

Протонная проводимость воды в мезопористых материалах

М. И. Рыжкин⁺, И. А. Рыжкин^{+*1)}, А. М. Кашин^{*}, Е. А. Галицкая⁺, В. В. Синицын⁺

⁺ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^{*} Группа Компаний ИнЭнерджи, 111524 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 сентября 2018 г.

Предложена модель, объясняющая повышенную протонную проводимость воды в мезо-пористых материалах. Модель основана на теории промежуточной фазы воды с упорядоченной кислородной и разрушенной протонной решеткой, а также на различных видах взаимодействия молекул воды с границей раздела. Фактически модель основана на аналогии интерфейсного слоя и квазиджидкого поверхностного слоя льда. Обсуждаются возможные способы повышения протонной проводимости, постановка экспериментов по проверке предложенной модели и применение полученных результатов для создания эффективных протонно-обменных мембран.

DOI: 10.1134/S0370274X18210051

Введение. Вода и ее твердая модификация – лед являются самыми распространенными, важными и необычными веществами на Земле. Исследованию их физических свойств посвящены тысячи работ. В последние 20 лет центр этих исследований сместился в область изучения ограниченной воды, свойства которой существенно отличаются от свойств объемной воды, и которая играет огромную роль в биологии, химии и технологии. В частности, в большинстве эффективных протонно-обменных мембран, используемых для создания водородных топливных элементов, протонный транспорт осуществляется через воду, заполняющую пористую среду. Повышение протонной проводимости таких мембран, повышение верхнего предела рабочих температур, времени непрерывной работы являются важными прикладными задачами.

Вместе с тем в настоящее время отсутствует детальное и обоснованное понимание природы высокой протонной проводимости воды в мезо-пористых материалах. Действительно, удельная протонная проводимость достаточно эффективных протонно-обменных мембран достигает величины порядка 10 См/м при температуре 298 К [1]. В то же время для чистой объемной воды оценки сверху коэффициента диффузии и концентрации положительных ионов H_3O^+ равны $3.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $1.1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. В результате для проводимости объемной воды получаем значение порядка 10^{-4} См/м , что на пять порядков ниже проводимостей лучших мембран.

Почему протонная проводимость воды, ограниченной в каналах мезо-пористых материалов, замет-

но превышает проводимость объемной воды? Как оценить размер каналов, которые дают высокую протонную проводимость? Какова роль примесей в формировании высокой протонной проводимости? Каким образом можно добиться еще большего увеличения проводимости? Цель настоящей работы заключается в построении теоретической модели, которая частично позволит ответить на эти вопросы.

Следует также отметить, что к настоящему времени опубликовано большое число работ, в которых поведение ограниченной воды исследуется методами *ab initio* молекулярной динамики. В этих работах получено много интересных результатов, но они не дают исчерпывающего решения проблемы по следующим причинам. Во-первых, они не дают качественного понимания процесса протонного транспорта в ограниченной воде. В результате невозможно дать практические рекомендации для повышения протонной проводимости. Во-вторых, остается открытым вопрос о точности численных результатов, ограниченной конечными размерами кластера и конечным временем имитации. Последнее особенно важно, так как энергетический спектр различных конфигураций молекул воды имеет очень много локальных минимумов, что приводит к очень медленной релаксации. По этим причинам, в этой работе мы попытаемся построить простую аналитическую модель протонного транспорта в ограниченной воде.

Описание модели. В основе нашей модели лежит существование квазиджидкого поверхностного слоя льда [2, 3], одним из свойств которого является аномально высокая поверхностная проводимость, на много порядков превышающая проводимость объем-

¹⁾e-mail: ryzhkin@issp.ac.ru

ного льда [4]. Для описания физических свойств этого слоя недавно была предложена модель, основанная на промежуточном состоянии льда с упорядоченной кислородной решеткой и разупорядоченной протонной решеткой [5, 6]. Для описания поведения воды в мезо-пористом материале мы предположим, основываясь на экспериментальных данных, что вода вблизи стенок пор также находится в указанном промежуточном состоянии. Нарушения правил льда или точечные протонные дефекты двигаются по сетке водородных связей, согласно механизму Гроттхусса [7], осуществляя тем самым перенос протонов так же, как в обыкновенном льде [8]. Фактически наш подход является прямым аналогом модели квазижидкого поверхностного слоя льда [5]. Далее мы опишем все исходные положения модели более подробно.

В обыкновенном, гексагональном льде при нулевой абсолютной температуре ионы кислорода образуют упорядоченную решетку типа вюрцита, а протоны распределены по водородным связям, согласно правилам льда: два протона вблизи иона кислорода и один протон на каждой водородной связи. Такая структура протонной подсистемы является замороженной, невозможна ни релаксация протонной подрешетки, ни протонный транспорт [9]. При ненулевой температуре во льду имеются нарушения правил льда H_3O^+ , OH^- , D , L , называемые ионными дефектами и дефектами связей [10]. Эти дефекты в физике льда играют роль классических квазичастиц, движением которых реализуется электрическая релаксация и протонный транспорт. Они обладают эффективными зарядами, подвижностями и равновесными концентрациями, которые могут быть извлечены из различных экспериментов [11].

Пара ионных дефектов образуется при перемещении протона вдоль связи, а пара дефектов связей при перемещении протона со связи на связь. Энергия образования пары состоит из двух частей: энергии образования дефектов с противоположным зарядом на минимальном расстоянии и энергии разделения их на большое расстояние (порядка среднего расстояния между дефектами). Вторая часть энергии в силу эффекта экранирования кулоновского взаимодействия уменьшается с ростом концентрации дефектов. Но уменьшение энергии образования приводит к росту концентрации. Эта положительная обратная связь при возрастании температуры приводит к резкому, скачкообразному возрастанию концентрации дефектов, т.е. фактически к плавлению протонной подрешетки, при сохраняющейся структуре кислородной решетки [6].

При этом в объемных образцах кислородная решетка также становится неустойчивой, и происходит полное плавление льда, и промежуточное состояние, названной жидким льдом, или твердой водой, не реализуется. Но в определенных ситуациях промежуточное состояние с расплавленной протонной подрешеткой и с сохранившейся кислородной решеткой может реализоваться, например, в поверхностном слое льда. В работе [5] нами было показано, что комбинация протонного упорядочения на поверхности протонами наружу и переход в описанную выше промежуточную фазу приводит к образованию довольно широкого приповерхностного слоя с повышенной концентрацией нарушений правил льда. Именно этот слой и является квазижидким слоем льда, ответственным за низкий коэффициент трения, за адгезию льда, за течение ледников и за смерзание снега, за высокую поверхностную протонную проводимость. Внутренняя часть слоя, в которой концентрация дефектов связей меньше критической для разрушения кислородной решетки является слоем Фарадея, который отличен, как ото льда, так и от воды [2]. Во внешней части концентрация дефектов связей выше критической, вследствие этого кислородная решетка разрушена, и эта часть является пленкой обычной воды, или слоем Томсона [3].

Основные уравнения. Перейдем к описанию воды, заполняющей цилиндрический канал в гидрофобном материале. Учитывая многочисленные экспериментальные результаты, мы будем предполагать, что вода в достаточно узком канале значительно более упорядочена по кислороду, чем объемная вода. По этой причине описание протонного транспорта в ограниченной воде моделью Жаккара является еще более обоснованным, чем его описание в объемной воде [12, 13]. Это дает возможность далее для описания протонного транспорта использовать теорию Жаккара, исходно разработанную для льда. Граница раздела воды с гидрофобным материалом физически аналогична границе раздела льда с воздухом, и мы предположим, что молекулы воды на границе также будут ориентированы протонами к стенкам канала.

Используя результаты работы [5], запишем свободную энергию в электрон-вольтах на одну водородную связь как функцию концентрации дефектов связей в следующем виде

$$f(n) = \left[E_{34}^1 + \frac{E_{34}^2}{1 + \kappa b} \right] n + kT[2n \ln(n) + (1 - 2n) \ln(1 - 2n)]. \quad (1)$$

Здесь $E_{34}^1 = 0.05$ эВ, $E_{34}^2 = 0.63$ эВ – энергия образования пары дефектов связей на минимальном $b = \sqrt{2/3}r_{OO}$ – расстоянии и энергия их разделения на большое расстояние, r_{OO} – длина водородной связи, $n = N_{34}/2N$ – относительная концентрация дефектов связей, N_{34}, N – объемные концентрации дефектов связей и молекул воды. Обратная длина экранирования дается формулой

$$\kappa = \sqrt{\frac{16\pi N}{\varepsilon_{\infty} kT} q_{34}^2 n}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\infty} \approx 3.2$ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, q_{34} – величина эффективного заряда дефектов связей, равная 0.36 заряда протона. Концентрацией ионных дефектов на данном этапе можно пренебречь, так как она на 5–6 порядков меньше концентрации дефектов связей [6]. Равновесная концентрация дефектов описывается минимизацией выражения (1), график которого схематично изображен на рис. 1. При температуре ниже температуры пере-

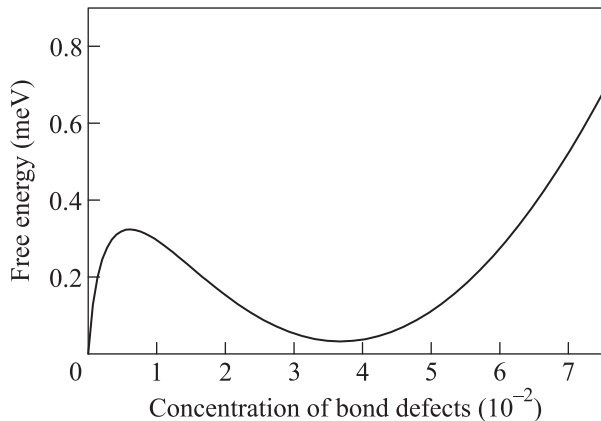


Рис. 1. Свободная энергия протонной подсистемы как функция концентрации дефектов связей при критической температуре фазового перехода I рода. При удалении от поверхности концентрация дефектов уменьшается: движение по кривой справа налево. При этом наибольший вклад в переходной слой вносит область правого минимума, т.к. скорость изменения концентрации с расстоянием пропорциональна корню из значения свободной энергии

хода правый минимум соответствует метастабильному состоянию, а выше температуры перехода он описывает устойчивое состояние.

Вблизи интерфейса со стенками пор и каналов концентрация является неоднородной, т.е. зависит от координат $n(\mathbf{r})$. В этом случае вместо минимизации

функции (1) следует минимизировать функционал, содержащий градиентные члены:

$$F[n(\mathbf{r})] = N \int_V \left[\frac{\lambda}{2} (\nabla n)^2 + f(n) \right] dV, \quad (3)$$

где λ характеризует свойство системы сохранить однородное распределение концентрации [5, 14]. Эта величина может быть константой в модели с короткодействующим взаимодействием, или сама являться функцией концентрации в более сложных моделях. В первом случае, рассматриваемом в данной работе, эта константа имеет вид $\lambda = Er_{OO}^2$, где E – постоянная размерности энергии и порядка энергии образования пары дефектов связей (порядка 1 эВ). К уравнению, которое получается в результате минимизации функционала (3), следует добавить граничные условия, которые характеризуют взаимодействие молекул воды со стенками:

$$n(\mathbf{r}_S) = n_S. \quad (4)$$

Для свободной поверхности льда величина $n_S = 0.5$, и для границы воды с гидрофобной поверхностью мы также предполагаем выполнение этого условия. Физически это соответствует ориентации молекул вблизи интерфейса протонами к поверхности. Тогда граничное значение концентрации L дефектов будет равно указанному значению.

В следующем разделе мы используем приведенные уравнения для описания концентраций протонных дефектов и для оценки проводимости воды, помещенной в узкие цилиндрические каналы.

Результаты. Минимизация функционала для геометрии цилиндрического канала (при условии аксиальной симметрии) приводит к следующей задаче:

$$\frac{d^2 n}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dn}{dr} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial f}{\partial n}, \quad n(r=R) = n_S. \quad (5)$$

После нахождения концентрации дефектов связей $n(r)$ концентрацию ионных дефектов $m(r)$ можно с достаточной точностью вычислить по формуле

$$m(r) = \frac{2}{3} \exp \left[- \left(E_{12}^1 + \frac{E_{12}^2}{1 + 443\sqrt{n/T}} \right) / 2kT \right], \quad (6)$$

где $m = N_{12}/N$, N_{12} – относительные и объемные концентрации ионных дефектов, $E_{12}^1 = 0.67$ эВ, $E_{12}^2 = 0.73$ эВ – энергии образования ионных дефектов и их разделения, соответственно, аналогичные E_{34}^1, E_{34}^2 для дефектов связей [5]. Физический смысл последней формулы очень прост. Она представляет собой обычный закон Аррениуса, в котором энергия

образования дефектов имеет координатную зависимость в результате экранирования дефектами связей. Знание концентраций позволит нам найти низкочастотную и высокочастотную проводимости.

Нелинейное уравнение (5) с функцией $f(n)$, определяемой формулой (1) может быть решено численно. Но с достаточной точностью может быть получено и аналитическое решение. Для его получения заметим, что для наших целей достаточно знать поведение функции $f(n)$ только в окрестности правого минимума на рис. 1. Поэтому мы используем для нее следующее выражение

$$f(n) = \frac{\alpha}{2}(n - n_{\min})^2. \tag{7}$$

Подставляя выражение (7) в уравнение (5), мы получаем уравнение Бесселя нулевого порядка

$$r^2 n'' + rn' - \frac{\alpha}{\lambda} r^2 (n - n_{\min}) = 0. \tag{8}$$

Его решение, удовлетворяющее граничному условию, может быть записано в следующем виде:

$$n(r) = (n_s - n_{\min}) \frac{I_0(r/a)}{I_0(R/a)} + n_{\min}, \tag{9}$$

где I_0 – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка, $a = \sqrt{\lambda/\alpha} \approx r_{00}$, если считать константу $\alpha \approx E$. Заметим, что в качестве второго условия для уравнения второго порядка мы использовали условие отсутствия сингулярности в центре канала.

На рисунке 2 изображена зависимость концентрации дефектов связей $n(z)$ от безразмерного расстояния от центра канала $z = r/a$ для различных радиусов канала $Z = R/a$. Из рисунка 2 видно, что концентрация дефектов связей быстро падает при удалении от стенки. Влияние поверхности на концентрацию в центре канала проявляется только для радиуса канала порядка нескольких длин водородных связей, т.е. для диаметра канала порядка нанометров. При этом повышение концентрации не очень велико, и может показаться, что протонная проводимость ограниченной в канале воды примерно порядка проводимости объемной воды.

Однако такой вывод не учитывает, что взаимодействие молекул воды со стенками канала, по нашему предположению, сохраняет структуру кислородной решетки. Это означает, что значения подвижностей или коэффициентов диффузии дефектов в ограниченной воде могут быть взяты их физики льда и экстраполированы до соответствующих температур. Проведем численные оценки низкочастотной и высокочастотной проводимостей воды. Используя значения подвижностей при температуре 253 К для льда

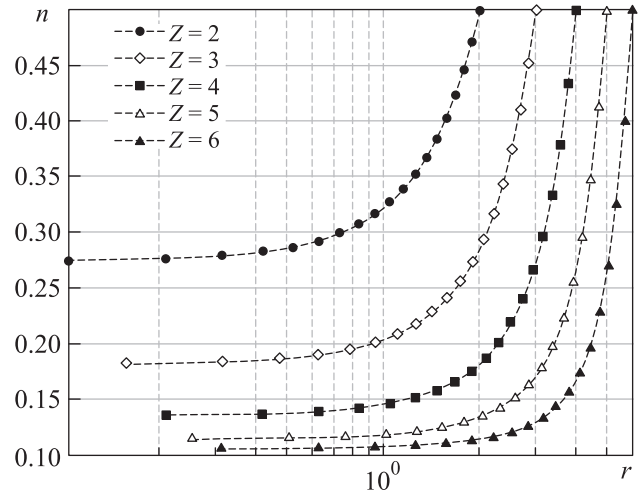


Рис. 2. Концентрация дефектов связей, в зависимости от безразмерного расстояния от центра цилиндрического канала для радиусов канала, равных $Z = 2, 3, 4, 5, 6$, при комнатной температуре $T = 298$ К

и их энергии активации из работы [11], для коэффициентов диффузии дефектов при температуре 298 К получаем значения

$$\begin{aligned} D_1 &\approx 3.1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, & D_2 &\approx 1.06 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \\ D_3 &\approx 0 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, & D_4 &\approx 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}. \end{aligned} \tag{10}$$

Используя эти значения и формулы для низкочастотной и высокочастотной проводимости льда, мы получаем следующие формулы [15]

$$\sigma_0 = \frac{4580}{Z^2} \int_0^Z m(z)z dz \quad \sigma_\infty = \frac{255}{Z^2} \int_0^Z n(z)z dz. \tag{11}$$

Далее, из (6), (9), (11), получаем следующие оценки удельных проводимостей при радиусах канала, равных $Z = 2, 3, 4, 5, 6$ соответственно

$$\sigma_0 = 1.41, 1.29, 1.19, 1.12, 1.0 \text{ (} 10^{-3} \text{ См/м)}, \tag{12}$$

$$\sigma_\infty = 4.83, 4.02, 3.48, 3.10, 2.83 \text{ (} 10^1 \text{ См/м)}. \tag{13}$$

Из этих результатов видно, низкочастотная проводимость ограниченной воды, характеризующая скорость протонного транспорта примерно на порядок превышает соответствующую проводимость объемной воды. При этом указанное превышение является следствием сделанного предположения о сохранении кислородной решетки, т.е. возможности экстраполяции подвижностей протонных дефектов во льду на высокие температуры в воде. Высокочастотная проводимость, определяющая времена электрической релаксации, в ограниченной воде в несколько раз выше, чем в объемной воде.

Полученные результаты свидетельствуют о некотором увеличении протонной проводимости в ограниченной воде. Однако, это увеличение совершенно недостаточно, чтобы объяснить экспериментальные результаты о проводимости воды в пористых полимерных мембранах. Чтобы исправить этот недостаток теории, прежде всего, заметим, что сравнительно низкая низкочастотная протонная проводимость явилась следствием низкой концентрации ионных дефектов, рассчитанных по формуле (6). Фактически, как основной вид дефектов, приводящий к фазовому переходу, мы рассматриваем дефекты связей, и граничные условия накладываем на дефекты связей, по аналогии со свободной поверхностью льда. При этом концентрация ионных дефектов на 5–6 порядков ниже концентрации дефектов связей даже в слое, непосредственно примыкающем к материалу стенки, т.е. относительная концентрация ионных дефектов вблизи стенки порядка 10^{-6} или даже ниже.

Представим теперь, что материал стенки содержит протоны и может отдавать их на пустые оборванные связи воды, как это имеет место, например, в пленках Нафiona. Математически это означает, что мы должны наложить граничное условие на концентрацию ионных дефектов типа $m(R) = m_S$. Для зависимости $m(r)$ мы также получаем уравнение типа (8) и решение типа (9) с единственным изменением: значение концентрации ионных дефектов в правом минимуме m_{\min} будет намного меньше. Запишем аналог решения (9) в следующем виде

$$m(r) = (m_S - m_{\min}) \frac{I_0(r/a)}{I_0(R/a)} + m_{\min}, \quad (14)$$

где $m_S \approx 10^{-2}$, $m_{\min} \approx 10^{-6}$. На рисунке 3 приведены зависимости $m(r)$ от расстояния от центра канала. Используя эти результаты, мы получаем следующие оценки для усредненной удельной низкочастотной проводимости

$$\sigma_0 = 16.0, 12.4, 9.9, 8.2, 7.0 \ (\times 10^0 \text{ См/м}). \quad (15)$$

Эти значения проводимости сравнимы с проводимостью пленок Нафiona. Мы видим, что допинг всего одного протона со стороны стенки канала на 100 интерфейсных молекул приводит к очень высокой протонной проводимости, а увеличением допинга можно еще больше повысить низкочастотную протонную проводимость.

Выводы. Подчеркнем, что наша модель основывается на двух предположениях. Во-первых, мы предполагаем, что в каналах радиусом порядка нанометров правила льда сильно нарушены, т.е. фак-

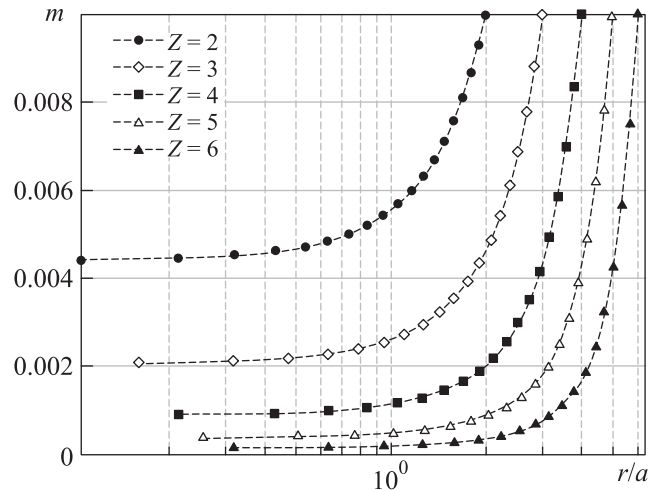


Рис. 3. Концентрация ионных дефектов, в зависимости от безразмерного расстояния от центра цилиндрического канала для радиусов канала, равных $Z = 2, 3, 4, 5, 6$, при комнатной температуре $T = 298 \text{ К}$

тически протонная подрешетка расплавлена, но кислородная решетка сохраняет свою структуру. Именно это позволяет нам экстраполировать подвижности (или коэффициенты диффузии), характерные для льда на комнатные температуры. В литературе имеется множество [16–19] экспериментальных результатов, подтверждающих данное предположение. Во-вторых, мы предполагаем взаимодействие интерфейсных молекул с материалом стенок канала, приводящее к упорядочению молекул протонами к стенкам. Последнее приводит к некоторому увеличению низкочастотной протонной проводимости, которое недостаточно для объяснения высокой протонной проводимости таких материалов, как Нафion. Наконец, если предположить, что стенки канала могут поставлять протоны на оборванные связи молекул воды даже в незначительном количестве, то мы сразу получаем возможность объяснить самые высокие протонные проводимости используемых в настоящее время протонно-обменных мембран.

В применении к материалу Нафion, наше предположение означает, что протоны с боковых кислотных ветвей Нафiona переходят на оборванные связи молекул воды, и в результате они играют роль материала, осуществляющего допинг протонов. Такая интерпретация позволяет сделать следующую рекомендацию для повышения протонной проводимости: следует так выбирать условия полимеризации и финишной обработки полимерных протонно-обменных мембран, чтобы увеличить концентрацию боковых кислотных ветвей молекул Нафiona.

Мы также обнаружили увеличение усредненной протонной проводимости с уменьшением радиуса канала. Поэтому вторая рекомендация заключается в том, что следует стремиться к таким условиям полимеризации, при которых образуются каналы меньшего диаметра. Дополнительный эффект малых радиусов канала заключается в том, что они будут лучше удерживать воду и сохранять упорядочение кислородной решетки при более высоких температурах. При этом высокое значение протонной проводимости будет сохраняться при более высоких температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант # 17-79-30054.

1. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, *Chem. Rev.* **104**, 4587 (2004).
2. M. Faraday, *Philos. Mag.* **17**, 162 (1859).
3. J. Thomson, *Proc. R. Soc. Ser. A* **11**, 198 (1861).
4. N. Maeno and H. Nishimura, *J. Glaciol.* **21**, 193 (1978).
5. I. A. Ryzhkin, M. I. Ryzhkin, V. V. Sinitsyn, and A. V. Klyuev, *JETP Lett.* **106**, 760 (2017).
6. M. I. Ryzhkin, A. V. Klyuev, V. V. Sinitsyn, and I. A. Ryzhkin, *JETP Lett.* **104**, 248 (2016).
7. C. J. T. de Grotthuss, *Ann. Chim.* **58**, 54 (1806).
8. C. Jaccard, *Phys. Kondens. Mater.* **3**, 99 (1964).
9. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
10. H. Granicher, *Z. Kristallographic* **110**, 432 (1958).
11. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, Oxford (1999).
12. A. V. Klyuev, I. A. Ryzhkin, and M. I. Ryzhkin, *JETP Lett.* **100**, 604 (2014).
13. V. G. Artemov, I. A. Ryzhkin, and V. V. Sinitsyn, *JETP Lett.* **102**, 41 (2015).
14. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys. A* **28**, 258 (1958).
15. V. F. Petrenko and I. A. Ryzhkin, *J. Phys. Chem. A* **115**, 6202 (2011).
16. F. Sedlmeier, J. Janecek, C. Sendner, and L. Bocquet, *Biointerphases* **3**, 23 (2008).
17. J. Kofinger, G. Hummer, and C. Dellago, *PNAS* **105**, 13218 (2008).
18. S. Strazdaite, J. Versluis, E. H. G. Backus, and H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **140**, 054711 (2014).
19. F. Corsetti, O. Matthews, and E. Artacho, *Sci. Rep.* **6**, 18651 (2016).