

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП SO_3H НА ПРОТОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В ИОНОМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ NAFION И AQUIVION

© 2019 г. А. В. Петров*, И. В. Мурин

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a.petrov@spbu.ru

Поступило в Редакцию 15 ноября 2018 г.

После доработки 15 ноября 2018 г.

Принято к печати 21 ноября 2018 г.

Рассчитана электронная структура функциональных групп SO_3H в мономерах Nafion и Aquivion. Изучено влияние зарядовых состояний атомов функциональных групп на подвижность протонов.

Ключевые слова: Nafion, Aquivion, иономерные мембраны, электронная структура, теория функционала плотности

DOI: 10.1134/S0044460X19030260

Для повышения эффективности топливных элементов в качестве протонпроводящих мембран активно используются перфторированные полимеры Nafion и Aquivion [1–3]. Предметом данного исследования является изучение электронной структуры и зарядовых состояний атомов в функциональных группах SO_3H в мономерах и их влияния на протонную подвижность.

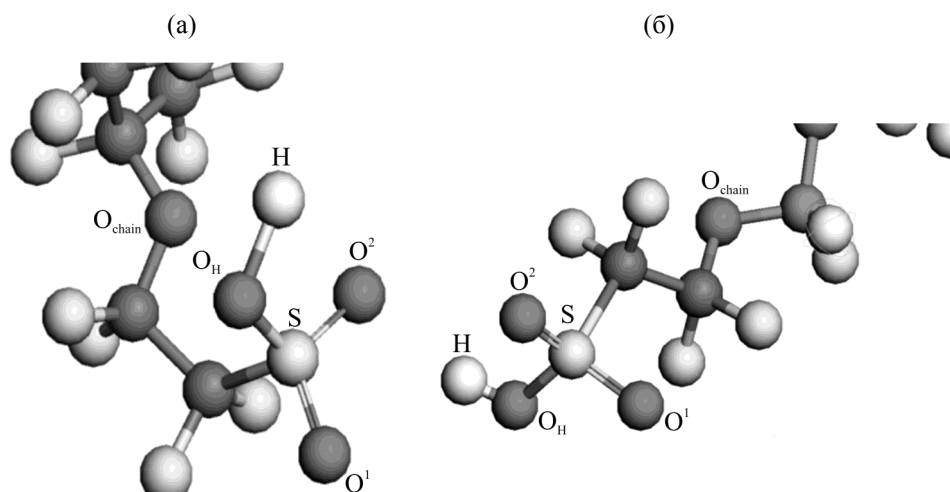
Представляется актуальным решение вопроса о причинах более высокой протонной подвижности мембраны Aquivion по сравнению с мембраной Nafion при однотипности их структур. Мономеры Nafion и Aquivion отличаются лишь длиной групп с сульфоновым остатком SO_3H . В случае мембраны Aquivion она короче на длину связей с двумя фторуглеродными группами и атомом кислорода.

Известно, что гидрофильные фрагменты мембран Nafion и Aquivion с сульфоновой группой играют важнейшую роль в морфологии полимерных мембран, так как в значительной степени формируют каналы для протонного транспорта при повышенной влажности. Значительное внимание при изучении физико-химических свойств перфторированных сульфоновых полимеров уделяется морфологии образования каналов протонной

проводимости и диффузии протонов в них [4, 5]. Квантово-химические расчеты позволяют оценить распределение электронной плотности в молекулах перфторированных сульфоновых кислот и заряды на атомах. Сравнительный анализ зарядовых состояний атомов, выполненный в рамках одного подхода, позволяет выяснить природу увеличения протонной проводимости мембраны Aquivion по сравнению с мембраной Nafion.

Для расчета электронной структуры и зарядовых состояний атомов были рассмотрены мономеры Nafion и Aquivion с блокированием атомов мономера, участвующих в образовании цепи, атомами водорода. Расчеты были проведены методом DFT на атомном базисе DNP (версия 4.4) в полноэлектронном приближении и с полной оптимизацией геометрии с помощью программы DMol³ [6] пакета программ Materials Studio. Для расчетов применяли функционалы PBE [7], PW91 [8] и HCTH [9]. Оценку зарядовых состояний проводили по Малликену.

Для анализа зарядовых состояний были выбраны атомы, которые относятся к сульфоновой группе (S, O¹, O², O_H, H) и атом кислорода (O_{chain}), соединяющий эту группу с фторуглеродным



Сульфоновые группы в мономерах Nafion (а) и Aquivion (б).

звеном мономера (см. рисунок). Результаты расчетов зарядовых состояний атомов в мономерах (в вакууме) при различных функционалах представлены в табл. 1. При сравнительном анализе значений зарядов можно сделать вывод о некотором количественном различии. В мономере Aquivion наблюдается несколько повышенный положительный заряд на атоме серы сульфоновой группы, чем у мономера Nafion, тогда как на всех атомах кислорода последнего отрицательный заряд больше, чем в случае мембраны Aquivion. Вероятно, повышенная степень ионности в мономере Nafion способствует более интенсивному

захвату протонов, ионов гидроксония и других положительно заряженных кластеров воды, участвующих в протонном транспорте в проводящих каналах. Более короткие фрагменты с сульфоновыми группами в мономере Aquivion способствуют повышению плотности, однако это, по-видимому, играет меньшую роль в понижении подвижности протонов по сравнению с мономером Nafion, где эффект кулоновского взаимодействия играет большую роль.

Поскольку рабочая среда полимерных мембран – вода, были проведены расчеты мономеров в

Таблица 1. Зарядовые состояния атомов в мономерах Nafion и Aquivion (вакуум)^a

Метод расчета	S _N	S _A	O _{HN}	O _{HA}	H _N	H _A	O ^{1,2N}	O ^{1,2A}	O _{chainN}	O _{chainA}
PBE	1.429	1.436	-0.549	-0.531	0.333	0.319	-0.553 -0.536	-0.540 -0.555	-0.475	-0.456
PW91	1.436	1.443	-0.556	-0.533	0.340	0.319	-0.556 -0.554	-0.556 -0.539	-0.469	-0.453
HCTH	1.475	1.478	-0.533	0.524	0.309	0.305	-0.573 -0.550	-0.555 -0.574	-0.424	-0.419

^a в единицах заряда электрона; индексы N – Nafion, A – Aquivion.

Таблица 2. Зарядовые состояния атомов в мономерах Nafion и Aquivion (вода)

Метод расчета	S _N	S _A	O _{HN}	O _{HA}	H _N	H _A	O ^{1,2N}	O ^{1,2A}	O _{chainN}	O _{chainA}
PBE	1.456	1.458	-0.530	-0.529	0.358	0.360	-0.572 -0.582	-0.575 -0.581	-0.447	-0.440
PW91	1.463	1.464	-0.531	-0.530	0.358	0.360	-0.573 -0.582	-0.575 -0.581	-0.443	-0.436
HCTH	1.495	1.490	-0.522	-0.521	0.341	0.344	-0.590 -0.593	-0.591 -0.599	-0.414	-0.404

водной среде в модели поляризационного континуума (PCM). Результаты расчетов представлены в табл. 2. Как видно, происходит значительное увеличение зарядов на атомах мономеров при увеличении диэлектрической постоянной среды, а различие в зарядовых состояниях атомов фрагментов с сульфоновыми группами незначительно. Это указывает на то, что заряды фрагментов с сульфоновых групп в таких условиях не связаны с длиной фрагмента, а определяются только локальным окружением.

Таким образом, в результате квантово-химических расчетов показано, что зарядовые состояния атомов фрагментов с сульфоновыми группами в мембранах Nafion и Aquivion имеют различия при рассмотрении их в вакууме. Более высокие заряды на атомах играют большую роль для удержания протонов в мономере Nafion, что замедляет их диффузию по сравнению с мономером Aquivion. При увеличении диэлектрической проницаемости среды различия в зарядах атомов в мономерах становятся незначительными, что указывает на то, что при низкой влажности в мембране Aquivion подвижность протонов будет более высокой, чем в случае мономера Nafion. Количественная оценка подобной зависимости от степени влажности будет предметом дальнейших исследований.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-08-01651) с использованием вычисли-

тельных ресурсов Вычислительного центра Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dokmaïrijan S., Spohr E. // J. Mol. Liq. 2006. Vol. 129. P. 92. doi 10.1016/j.molliq.2006.08.015
2. Devanathan R., Dupuis M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14. P. 11281. doi 10.1039/c2cp24132c
3. Постнов В.Н., Мельникова Н.А., Шульмейстер Г.А., Новиков А.Г., Мурин И.В., Жуков А.Н. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1932; Postnov V.N., Mel'nikova N.A., Shul'meister G.A., Novikov A.G., Murin I.V., Zhukov A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 11. P. 2754. doi 10.1134/S1070363217110391
4. Komarov P.V., Veselov I.N., Chu P.P., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Chem. Phys. Lett. 2010. Vol. 487. P. 291. doi 10.1016/j.cplett.2010.01.049
5. Hiesgen R., Morawietz T., Handl M., Corasaniti M., Friedrich K.A. // J. Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161. P. F1214. doi 10.1149/2.0701412jes
6. Delley B. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 508. doi 10.1063/1.458452
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
8. Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. (B). 1992. Vol. 45. P. 13244. doi 10.1103/PhysRevB.45.13244
9. Boese A.D., Handy N.C. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. P. 5497. doi 10.1063/1.1347371

Effect of Electronic Structure of SO₃H Functional Groups on Proton Mobility in Nafion and Aquivion Ionomer Membranes

A. V. Petrov* and I. V. Murin

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: a.petrov@spbu.ru

Received November 15, 2018; revised November 15, 2018; accepted November 21, 2018

The electronic structure of SO₃H functional groups in Nafion and Aquivion monomers was calculated. The effect of charge states of the functional group atoms on the proton mobility was studied.

Keywords: Nafion, Aquivion, ionomer membranes, electronic structure, density functional theory