

氢氧化物在水系统中的迁移率：结合从头计算精度与毫秒时间尺度

Jonas Hänseroth,^{†,‡} Daniel Sebastiani,[‡] Jakob Scholl,[¶] Karl Skadell,[¶] and Christian Dressler^{*,†}

[†]*Department of Theoretical Solid State Physics, Institute of Physics, Technische Universität Ilmenau, 98693 Ilmenau, Germany*

[‡]*Theoretical Chemistry, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, 06120 Halle (Saale), Germany*

[¶]*Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Hydrogen Technologies, 99310 Arnstadt, Germany*

E-mail: christian.dressler@tu-ilmenau.de

摘要

我们提出了一种用于氢氧化物在氢氧化钾水溶液中传输的多尺度模拟方法，结合了从头计算分子动力学 (AIMD) 模拟、力场集合平均以及晶格蒙特卡罗技术。该方法通过捕捉皮秒级电介质弛豫动态，实现了近从头计算的精度，并将模拟能力扩展到毫秒扩散时间尺度。这种对可用长度和时间尺度的非凡拓展，使未来能够研究功能材料如纳米结构阴离子交换膜中的氢氧化物迁移性，其中氢氧根离子通过纳米尺寸的通道移动。值得注意的是，我们的方法表明单个 AIMD 轨迹足以预测一系列浓度下的氢氧化物电导率，强调了其计算效率及其在先进能源材料设计上的相关性。

介绍

绿色氢气，通过使用可再生电力进行水电解产生，在全球向更可持续的能源经济转型中发挥着关键作用。¹ 在各种水分解方法中，阴离子交换膜 (AEM) 水电解因其高效率 and 能够利用廉价且丰富的电极材料 (如铁和镍) 而脱颖而出。²⁻⁶ 相比之下，质子交换膜 (PEM) 电解在酸性条件下运行，并依赖于稀有且昂贵的金属催化剂，如铂和铱。⁷⁻⁹

推进 AEM 技术的两个关键挑战是在碱性操作条件下提高膜的稳定性以及增强氢氧根离子电导率。^{3,10} 实现后者将极大地受益于能够以较低计算成本预测氢氧根离子迁移性的模拟工具。这样的工具将使在合成前优化 AEM 材料成为可能，从而加速其开发进程。然而，模拟如 AEM 中发现的含有溶

剂化纳米通道的复杂聚合物系统需要大规模超级计算机，并且仍然超出了当前分子动力学 (MD) 模拟的能力范围。目前对氢氧根离子动态的模拟通常限于小型模型系统，在这些系统中，膜的聚合物结构被模仿其功能基团的小型有机分子所取代。¹¹⁻¹⁷

尽管力场分子动力学 (FFMD) 模拟在计算上要求较低，但它们不足以建模氢氧根离子的迁移。¹⁸ 这是因为氢氧根离子传输涉及键断裂和键形成事件，这只能通过量子化学方法准确捕捉。^{13,19,20}

为解决这一计算瓶颈，提出了两种替代方法。第一种采用基于机器学习的原子间力场，能够在几乎与经典分子动力学模拟相当的时间尺度上模拟氢氧根离子的迁移率，同时保持近从头计算精度。²¹⁻²³ 第二种方法将分子动力学模拟与其他方法 (如蒙特卡罗模拟) 相结合，在更大的时间尺度上建模离子动力学，延长至毫秒级别。

在本文中，我们专注于第二种方法，将我们之前开发的结合分子动力学/晶格蒙特卡罗 (cMD/LMC) 框架适应于模拟氢氧根离子的质子动态。²⁴⁻²⁷ 这种适应是基于水合质子 (H_3O^+) 和氢氧根离子 (OH^-) 在传导机制上的相似性和差异性进行的。虽然 H_3O^+ 通过一个质子加到水分子上来形成， OH^- 则是通过质子移除来形成。两者都表现出比水分子增强的流动性，这归因于 Grotthuss 机制，该机制通过跳跃和重新定向步骤的结合促进了离子传输。^{19,28-30}

格罗图斯机制涉及沿水分子链传递质子，传播电荷而不引起显著的分子扩散。该过程包括一个跳跃步骤，其中质子沿着链条转移，随后是水分子重新定向以允许进一步转移。由于格罗图斯机制，可以观察到两种离子类型的流动性增加，其中质子表现出比氢氧根离子更大的流动性，这反映在其扩散系数 ($D(\text{H}^+) / D(\text{H}_2\text{O}) = 10$, $D(\text{OH}^-) / D(\text{H}_2\text{O}) = 4$) 中。¹⁹ 这种差异源于质子和氢氧根离子之间的不同传导机制。

“质子空穴机制”表明了质子与氢氧根离子传导之间的一一对应关系，涉及三配位的 OH^- 和一个类似于 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ 和 H_5O_2^+ 的中间 H_3O_2^- 复合物。³¹ 然而，Tuckerman 等人从头计算的研究表明了一种不同的氢氧根离子转移机制。³² 初始步骤涉及从一个四方平面配位的羟基离子 ($\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$) 转变为四面体几何构型 ($\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$)。值得注意的是，Zundel 类似物复合物 (H_3O_2^-) 仅短暂存在，在转移机制过程中只持续了 2 到 3 个振荡周期。³³ 这种行为通过时间分辨红外实验观察到，并与“预溶剂化概念”一致，该概念强调超配位和动态溶剂壳层的变化。^{19,34,35}

在这项工作中，我们评估了我们在模拟氢氧化物在水性氢氧化钾溶液中传输的多尺度方法。我们证明，在我们的框架内单一的从头计算分子动力学轨迹足以预测一系列浓度下的氢氧化物电导率。

方法

我们的方法结合了分子动力学模拟与格点蒙特卡罗方法，以建模水溶液中氢氧根离子的传输。从头计算分子动力学 (AIMD) 模拟捕获了亚皮秒时间尺度上的局部氢氧根转移速率，而蒙特卡罗方法则模拟了基于力场分子动力学模拟得出的氧格点上氢氧根离子的长程传播。图 1 说明了该方法。

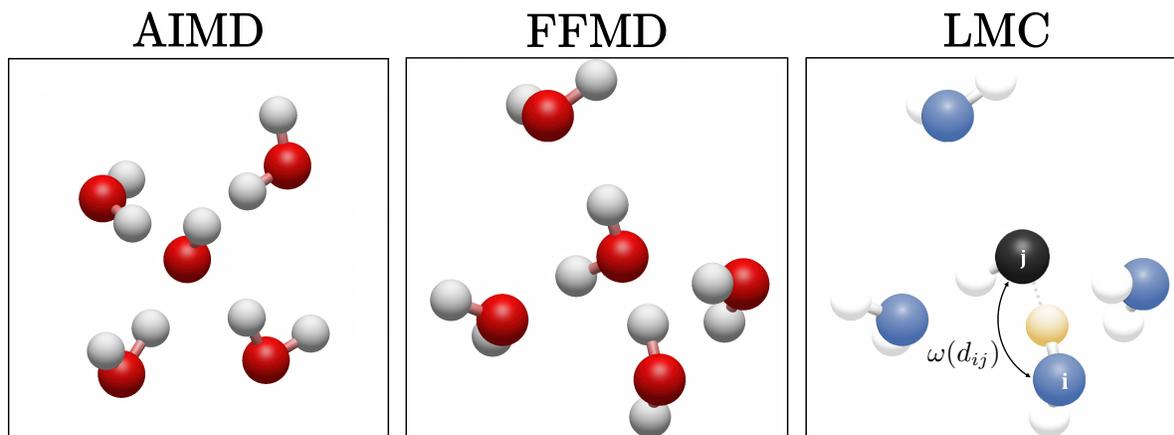


图 1: 来自水溶液 KOH 的 AIMD 模拟和纯水 FFMD 模拟得出的氧晶格得到的局部氢氧化物转移速率是 cMD/LMC 方法所必需的。使用这些输入在蒙特卡罗算法中计算氢氧根离子的长程传输。红色原子代表氧，而白色原子对应于氢。蓝色晶格位点表示水物种，黑色晶格位点在 LMC 方法中代表氢氧化物物种。发生跳跃的质子用黄色高亮显示，它从 O_i 跳到 O_j 的概率由项 $\omega(d_{ij})$ 给出。

在蒙特卡罗方法中，系统通过仅表示氧原子来简化，这些氧原子要么被两个质子（水分子）占据，要么被单个质子（氢氧根离子）占据。氢原子固定在其共价键合的氧原子的位置上，氧原子的位置从力场分子动力学轨迹中提取。虽然 FFMD 无法模拟化学键的断裂或形成，但我们的多尺度方法通过使质子在相邻氧原子之间跳跃来克服这一限制。这些质子跳跃的概率是使用源自溶剂化氢氧根离子量子化学模拟的跳跃率函数确定的。

这种方法独特地结合了基于标准格子的蒙特卡罗和传统的动力学蒙特卡罗 (KMC) 方法。在我们的方法中，晶格是通过使用底层分子动力学轨迹中的氧位置构建的，在每次蒙特卡罗步骤后更新这些位置。质子转移至相邻晶格位点的动力学速率被周期性应用，固定的时间步长由 MD 轨迹中连续帧之间的时间间隔决定。

从从头计算分子动力学模拟中采样氢氧化物跳跃率

先前的研究表明，氧晶格内的质子转移受氧-氧距离的支配。²⁴⁻²⁷ 实际上，质子转移概率与氧-氧距离之间的关系可以通过类似费米函数的形式准确描述（参见图 2 和方程 1）。该函数的形状是在实际 cMD/LMC 运行之前基于相对短暂的从头计算分子动力学模拟确定的。从这个分子动力学模拟中，我

们计算 $\omega(d_{\text{OO}})$ 作为在给定距离 d_{OO} 处跳跃的条件概率，通过统计 MD 轨迹中在这个距离的实际跳跃次数除以该氧-氧距离在水合物离子和水分子之间在整个 MD 轨迹中的总出现次数。

为了准确描述所得的速率函数 $\omega(d_{\text{OO}})$ ，只需要在轨迹从头计算中拥有适量的质子跳跃（每距离窗口）；无需进行一个具有良好收敛质子扩散统计量的扩展从头计算模拟。

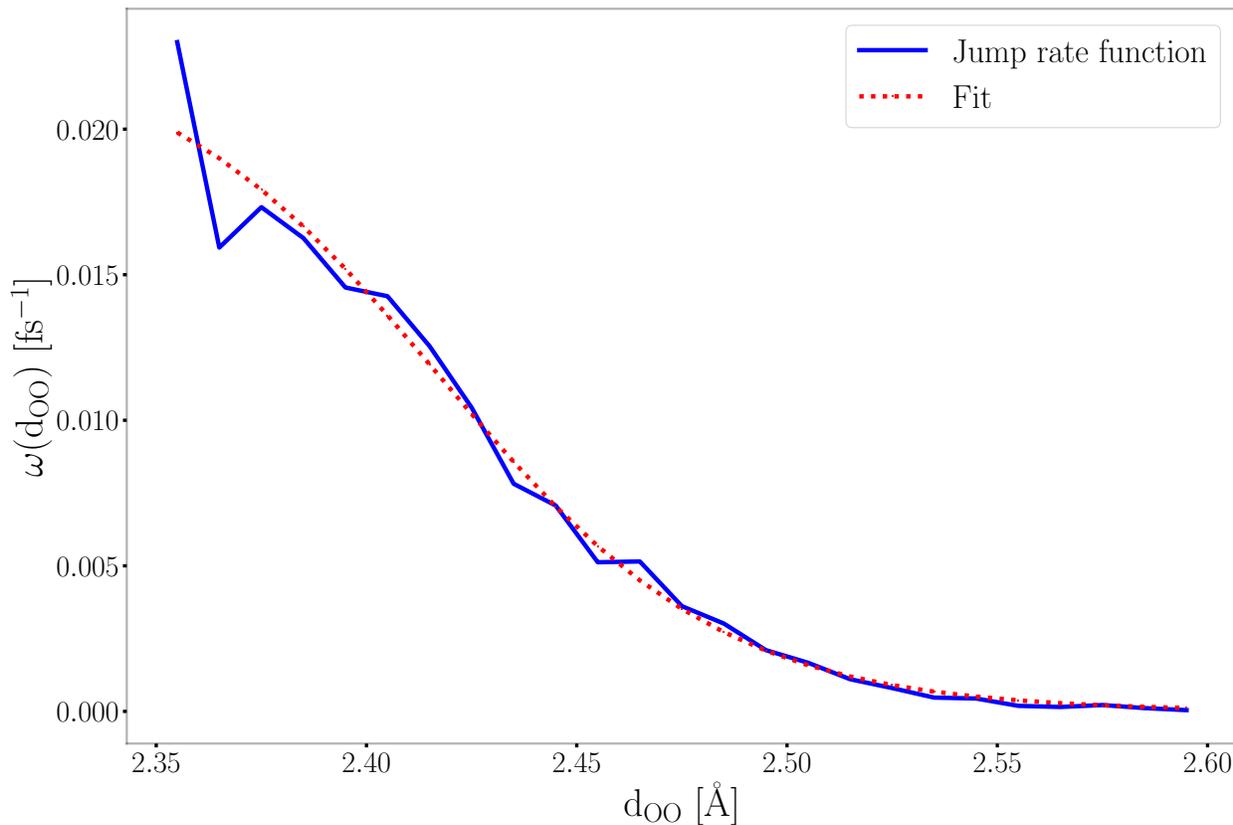


图 2: 质子跳迁概率与羟基离子和相邻水分子之间 O-O 距离的关系。跳迁率函数是从 $c(\text{KOH}) = 17.89 \text{ mol L}^{-1}$ 的 AIMD 水溶液轨迹中在 333 K 处采样的。

数值获得的条件跃迁概率根据方程 1 拟合为费米函数。我们系统的拟合参数 (aq. KOH 溶液在 $c = 17.89 \text{ mol L}^{-1}$ 和 333 K 下) 见表 1。

$$\omega(d_{ij}) = \frac{a}{1 + \exp\left(\frac{d_{ij}-b}{c}\right)} \quad (1)$$

表 1: 费米拟合参数描述了 $c(\text{KOH}) = 17.89 \text{ mol L}^{-1}$ 在 333 K 下水溶液中 KOH 的跃迁速率函数。

a [fs ⁻¹]	b [Å]	c [Å ⁻¹]
0.023	2.4	30

自然，跳跃概率 $\omega(d_{\text{OO}})$ 及其拟合参数 (a, b, c) 是浓度相关的。然而我们已经明确检查过，在我们的浓度范围内这些参数的变化小于 10%，并且没有表现出系统性的趋势。因此，它们的变化幅度与数值计算的条件跳跃概率中的统计波动相同。因此，我们选择使用一组参数 a, b, c 来处理所有浓度的 KOH。

晶格蒙特卡罗算法

羟基离子与其最近的水分子 (2.6 Å) 之间的平均距离 O–O 略短于两个中性水分子 (2.75 Å) 之间的平均距离 (参见图 3a)。这种差异在图 3b 所示的径向分布函数 (RDFs) 中很明显，并对我们提出的多尺度传播方案构成了挑战，因为蒙特卡罗晶格的拓扑结构 (在此应用跳跃率 $\omega(d_{\text{OO}})$) 是通过纯净水的力场分子动力学模拟构建的，即在不存在任何 K^+ 和 OH^- 离子的情况下。跳跃率函数 $\omega(d_{\text{OO}})$ 的应用反过来需要将氢氧根-水对的氧-氧距离 (而不是水二聚体之间的距离) 作为输入。在我们的多尺度方案中，解决这种不匹配的解决方案是对距离分布进行适当的变换，将水二聚体的 d_{OO} 分布映射到 OH^- - H_2O 的 d_{OO} 分布上，通过使用一个重新缩放函数 (参见图 3c)，该函数之前用于模拟酸性溶液中的长程质子动力学。²⁶

此函数是从综合的 RDFs 中衍生出来的，并确保在给定的半径 r 内的水分子周围的邻近水分子数量与羟基离子周围的数量相匹配。通过使水和羟基离子的结构环境对齐，缩放函数能够在多尺度框架中准确应用跳跃率函数。

模拟方案

结合分子动力学/晶格蒙特卡罗方法按以下阶段实现：

1. AIMD 模拟：进行了一次简短的从头计算分子动力学模拟 (20 ps)，以确定基于方程 1 的跳跃率函数 $\omega(d_{ij})$ 。
2. 力场分子动力学模拟：在没有离子的纯水中进行纳秒时间尺度上的独立分子动力学模拟，以生成动态氧晶格。该模拟应捕捉短时间和长时间结构波动 (例如氢键网络相关性、局部密度波动) 这些可能与水中的扩散机制相关的因素。因此，它为蒙特卡罗方法提供了一个理想的晶格。需要注意的是，对于特定系统 (这里：给定的 KOH 溶液)，所得到的氧-氧距离分布需要进一步优化。
3. 氢氧根离子运动：我们的蒙特卡罗算法在氧晶格上传播质子，使用从跳跃率函数 (第一阶段) 应用到氧-氧 (O–O) 距离 (第二阶段) 得出的转移概率。O–O 距离是从纯水轨迹中获得的，因此被优化以适用于氢氧化钾水溶液系统。在应用跳跃率函数之前使用了一个重缩放函数来调整 O–O 距离。

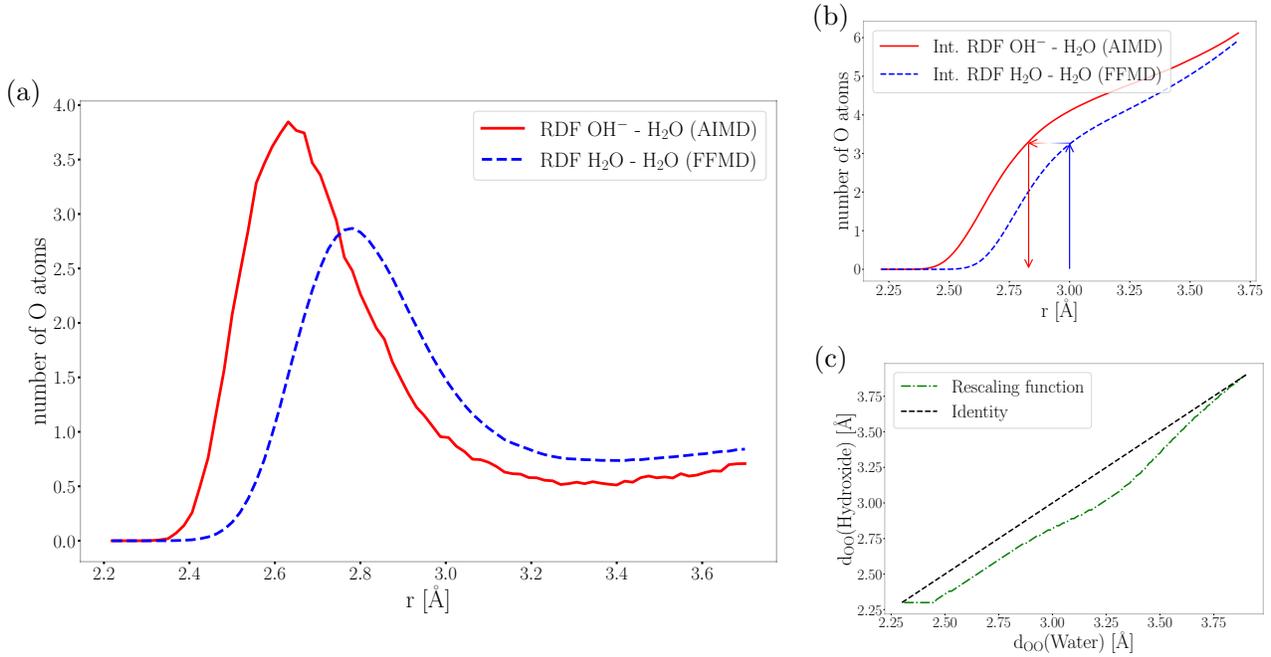


图 3: 距离重标度过程: (a) 水和氢氧根离子的 OO 距离的径向分布函数 (RDF), (b) 积分 OO-RDF 和 (c) 将水-水 d_{OO} 映射到氢氧根-水 d_{OO} 的重标度函数。

我们方法的多尺度性质体现在显著的计算效率上: 与等效的 AIMD 步骤相比, 蒙特卡罗步骤中传播质子的成本减少了几个数量级, 从而能够在可管理的计算资源下进行延长时间尺度的模拟。

结果

我们应用了所提出的 cMD/LMC 方法来计算氢氧根的扩散系数, 包括重新缩放 O-O 距离的情况和不进行重新缩放的情况。在没有重新缩放的情况下, 氢氧根离子的扩散系数被显著低估 ($0.18 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$), 与从 AIMD 模拟获得的值 ($0.42 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$) 相比 (见图 4)。不进行重新缩放的方法预测的值与在 AIMD 和力场 MD 模拟中观察到的水分子扩散系数相当。这是因为由于两个水分子之间的距离较大, d_{OO} (未缩放的距离值), 质子跳跃发生的频率非常低。

瞬时重标度导致氢氧根扩散系数 ($0.75 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$) 的高估, 这一结果也在水中的质子动力学多尺度方法初始公式中被观察到。²⁶ 因此, 需要时间依赖性重标度, 并引入了一个松弛参数 (τ) 来调节 O-O 距离的时间演化。当 $\tau=4 \text{ ps}$ 时, 扩散系数与 AIMD 结果非常吻合 (图 4), 得到 $D_{\text{cMD/LMC}}(\text{OH}^-) = 0.44 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$ 。

为了评估 AIMD 模拟 (200 ps) 中氢氧根离子的扩散系数, 使用了离子电导率的实验值进行比较。

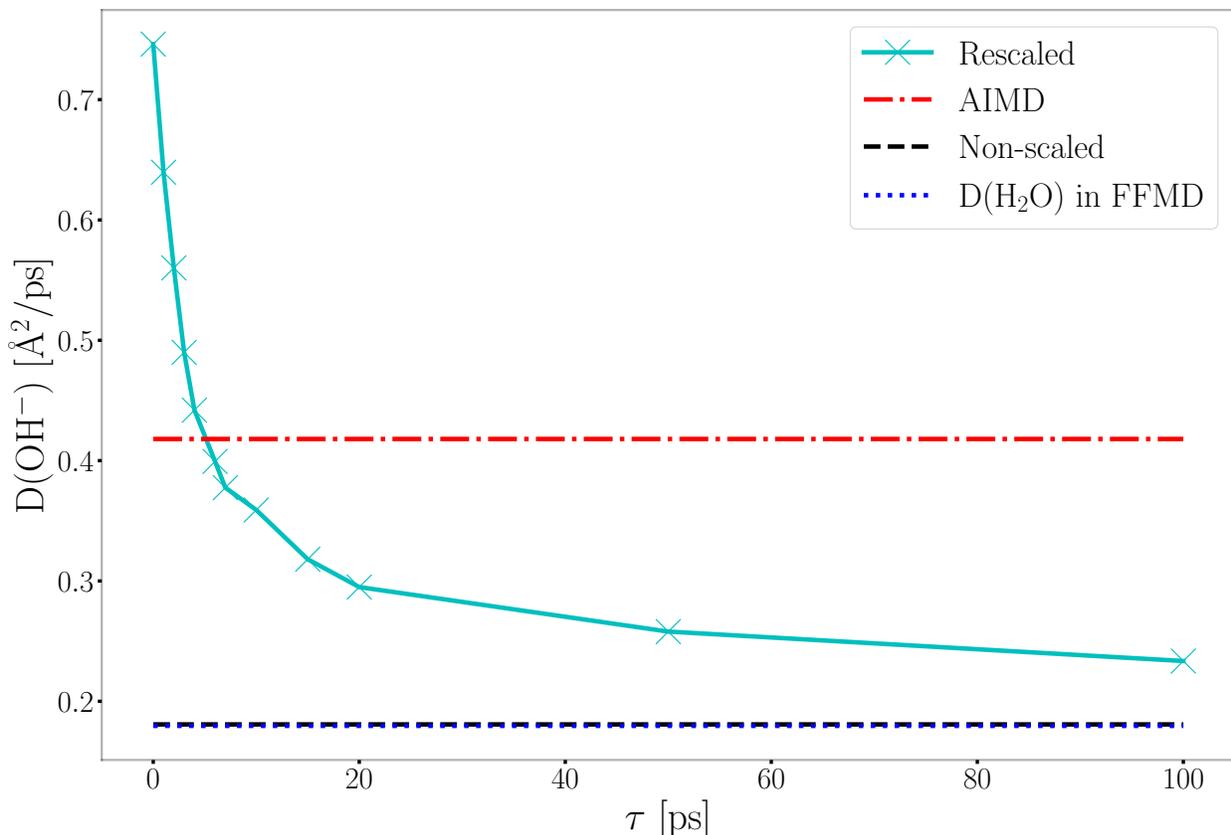


图 4: 氢氧根离子扩散系数作为弛豫参数 τ 的函数。值 $\tau=4$ ps 提供了与 AIMD 模拟最准确的对齐。

$$\sigma = \frac{D \cdot q^2 \cdot c(\text{KOH}) \cdot N_A}{k_B \cdot T} \quad (2)$$

通过 AIMD 模拟得出的计算离子电导率是使用公式 2 计算的，其中 q 是移动离子的电荷。对于单价离子，这对应于基本电荷 (1.602×10^{-19} C)。 D 表示扩散系数， k_B 是玻尔兹曼常数 (1.381×10^{-23} J K $^{-1}$)， T 是温度， N_A 是阿伏加德罗常数 (6.022×10^{23} mol $^{-1}$)，而 $c(\text{KOH})$ 是溶液中 KOH 的浓度。

从 AIMD 模拟计算出的离子电导率与实验趋势一致，证实了 AIMD 模拟在捕捉局部氢氧根转移速率以用于 cMD/LMC 方法方面的可靠性。 AIMD 衍生和实验电导率值之间的一致性最好出现在稀释的 KOH 溶液中 (0.56 mol L $^{-1}$: $\sigma^{\text{exp.}} = 0.13$ S cm $^{-1}$ 和 $\sigma^{\text{comp.}} = 0.12$ S cm $^{-1}$)，尽管在较高浓度下一致性略有下降。

由于 cMD/LMC 方法中的质子跳跃行为源自 AIMD，因此 $D_{\text{AIMD}}(\text{OH}^-)$ 和 $D_{\text{cMD/LMC}}(\text{OH}^-)$ 的比较仍然是主要关注点，并将在下一节之后详细讨论。

cMD/LMC 方法的另一个显著成果是 OH^- 寿命相关函数，它提供了对羟基离子平均寿命的见解。在此背景下，寿命指的是单个质子化氧原子的存在时间。 AIMD 和 cMD/LMC 结果之间的比较表明，

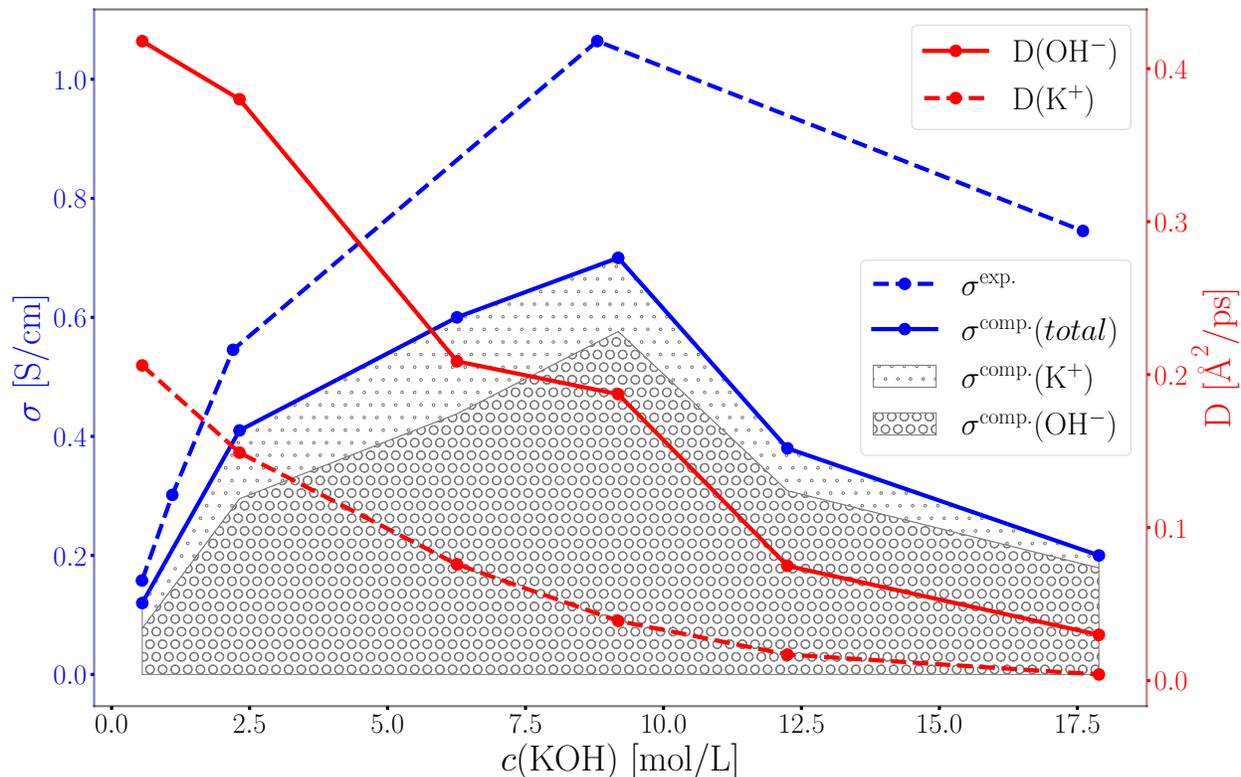


图 5: 离子电导率 σ 和 OH^- 及 K^+ 离子的扩散系数作为 333 K 处 KOH 浓度的函数。

在初始瞬态阶段之后——在该阶段中，cMD/LMC 方法中的重标度过程开始——两种方法都表现出高度一致的行为。AIMD 相关函数大约在 15 ps 时衰减到零，而 cMD/LMC 相关函数展示了可比的衰减特征，强调了该方法的准确性（见图 6）。此外，AIMD 相关函数的半衰期是 3.5 ps，与在 cMD/LMC 框架中使用的弛豫参数 τ 非常吻合。

展望

该算法的效率通过仅使用一次简短的 AIMD 模拟就能确定不同浓度的氢氧化钾溶液中的氢氧根离子扩散系数而得到了显著提高。从在不同 $c(\text{KOH})$ 值下获得的 AIMD 模拟跳跃率函数的比较显示，在关键范围 2.4 Å 到 2.50 Å（见图 7）内没有浓度依赖性。因此，可以使用通过一次简短的 AIMD 模拟获得的单个跳跃率函数，采用 cMD/LMC 方法对不同 KOH 浓度下的氢氧根离子扩散系数进行定性的估算。

羟基离子扩散系数在 $c(\text{KOH})=0.56 \text{ mol L}^{-1}$ 时与 AIMD 模拟得出的值非常吻合。在 $c(\text{KOH})=2.32 \text{ mol L}^{-1}$ 时，cMD/LMC 方法对扩散系数提供了合理的预测（参见图 8）。然而，在更高浓度的 KOH 下，由于离子相互作用增强阻碍了扩散，该方法的准确性降低，这一趋势反映在羟基离子氧原子的径向分布函数中（参见图 8 和 9）。在氢氧化钾浓度为 $c(\text{KOH}) \geq 12.25 \text{ mol L}^{-1}$ 时，径向分布函数中出现了一个明显

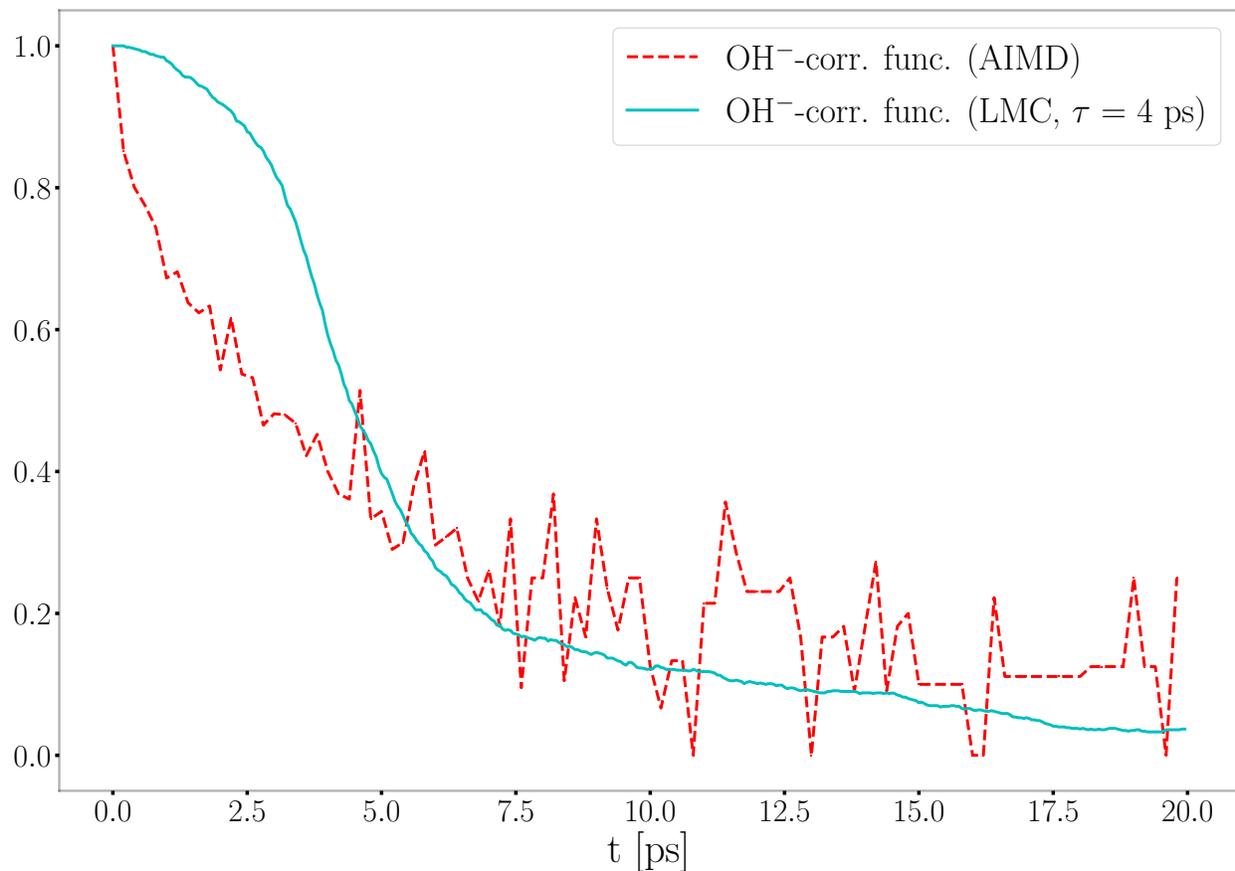


图 6: 从 AIMD 轨迹和 cMD/LMC 方法获得的氢氧化物寿命函数。

的第一个峰值，在一个大约 2.9 \AA 的短距离处（见图 9）。这个特征在较低浓度下不存在。在这些较高的浓度下，氢氧根离子从其他氢氧根离子的溶剂化壳层中置换出水分子，导致氢氧根氧原子之间的分离约为 2.9 \AA 。这种接近使得即使存在排斥静电相互作用，也能形成弱氢键。

尽管存在这一限制，该方法仍然有效于捕捉氢氧根离子在一系列浓度下的扩散趋势。随着 KOH 浓度的增加，溶液的黏度也随之增加。为此，我们通过改变模拟中的温度来根据实验值调整黏度。修改后的力场分子动力学模拟的详细信息见计算细节部分。

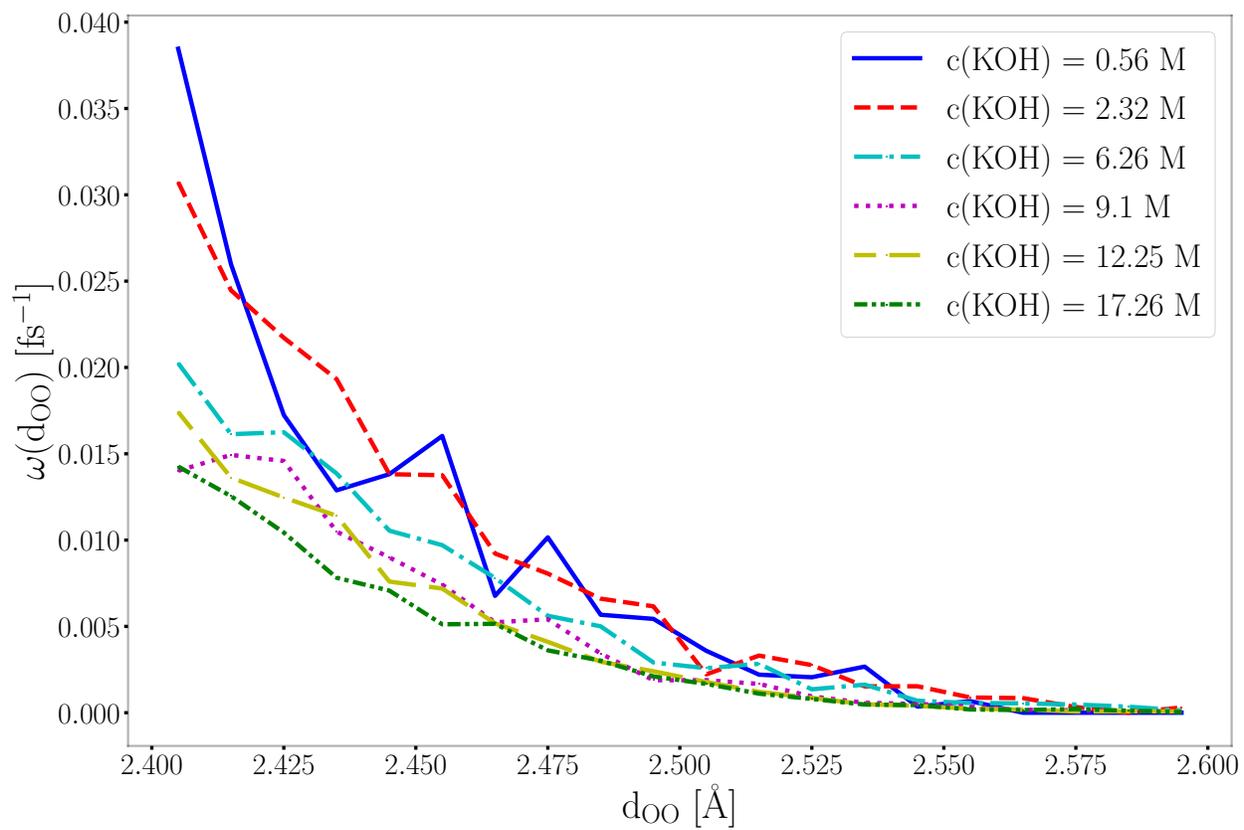


图 7: AIMD 轨迹的跳跃率函数为 $c(\text{KOH}) = 0.56 \text{ mol L}^{-1}$ 到 17.89 mol L^{-1} 。

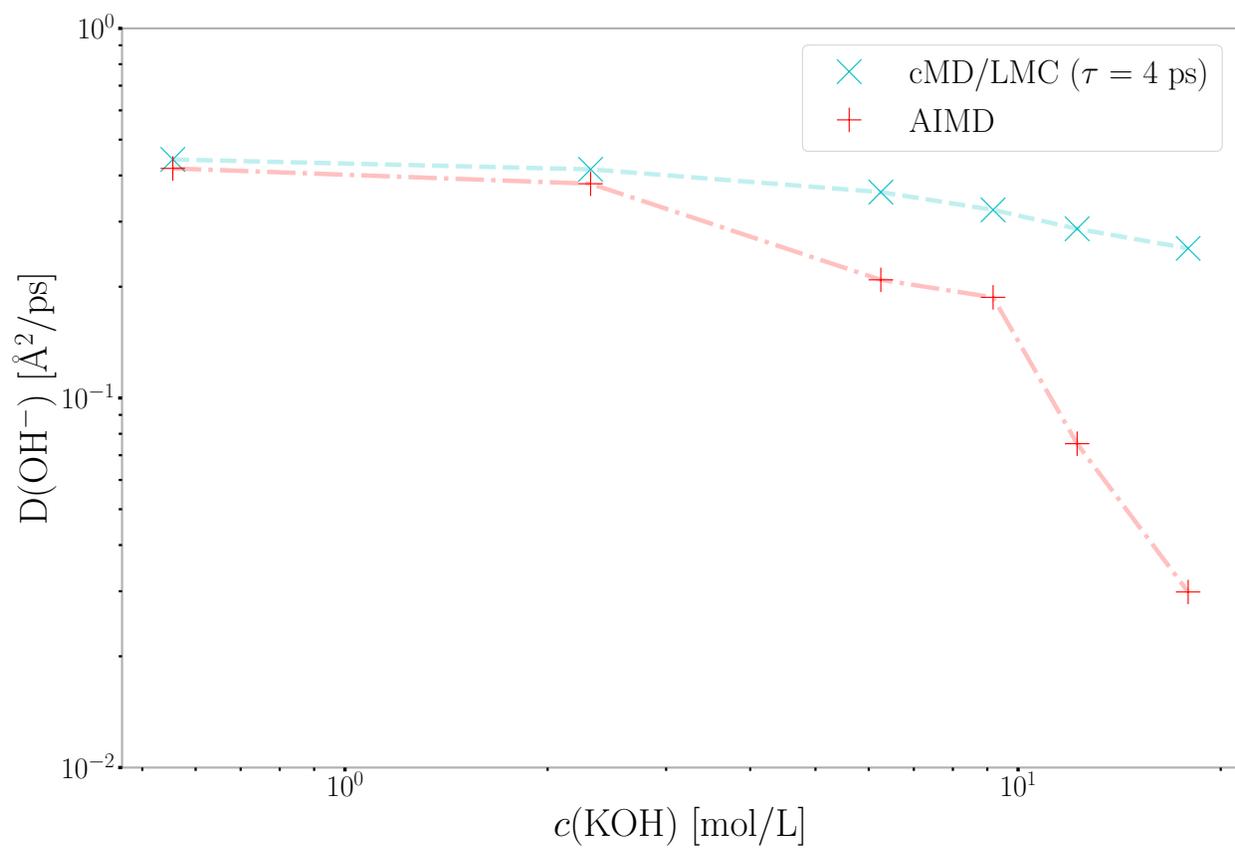


图 8: 不同浓度 KOH 中羟基离子的扩散系数, 通过 AIMD 模拟和 cMD/LMC 方法获得。

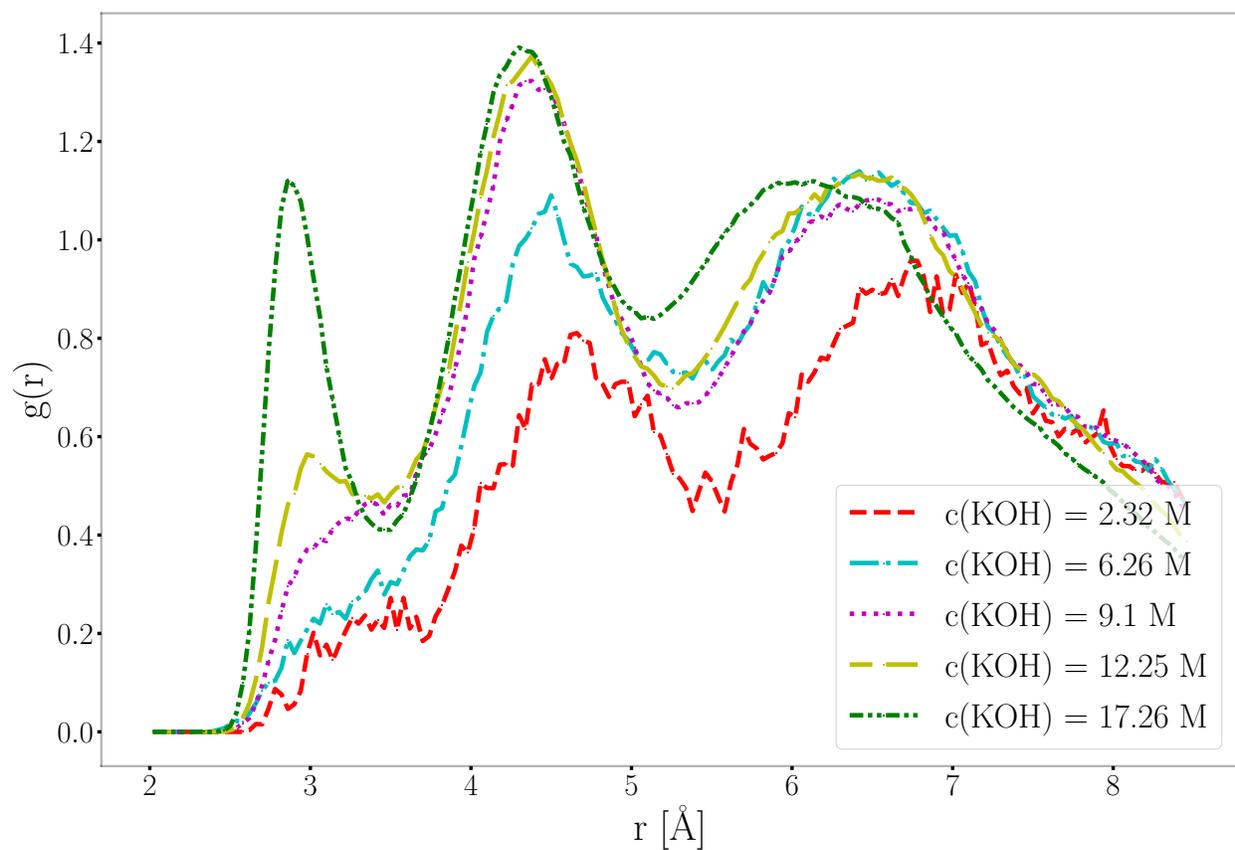


图 9: 两个羟基中的氧原子之间的径向分布函数。

另一项研究于 2024 年 12 月发表，重点是使用类似的方法预测水环境中氢氧根离子的扩散。³⁶ 该方法也基于 FFMD 模拟结合一种机制来建模质子跳跃。与我们的方法不同，Dutta 等人提出的模型在蒙特卡罗和分子动力学 (MD) 步骤之间交替，允许质子跳跃影响氧原子随后的轨迹。

相比之下，我们的方法涉及使用 FFMD 模拟生成水轨迹，然后通过蒙特卡罗方法在氧原子晶格上传播质子。此外，与 Dutta 等人不同的是，我们在蒙特卡罗步骤中的跳跃概率是根据距离依赖的跳跃速率函数得出的，我们通过短时间 AIMD 模拟来确定该函数，以研究氢氧化物水溶液的扩散行为。上述研究所描述的方法使用了一种修改后的梅特罗波利斯准则，并设定了一个经验阈值参数，使其能够达到正确的扩散系数。这种方法考虑了氢氧根离子第一溶剂化壳层的配位几何结构。

由于我们的方法依赖于预先生成的水轨迹 (不含氢氧根离子)，我们采用了一种距离重标机制和一个松弛参数来准确表示在存在氢氧根离子的情况下氢键网络的动力学。未来的研究可以探索结合 Dutta 等人的方法与我们的方法。这样的混合方法可能涉及交替进行分子动力学和蒙特卡罗步骤 (如同 Dutta 等人采用的方法)，同时利用从 AIMD 模拟中采样的距离依赖跳跃率函数来计算质子转移概率 (如同我们采用的方法)。

结论

基于计算要求高的 AIMD 方法，该方法能够准确模拟诸如共价键的形成和断裂 (包括通过 Grotthuss 机制的质子扩散) 等原子过程，但仅限于在几皮秒的时间尺度上对几百个原子进行模拟。我们适应并应用了一种结合分子动力学/晶格蒙特卡罗的方法。该方法使得能够在显著更大的时间尺度和扩展的系统尺寸上建模氢氧根离子转移。质子转移算法成功应用于一系列浓度的水溶液 KOH 中。

cMD/LMC 方法在低浓度的 KOH 溶液中提供了可靠的结果。

然而，在极高浓度下，该方法的准确性降低是因为 1) 溶液粘度升高，这在我们的模拟方案中仅通过减少底层力场 MD 模拟中的温度来体现；2) 在极高氢氧根离子浓度下形成不寻常的氢键。

经验松弛参数 τ ，用于描述氢键网络对质子跳跃的响应时间，被设定为 4 ps。这个值与 AIMD 模拟中的质子跳跃之间的平均时间 (3 ps) 和氢氧根寿命相关函数的半衰期 (3.5 ps) 非常吻合。

cMD/LMC 方法为模拟水性 KOH 溶液提供了一个计算效率高的框架，涵盖了从纳秒到毫秒的时间尺度以及涉及数千个原子的系统。该方法使复杂纳米结构系统的 OH⁻ 动力学特征得以详细表征，包括阴离子交换膜和层状双氢氧化物，为这些领域的研究提供了宝贵的工具。

计算细节

从头计算 氢氧化钾在水溶液中的分子动力学模拟

浓度从 0.56 mol L^{-1} 到 17.89 mol L^{-1} 的系统进行了模拟。其详细信息列在表 2 中。

表 2: AIMD 模拟的计算细节。

simulation of	1 KOH in 98 H ₂ O	4 KOH in 92 H ₂ O	10 KOH in 80 H ₂ O
$c(\text{KOH}) [\text{mol L}^{-1}]$	0.56	2.32	6.26
$w(\text{KOH}) [\%]$	3	12	28
box size:			
$x [\text{\AA}]$	14.41	14.21	13.85
$y [\text{\AA}]$	14.41	14.21	13.85
$z [\text{\AA}]$	14.41	14.21	13.85
angle [°]	$\alpha = 90$	$\beta = 90$	$\gamma = 90$
number of atoms	297	288	270
duration of time step [fs]	0.5	0.5	0.5
temperature [K]	333	333	333
simulation time [ps]	200	200	200
energy drift [Ha/fs]	$4.7 \cdot 10^{-9}$	$9.8 \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$
simulation of	14 KOH in 72 H ₂ O	18 KOH in 64 H ₂ O	25 KOH in 50 H ₂ O
$c(\text{KOH}) [\text{mol L}^{-1}]$	9.18	12.25	17.89
$w(\text{KOH}) [\%]$	37	48	61
box size:			
$x [\text{\AA}]$	13.64	13.46	13.24
$y [\text{\AA}]$	13.64	13.46	13.24
$z [\text{\AA}]$	13.64	13.46	13.24
angle [°]	$\alpha = 90$	$\beta = 90$	$\gamma = 90$
number of atoms	258	246	225
duration of time step [fs]	0.5	0.5	0.5
temperature [K]	333	333	333
simulation time [ps]	250	250	350
energy drift [Ha/fs]	$5.7 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-8}$

这些结构在模拟前进行了几何优化。软件包 CP2K³⁷⁻³⁹ 用于量子化学和固态物理学，同时也用于在温度为 333 K 下进行的从头计算分子动力学模拟。轨迹包含 200 ps，每 0.5 fs 步有一个时间步长。

电子结构通过这些量子化学计算利用密度泛函理论 (DFT) 进行了建模。⁴⁰⁻⁴² 模块 Quickstep⁴³ 和一个高效的轨道转换方法⁴⁴ 被选中以实现快速收敛。使用了 BLYP 泛函作为 XC 泛函。^{45,46} 此外，应用了一种类型为 DZVP-MOLOPT-SR-GTH⁴⁷, GTH-BLYP 赝势⁴⁸⁻⁵⁰ 和 Grimme 的实证色散校正形式 (D3)^{51,52}。这些模拟中属于长程质子转移的部分跳跃被定义为真实跳跃。

水的力场分子动力学模拟

经典的分子动力学模拟是利用“大规模原子/分子并行模拟器” (LAMMPS) 和 TIP4P 水模型获得的。^{53,54} 其详细信息列在表 3 中。FFMD 模拟的温度被调整以确保水分子在 FFMD 中的扩散系数与 AIMD 在较高浓度下获得的值相匹配。

表 3: FFMD 模拟的计算细节。

simulation of emulating w(KOH) [%]	256 H ₂ O 3	256 H ₂ O 12	256 H ₂ O 28	256 H ₂ O 37	256 H ₂ O 48	256 H ₂ O 61
temperature [K]	288	278	268	253	243	228
box size:						
x [Å]	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71
y [Å]	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71
z [Å]	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71	19.71
angle [°]	$\alpha = 90;$		$\beta = 90;$		$\gamma = 90$	
number of atoms	768	768	768	768	768	768
duration of time step [fs]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
simulation time [ps]	2500	2500	2500	2500	2500	2500

实验细节

KOH 溶液的导电性是通过与自制电池连接的恒电位仪 (Zahner®Zennium Pro) 进行电化学阻抗谱 (EIS) 测量的, 该电池在烘箱中加热。使用了两块对称的圆形镍 (Ni 2.4060) 金属板作为电极。电解液浸湿的表面积为 18.2 cm², 电极之间的距离为 3.17 cm。电解液是用 KOH 颗粒 ($\geq 85.0\%$) 和 Millipore 水 (18.2 M Ω cm, 在 25 °C 下) 新鲜配制的。电化学阻抗谱是在 100 mV 下以恒定电位进行的, 振幅为 10 mV, 频率范围从 1 到 300 000 Hz。在 66 Hz 以下选择了每十年 4 步和 4 个测量周期, 在 66 Hz 以上选择了每十年 10 步和 20 个测量周期。测量结果拟合到一个等效电路 (见图 10), 该电路由一个电感器、两个欧姆电阻和一个恒相位元件 (CPE) 组成。

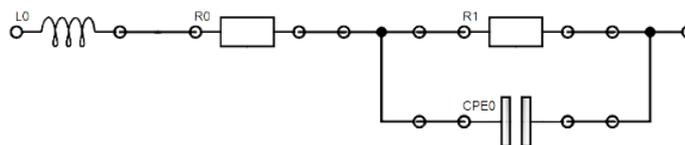


图 10: 用于拟合 EIS 测量的等效电路, 由一个电感器、两个欧姆电阻和一个恒相位元件 (CPE) 组成。

R_0 被用于计算 KOH 溶液 σ^{exp} 的电导率, 使用公式 3。A 是电解质润湿的表面积, 而 l 是电极之

间的距离。

$$\sigma^{\text{exp.}} = R_0 \frac{A}{l} \quad (3)$$

Supporting Information Available

支持信息可在 Wiley 在线图书馆或从作者处获得。

Acknowledgement

我们衷心感谢 TAB 研究小组 “KapMemLyse” 的资金支持。我们还要感谢伊尔梅瑙工业大学计算中心的工作人员，特别是 Henning Schwanbeck 先生，为我们的研究提供了卓越的研究环境。

利益冲突

作者声明没有利益冲突。

数据可用性声明

支持本研究发现的数据可在合理请求下从通讯作者处获得。

关键词

阴离子交换膜水电解，质子传输，氢氧根离子动力学，分子动力学模拟，多尺度模拟

References

- (1) Hren, M.; Božič, M.; Fakin, D.; Kleinschek, K. S.; Gorgieva, S. Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels. *Sustainable Energy Fuels* **2021**, *5*, 604–637.
- (2) Mukerjee, S.; Yan, Y.; Xu, H. Hydrogen at Scale Using Low-Temperature Anion Exchange Membrane Electrolyzers. *ECS Interface Magazine* **2021**, *30*, 73–77.

- (3) Henkensmeier, D.; Najibah, M.; Harms, C.; Žitka, J.; Hnát, J.; Bouzek, K. Overview: State-of-the Art Commercial Membranes for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* **2020**, *18*, 024001.
- (4) Park, J. E.; Kang, S. Y.; Oh, S.-H.; Kim, J. K.; Lim, M. S.; Ahn, C.-Y.; Cho, Y.-H.; Sung, Y.-E. High-performance anion-exchange membrane water electrolysis. *Electrochimica Acta* **2019**, *295*, 99–106.
- (5) Leng, Y.; Chen, G.; Mendoza, A. J.; Tighe, T. B.; Hickner, M. A.; Wang, C.-Y. Solid-State Water Electrolysis with an Alkaline Membrane. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 9054–9057.
- (6) Dekel, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **2018**, *375*, 158–169.
- (7) Alia, S.; Ding, D.; McDaniel, A.; Toma, F.; Dinh, H. Chalkboard 2 - How to Make Clean Hydrogen. *Interface Magazine* **2021**, *30*.
- (8) Zou, X.; Zhang, Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 5148–5180.
- (9) Schalenbach, M.; Zeradjanin, A. R.; Kasian, O.; Cherevko, S.; Mayrhofer, K. J. J. A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology. *International Journal of Electrochemical Science* **2018**, *13*, 1173–1226.
- (10) Wijaya, G. H. A.; Im, K. S.; Nam, S. Y. Advancements in commercial anion exchange membranes: A review of membrane properties in water electrolysis applications. *Desalination and Water Treatment* **2024**, *320*, 100605.
- (11) Park, C. H.; Kim, T.-H.; Kim, D. J.; Nam, S. Y. Molecular dynamics simulation of the functional group effect in hydrocarbon anionic exchange membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 20895–20903.
- (12) Takaba, H.; Hisabe, T.; Shimizu, T.; Alam, M. K. Molecular modeling of OH transport in poly(arylene ether sulfone ketone)s containing quaternized ammonio-substituted fluorenyl groups as anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science* **2017**, *522*, 237–244.

- (13) Zelovich, T.; Dekel, D.; Tuckerman, M. Electrostatic Potential of Functional Cations as a Predictor of Hydroxide Diffusion Pathways in Nanoconfined Environments of Anion Exchange Membranes. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2024**, *15*, 408–415.
- (14) Zelovich, T.; Long, Z.; Hickner, M.; Paddison, S. J.; Bae, C.; Tuckerman, M. E. Ab Initio Molecular Dynamics Study of Hydroxide Diffusion Mechanisms in Nanoconfined Structural Mimics of Anion Exchange Membranes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 4638–4653.
- (15) Zelovich, T.; Vogt-Maranto, L.; Hickner, M. A.; Paddison, S. J.; Bae, C.; Dekel, D. R.; Tuckerman, M. E. Hydroxide Ion Diffusion in Anion-Exchange Membranes at Low Hydration: Insights from Ab Initio Molecular Dynamics. *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 5778–5787.
- (16) Zelovich, T.; Tuckerman, M. E. Water Layering Affects Hydroxide Diffusion in Functionalized Nanoconfined Environments. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 5087–5091.
- (17) Zelovich, T.; Tuckerman, M. OH⁻ and H₃O⁺ Diffusion in Model AEMs and PEMs at Low Hydration: Insights from Ab Initio Molecular Dynamics. *Membranes* **2021**, *11*.
- (18) de Lucas, M.; Blazquez, S.; Troncoso, J.; Vega, C.; Gámez, F. Dressing a Nonpolarizable Force Field for OH⁻ in TIP4P/2005 Aqueous Solutions with Corrected Hirshfeld Charges. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2024**, *15*, 9411–9418.
- (19) Tuckerman, M. E.; Chandra, A.; Marx, D. Structure and Dynamics of OH⁻(aq). *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 151–158.
- (20) Ouma, C. N. M.; Obodo, K. O.; Bessarabov, D. Computational Approaches to Alkaline Anion-Exchange Membranes for Fuel Cell Applications. *Membranes* **2022**, *12*.
- (21) Hellström, M.; Ceriotti, M.; Behler, J. Nuclear Quantum Effects in Sodium Hydroxide Solutions from Neural Network Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, *122*, 10158–10171.
- (22) Karibayev, M.; Kalybekkyzy, S.; Wang, Y.; Mentbayeva, A. Molecular Modeling in Anion Exchange Membrane Research: A Brief Review of Recent Applications. *Molecules* **2022**, *27*.

- (23) Jinnouchi, R.; Minami, S.; Karsai, F.; Verdi, C.; Kresse, G. Proton Transport in Perfluorinated Ionomer Simulated by Machine-Learned Interatomic Potential. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2023**, *14*, 3581–3588.
- (24) Kabbe, G.; Wehmeyer, C.; Sebastiani, D. A Coupled Molecular Dynamics/Kinetic Monte Carlo Approach for Protonation Dynamics in Extended Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 4221–4228.
- (25) Kabbe, G.; Dreßler, C.; Sebastiani, D. Toward Realistic Transfer Rates within the Coupled Molecular Dynamics/Lattice Monte Carlo Approach. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 19905–19912.
- (26) Kabbe, G.; Dreßler, C.; Sebastiani, D. Proton mobility in aqueous systems: combining ab initio accuracy with millisecond timescales. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 28604–28609.
- (27) Dreßler, C.; Kabbe, G.; Sebastiani, D. Proton conductivity in hydrogen phosphate/sulfates from a coupled molecular dynamics/lattice Monte Carlo (cMD/LMC) approach. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 19913–19922.
- (28) de Grotthuss, C. *Mémoire sur la décomposition de l'eau: et des corps qu' elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique*; 1805.
- (29) Marx, D. Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from Ab Initio Simulations. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1848–1870.
- (30) Tuckerman, M.; Laasonen, K.; Sprik, M.; Parrinello, M. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of the Solvation and Transport of H₃O⁺ and OH⁻ Ions in Water. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 5749–5752.
- (31) Zatssepina, G. State of the hydroxide ion in water and aqueous solutions. *Journal of Structural Chemistry* **1972**, *12*, 894–898.
- (32) Tuckerman, M.; Marx, D.; Parrinello, M. The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution. *Nature* **2002**, *417*, 925–929.

- (33) Roberts, S.; Petersen, P.; Ramasesha, K.; Tokmakoff, A.; Ufimtsev, I.; Martinez, T. Observation of a Zundel-like transition state during proton transfer in aqueous hydroxide solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 15154–15159.
- (34) Marx, D.; Chandra, A.; Tuckerman, M. Aqueous Basic Solutions: Hydroxide Solvation, Structural Diffusion, and Comparison to the Hydrated Proton. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 2174–2216.
- (35) Śmiechowski, M.; Stangret, J. Hydroxide Ion Hydration in Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 2889–2897.
- (36) Dutta, A.; Lazaridis, T. Classical Models of Hydroxide for Proton Hopping Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2024**, *128*, 12161–12170.
- (37) Lippert, J., G. Hutter; Parrinello, M. A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme. *Molecular Physics* **1997**, *92*, 477–488.
- (38) Hutter, J.; Iannuzzi, M.; Schiffmann, F.; VandeVondele, J. cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems. *WIREs Computational Molecular Science* **2014**, *4*, 15–25.
- (39) Borštnik, U.; VandeVondele, J.; Weber, V.; Hutter, J. Sparse matrix multiplication: The distributed block-compressed sparse row library. *Parallel Computing* **2014**, *40*, 47–58.
- (40) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136*, B864–B871.
- (41) Kohn, W.; Sham, L. Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1965**, *137*, A1697–A1705.
- (42) Kohn, W.; Sham, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- (43) VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications* **2005**, *167*, 103–128.
- (44) VandeVondele, J.; Hutter, J. An efficient orbital transformation method for electronic structure calculations. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 4365–4369.

- (45) Becke, A. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (46) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review A* **1988**, *37*, 785–789.
- (47) VandeVondele, J.; Hutter, J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 114105.
- (48) Hartwigsen, C.; Goedecker, S.; Hutter, J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 3641–3662.
- (49) Krack, M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. *Theoretical Chemistry Accounts* **2005**, *114*, 145–152.
- (50) Goedecker, S.; Teter, M.; Hutter, J. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 1703–1710.
- (51) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.
- (52) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456–1465.
- (53) Thompson, A.; Aktulga, H.; Bolintineanu, D.; Brown, W.; Crozier, P.; in 't Veld, P.; Kohlmeyer, A.; Moore, S.; Nguyen, T.; Shan, R.; Stevens, M.; Tranchida, J.; Trott, C.; Plimpton, S. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications* **2022**, *271*, 108171.
- (54) Horn, H.; Swope, W.; Pitner, J.; Madura, J.; Dick, T.; Hura, G.; Head-Gordon, T. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 9665–9678.