

## PROGETTO FISR

Materiali elettrolitici e sistemi elettrodi innovativi per celle a combustibile polimeriche

Attività 12

RAPPORTO PER IL II<sup>0</sup> ANNO DI ATTIVITÀ

CRS4  
Centro di Ricerca, Sviluppo e Studi Superiori in Sardegna  
Edificio 1  
P.S.T. POLARIS  
09010 - Pula (CA)

# **SVILUPPO DI MODELLI E DI CODICI DI SIMULAZIONE MOLECOLARE PER MEMBRANE POLIMERICHE DI CELLE A COMBUSTIBILE DI TIPO PEM**

RAPPORTO PER IL II<sup>0</sup> ANNO DI ATTIVITÀ

## INDICE

1. Introduzione	1
2. Caratterizzazione sperimentale delle membrane di Nafion	3
3. Metodi computazionali e modelli di membrane idratate	4
3.1. I modelli di Dinamica Molecolare presenti in letteratura	4
3.2. Il modello di Dinamica Molecolare proposto	6
4. Le simulazioni di dinamica molecolare e i sistemi modello investigati	7
5. I risultati delle simulazioni	7
5.1. Separazione di fase	8
5.2. Funzioni strutturali	8
5.3. Superfici del solvente	10
5.4. Coefficienti di diffusione	10
5.5. Conducibilità protonica	15
6. Metodi di simulazione del trasferimento protonico in dinamica molecolare classica	16
7. Ringraziamenti	17
Riferimenti bibliografici	18

## 1. INTRODUZIONE

Questo rapporto tecnico descrive i risultati raggiunti nel secondo anno di svolgimento delle ricerche definite nell'ambito dell'Attività 12 e denominata *Sviluppo di modelli e di codici di simulazione molecolare per membrane polimeriche di celle a combustibile di tipo PEM*. Il soggetto responsabile di tale Attività è il CRS4, Centro di Ricerca e Sviluppo di Studi Superiori in Sardegna.

In accordo al programma di ricerche definito per il secondo anno e agli obiettivi generali definiti nell'ambito dell'Attività 12, le analisi effettuate nel primo anno sono state estese allo studio di membrane di Nafion<sup>®</sup>117 con diversi gradi di idratazione.

A questo fine è stato costruito un modello di Dinamica Molecolare dei polimeri di Nafion<sup>®</sup> in grado di descrivere la struttura dei canali di collegamento tra il network di cluster ionici, i quali caratterizzano la struttura della membrana a livelli di idratazione all'intorno della soglia di percolazione. Una presentazione estesa del modello è riportata nelle Referenza [1].

Il modello di canale è stato scelto in modo da riprodurre sia il diametro che la densità di carica superficiale determinati attraverso gli esperimenti di scattering [2, 3, 4]. Una volta predisposto il modello, sono state effettuate simulazioni a differenti gradi di idratazione. Sono stati scelti tre sistemi, rispettivamente a  $\lambda = 23$ , 11 e 7, con  $\lambda$  definito come il numero di molecole di acqua per gruppo sulfonico. I sistemi sono stati studiati ad una temperatura  $T = 300$  K e alle densità corrispondenti a quelle determinate sperimentalmente.

La produzione di dati è stata fatta a partire da configurazioni equilibrate, mentre le medie di ensemble sono state effettuate su un intervallo temporale di 2 ns, corrispondente a 2.000.000 di passi di simulazione con un  $\Delta t = 1$  fs.

Da una prima analisi delle configurazioni di equilibrio generate si osservano una serie di canali le cui superfici sono costituite dalle catene fluorocarbonica del Nafion<sup>®</sup>, e il cui interno è occupato da una fase ionica formata dalle catene laterali sulfonate del Nafion<sup>®</sup>, dagli ioni idroni e dalle molecole di acqua. A causa dell'effetto idrofobico delle catene fluorocarboniche, si osserva una ben precisa fase di volume escluso all'interfaccia tra la superficie interna dei canali e la fase ionica.

Nel caso di massima idratazione con  $\lambda = 23$  si osserva la presenza di canali lineari con una fase ionica completamente connessa. Al diminuire dell'idratazione, i canali mostrano un certo grado di tortuosità e si osserva la comparsa di canali chiusi ad un'estremità. Parallelamente, la fase ionica risulta solo parzialmente connessa.

Oltre che dall'analisi delle configurazioni di equilibrio, queste strutture microscopiche si deducono in maniera quantitativa dall'analisi delle funzioni di distribuzione di coppia tra le varie specie atomiche presenti nel sistema. Esse sono state calcolate per quegli atomi coinvolti nell'interfaccia catena fluorocarbonica/fase ionica, e vale a dire per le coppie fluoro del backbone-ossigeno dell'acqua, per quelli coinvolti nella solvatazione del gruppo sulfonico, e vale a dire per le coppie ossigeno sulfonico-ossigeno dell'acqua e ossigeno sulfonico-ossigeno dell'idronio, e, infine, per quelli presenti nella fase ionica, e vale a dire per le coppie ossigeno acqua/ossigeno acqua, ossigeno acqua/ossigeno idronio e ossigeno idronio/ossigeno idronio.

Le medie di ensemble sulle configurazioni generate dalla Dinamica Molecolare permettono anche la determinazione dei coefficienti di diffusione delle specie molecolari presenti e della conducibilità ionica dei vari sistemi investigati. I coefficienti di diffusione più importanti sono, nel nostro

caso, il coefficiente di diffusione dell'acqua,  $D_w$ , e dello ione idronio,  $D_{hyd}$ , dei quali sono a disposizione un'estesa raccolta di dati sperimentali [5, 6, 7] e, in alcuni casi, di risultati da calcoli ab-initio [8].

La conducibilità protonica delle membrane di Nafion<sup>®</sup>, che dal punto di vista del loro utilizzo come elettrolita per il trasporto protonico nelle celle a combustibile è una delle proprietà più importanti, ha, invece, ricevuto scarsa attenzione dal punto di vista teorico e modellistico. Al momento, non sono disponibili in letteratura comparazioni tra conducibilità determinate da modellazioni e conducibilità sperimentali misurate a diversi gradi di idratazione. Pertanto, i risultati di conducibilità ottenuti in questo studio rappresentano un passo avanti nella comprensione del meccanismo microscopico alla base della conducibilità nelle membrane di Nafion<sup>®</sup>, e anche della validazione dei modelli sulla base dei quali la conducibilità è ottenuta. La comparazione dei risultati di Dinamica Molecolare con i dati sperimentali a diversi gradi di idratazione mostra un accordo solo qualitativo. L'accordo migliora alle basse idratazioni mentre peggiora alle alte, sebbene, come nel caso dei dati sperimentali, la conducibilità determinata aumenti all'aumentare dell'idratazione. Da questa comparazione si deduce che il modello di canale utilizzato è sufficiente per descrivere la qualitativa del processo di conducibilità protonica, mentre aspetti altrettanto fondamentali di essa sono trascurati per una descrizione quantitativa.

In particolare, essendo il modello di Dinamica Molecolare utilizzato puramente classico, esso non include la possibilità di trasporto protonico attraverso un meccanismo di salto tra molecole di acqua adiacenti. Tale meccanismo è ben noto ed è conosciuto come meccanismo di Grotthuss. Il contributo alla conducibilità protonica dovuta al meccanismo di Grotthuss dipende dal contenuto di acqua presente nella membrana ed aumenta all'aumentare dell'idratazione. Pertanto, l'introduzione di un tale meccanismo dovrebbe migliorare l'accordo tra i risultati della simulazione e i dati sperimentali.

L'introduzione del meccanismo di Grotthuss rappresenta la naturale estensione e completamento del modello di canale utilizzato nel presente studio.

Inoltre, e dal punto di vista della membrana nella sua globalità, il modello canale non permette la formazione delle estese microfasi ioniche presenti nella membrana e, quindi, la comparazione dei risultati del modello con i dati di scattering di raggi X e di neutroni. La descrizione delle microfasi richiede l'utilizzo di un numero enorme di specie atomiche ben al di fuori delle attuali possibilità di calcolo. Il problema può, comunque, essere affrontato passando da una descrizione *all atom* ad una descrizione *united atom*, in cui gruppi atomici funzionali sono sostituiti da centri di interazione singoli con potenziali di interazione determinati sulla base di considerazioni semi-empiriche.

Questi due aspetti, il meccanismo di Grotthuss e la descrizione *united atom*, sono al di fuori delle attività programmate nel presente progetto di ricerca, ma quanto fatto in esso pone le basi per queste naturali estensioni.

Nella prima parte di questo rapporto, Sezione 2, sono passati in rassegna i lavori sperimentali di caratterizzazione strutturale delle membrane di Nafion<sup>®</sup>. Enfasi è stata posta su quei lavori in cui la struttura del Nafion<sup>®</sup> è analizzata al variare del grado di idratazione della membrana, e in cui il meccanismo della conduzione protonica è legata alla struttura microscopica osservata nelle membrane.

La Sezione 3 è invece dedicata alla rassegna della letteratura sui modelli di Dinamica Molecolare e alla presentazione del modello, sempre di Dinamica Molecolare, scelto nel presente studio.

La Sezione 4 illustra i dettagli di Dinamica Molecolare dei sistemi modelli simulati. Sono definite la grandezza delle box di simulazione, il numero di particelle utilizzate, le distanze di cut-off delle interazioni, le procedure di termostatazione, la lunghezza dei passi temporali, etc.

Quanto mostrato fino a questo punto corrisponde alle **attività 12a) e 12b)** del secondo anno del progetto esecutivo.

L'ultima Sezione, Sez. 5, è invece dedicata alla presentazione delle proprietà calcolate dai processi di media meccanico-statistici. Tali medie di ensemble sono eseguite utilizzando le configurazioni generate e accumulate durante i run di Dinamica Molecolare. Sono presentati i risultati ottenuti per alcune delle funzioni di distribuzione di coppia tra particelle, i risultati ottenuti per i coefficienti di diffusione e quelli per le conducibilità.

I risultati ottenuti sono ampiamente discussi e comparati, dove possibile, con dati sperimentali.

Quanto mostrato in questa Sezione corrisponde alle **attività 12c)** del secondo anno del progetto esecutivo.

Il rapporto è concluso da una Sezione, Sez. 6, che illustra le strategie computazionali necessarie per inserire, all'interno del modello di canale, il meccanismo di trasporto protonico alla Grotthuss.

## 2. CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DELLE MEMBRANE DI NAFION

Le membrane ionomeriche perfluorosulfonate - PFSI - sono costituite da polimeri la cui unità ripetitiva è composta da un backbone di politetrafluoroetilene con una catena laterale di etere vinilico perfluorinato e terminante con un gruppo sulfonico ionico. La formula strutturale di un'unità ripetitiva è mostrata in Fig.1, in cui  $n$  e  $m$  sono numeri piccoli (in generale  $n$  è 5-6 volte il valore di  $m$  con  $m = 1 - 2$ ). Il backbone è fortemente idrofobico, mentre gli atomi di fluoro conferiscono al gruppo  $-SO_3H$  della catena laterale un'idrofilicità e un'acidità estremamente alte, e comparabili a quelle dell'acido trifilico  $CF_3SO_3H$ .

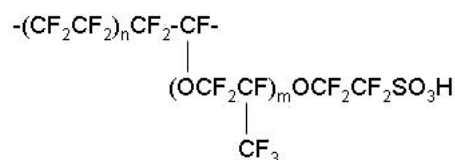


FIGURA 1. Formula di struttura di un monomero

Queste membrane sono commercializzate dalla du Pont de Nemours & Co. con il nome commerciale di Nafion<sup>®</sup>. Le membrane prodotte sono classificate in accordo alla loro massa equivalente, definita come la quantità di polimero necessaria per neutralizzare un equivalente di base, e al loro spessore: il Nafion117<sup>®</sup> ha un peso equivalente di  $11 \times 10^2$  g (le prime due cifre della sigla numerica) e uno spessore di  $7 \times 10^{-3}$  inch (l'ultima cifra della sigla).

Il Nafion<sup>®</sup> è caratterizzato da un'elevata conducibilità protonica ( $\sigma \geq 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ), dalla dipendenza di tale conducibilità sia dallo stato di idratazione della membrana che dalla temperatura, dalla selettività alla permeazione degli anioni rispetto ai cationi, e da una buona stabilità termica per temperature fino a un massimo di  $\simeq 140^\circ\text{C}$ .

Dati di conducibilità per estesi intervalli di temperatura e di idratazione sono facilmente reperibili in letteratura. Si vedano, ad esempio, i dati riportati da Zawodzinski et al.[5]e, più recentemente, da Alberti e Casciola [9] e nelle referenze citate in quest'ultimo lavoro. In Zawodzinski et al. [5] sono anche riportati dati sul coefficiente di auto-diffusione dell'acqua in funzione dell'idratazione della membrana.

Queste notevoli proprietà hanno generato un'estesa serie di analisi strutturali volte a determinare sia la morfologia delle membrane che i fattori microscopici alla base di tali proprietà.

Esperimenti di scattering neutronico a piccoli angoli - SANS - e di scattering di raggi X - SAXS - mostrano un largo massimo ad angoli di scattering intermedi (il picco ionomerico) e un innalzamento dell'intensità scatterata ad angoli molto piccoli [10, 11, 12]. All'aumento dell'idratazione della membrana, e per idratazioni non troppo elevate, gli spettri SANS e SAXS mostrano un aumento dell'intensità scatterata totale e uno spostamento del picco ionomerico ad angoli più piccoli.

Dal punto di vista morfologico, questi risultati hanno prodotto un modello di membrana basato su un "ordine locale" di aggregati ionici sferici non interagenti (struttura a micelle inverse). Yeager and Steck [13] e Pineri et al. [14] hanno proposto un modello di membrana con tre fasi coesistenti: una fase cristallina idrofobica, una fase amorfa idrofobica e una fase ionica idrofilica. Ad idratazioni più elevate è stato, invece, proposto un modello "percolativo" in cui gli aggregati ionici sono connessi da uno o più canali cilindrici [4, 3].

Gli aggregati ionici hanno un diametro compreso tra  $2.5 \div 5$  nm e contengono all'incirca 70 siti di scambio ionico e 1000 molecole d'acqua [10, 2]. I canali di connessione hanno un diametro compreso tra  $0.67 \div 1.3$  nm [4] e una lunghezza massima di 0.88 nm [3]. La grandezza degli aggregati, la loro concentrazione e il loro numero di siti ionici e di molecole d'acqua sono dipendenti dal grado di idratazione della membrana.

Per aumenti successivi dell'idratazione della membrana, Gebel[2] ha osservato un passaggio dallo stato percolativo ad uno stato di inversione strutturale in cui gli aggregati sono ora costituiti dal polimero disciolto nel solvente (frazione di volume dell'acqua  $\approx 0.5$ ). Uteriori dissoluzioni generano altri cambi strutturali fino ad ottenere una dispersione colloidale di particelle cilindriche di polimero.

### 3. METODI COMPUTAZIONALI E MODELLI DI MEMBRANE IDRATATE

**3.1. I modelli di Dinamica Molecolare presenti in letteratura.** Il primo tentativo di chiarificare a livello microscopico la struttura e i meccanismi di diffusione delle membrane PFSI attraverso esperimenti virtuali di Dinamica Molecolare è stato effettuato da Elliott et al.[15]. Il modello scelto dagli autori comprende quattro distinti frammenti molecolari, denotati come "sulfonato", "acqua", "idrossonio" e "idrossile". La ragione di rappresentare la membrana con dei frammenti piuttosto che con catene polimeriche risiede nella necessità di garantire significanti riorganizzazioni strutturali nel corso delle simulazioni. Tuttavia, la mancanza delle catene idrofobiche sottostima gli effetti di idrofobicità caratteristici del sistema reale.

Le simulazioni di Elliott et al.[15] sono state effettuate utilizzando l'ensemble NVT, il campo di forze Dreiding, e il software DL\_POLY.

Nonostante l'estrema semplicità del modello, i risultati mostrano selettività anionica e cationica sotto l'applicazione di un campo elettrico, ed evidenza di due distinti fasi dell'acqua: una fase

fortemente associata ai gruppi di scambio ionico ed una fase debolmente associata alla matrice fluorocarbonica. In aggiunta, è anche dimostrato un meccanismo di diffusione a salti, da un sito sulfonato ad un altro, del frammento idrossonio sotto l'influenza di un debole campo elettrico esterno.

Il modello, tuttavia, non permette nessuna stima quantitativamente accurata della conducibilità del sistema, né delle dimensioni caratteristiche dei cluster ionici e dei loro canali di connessione.

In una serie di lavori successivi, Vishnyakov e Neimark[16, 17, 18] hanno posto le basi per un approccio più sistematico e realistico alla microstruttura e alla mobilità ionica in sistemi modello di membrana PFSI.

Nel loro primo lavoro, Vishnyakov e Neimark[16] hanno riportato i risultati di dinamica molecolare ottenuti su polimeri singoli di PFSI costituiti, rispettivamente, da quattro e dieci monomeri. Lo scopo dello studio era l'analisi conformazionale dei due polimeri nel vuoto e in solventi polari del tipo acqua e metanolo. In questa maniera si è evidenziato il ruolo idrofobico dello scheletro fluorocarbonico e quello idrofilico della catena laterale sulfonica. La struttura dello scheletro fluorocarbonico è risultata più compatta in acqua che in metanolo, mentre la catena laterale si è rivelata più rigida e soggetta a poche transizioni conformazionali. Sia l'acqua che il metanolo hanno formato legami idrogeno con gli ossigeni del gruppo sulfonico. In media ogni gruppo sulfonico ha formato cinque legami idrogeno con l'acqua e quattro con il metanolo. La distribuzione spaziale delle molecole di solvente legate al gruppo sulfonico è stata caratterizzata da una pronunciata prima shell di solvatazione anisotropica. È stato determinato il coefficiente di diffusione dell'acqua, ed esso ha mostrato un buon accordo con il risultato sperimentale.

Continuando per estensioni successive, Vishnyakov e Neimark[17] hanno effettuato simulazioni su un sale sodico di un polimero di PSFI costituito da quattro monomeri ciascuno dei quali avente nel suo scheletro 16 gruppi  $CF_2$ . Un tale sistema è in grado di modellare una "membrana" di Nafion<sup>®</sup> con peso molecolare equivalente di 1164. Il polimero è stato circondato da 1024 molecole di solvente. Simulazioni sono state condotte a temperatura ambiente usando come solvente acqua, metanolo e miscele equimolari di acqua-metanolo. A causa delle differenti polarità dell'acqua e del metanolo, lo scheletro del polimero è stato prevalentemente solvatato dal metanolo, mentre è stata osservata una minore preferenza del gruppo sulfonico per il solvente acqua.

Nel loro più recente lavoro, Vishnyakov e Neimark[18] hanno reso ancor più realistico il loro modello di Nafion<sup>®</sup>. Infatti, hanno simulato un sistema di 15 polimeri di PFSI ciascuno dei quali costituito da 10 monomeri, e corrispondente ad un peso equivalente di 1164. Nel sistema sono state inserite molecole di acqua e sono state condotte simulazioni con tre diverse idratazioni: 5 wt%, 12.5 wt% e 17 wt%. Tuttavia, e a causa dell'eccessivo tempo di calcolo richiesto da tali sistemi, il campo di forze utilizzato è stato semplificato e i gruppi  $CF_2$  e  $CF_3$  sono stati considerati come particelle di Lennard-Jones, ponendo le basi per una descrizione united-atom della membrana di Nafion<sup>®</sup>.

I risultati delle simulazioni hanno evidenziato la formazione di clusters ionici che, nelle condizioni di massima idratazione, erano costituiti da  $\approx 100$  molecole di acqua. La distribuzione delle dimensioni dei clusters è piuttosto ampia ed evolve nel tempo a causa della formazione e rottura di ponti temporanei tra clusters. Questo comportamento dinamico del sistema dei clusters permette il trasporto macroscopico dell'acqua e dei controioni.

Chiaramente, la grandezza del sistema studiato non è stata sufficiente per permettere conclusioni certe sui processi reali nelle membrane idratate di Nafion<sup>®</sup> ma, sulla base dei risultati ottenuti, si

può affermare che la modellazione utilizzata può dare origine a valori dei coefficienti di diffusione in buon accordo con i risultati sperimentali sia al disotto che al disopra della soglia di percolazione dei cluster ionici.

**3.2. Il modello di Dinamica Molecolare proposto.** Nell'ambito del presente Progetto di Ricerca, Valentini et al.[1] hanno studiato un sistema modello di polimeri di lunghezza "infinita" le cui unità monomeriche sono Nafion 117. I polimeri di lunghezza "infinita" sono generati fissando le estremità del polimero su due facce opposte della cella di simulazione e applicando le condizioni periodiche al contorno. In questa maniera è stato possibile modellare i canali di collegamento tra cluster ionici ipotizzati da Xie e Okada[4] e da Orfino e Holdcroft[3]. Al sistema sono state aggiunte molecole di acqua e ioni idronio.

Un tale sistema si è rivelato in grado di modellare "membrane" di Nafion® con peso molecolare equivalente di  $\approx 1100$ . Il sistema è studiato a 3 differenti gradi di idratazione: da valori minimi di 7 molecole di acqua per sito sulfonico fino a raggiungere un'idratazione massima di 23 molecole di acqua per sito sulfonico. I volumi dei sistemi studiati sono stati modificati caso per caso in modo da ottenere sempre le stesse densità globali dei corrispondenti sistemi sperimentali.

*3.2.1. Il modello del monomero e del polimero "infinito".* Per descrivere le interazioni tra gli atomi costituenti il sistema monomero e polimerico è stato usato il campo di forze prodotto da Mayo, Olafson e Goddard III[19], e noto come "Dreiding Force Field". Poiché in questo campo di forze gli atomi costituenti le molecole sono dotati di cariche parziali, esse sono state determinate usando il metodo di Gasteiger e Marsili[20], seguito da una procedura di normalizzazione per garantire la carica totale di  $-e$  per monomero.

In accordo all'unità monomerica mostrata in Fig.1, i monomeri modellati corrispondono alla formula chimica  $C_{19}F_{38}SO_5^{(1-)}$ , mentre il polimero "infinito" è stato modellato unendo 4 monomeri, ruotando gli atomi di fluoro lungo l'asse del polimero (configurazione elicoidale[21]), e definendo le condizioni periodiche al contorno in modo che l'atomo iniziale della catena polimerica sia coincidente con l'atomo terminale. In questa maniera, il polimero contenuto nella box di simulazione è descritto dalla formula chimica  $C_{76}F_{148}S_4O_{20}^{(4-)}$ .

*3.2.2. Il modello del solvente.* Le molecole di acqua sono descritte usando il modello TIP3P[22] (transferable intermolecular potential with three interaction sites) costituito da 3 siti di interazione con potenziali di Coulomb e Lennard-Jones. Questo modello descrive abbastanza bene le proprietà termodinamiche, strutturali e dinamiche per condizioni vicine a quelle ambientali, ma fallisce nel riprodurre la curva di coesistenza liquido-vapore. Inoltre, l'acqua descritta con il modello TIP3P non può formare legami idrogeno.

*3.2.3. Il modello dello ione idronio.* La dinamica del singolo protone di carica  $+e$ ,  $H^+$ , pone problemi di scale temporali all'interno delle simulazioni di Dinamica Molecolare a causa della sua massa estremamente ridotta (quando comparata con la massa degli altri componenti del sistema). Per evitare questi problemi si è scelto di associare il protone ad una molecola d'acqua formando uno ione idronio,  $H_3O^+$ . La sua descrizione è stata effettuata usando il modello proposto da Rodwelle Radom[23]. Scegliendo questa modellazione abbiamo ignorato la possibilità di trasferimento di carica attraverso un meccanismo di salto protonico tra una molecola di acqua ed un'altra.



System	Number of atoms	Hydronium ions	Water Molecules	Box sizes
$\lambda=7$	3132	36	7x36	$L_x=L_z=25.09\text{\AA}$ , $L_y=71.12\text{\AA}$
$\lambda=11$	3564	36	11x36	$L_x=L_z=25.86\text{\AA}$ , $L_y=71.12\text{\AA}$
$\lambda=23$	4860	36	23x36	$L_x=L_z=28.02\text{\AA}$ , $L_y=71.12\text{\AA}$

TABELLA 1. Caratteristiche dei sistemi

#### 4. LE SIMULAZIONI DI DINAMICA MOLECOLARE E I SISTEMI MODELLO INVESTIGATI

Le simulazioni sono state eseguite utilizzando il codice DL\_POLY (versione 2.11) e la Dinamica Molecolare nell'ensemble NVT con una termostatazione alla Berendsen.

La temperatura di simulazione scelta è stata  $T = 300\text{K}$ . Per la cella di simulazione è stato scelto un parallelepipedo con condizioni periodiche al contorno in tutte e tre le direzioni, e le cui dimensioni variano secondo il grado di idratazione. La dimensione  $L_y$  è uguale per tutte e tre le differenti simulazioni dato che i polimeri sono disposti parallelamente lungo questa direzione e che la loro lunghezza è fissa.

Per il calcolo delle interazioni inter-molecolari è stata usata una distanza di cut-off del valore di  $10\text{\AA}$ . Le interazioni elettrostatiche sono state calcolate con il metodo della somma di Ewald.

La generazione della configurazione iniziale del sistema polimerico si è rivelata complessa. I polimeri sono stati generati su un reticolo regolare e disposti in maniera parallela. Per accelerare i processi di equilibratura, i polimeri sono stati sottoposti a spostamenti random nella direzione longitudinale. La procedura è stata ripetuta fino ad ottenere una configurazione iniziale con un minimo energetico soddisfacente. Solo dopo questa fase si è proceduto ad inserire le molecole di acqua e gli ioni idronio.

Il sistema polimerico è stato simulato utilizzando un passo temporale di 1 fs e 2.000.000 di passi per la produzione di dati analizzando, in questa maniera, un intervallo temporale di 2 ns.

In tabella 1 sono riassunte le informazioni sul numero di atomi e sulle celle di simulazione dei tre sistemi investigati.

Il parametro  $\lambda = N_{H_2O}/N_{SO_3}$  è definito come il numero di molecole di acqua per ogni sito sulfonato ed è una misura del grado di idratazione della membrana. Questi gradi di idratazione corrispondono sia ai gradi di idratazione tipici delle membrane nelle condizioni operative delle PEMFC che a quelli per cui nella membrana si ha la presenza di aggregati ionici di forma approssimativamente sferica, percolati e non.

#### 5. I RISULTATI DELLE SIMULAZIONI

Le quantità microscopiche accessibili attraverso le simulazioni di Dinamica Molecolare (tipicamente posizioni e velocità delle particelle) permettono, attraverso processi di media di ensemble, la determinazione di quantità macroscopiche misurabili. Per i sistemi di nostro interesse si è proceduto alla determinazione delle funzioni di distribuzioni di coppia,  $g(r)$ , dei coefficienti di diffusione,  $D_\alpha$ , e della conducibilità protonica,  $\sigma$ . Comunque, prima di procedere all'analisi di tali funzioni è anche rilevante osservare alcuni snapshot dei sistemi equilibrati.

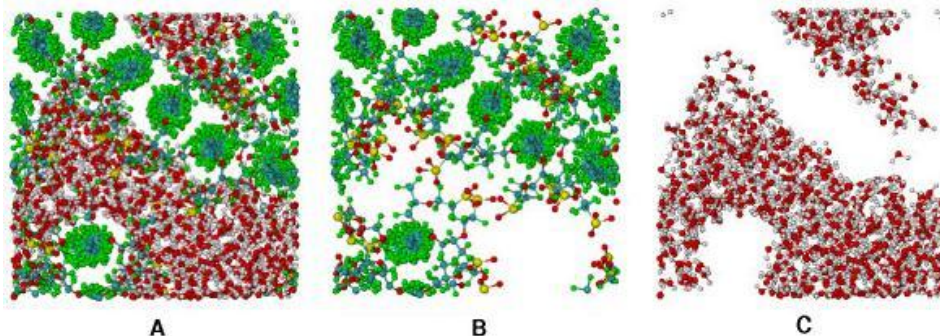


FIGURA 2. Vista dall'alto delle configurazioni del sistema a  $t = 1.9$  ns per  $\lambda = 23$ .

**5.1. Separazione di fase.** Da un'analisi visiva delle configurazioni di dinamica molecolare si osserva chiaramente la presenza nel sistema modello delle tre fasi tipiche del Nafion. Esse sono mostrate nella fig.(2). Nella parte A si osserva una fase di volume escluso all'interfaccia carbonio-fluoro/cluster di acqua (regione bianca), nella parte B si osserva una fase idrofobica formata dalle catene carbonio-fluoro (gli atomi verdi), mentre nella parte C si osserva una fase costituita dal cluster di acqua (gli atomi rossi e bianchi) e al cui interno sono presenti sia i protoni che la parte terminale e sulfonica delle catene laterali (tali catene, che formano la struttura comb-like, sono evidenti nella parte B della figura).

**5.2. Funzioni strutturali.** La struttura microscopica dei vari componenti dei sistemi investigati è resa esplicita dalle funzioni di distribuzione di coppia parziali,  $g_{v\mu}(r)$ , calcolabili dalla relazione

$$x_v x_\mu g_{v\mu}(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N_v} \sum_{j=1}^{N_\mu} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle,$$

dove  $v$  e  $\mu$  identificano le specie atomiche di numero, rispettivamente,  $N_v$  e  $N_\mu$ , e il primo sulla sommatoria indica che i termini con  $i = j$  sono omessi quando  $v = \mu$ . Come ben noto, tali funzioni ci danno la probabilità di trovare una particella di tipo  $\mu$  alla distanza  $r$  da una particella di tipo  $v$  posta nell'origine.

**5.2.1. Struttura della fase acquosa.** In Fig. (3) sono riportate le funzioni di distribuzione di coppia tra gli ossigeni delle molecole di acqua per il sistema polimerico a diversi gradi di idratazione. Poiché le  $g(r)$  oscillano intorno a valori maggiori di 1 prima di attraversare tale valore, si deduce che le molecole di acqua formano dei clusters e che la dimensione di quest'ultimi è di circa  $10\text{\AA}$ . Meno la membrana è idratata più le molecole di acqua nel cluster sono strutturate e maggiore è la loro densità.

Nella Fig. (4) sono riportate le funzioni di distribuzioni di coppia tra gli atomi di ossigeno degli ioni idronio; il picco a 4.3 mostra che gli ioni idronio tendono principalmente a trovarsi a distanze minori delle dimensioni tipiche dei cluster di acqua ( $\approx 10\text{\AA}$ ) e che, quindi, essi sono localizzati all'interno degli aggregati di acqua.

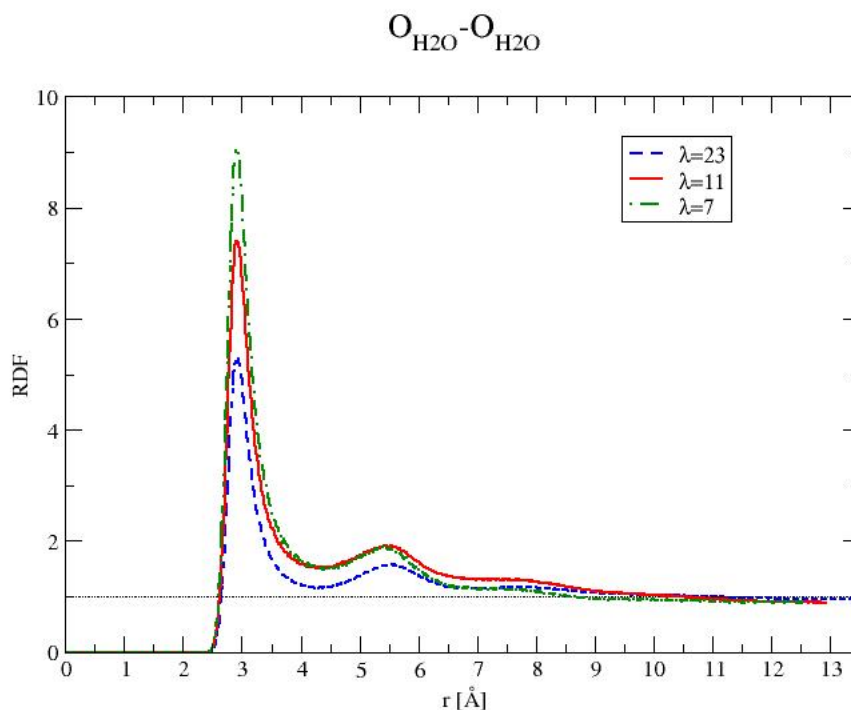


FIGURA 3. Funzioni di distribuzione radiale acqua-acqua

### 5.2.2. *Struttura dell'interfaccia Nafion/acqua.*

La Fig. (5) mostra la funzione di distribuzione di coppia tra l'ossigeno dell'acqua e lo zolfo del gruppo sulfonico. Alla massima idratazione, la funzione di distribuzione non mostra strutture particolari. Tuttavia ad idratazioni inferiori, le  $g(r)$  mostrano la formazione di un ben definito cluster di molecole di solvatazione intorno al gruppo sulfonico il cui diametro si aggira intorno ai 14Å. Inoltre tali clusters risultano essere parzialmente separati poiché la loro dimensione è minore della distanza media tra gli zolfi del gruppo sulfonico lungo la direzione longitudinale della cella di simulazione ( $\approx 17.8\text{Å}$ ).

Il gruppo sulfonico è anche correlato con gli ioni idronio, e le funzioni di distribuzione di coppia tra gli ossigeni sulfonici e l'ossigeno dello ione idronio sono mostrate nella Fig. (6). Dalla figura si osserva la presenza di una prima sfera di coordinazione che indica una forte correlazione tra gli ioni idronio e il gruppo sulfonico, e che tale correlazione aumenta al diminuire dell'idratazione. Dal calcolo dell'area definita dalla prima sfera di coordinazione (area sottesa dal primo picco) si deduce che circa il 50% del totale degli ioni idronio presenti nel sistema è coordinato al gruppo sulfonico mentre il restante 50% risulta disperso a distanze maggiori all'interno della fase acquosa.

La distribuzione dei siti sulfonati che terminano le catene laterali è anch'essa influenzata dal grado di idratazione (vedi Fig. 7), quantunque le influenze non sono forti. Infatti il picco presente intorno

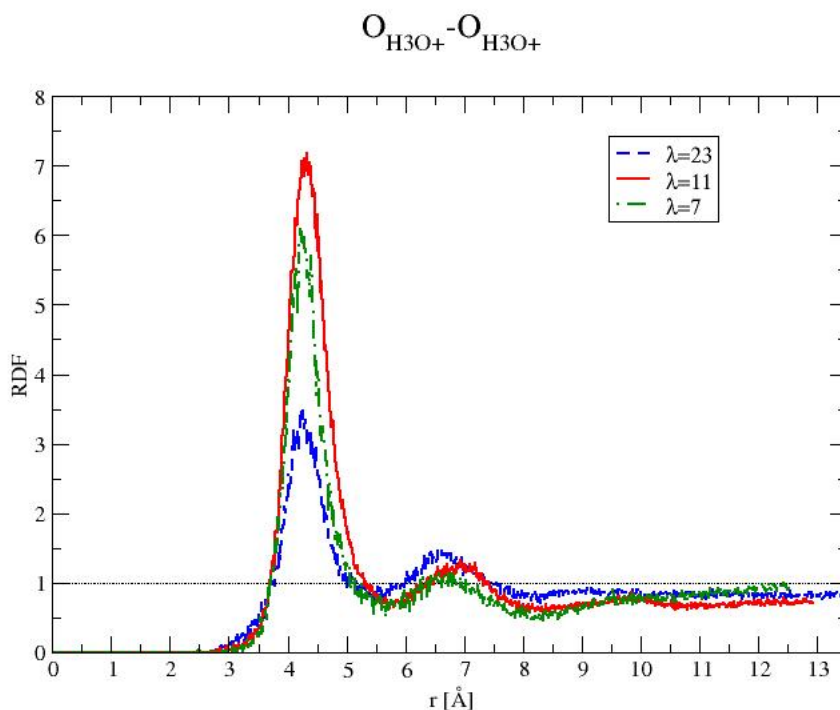


FIGURA 4. Funzioni di distribuzione radiale ione idronio-ione idronio

a  $6.32\text{\AA}$  è meno pronunciato per  $\lambda = 23$ , il che è indice di una minore correlazione dei gruppi sulfonati ad alta idratazione.

**5.3. Superfici del solvente.** Al fine di avere una visione della morfologia dell'acqua ai diversi gradi di idratazione, abbiamo calcolato la superficie degli aggregati di acqua usando il Molecular Surface Renderer MSMS [24]. Tali superfici sono riportate in Fig. (8). Si può notare che ai tre livelli di idratazione simulati ( $\lambda = 7, 11, 23$ ) la connessione tra i cluster di acqua cambia significativamente, come tra l'altro notato in Fig. (5). A bassa idratazione e lungo la direzione longitudinale, i cluster di acqua non formano dei canali continui con un notevole aumento sia della tortuosità che del numero di canali chiusi. Ad alta idratazione, i cluster di acqua appaiono connessi con la formazione di canali paralleli alla direzione longitudinale.

**5.4. Coefficienti di diffusione.** I coefficienti di diffusione possono essere determinati dalle quantità microscopiche della Dinamica Molecolare con vari metodi. Il primo e più generale metodo è basato sulla relazione di Green-Kubo

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle,$$

in cui il termine sotto il segno di integrale è la funzione di autocorrelazione delle velocità delle particelle.

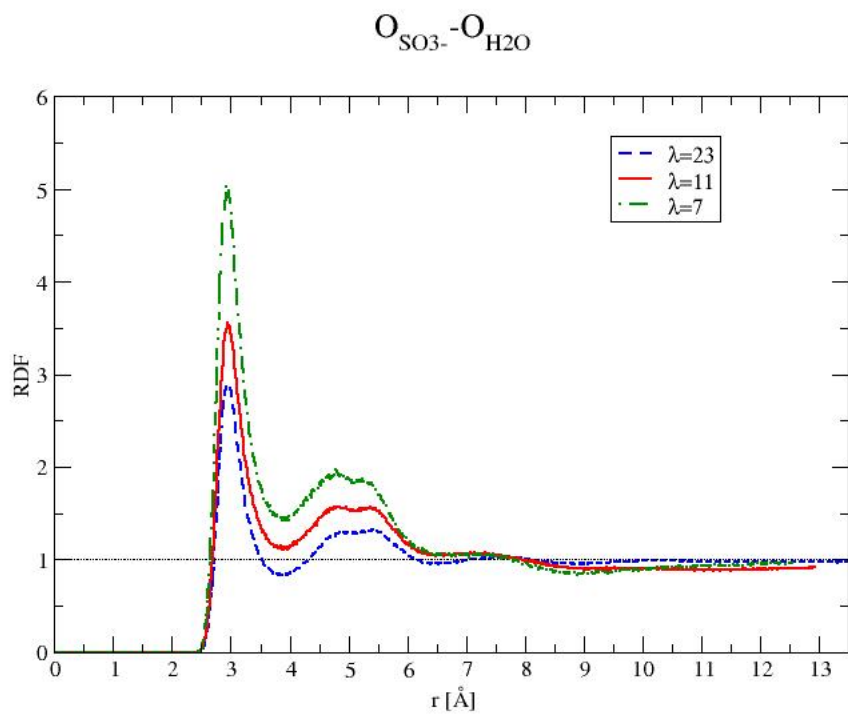


FIGURA 5. Funzioni di distribuzione radiale acqua-gruppo sulfonico

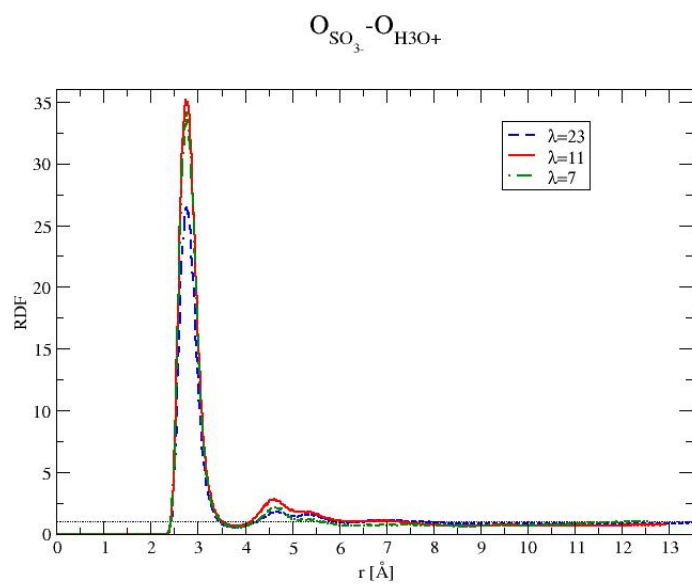


FIGURA 6. Funzioni di distribuzione radiale gruppo sulfonico-ione idronio

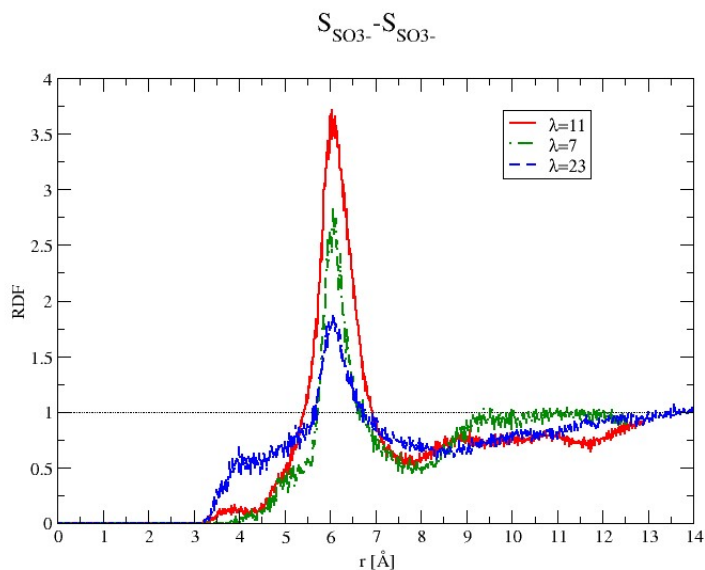


FIGURA 7. Funzioni di distribuzione radiale gruppo sulfonico-gruppo sulfonico

In un secondo metodo, che è una versione semplificata della relazione di Green-Kubo, il coefficiente di diffusione è estratto dalla relazione di Einstein sullo spostamento quadratico medio

$$6Dt = \langle [R_i(t) - R_i(0)]^2 \rangle,$$

dove  $R_i(t)$  è il vettore posizione della particella  $i$  al tempo  $t$ .

Nella Fig. (9) sono riportati gli spostamenti quadratici medi dell'ossigeno della molecola di acqua e dell'ossigeno dello ione idronio.

I corrispondenti coefficienti di diffusione dell'ossigeno sono estratti dalla pendenza limite di dette curve utilizzando la relazione di Einstein. I loro valori sono riportati nella Tab. 2.

Sebbene qualitativamente in accordo con i valori sperimentali, i valori ottenuti del coefficiente di diffusione dello ione idronio risultano essere sistematicamente inferiori di quelli sperimentali. Questo è dovuto al fatto che mentre le determinazioni sperimentali si riferiscono alla membrana nel suo insieme, i risultati ottenuti si riferiscono ai canali di connessione tra gli aggregati ionici. Infatti, nei canali la diffusione dello ione idronio è ostacolata dalla forte interazione con le cariche ioniche sulfoniche sulla superficie dei canali stessi.

Per quanto riguarda il coefficiente di diffusione dell'acqua, i dati sperimentali sono contenuti in un intervallo di valori compreso tra  $1 \times 10^{-5}$  e  $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  mentre i risultati della simulazione vanno da  $2.25 \times 10^{-5}$  a  $1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  che, sulla base delle considerazioni precedenti, possono essere considerati in buon accordo con i dati sperimentali.

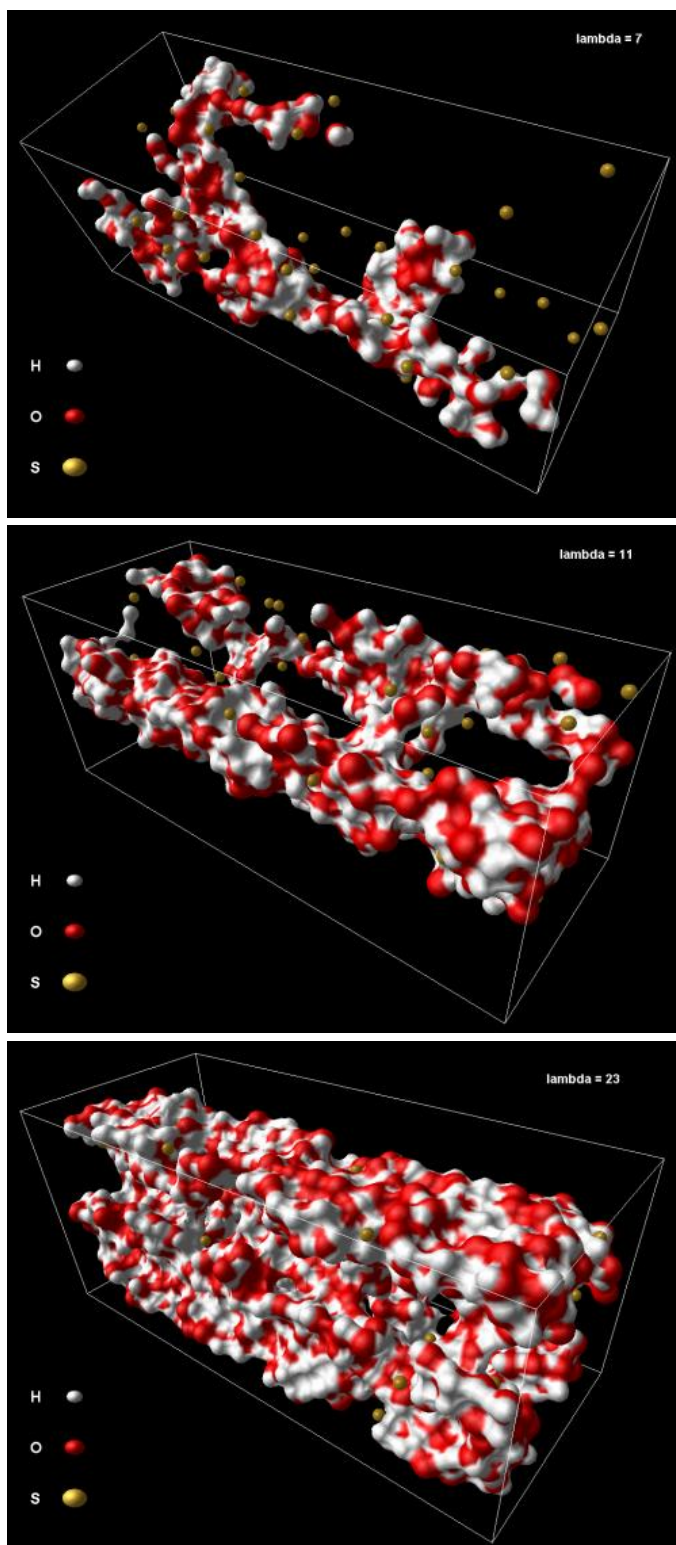


FIGURA 8. Superficie molecolare dell'acqua per i tre gradi di idratazione.

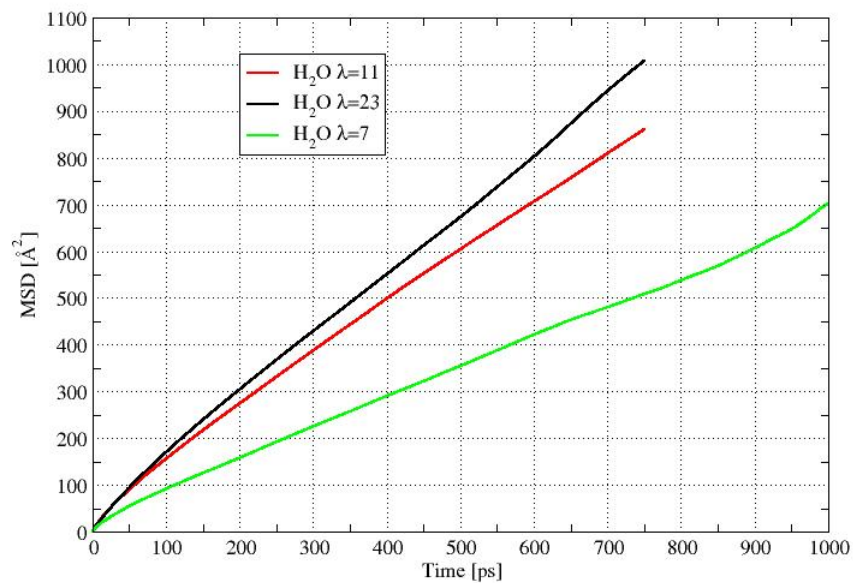
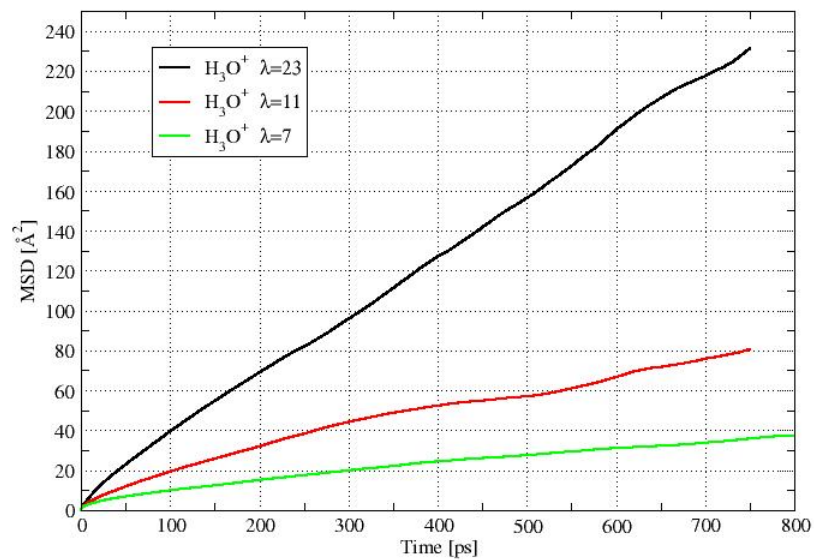


FIGURA 9. Spostamento quadratico medio (MSD) dello ione idronio (figura in alto) e dell'acqua (figura in basso).



Reference	Note	$D_{H3O^+}$ [ $cm^2/s$ ]	$D_{H2O}$ [ $cm^2/s$ ]	$\sigma$ [ $S/cm$ ]
Paddison [8]	Ab initio	$5 \times 10^{-6} (\lambda = 6)$ $8 \times 10^{-6} (\lambda = 13)$ $1.9 \times 10^{-5} (\lambda = 22.5)$		
Zawodzinski et al. [5]	Experimental		$5 \times 10^{-6} (\lambda = 11)$ $6.5 \times 10^{-6} (\lambda = 17)$ $7.5 \times 10^{-6} (\lambda = 22)$	$0.027 (\lambda = 7)$ $0.052 (\lambda = 11)$ $0.10 (\lambda = 22)$
Zawodzinski et al. [6]	Experimental	$1.8 \times 10^{-5} (\lambda = 22.5)$	$7.5 \times 10^{-6} (\lambda = 22.5)$	
Ise [7]	Experimental	$9 \times 10^{-6} (\lambda = 10)$ $3.2 \times 10^{-6} (\lambda = 5)$ $1.5 \times 10^{-6} (\lambda = 3)$	$1 \times 10^{-5} (\lambda = 10)$	$0.048 (\lambda = 11)$ $0.06 (\lambda = 16)$
This Work	MD Nafion 117	$7.33 \times 10^{-7} (\lambda = 7)$ $1.92 \times 10^{-6} (\lambda = 11)$ $5.11 \times 10^{-6} (\lambda = 23)$	$1.12 \times 10^{-5} (\lambda = 7)$ $1.75 \times 10^{-5} (\lambda = 11)$ $2.25 \times 10^{-5} (\lambda = 23)$	$0.012 (\lambda = 7)$ $0.023 (\lambda = 11)$ $0.053 (\lambda = 23)$

TABELLA 2. Coefficienti di diffusione e conducibilità protonica

**5.5. Conducibilità protonica.** La conducibilità è definita dall'equazione di Green-Kubo che esprime l'autocorrelazione tra il flusso di carica  $\mathbf{j}(t) = e^2 \sum_{ions} z_i^2 \mathbf{v}_i(t)$

$$\sigma = \frac{1}{3Vk_B T} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{j}(t) \cdot \mathbf{j}(0) \rangle .$$

L'equazione di Einstein corrispondente alla formula precedente, e che sarà utilizzata nei calcoli, è invece

$$\sigma = \frac{e^2}{6tVk_B T} \sum_i \sum_j z_i z_j \langle [R_i(t) - R_i(0)][R_j(t) - R_j(0)] \rangle ,$$

in cui le  $z_i$  sono le valenze dei trasportatori di carica.

I valori della conducibilità,  $\sigma$ , ottenuti per i sistemi investigati sono riportati nella Tabella 2 insieme ai dati sperimentali.

Oltre che nella Tabella 2, la conducibilità protonica,  $\sigma$ , è mostrata in Fig (10) in cui la comparazione tra i risultati di simulazione e i dati sperimentali è più immediata. Le conducibilità simulate sono sistematicamente inferiori a quelle sperimentali, come i dati sperimentali aumentano all'aumentare dell'idratazione della membrana, e le loro differenze con le conducibilità sperimentali aumentano all'aumentare dell'idratazione. Tutto questo mostra che il modello proposto per il protone e per il suo trasporto non riesce a descrivere la complessa fenomenologia sperimentale del trasporto delle cariche protoniche in soluzione. In particolare, il modello non include la possibilità di trasporto protonico attraverso un meccanismo di salto tra molecole di acqua adiacenti e noto come meccanismo di Grotthuss. L'introduzione di un tale meccanismo dovrebbe migliorare l'accordo tra risultati della simulazione e i dati sperimentali specialmente in considerazione del fatto che tale meccanismo è quantitativamente più importante ad alti livelli di idratazione.

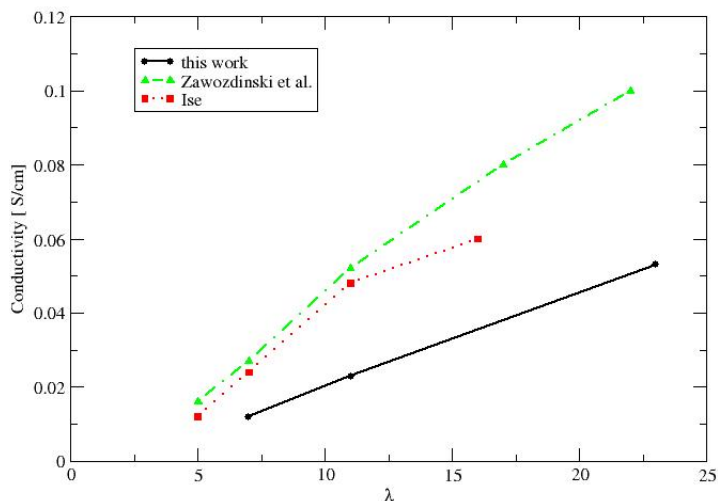


FIGURA 10. Conducibilità protonica in funzione del grado di idratazione  $\lambda$ .

Comunque facciamo notare che questa comparazione tra le conducibilità simulate e quelle sperimentali a differenti gradi di idratazione è la prima volta che appare in letteratura.

## 6. METODI DI SIMULAZIONE DEL TRASFERIMENTO PROTONICO IN DINAMICA MOLECOLARE CLASSICA

Il processo di trasporto protonico (TP) in solventi acquosi è generalmente spiegato tramite il meccanismo di Grotthuss attraverso il quale la specie idronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) trasferisce un protone attraverso uno dei suoi legami idrogeno ad una molecola d'acqua presente nella shell di solvatazione. Questo processo permette la migrazione di un protone in eccesso in soluzione acquosa attraverso il network di legami idrogeno dell'acqua ad una velocità molto più grande di quella convenzionale di diffusione. In pratica il protone non è ostacolato dalla presenza di molecole d'acqua ma anzi aiutato nella sua diffusione. La simulazione di tale meccanismo richiede la descrizione della formazione e rottura di legami chimici e, conseguentemente, un livello di descrizione quantistico e non classico (nella descrizione classica i legami chimici sono fissi).

Differenti metodi sono stati usati nel corso degli anni per descrivere la dinamica di un protone in eccesso in acqua [25, 26, 27]. Uno degli approcci più recenti e promettenti è quello dell' "Multistate Empirical Valence Bond" (MS-EVB) [28] che ha permesso l'integrazione del trattamento del meccanismo del salto protonico tra molecole d'acqua in simulazioni di tipo di Dinamica Molecolare classica e Monte Carlo. In questo approccio le superfici di energia potenziale (PES) dei sistemi molecolari interagenti sono ottenute dalla diagonalizzazione di un Hamiltoniano effettivo empirico costruito su di uno spazio modello di stati di tipo legame di valenza (VB). Questi stati si ottengono esaminando tutti i possibili schemi di legame di una data configurazione delle molecole. Gli elementi della matrice Hamiltoniana si calcono usando espressioni semi-empiriche con parametri scelti in modo da riprodurre le PES calcolate con metodi *ab initio*. Il modello MS-EVB è

essenziale solo nel caso che due atomi di ossigeno che condividono un idrogeno siano sufficientemente vicini. Nel caso contrario, il più piccolo autovalore dell'Hamiltoniano effettivo corrisponde ad uno dei suoi elementi diagonali e, quindi, la PES descritta dal metodo MS-EVB coincide con il potenziale usato nelle simulazioni standard di MD.

Attualmente, è in corso l'analisi degli algoritmi di implementazione di tale metodo nel codice di MD DLPOLY.

È stato svolto uno studio preliminare analizzando le configurazioni risultanti dalle simulazioni MD classiche per capire in quali e quanti casi il modello MS-EVB dovrebbe essere utilizzato. Tale analisi è svolta usando come criterio di selezione per le configurazioni in cui è probabile un salto del protone da una molecola d'acqua all'altra, la distanza internucleare  $d_{oo}$  tra due atomi di ossigeno (con uno degli atomi di ossigeno appartenente allo ione idronio). Per valori di  $d_{oo}$  minori di un dato valore di soglia  $\eta$  la configurazione è classificata come *worthy*. Il numero di configurazioni *worthy* a diversi gradi di idratazione è una misura del contributo del meccanismo di Grotthus al valore della conducibilità protonica: maggiore è il numero di configurazione *worthy* maggiore è il contributo di Grotthus alla conducibilità.

## 7. RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato portato avanti con il contributo finanziario del presente Progetto FISR-297 *Materiali elettrolitici e sistemi elettrodi innovativi per celle a combustibile polimeriche*, e con quello della Regione Autonoma della Sardegna.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] M. Valentini, C. Ronzitti, G. Navarra, and B. D'Aguanno. Molecular dynamics analysis of hydrated nafion membranes: monomer vs. polymer model. *Macromolecules*, 2005. submitted.
- [2] G. Gebel. *Polymer*, 41:5829, 2000.
- [3] E.P. Orfino and S. Holdcroft. *J. New Mat. Electrochem. System*, 3:287, 2000.
- [4] G. Xie and T.J. Okada. *J. Electrochem. Soc.*, 142:3057, 1995.
- [5] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, and A. Gottesfeld. *J. Electrochem. Soc.*, 140:1041, 1993.
- [6] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 40, 1995.
- [7] M. Ise. *Polymer-Elektrolyt-Membranen: Untersuchungen sur Mikrostruktur und zu den Transporteigenschaften fuer Protonen und Wasser*. PhD thesis, Max-Planck Institut fuer Festkoerperforschung, 2000.
- [8] S.J. Paddison. The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes, 2001.
- [9] G. Alberti and M. Casciola. *Solid State Ionics*, 145:3, 2001.
- [10] T.D. Gierke, G.E. Munn, and F.C. Wilson. *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19:1687, 1981.
- [11] G. Gebel and J. Lambard. *Macromolecules*, 30:7914, 1997.
- [12] H.G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller. *Electrochimica Acta*, 46:1559, 2001.
- [13] H.L. Yeager and A. Steck. *J. electrochem. soc.* 128:1880, 1981.
- [14] M. Pineri, R. Duplessix, and F. Volino. In A. Eisenberg and H.L. Yeager, editors, *Perfluorinated Ionomer Membranes*, number 180 in ACS Symposium Series, page 249, 1982.
- [15] J.A. Elliott, S. Hanna, A.M.S. Elliott, and G.E. Cooley. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:4855, 1999.
- [16] A. Vishnyakov and A.V. Neimark. *J. Phys. Chem.*, 104:4471, 2000.
- [17] A. Vishnyakov and A.V. Neimark. *J. Phys. Chem. B*, 105:7830, 2001.
- [18] A. Vishnyakov and A.V. Neimark. *J. Phys. Chem. B*, 105:9586, 2001.
- [19] S.L. Mayo, B.D. Olafson, and W.A. Goddard III. *J. Phys. Chem.*, 94:8897, 1990.
- [20] J. Gasteiger and M. Marsili. *Tetrahedron*, 36:3219, 1980.
- [21] A. Gruger, A. Regis, T. Schmatko, and P. Colomban. *Vibrational Spectroscopy*, 26:215, 2001.
- [22] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, , and M.L. Klein. *J. Chem. Phys.*, 79:926, 1983.
- [23] W.H. Rodwell and L. Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, 103:2865, 1981.
- [24] Michel F. Sanner. Msms molecular surface renderer. MSMS compute, for a given set of spheres S and a probe radius rp, the Reduced Surface and the analytical model of the Solvent Excluded Surface (SES). The SES can be triangulated with a given vertex density., 1996.
- [25] J. Lobaugh and G.A. Voth. *J. Chem. Phys.*, 1996.
- [26] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello. *J. Phys. Chem.*, 1995.
- [27] D. Marx, M.E. Tuckerman, J. Hutter, and M. Parrinello. *Nature*, 1999.
- [28] T. Day, A. Soudakov, M. Cuma, U. Schmitt, and G. Voth. A second generation multistate empirical valence bond model for proton transport in aqueous systems. *J.Chem.Phys.*, 117(12):5839, 2002.

CRS4, CENTRO DI RICERCA, SVILUPPO E STUDI SUPERIORI IN SARDEGNA, EDIFICIO 1, P.S.T. POLARIS, 09010 - PULA (CA)