



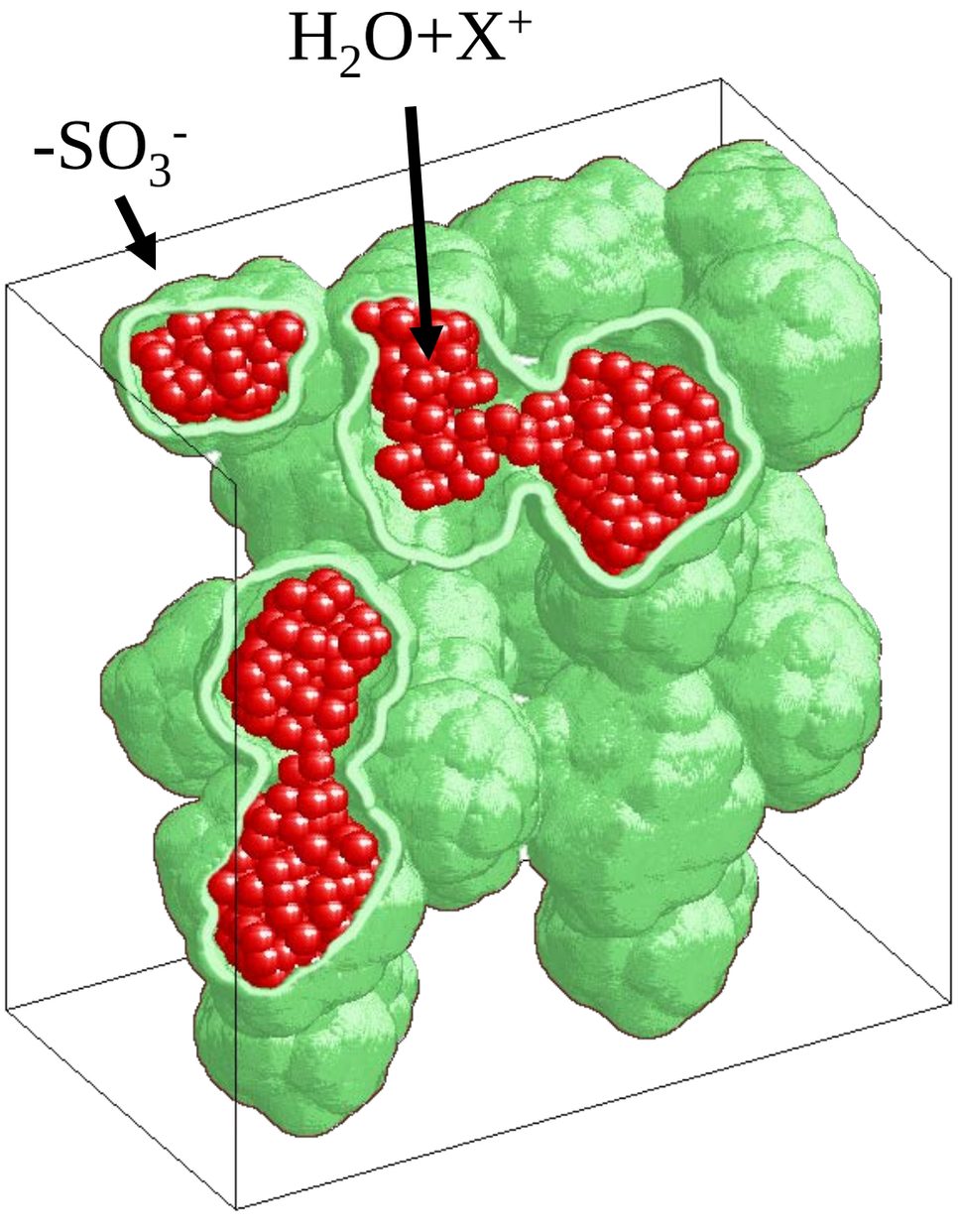
With increasing the number of incorporated solvent molecules the average size of mixed polar clusters increases.

Incorporation of water molecules inside the clusters increases their stability.

Three-layer structure:
(a) central water region
(b) layer of side-chain end-groups
(c) outer region of "neutral" chain sections



Bicontinuous structure



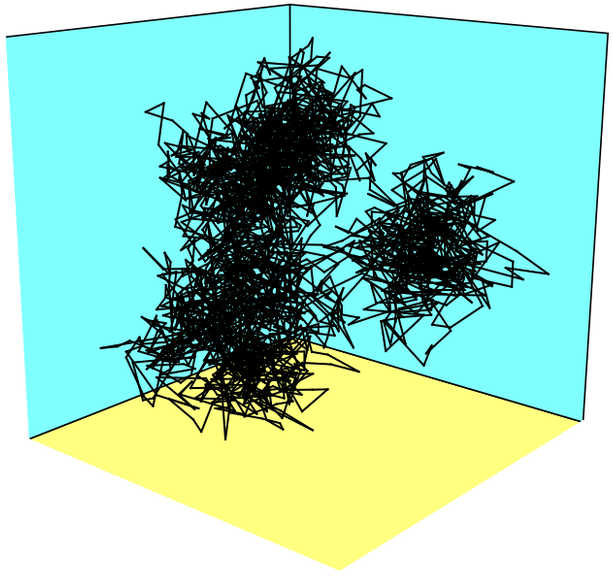
We observe a bicontinuous nanoscale structure which can be pictured as a sponge-like network with two effectively infinite domains (hydrophobic and hydrophilic).

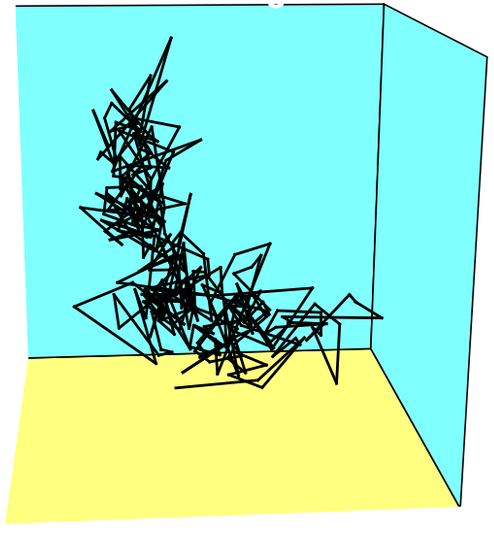
The hydrophobic subphase is formed by the organic backbone.
The hydrophilic subphase is formed by SO_3^- groups on the side chains, mobile cations, and absorbed water.

Such geometries are favorable to the formation of long channels of connected water-containing aggregates providing unique permeability characteristics of Nafion membranes.

Ion-migration trajectories

Motion of individual cations





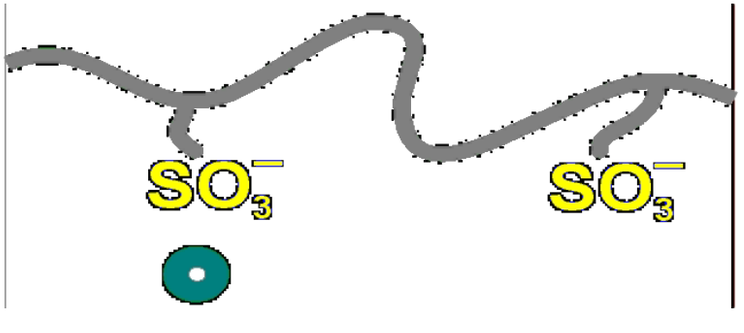
Cations can carry out discrete jumps from one binding site (SO_3 group) into another.

<u>Typical motion patterns</u>:

(i) the ion jumps from one trap into another, stays here for about 50 ps, and then falls back into the first trap;

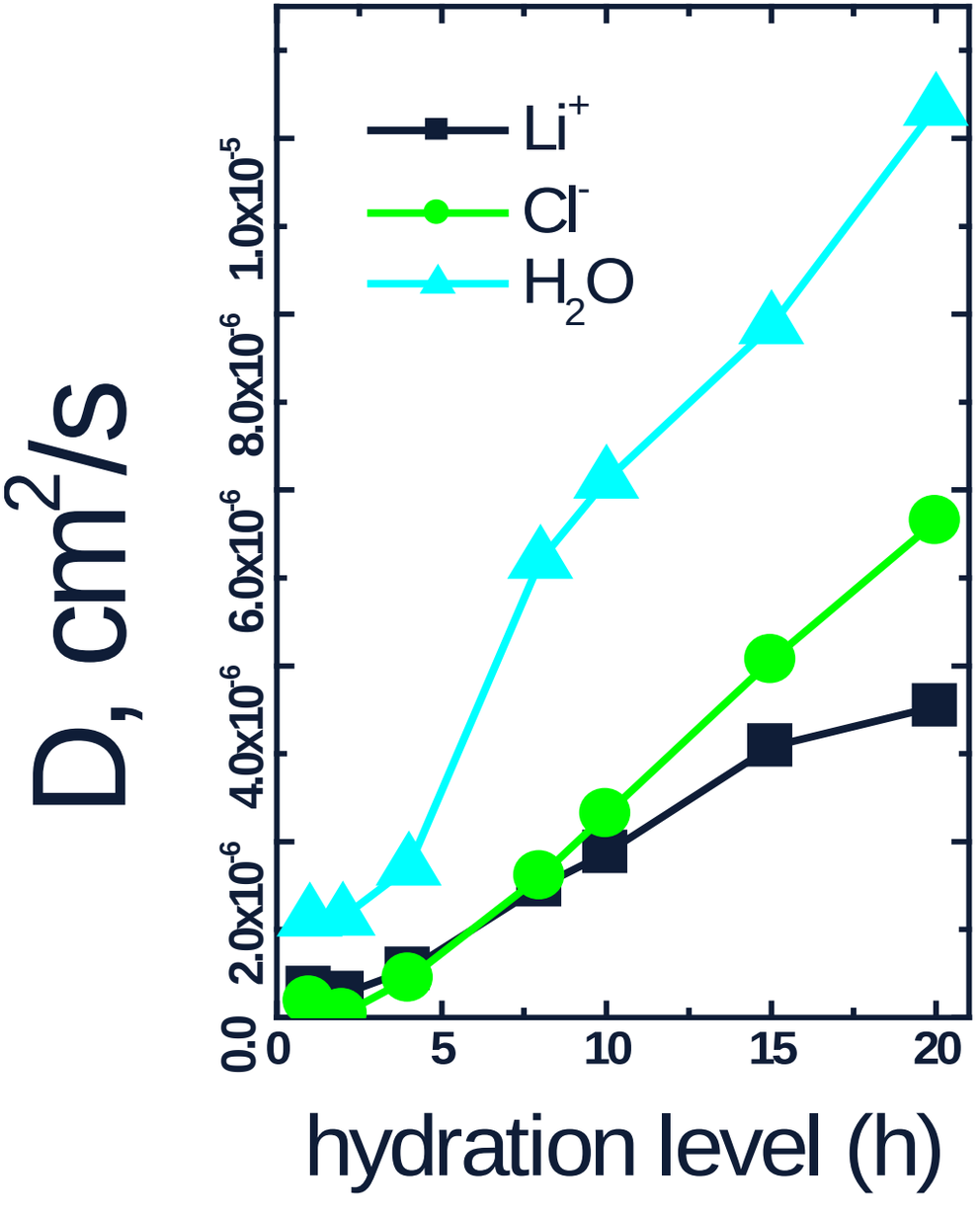
(ii) a smooth (continuous) motion pattern, when the trapping ion moves together with its binding site (SO_3 group).

Net cation transport is the superposition of all these motions.



Диффузия как функция степени гидратации

X = Li^+

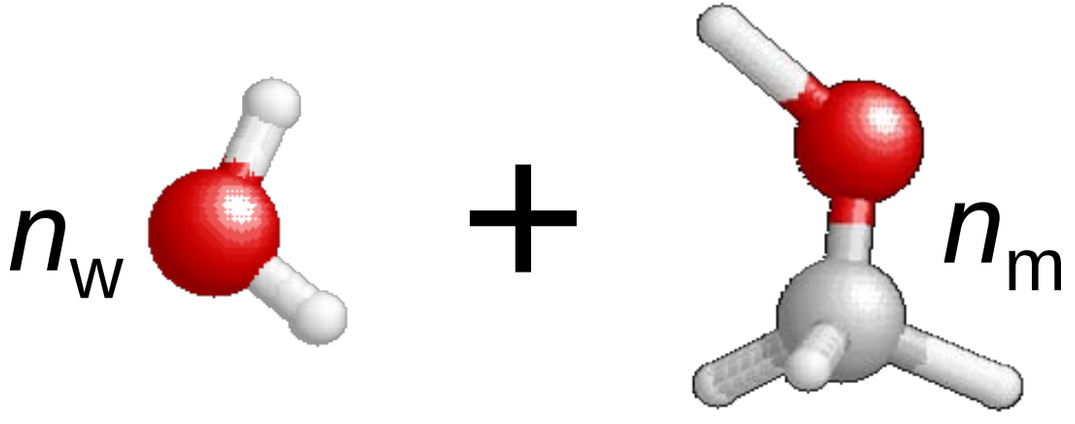


Формула Грина - Кубо:

$$D = \frac{k_B T}{M} \int_0^\infty C(\mathbf{v}, t)\, dt$$

$$C_X(\mathbf{v}, t) = \frac{\langle \mathbf{v}_X(0) \cdot \mathbf{v}_X(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}_X^2 \rangle}$$

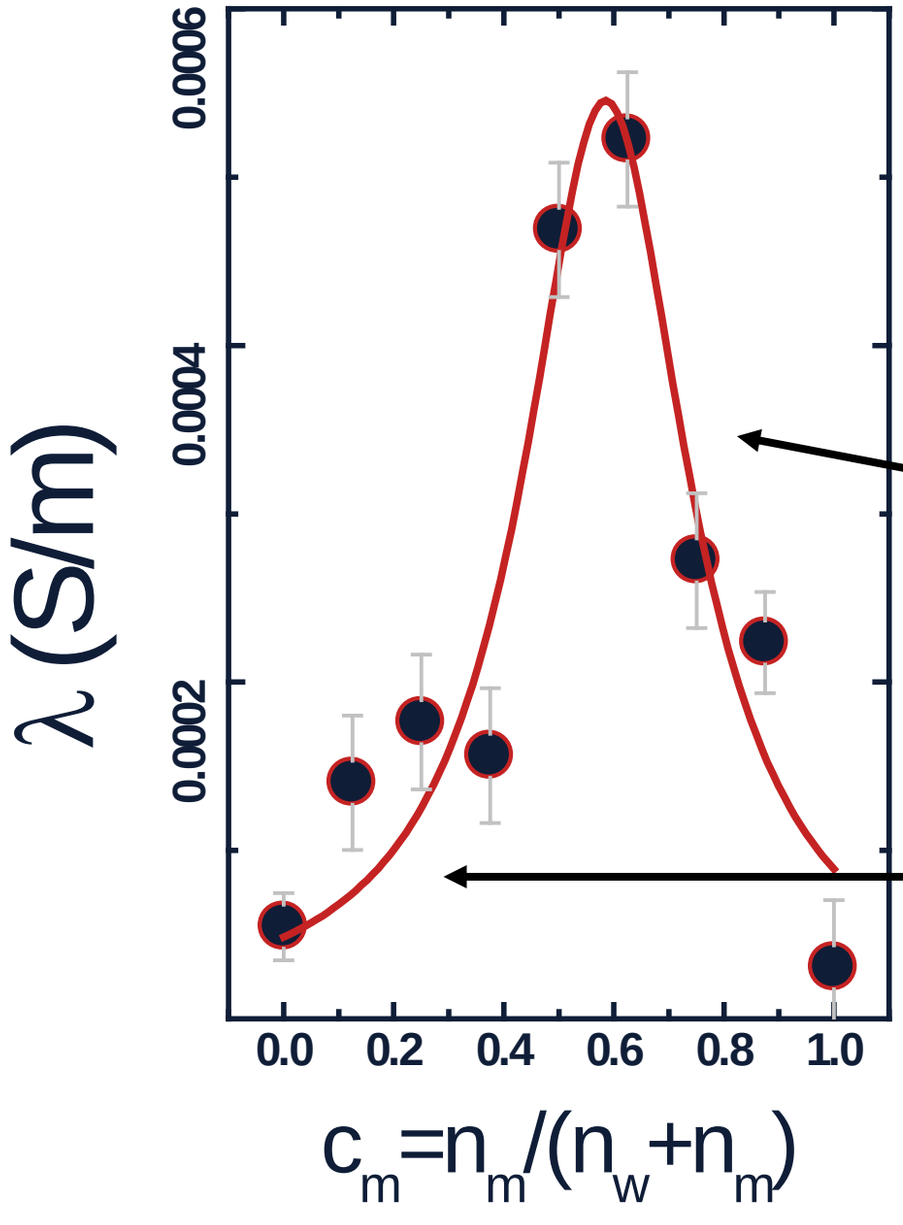
Влияние состава растворителя



Composition of mixed solvent

$$C_m = n_m/(n_m+n_w)$$

Влияние состава растворителя



The IC goes through a maximum located near 1:1 water/methanol solvent composition.

At high methanol content, the effective dielectric constant decreases that promotes the formation of ion pairs.

At high water content, one should consider the diffusion of cation/water complexes rather than diffusion of individual cations.

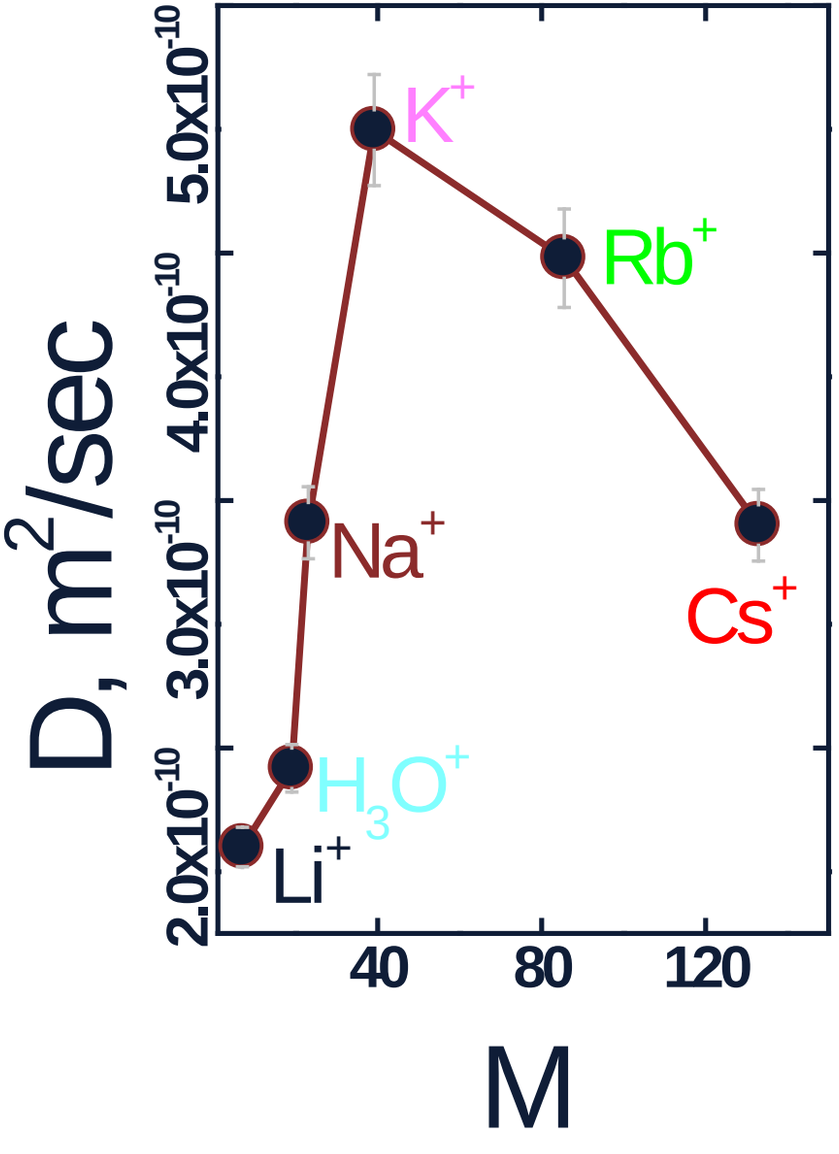
Ion-specific transport

Li^+ K^+ Na^+ Rb^+ Cs^+ Ca^{++} Fe^{3+} H_3O^+

Alkali cations

Ion-specific transport (diffusion)

Self-diffusion of cations



$$D = \frac{k_B T}{M} \int_0^\infty C(\mathbf{v}, t)\, dt$$

Self-diffusion coefficient is a non-monotonic function of the atomic mass:

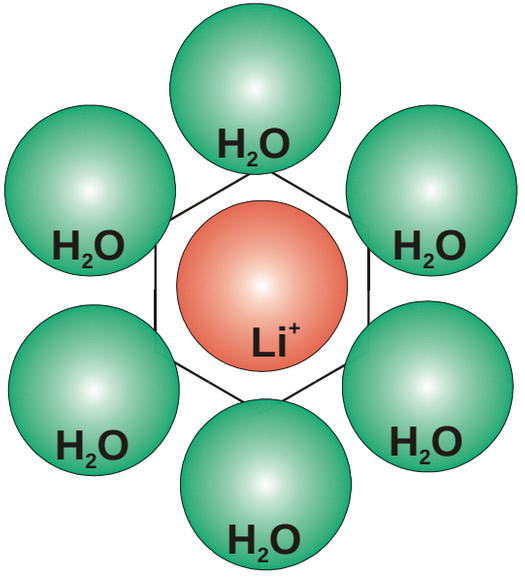
The highest mobility is found for potassium cations K^+.

The mobility of Li^+ is found to be the lowest.

Почему ионы K двигаются быстрее?

1. Strong $Li^+ \ldots SO_3^-$ interaction restricts Li^+ cation motion.

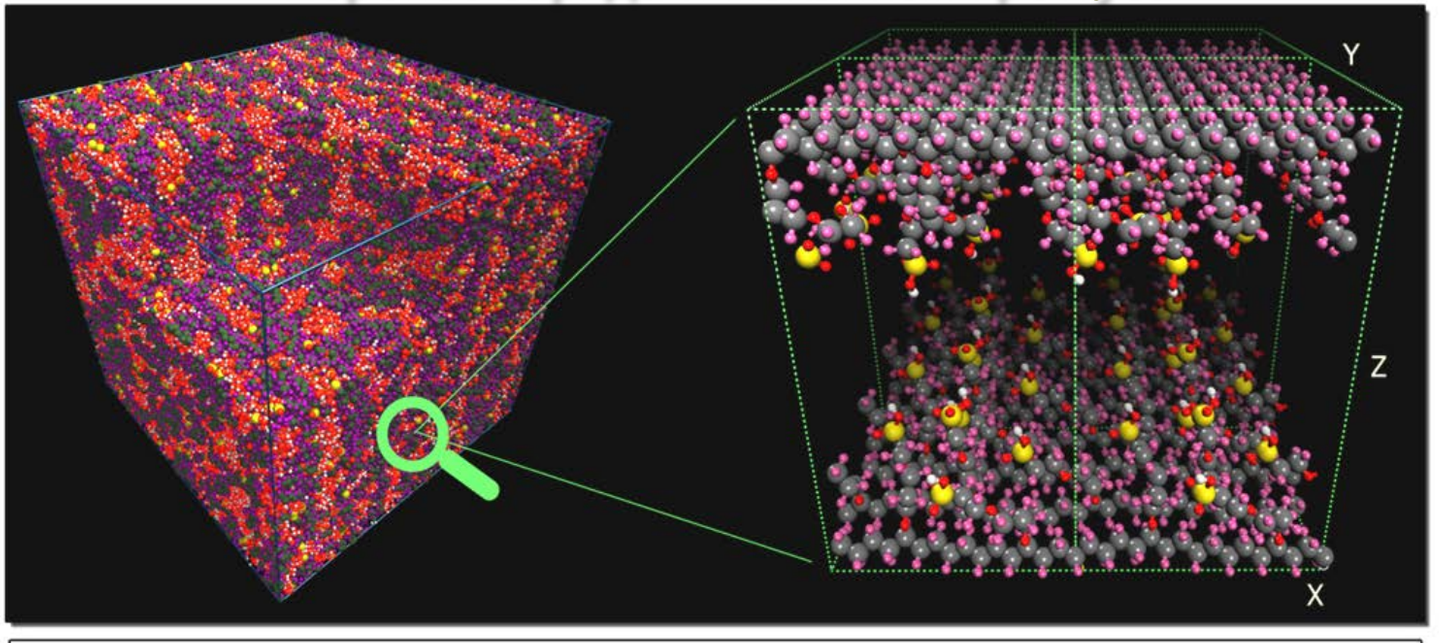
2. In water environment, small Li^+ ion is strongly hydrated. As a result, its effective mass is increased:



Нафионовая мембрана: Квантовая молекулярная динамика

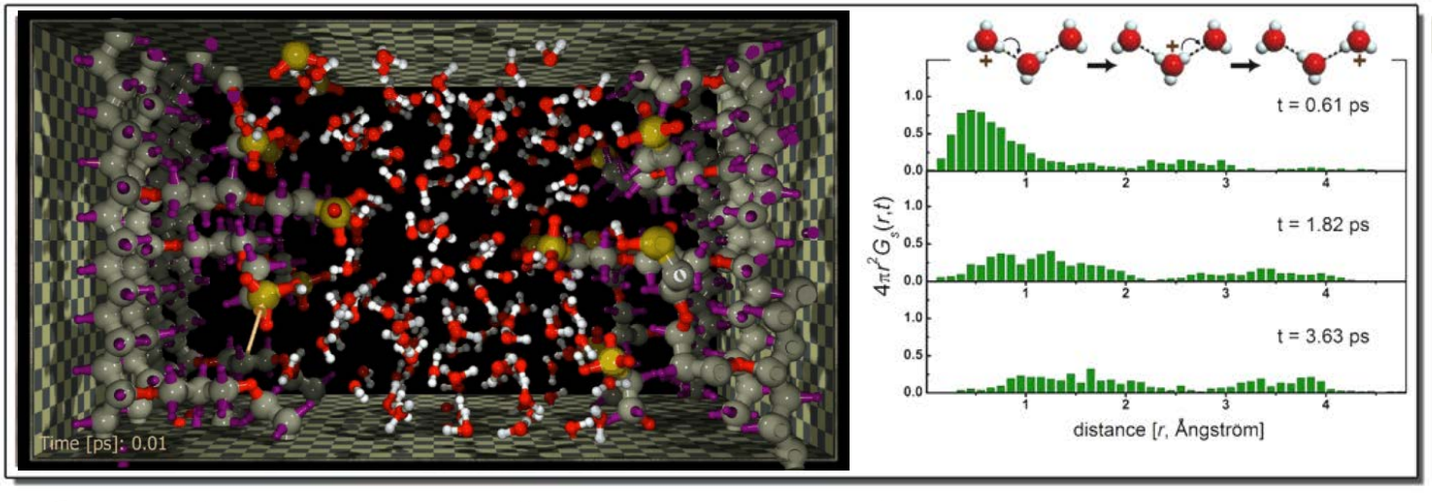
Перенос заряда и механизм Гротгуса

Атомистическая структура

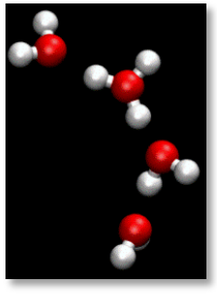


Модель канала

Квантовая мол.динамика (1200 атомов)



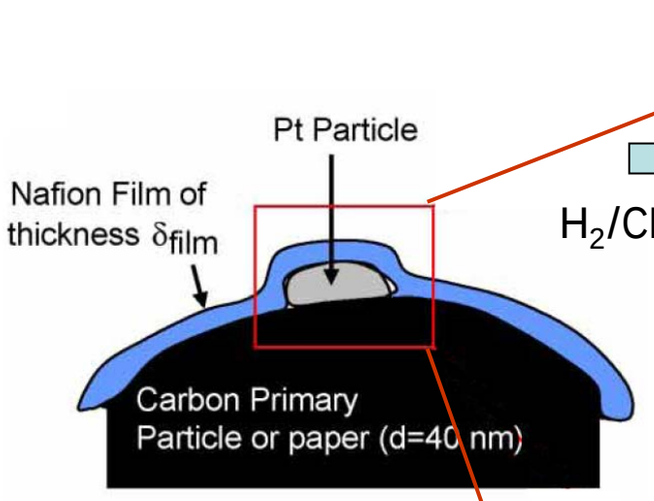
Перенос зарядов



Использован гибридный подход, который в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) комбинирует квантовую молекулярную динамику Борна-Оппенгеймера (BOMD) и Кара-Парринелло (CPMD)

Наблюдаемая бимодальность пространственно-временной корреляционной функции Ван-Хова $G_s(r,t)$ служит первым прямым доказательством механизма Гротгуса.

Atomistic model of the overall PEM FC, including cathode, anode, and interfaces.



anode

Carbon

H_2/CH_3OH

Nafion/H_2O

O_2

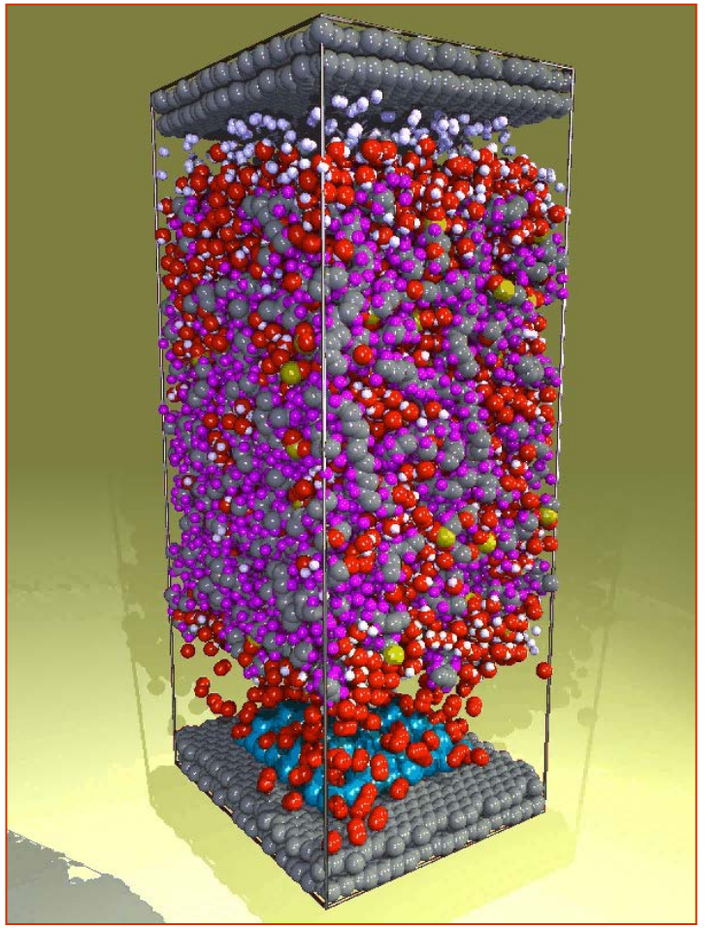
H_2O

Pt

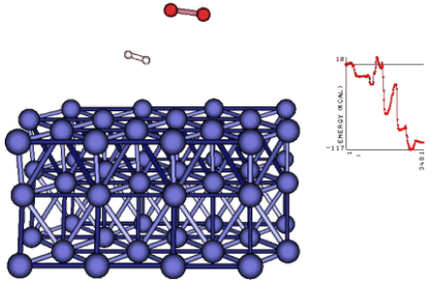
Carbon

cathode

Atomistic MD
Reactive MD



Катализ:
Reactive MD



Алгоритм мультимасштабного подхода

1. Поиск наиболее равновесной структуры мономерного звена

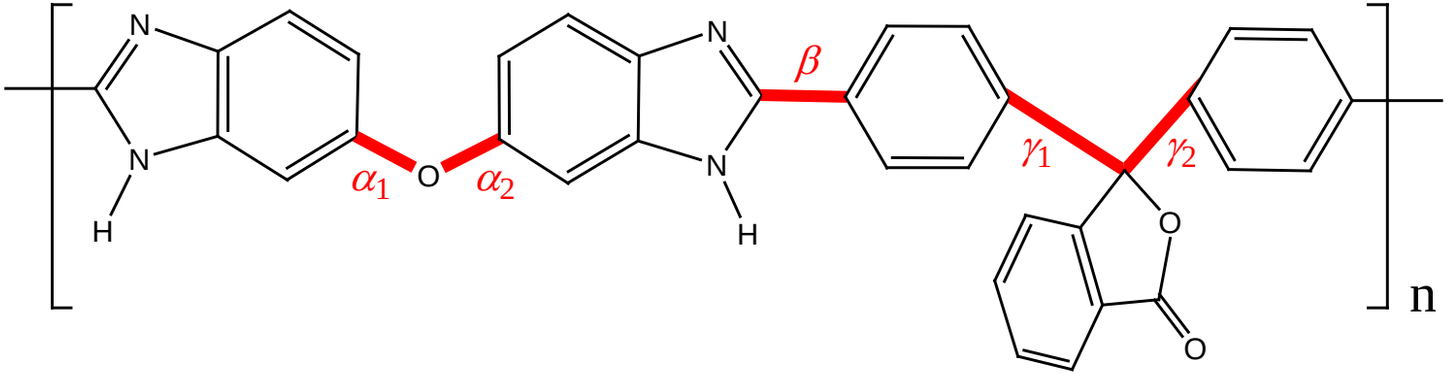
2. Оценка полярности и способности полимера к образованию водородных связей.

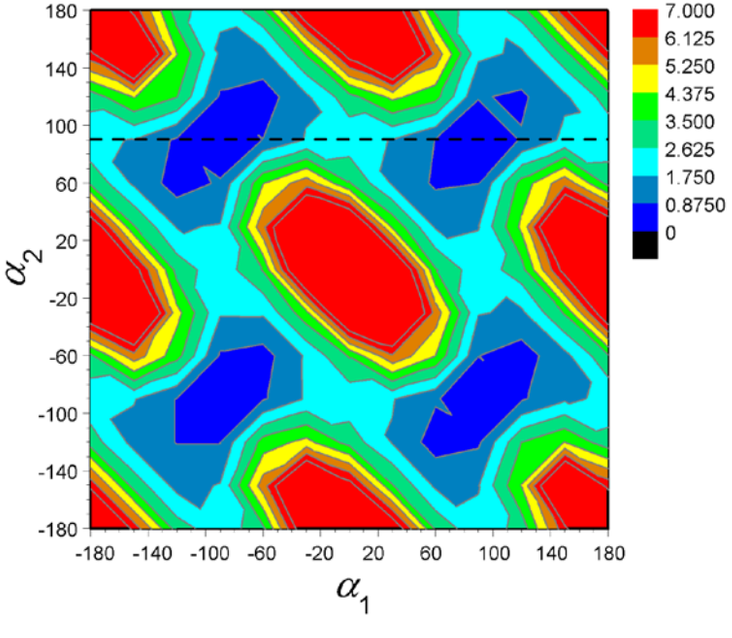
3. Применение найденных потенциалов в молекулярной динамике

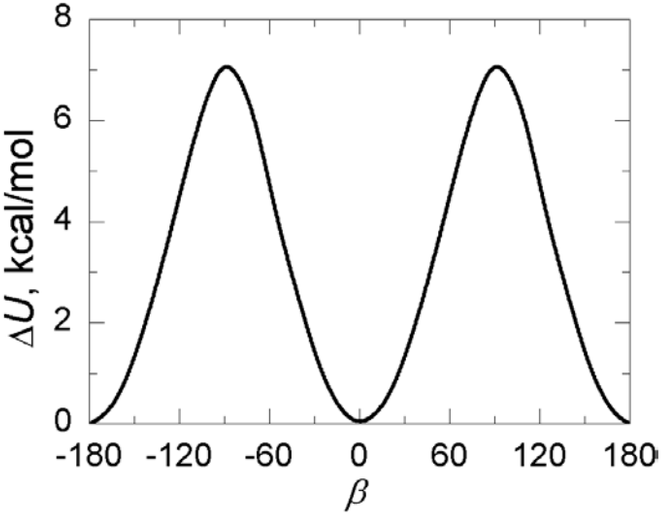
4. Самосогласованная теория среднего поля

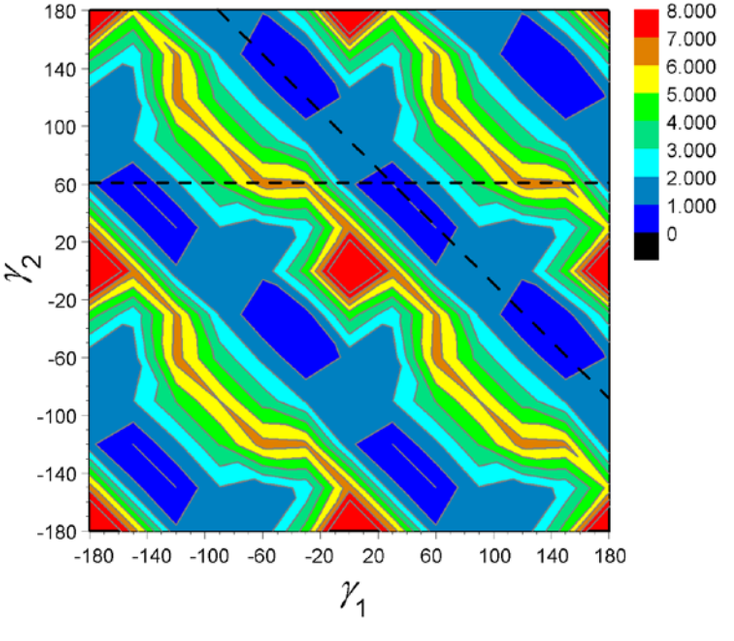
Квантово-механические расчеты ПБИ-О-ФТ

Поиск наиболее равновесной структуры мономерного звена



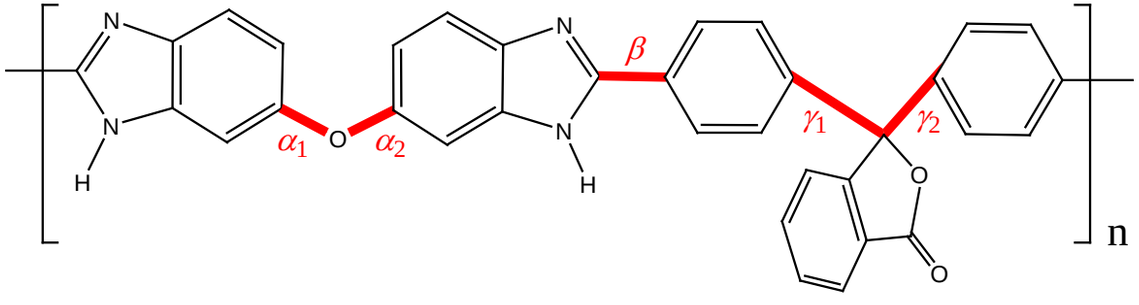


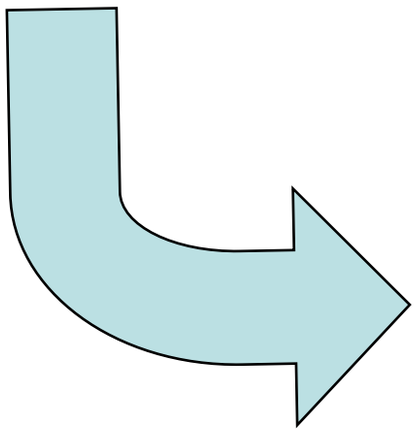


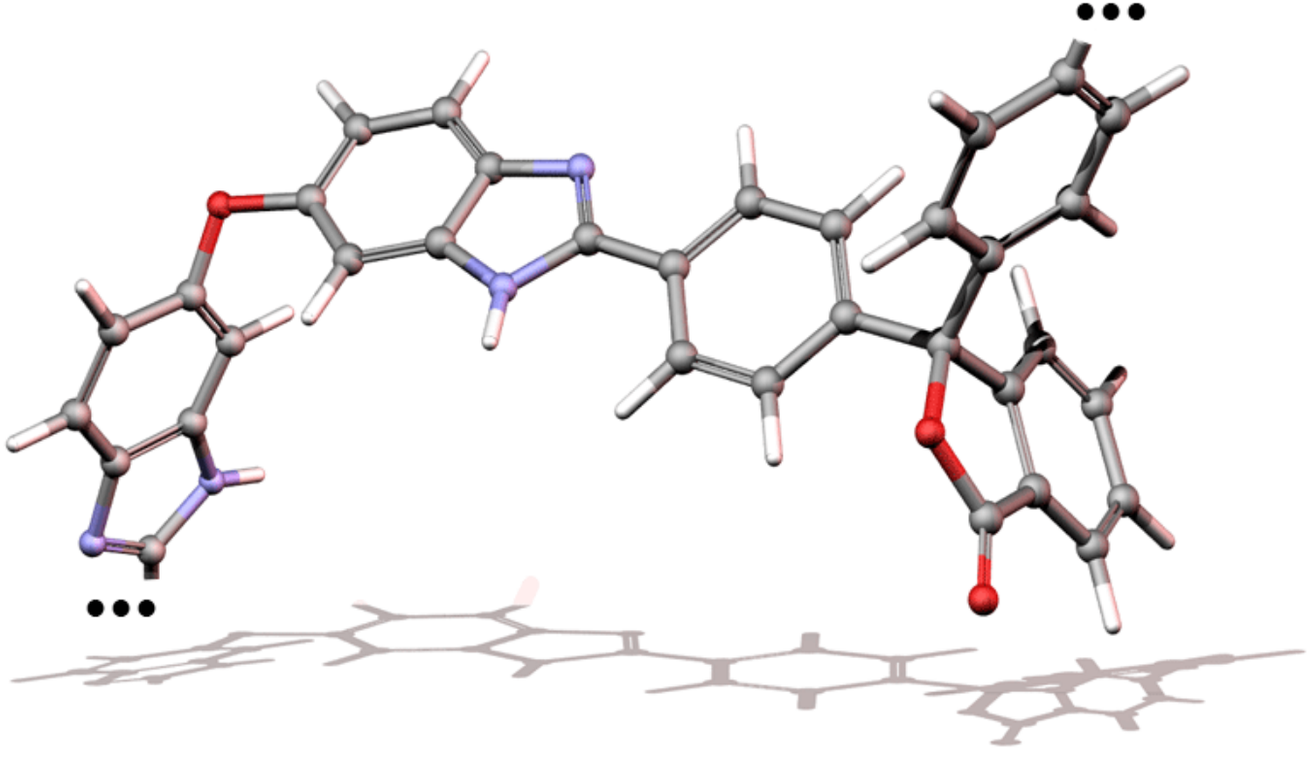


Квантово-механические расчеты ПБИ-О-ФТ

Поиск наиболее равновесной структуры мономерного звена



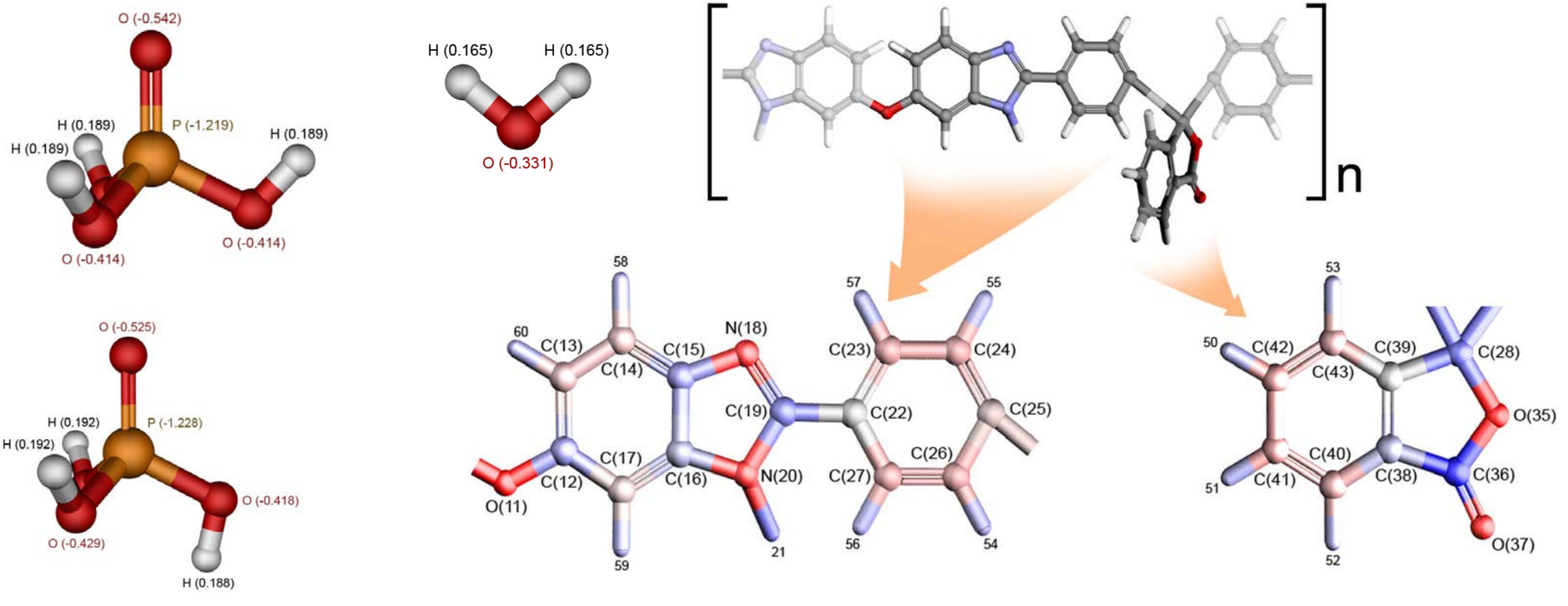




Квантово-механические расчеты ПБИ-О-ФТ

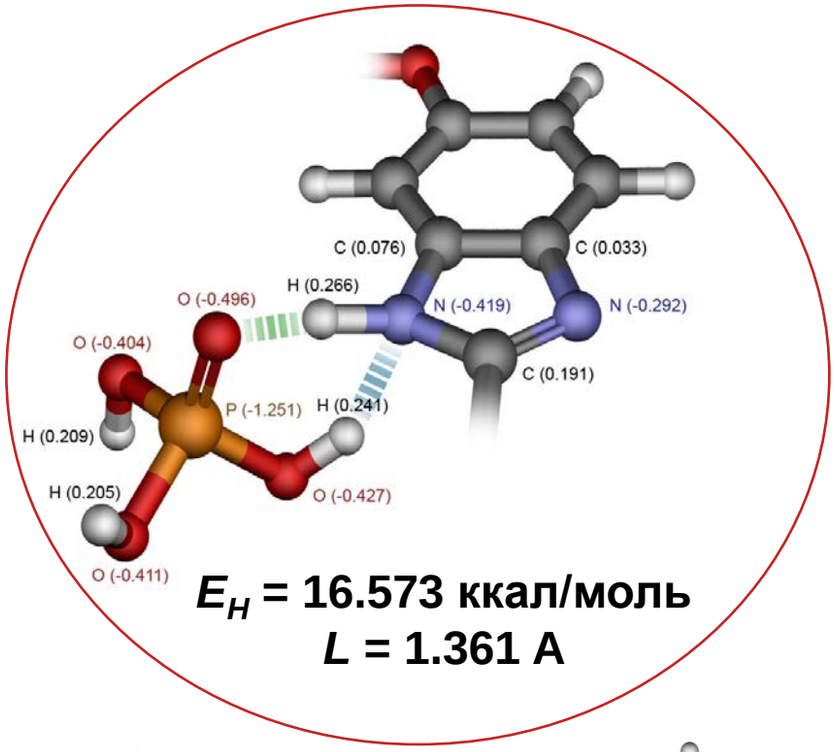
Точный учёта водородных связей при детальном моделировании:

метод неэмпирической квантовой механики (*ab initio)*

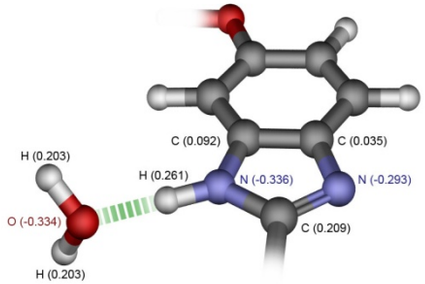


Квантово-механические расчеты ПБИ-О-ФТ

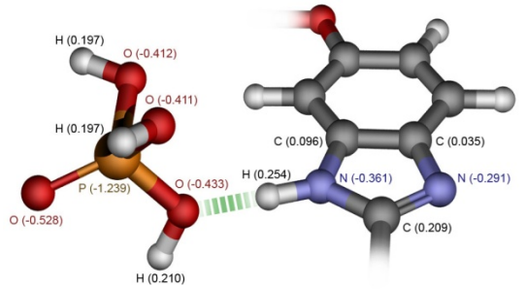
Точный учёта водородных связей при детальном моделировании:



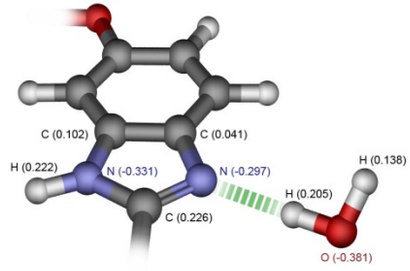
E_H = 16.573 ккал/моль
L = 1.361 А



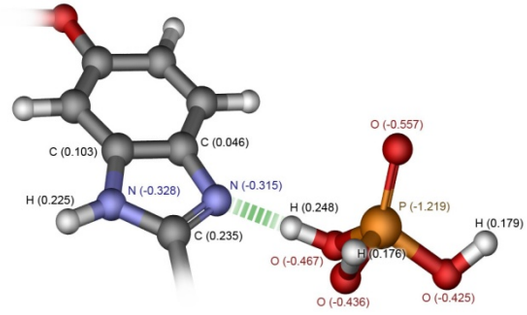
E_H = 9.217 ккал/моль
L = 1.614 А



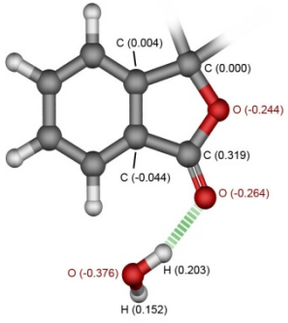
E_H = 6.925 ккал/моль
L = 1.662 А



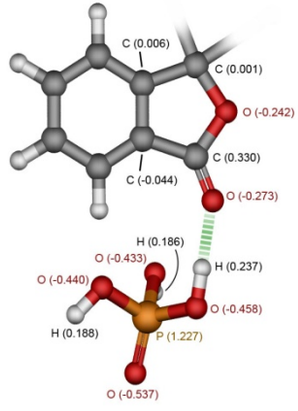
E_H = 5.732 ккал/моль
L = 1.930 А



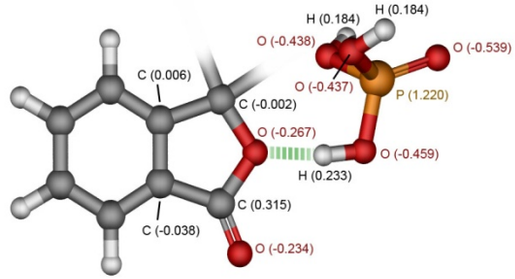
E_H = 11.391 ккал/моль
L = 1.718 А



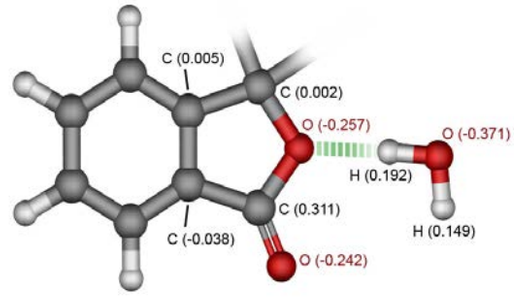
E_H = 5.559 ккал/моль
L = 1.818 А



E_H = 7.690 ккал/моль
L = 1.707 А



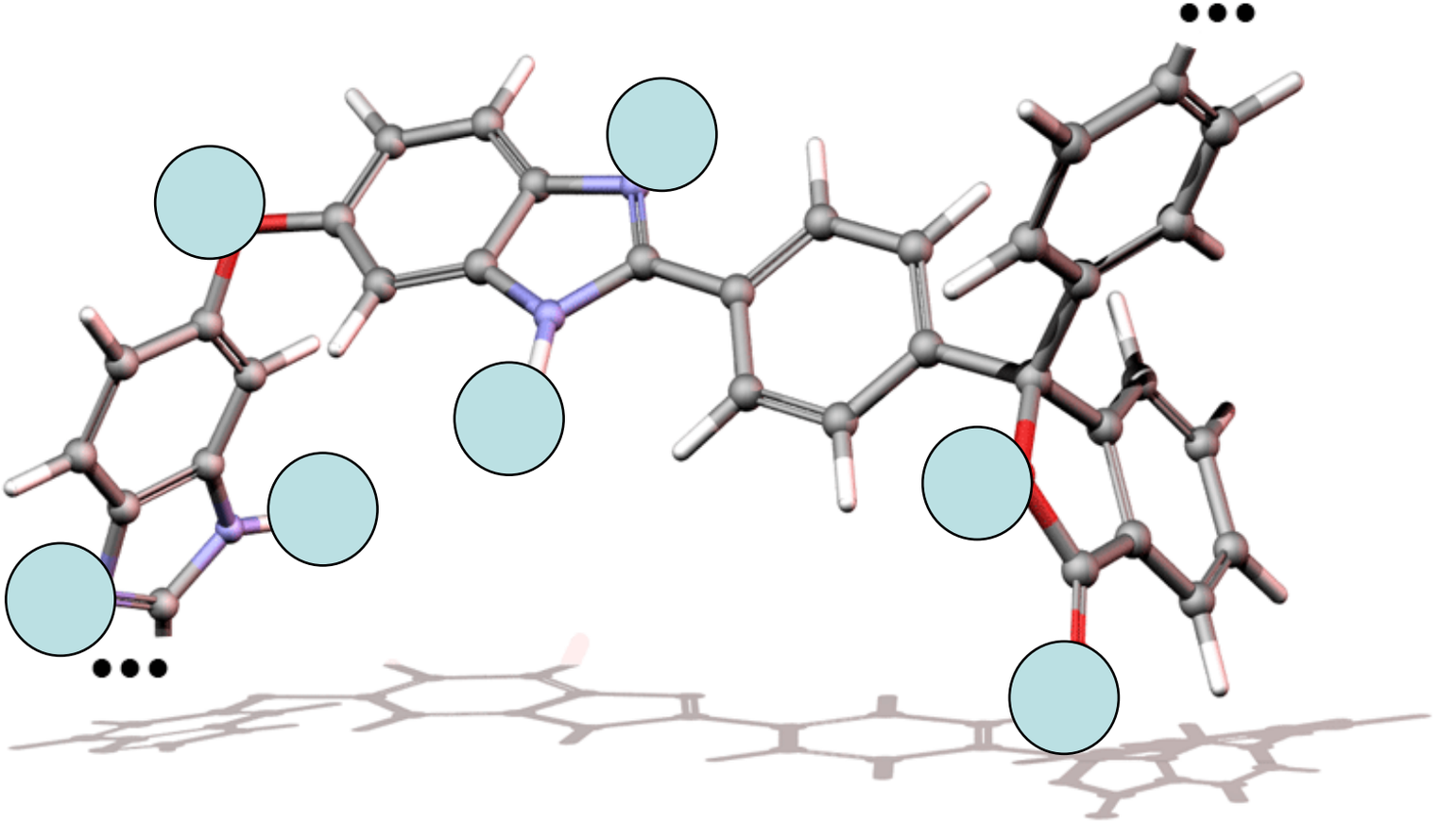
E_H = 7.229 ккал/моль
L = 1.686 А



E_H = 4.845 ккал/моль
L = 1.849 А

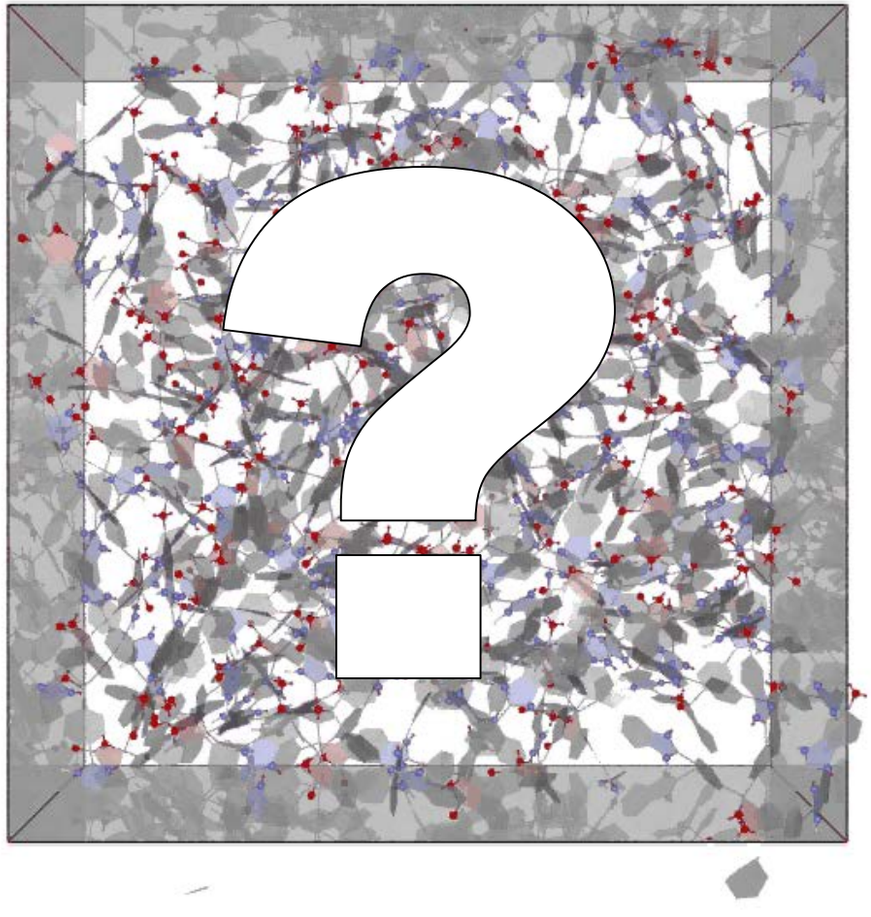
Выводы из квантово-механических расчетов

1. При введении фосфорной кислоты в ПБИ-О-ФТ водородные связи полимер-кислота оказываются энергетически выгоднее связей полимер-полимер. В соответствии с полученными результатами первые молекулы H_3PO_4 будут преимущественно связываться с имидазольными циклами в соотношении 4 молекулы H_3PO_4 на звено полимера. Вторым по силе связывания фосфорной кислоты идёт фталидный остаток.
2. Всего одно звено полимера ПБИ-О-ФТ способно образовать водородные связи с 7-ю молекулами H_3PO_4. То же относится к связыванию воды. Однако водородные связи полимер-вода слабее и по энергии сопоставимы со связями полимер-полимер.

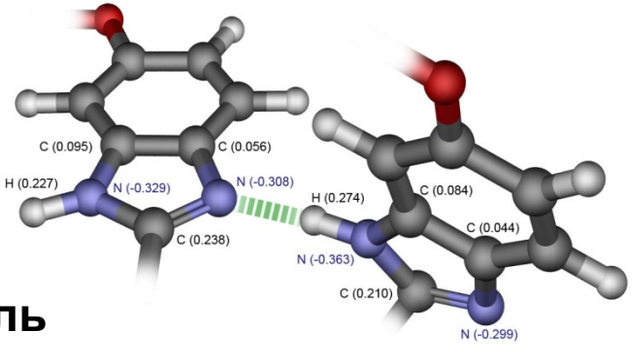


Выводы из квантово-механических расчетов

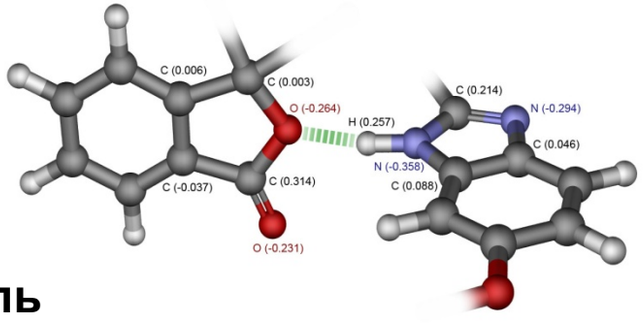
Однако, дело осложняется конкуренцией со взаимодействиями <u>полимер-полимер</u>



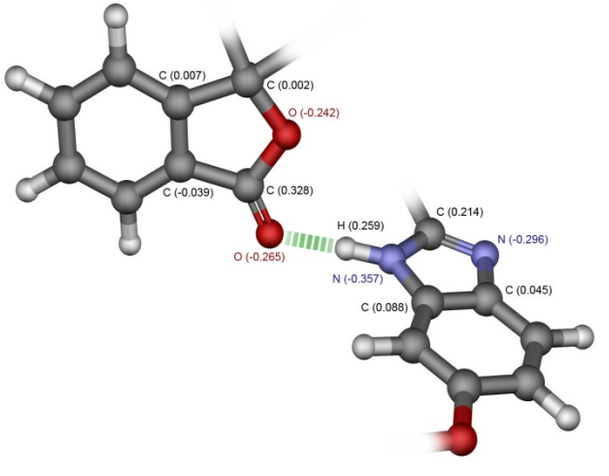
E_H = 10.139 ккал/моль
L = 1.733 А



E_H = 6.758 ккал/моль
L = 1.698 А



E_H = 7.641 ккал/моль
L = 1.684 А



Какова на самом деле микроструктура ПБИ-О-ФТ и каков основной механизм проводимости достоверно неизвестно.