

Abstract

Perfluorinated membranes are used in particular in polymer electrolyte fuel cells (PEFC). The well-known ionomer Nafion[®] (Dupont) is, due to its high proton mobility, a reference material for fuel cell applications. In water or other hydrophilic solvents the membrane segregates into a hydrophobic backbone matrix and a hydrophilic sub-phase containing clusters of both water and ions, where the cluster sizes and connectivity increase with increasing water content [1].

What is the Nafion morphology and the structure of the solvent in such systems? It has been shown recently [2] on large simulated systems that several morphological models fit the experimental scattering data, suggesting the inability of scattering experiments alone to elucidate the true structure of Nafion. However, a 'random' model described in [2], i.e. the only explored model that did not assume a particular initial structure, could not reproduce the experimental data.

It remains a real computational challenge to generate in molecular simulations system configurations which are really decorrelated from the initial one. The time scales that can be achieved simply do not allow to obtain significant motions of the polymer (e.g. conformational changes, folding, etc.). We thus propose in this work a new random model of Nafion. A newly developed algorithm is used to generate Nafion chains with random growth paths and random starting points. A significant difference with the random model in [2] is that we do not build our systems at a density close to the final one. In order not to start with too much entangled chains, the systems are initially built at a density below the experimental one. The density after equilibration is again close to the experimental one.

Even though further improvements of the new algorithms can easily be envisaged, we demonstrate here that with the present version several sets of configurations that are compatible with the available scattering data can be generated and equilibrated. Twelve large random Nafion systems are built with different initial positions of the atoms as well as different water contents and side chain lengths (Nafion/Hyflon). They are equilibrated and then simulated for several ten nanoseconds. After equilibration, the structures are, as mentioned, compatible with the experimental scattering data. In addition we study a model similar to the one by Schmidt-Rohr and Chen [3], i.e. the newest morphological model of Nafion. The experimental scattering data are also satisfactorily reproduced with this model, hence, the prolonged debate over the structure of Nafion.

This agreement gives confidence that a more detailed analysis of the so-obtained configurations is scientifically warranted. We characterize and analyze the local, intermediate and large-scale structures by various structural parameters and domain size distributions. We therefore compute, for example, radial distribution functions (rdf), total and

partial structure factors ($S(q)$) as well as numbers and sizes of hydrophilic clusters (depending on the definition of a cluster). The dynamics of various species in the system is also investigated, e.g. via the computation of the mean square displacements (msd) and the self-diffusion coefficients. These simulations are probably at the limit of what can today be achieved with all-atom molecular simulations of the MD type. We hope that this work will advance the ongoing debate on the structure and dynamics of these important materials.

Zusammenfassung

Perfluorierte Membranen werden insbesondere in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC) eingesetzt. Das wohlbekanntes Ionomer Nafion[®] (Dupont) ist wegen seiner hohen Protonenbeweglichkeit ein Referenzmaterial für solche Anwendungen in Brennstoffzellen. Die Membran separiert in Wasser oder anderen hydrophilen Lösungsmitteln in eine hydrophobe Polymermatrix und eine hydrophile Subphase, die Cluster mit Wasser und Ionen enthält. Dabei vergrößern sich die Ausdehnung der Cluster und ihre Konnektivität mit zunehmendem Wassergehalt [1].

Welche ist die Morphologie des Nafions und die Struktur des Lösungsmittels in diesen Systemen? Es ist jüngst anhand großer simulierter Systeme gezeigt worden [2], dass mehrere morphologische Modelle die experimentellen Streudaten wiedergeben können, was nahelegt, dass solche Streudaten alleine nicht geeignet sind, die wahre Struktur des Nafion aufzudecken. Ein in [2] beschriebenes 'Zufallsmodell', d.h. das einzige der untersuchten Modelle, das keine besondere Anfangsstruktur annahm, konnte die experimentellen Daten allerdings nicht wiedergeben.

In molekularen Computersimulationen Konfigurationen zu erzeugen, die wirklich nicht mehr mit der angenommenen Anfangskonfiguration korreliert sind, bleibt eine echte Herausforderung. Die erreichbaren Zeitskalen sind zu kurz, um eine signifikante Bewegung des Polymers (z.B. Konformationsänderungen, Faltungen, usw.) zuzulassen. In dieser Arbeit wird daher ein neues Zufallsmodell für Nafion vorgestellt. Ein neuentwickelter Algorithmus erzeugt Nafionketten mit zufälligem Wachstumspfad ausgehend von zufälligen Anfangspunkten. Ein signifikanter Unterschied zu dem Zufallsmodell von [2] ist, dass hier nicht versucht wird, die Systeme bei einer Dichte vergleichbar der experimentellen Dichte aufzubauen. Anstattdessen werden die Systeme, um zu starkes Verknäuelung zu vermeiden, anfangs bei einer deutlich kleineren Dichte erzeugt. Nach Äquilibration ist die Systemdichte wieder in etwa gleich der experimentellen.

Wiewohl weitere Verbesserungen des neu Algorithmus leicht ins Auge gefaßt werden können, so kann hier doch gezeigt werden, dass mit der gegenwärtigen Version Konfigurationen erzeugt und äquilibriert werden können, die mit den verfügbaren Streudaten kompatibel sind. Zwölf große Nafion Zufallssysteme, mit verschiedenen Anfangspositionen der Atome, verschiedenem Wassergehalt und Längen der Seitenketten (Nafion/Hyflon) werden aufgebaut. Diese werden äquilibriert und mehrere zehn Nanosekunden lang simuliert. Nach der Äquilibration sind die Strukturen, wie erwähnt, kompatibel mit den experimentellen Streudaten. Weiterhin wird ein Modell ähnlich dem von Schmidt-Rohr und Chen [3], d.h. dem neuesten morphologischen Modell für Nafion, studiert. Auch hier werden die experimentellen Streudaten zufriedenstellend wiedergegeben, daher die weiterhin bestehende Debatte über die Struktur des Nafion.

Die gefundenen Übereinstimmungen lassen darauf vertrauen, dass eine detaillierte Analyse der simulierten Konfigurationen wissenschaftlich sinnvoll ist. So wird die Struktur der Systeme auf verschiedenen Längenskalen charakterisiert, zum Beispiel durch radiale Paarverteilungsfunktionen (rdf), totale und partielle Strukturfaktoren ($S(q)$) sowie Anzahl- und Größenverteilungen hydrophiler Cluster (abhängig von der Definition eines Clusters). Die Dynamik einzelner Spezies im System wird ebenfalls untersucht, zum Beispiel durch die Berechnung der mittleren quadratischen Verschiebungen (msd) und der Selbstdiffusionskoeffizienten. Diese Simulationen sind wahrscheinlich an der Grenze dessen, was heute mit 'all-atom' molekularen MD-Simulationen möglich ist. Ich vertraue darauf, dass diese Arbeit dennoch einen Fortschritt in der aktuellen Debatte über die Struktur und Dynamik dieser wichtigen Materiale darstellt.

Résumé

Les membranes fluorées sont utilisées en particulier dans les dénommées piles à combustible à membrane électrolyte polymère. Grâce à sa grande mobilité en protons, le célèbre ionomer Nafion[®] (Dupont) est un matériau de référence pour les applications liées aux piles à combustible. En présence d'eau ou d'autres solvants hydrophiles la membrane se sépare en une matrice polymérique hydrophobe et une sous-phase aqueuse contenant des clusters d'eau et ions, dont les tailles et la connectivité augmente quand la quantité d'eau augmente [1].

Quelle est la morphologie du Nafion et la structure du solvant, dans de tels systèmes? Il a été récemment montré [2] sur des simulations de large systèmes que plusieurs modèles morphologiques reproduisent les données expérimentales de diffusion, évoquant l'incapacité des mesures de diffusion seules à élucider la véritable structure du Nafion. Néanmoins, un modèle 'aléatoire' décrit dans [2], c'est à dire l'unique modèle étudié sans présumer d'une structure initiale particulière, n'a pas pu reproduire les données expérimentales.

Générer en simulations moléculaires des configurations du système qui soient vraiment décorréliées de la configuration initiale reste un vrai défi statistique. Les échelles de temps réalisables ne permettent simplement pas d'obtenir des mouvements significatifs du polymère (comme des transitions de conformations, repliements de chaînes, etc.). Nous proposons ainsi dans cette étude un nouveau modèle de Nafion à morphologie aléatoire. Un algorithme récemment développé est utilisée pour générer des chaînes de Nafion avec des chemins et des points de départ aléatoires. Une différence majeure avec le modèle aléatoire dans [2] est que nous ne construisons pas nos systèmes à une densité proche de la densité finale. Pour ne pas démarrer avec des chaînes trop enchevêtrées, les systèmes sont initialement préparés à une densité en dessous de la référence expérimentale. La densité après équilibration est de nouveau proche de l'expérience.

Bien qu'il soit facilement envisageable d'améliorer les nouveaux algorithmes, nous démontrons ici qu'avec la présente version plusieurs séries de configurations compatibles avec les données expérimentales de diffusion disponibles peuvent être générées et équilibrées. Douze large systèmes de Nafion à morphologie aléatoire sont construits avec des positions initiales des atomes ainsi que des quantités d'eau et des longueurs de chaînes (Nafion/Hyflon) différentes. Ils sont équilibrés puis simulés sur plusieurs dizaines de nanosecondes. Après équilibration, les structures sont, comme indiqué ci-dessus, compatibles avec les données expérimentales de diffusion. En plus nous étudions un modèle ressemblant à celui de Schmidt-Rohr and Chen [3], c'est à dire le plus récent modèle morphologique. Avec ce modèle, les données expérimentales sont également reproduites de manière satisfaisante, d'où la prolongation du débat sur la structure du Nafion.

La cohésion entre les valeurs calculées et celles mesurées expérimentalement incite à des analyses plus en détails de ces configurations obtenues. Nous caractérisons et analysons les structures locales, intermédiaires et à grande échelle avec divers paramètres structuraux et distributions des tailles de domaines. Nous calculons donc, par exemple, des fonctions de distribution radiale (rdf), des facteurs de structure ($S(q)$) totaux et partiels tout comme des nombres et des tailles de clusters hydrophiles (selon la définition d'un cluster). La dynamique de diverses espèces dans le système est également examinée, par exemple au travers des déplacements carrés moyens (msd) et des coefficients de diffusion. Ces simulations sont probablement à la limite de ce qui est réalisable aujourd'hui avec des simulations 'full-atom' du type MD. Nous espérons que ce travail fera avancer le débat sur la structure et la dynamique de ces matériaux importants.