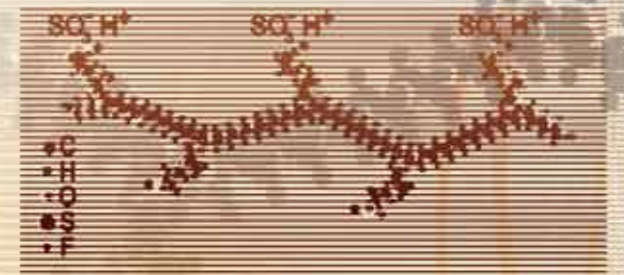


Суперкомпьютерное моделирование мембран топливных элементов



7 Суперкомпьютерное моделирование мембран топливных элементов

Ион-проводящие полимерные мембраны играют ключевую роль в работе низкотемпературных топливных элементов — электрохимических преобразователей водородных топлив в электроэнергию. Эффективность работы таких устройств определяется свойствами мембраны. Выполненное моделирование в рамках классической и квантовой молекулярной динамики позволяет получить детальное понимание структурной организации ион-проводящих мембран и механизма транспорта заряда, необходимое для оптимизации работы существующих топливных элементов, а также для разработки новых типов мембран с улучшенными функциональными характеристиками.

АВТОРЫ:

П.В. Комаров — канд. физ.-мат. наук, Ин-т элементоорганических соединений РАН,
e-mail: pvkomarov@gmail.com

П.Г. Халатур — профессор, Ин-т элементоорганических соединений РАН,
e-mail: khalatur@polly.phys.msu.ru

А.Р. Хохлов — академик РАН, физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
e-mail: khokhlov@polly.phys.msu.ru

Иономерные мембраны для водородной энергетики

Важнейшей технологией, в которой полимеры находят широкое применение, является энергетика, в частности водородная энергетика. Основная проблема заключается здесь в создании эффективных топливных элементов (ТЭ) — электрохимических преобразователей водородных топлив в электроэнергию, минуя идущие с большими потерями процессы горения. Ключевым компонентом ТЭ выступает специальная полимерная мембрана, которая разделяет два отсека ТЭ, куда подается топливо (водород или иногда метиловый спирт) и окислитель (кислород). В анодном отсеке водород разлагается под действием катализатора на электроны и протоны H^+ . Мембрана играет роль твердого электролита: она набухает в присутствии воды и пропускает в катодный отсек только положительно заряженные протоны. Там они соединяются с электронами и кислородом, образуя воду, а электроны попадают во внешнюю цепь и создают электрический ток. Процесс переноса протонов от анода к катоду, отвечающий за эффективность работы ТЭ, определяется структурой мембраны.

Для производства мембран используют особые сополимеры, содержащие как неполярные атомные группы, так и небольшое количество полярных групп, которые в окружении воды диссоциируют на ионы. Такие сополимеры называют иономерами (они представляют собой разновидность полиэлектролитов). В настоящее время наиболее распространенной мембраной для низкотемпературных ТЭ является ионообменная мембрана Nafion (нафион), разработанная компанией DuPont. Нафион — это сополимер, состоящий из фторуглеродного скелета с присоединенными боковыми цепями, оканчивающимися сульфогруппами (рис. 1). Скелет нафиона аналогичен обычному тефлону с ярко выраженными гидрофобными свойствами (тефлон не только не растворим в воде, но даже практически не смачивается водой). Напротив, полярные сульфогруппы обладают сильной гидрофильностью и стремятся быть окруженными водой. Предполагается, что в присутствии воды за счет конкуренции гидрофобных и гидрофильных взаимодействий в мембране происходит самоорганизация: образуются транспортные каналы, богатые водой и сульфогруппами, которые разделены гидрофобными цепями. Именно в каналах и возникают различные гидратированные формы протона, обеспечивающие транспорт заряда. Гидрофобная же часть мембраны — это каркас, ответственный за механическую прочность материала. Благодаря таким свойствам нафион и подобные ему наноструктурированные материалы находят широкое применение не только в производстве топливных элементов, но и в органических батареях, для очистки воды методом обратного осмоса и т.д.

Хотя рассмотренные представления об устройстве ионообменной мембраны являются общепринятыми, детальные сведения о формирующейся структуре на молекулярном уровне и механизме протонного транспорта до сих пор остаются предметом активных дискуссий (см. [1]). Многие принципиальные вопросы в этой области удастся решить с использованием методов компьютерного моделирования.

Атомистическая молекулярная динамика: наноструктура мембраны

Изученная система состояла из макромолекул нафiona, воды и ионов гидроксония. Предполагалось, что все сульфогруппы нафiona находятся в диссоциированном состоянии и, следовательно, имеют отрицательный заряд, а высвободившиеся протоны связаны с молекулами воды и формируют ионы гидроксония H_3O^+ , которые отвечают за перенос заряда. Для атомистического моделирования методом молекулярной динамики (МД) использовался пакет LAMMPS, в котором распараллеливание основано на трехмерной декомпозиции пространства. Точность расчета повышается, если образец материала взят достаточно большого размера. С вычислительной точки зрения это означает, что необходимо оперировать количеством атомов порядка нескольких миллионов. Расчеты были организованы следующим образом. На первом этапе в течение 200 наносекунд (нс) моделировалась сравнительно небольшая система с общим числом атомов $N = 65608$, помещенных в ячейку с периодическими граничными условиями. Затем ячейка дважды размножалась по трем направлениям, и полученная система из $N = 524864$ атомов после релаксации моделировалась в течение 200 нс. Последующее размножение ячейки давало итоговую систему из $N = 4198912$ атомов, которая после релаксации также моделировалась на временном интервале 200 нс. На сегодняшний день выполненный расчет является рекордным для подобного типа материалов — как по размерам системы, так и по времени ее моделирования.

Скриншоты трех рассмотренных систем показаны на рис. 1. Во всех случаях хорошо прослеживается возникшая в результате самоорганизации сеть наноканалов, образованных водой, ионами гидроксония и отрицательно заряженными сульфогруппами. В пределах достаточно узких слоев срезом каналы обнаруживают тенденцию к регулярному (параллельному) расположению. Однако на уровне различных слоев (на масштабах десятка нанометров) регулярность пространственного расположения каналов исчезает. Гидрофобная

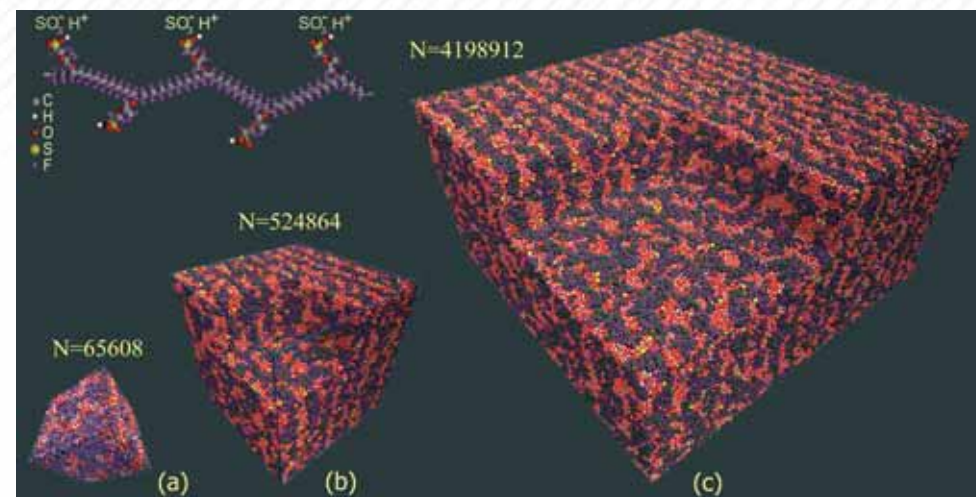


Рис. 1.

Фрагмент цепи нафiona и типичные структуры, наблюдаемые при молекулярно-динамическом моделировании нафionoвой мембраны в присутствии воды (10 молекул воды, приходящихся на каждую сульфогруппу). В системах, изученных при комнатной температуре и атмосферном давлении (ансамбль NPT), все сульфогруппы диссоциированы, а высвободившиеся протоны связаны с молекулами воды и формируют ионы гидроксония H_3O^+ . Взаимодействие атомов учитывается валентно-силовым полем PCFF, параметры которого калиброваны по данным квантово-химических расчетов. Для каждой из систем указано общее число атомов N в ячейке моделирования с периодическими граничными условиями. Для более наглядного понимания структурной организации часть материала удалена из изображений систем (b) и (c). Эволюция каждой из систем после их релаксации прослежена в течение 200 нс. Расчеты выполнены на 512 процессорах многопроцессорного вычислительного комплекса «Ломоносов»

матрица, пронизанная ион-проводящими гидрофильными каналами, формируется главным образом неполярными остовами цепей, которые включают атомы углерода и фтора. Основным результатом выполненного крупномасштабного атомистического моделирования является доказательство того, что даже при очень малом содержании воды в системе практически все каналы соединены между собой. Это частично объясняет наблюдаемую на практике удивительно высокую ионную проводимость мембраны.

Квантовая молекулярная динамика: перенос заряда и механизм Гротгуса

При моделировании структуры и динамики материалов на наномасштабах во многих случаях необходим явный учет электронной подсистемы, что

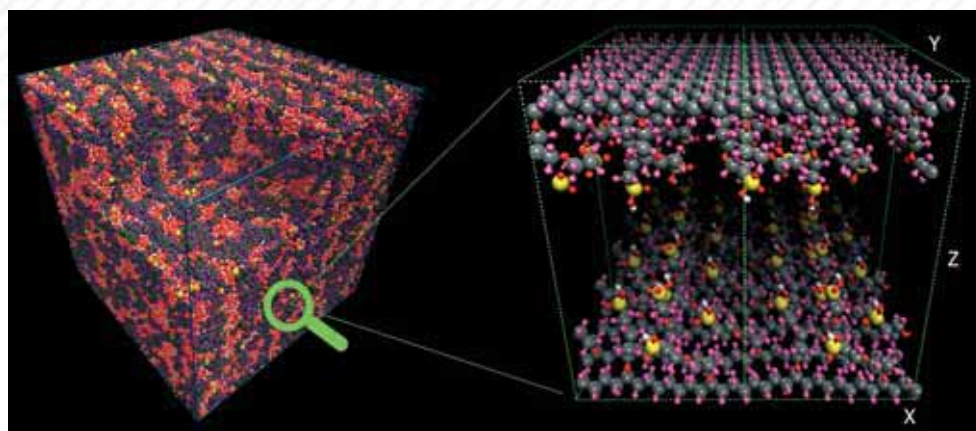


Рис. 2.

Модель системы, изученной методом квантовой молекулярной динамики. Показана начальная структура ион-проводящего канала нафионовой мембраны. Стенки канала образованы цепями нафиона, которые ориентированы вдоль оси X и являются бесконечными в трансляционно-периодической ячейке. Молекулы воды, заполняющие канал, не отображены. Условные цвета атомов даны на рис. 1

требует решения уравнения Шредингера для описания квантовой эволюции во времени системы многих ядер и электронов. Такой подход реализован в методе квантовой молекулярной динамики (КМД), которая основана на объединенном рассмотрении движения классических (атомные ядра) и квантовых (электроны) частиц. В модели одновременно отслеживается перераспределение электронной плотности и изменение координат классических атомов, т.е. совместно решаются уравнения Шредингера и Ньютона на каждом временном шаге. Суть подхода заключается в определении сил, действующих на атомы, не из эмпирических потенциалов, а из поверхности потенциальной энергии, рассчитанной из первых (ab initio) квантово-механических принципов. Тем самым появляется возможность наблюдать не только структурные свойства материалов на классическом уровне, но и электронные эффекты, ответственные за химические превращения. Однако метод КМД требует компьютерных мощностей, которые на порядки превышают те, которые часто достаточны для типичных атомистических МД-расчетов.

Здесь мы впервые представим результаты КМД-моделирования ион-проводящего канала нафионовой мембраны. Модель системы была основана на данных, полученных с помощью классической молекулярной динамики (рис. 2). Стенки канала, имеющего форму щели, образованы цепями нафиона. Внутренняя его часть заполнена водой. В ячейке с периодическими граничными усло-

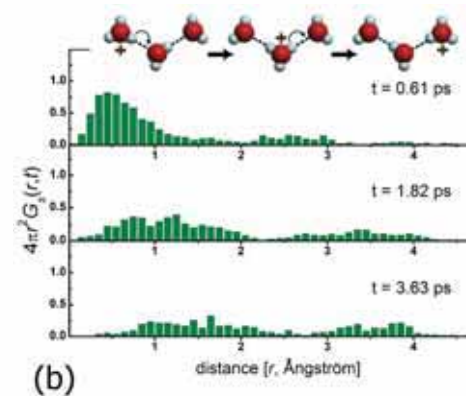
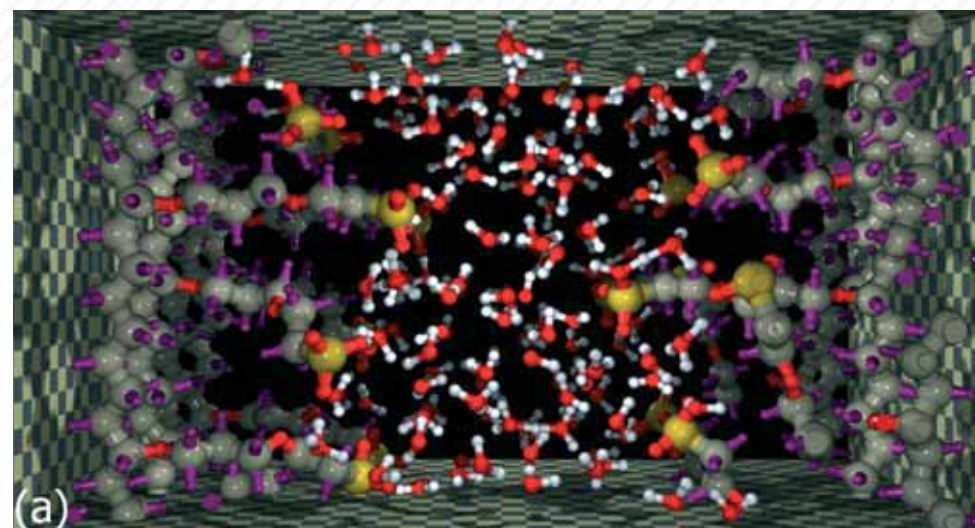


Рис. 3.

(а) скриншот изученной системы, иллюстрирующий образование различных гидратированных комплексов протона; (б) автокорреляционная функция Ван-Хова, рассчитанная для трех моментов времени, подтверждает наличие эстафетного механизма Гротгуса: заряд передается по цепочке молекул воды (схематически изображены три последовательные стадии; пунктирными линиями показаны водородные связи). В КМД-расчетах (программа CP2K/Quickstep [2]) использован гибридный метод BOMD/CPMD [3] в рамках подхода смешанных Гауссовых и плоских волн, высокоточный «молекулярно-калиброванный» базис с дополнительным набором поляризационных функций (TZVP-MOLLOPT-GTH) и обменно-корреляционный функционал PBE-D при учете дисперсионных взаимодействий. Расчеты выполнены на 1024 процессорах вычислительного комплекса «Ломоносов»

виями находилось 1200 атомов. Нами был применен недавно разработанный и реализованный в пакете CP2k [2] гибридный подход, который в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) комбинирует квантовую молекулярную динамику Борна – Оппенгеймера (BOMD) и Кара – Парринелло (CPMD) [3]. В вычислительном отношении эта гибридная КМД-методика оказывается гораздо эффективнее традиционных схем BOMD и CPMD, что позволяет использовать весьма сложные варианты DFT. В начальном состоянии сульфогруппы нафтона находились в недиссоциированном состоянии. В течение первых 20 пикосекунд (пс) релаксации все они отдавали протоны, которые связывались с молекулами воды, что приводило к формированию ионов гидроксония и иных гидратированных форм протона (катионов Цунделя, Эйгена и др.). В ходе последующих вычислений (120 пс) анализировались свойства системы. Скриншот, приведенный на рис. 3, отчетливо демонстрирует образование гидратированных катионных комплексов. Основная цель заключалась в выяснении деталей структурно-динамического механизма переноса заряда.

Существует несколько гипотетических моделей, описывающих транспорт протона в водных средах. Наиболее известная и интенсивно дискутируемая модель, объясняющая причины аномально быстрой диффузии протона по сравнению с диффузией других ионов, была сформулирована Гротгусом. Механизм Гротгуса предполагает, что протон может перескакивать от одних молекул воды к другим в те моменты, когда становится возможным образование катиона Цунделя или Эйгена. Иными словами, согласно этому эстафетному механизму, существуют два чередующихся мотива движения: обычная «медленная» диффузия протона в составе иона гидроксония (который играет роль транспортного контейнера) и быстрые перескоки протона на большие расстояния по сетке водородных связей между молекулами воды. Это означает, что в динамике транспорта заряда должны присутствовать два характерных времени и соответствующие им два характерных пространственных масштаба, относящиеся к тому или иному мотиву движения. Для проверки этой гипотезы мы рассчитали автокорреляционную часть $G_s(r,t)$ пространственно-временной корреляционной функции Ван-Хова $G(r,t)$, которая на практике получается из Фурье-образа дифференциального сечения рассеяния медленных нейтронов. Функция $G_s(r,t)$ дает вероятность обнаружения частицы в момент времени t в точке пространства r при условии, что при $t = 0$ она была в начале координат. Однако в отличие от обычно выполняемых расчетов мы следили не за положением частиц, а непосредственно за перемещением зарядов. Результаты показаны на рис. 3 для трех различных моментов времени. Достаточно большая протяженность

построенных КМД-траекторий и набранная статистика позволяют наблюдать бимодальность функции $G_s(r,t)$, что служит прямым доказательством механизма Гротгуса. На очень малых временах (в фемтосекундном диапазоне) протон перемещается на небольшие расстояния в составе гидроксония, так что $G_s(r,t)$ обнаруживает только один максимум. При увеличении времени наблюдения (в пикосекундном диапазоне) этот максимум постепенно смещается в сторону больших расстояний, а затем расщепляется на два максимума (рис. 3), второй из которых свидетельствует о перескоках протона по сетке водородных связей. Таким образом, нами получено первое подтверждение того, что транспорт заряда в иономерной мембране осуществляется по механизму Гротгуса.

Заключение

Понимание деталей структурной организации ион-проводящих мембран и механизма транспорта заряда необходимо для оптимизации работы существующих топливных элементов, а также для разработки новых типов мембран с улучшенными функциональными характеристиками [4, 5]. Решение этой важной практической задачи невозможно без использования различных взаимодополняющих вычислительных методов — квантово-химических, атомистических и мезоскопических — и широкого привлечения современных высокопроизводительных вычислений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galperin D., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. In: Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells / Topics in Applied Physics, vol. 113; Ed. S.J. Paddison and K.S. Promislow, Springer Science: Berlin-Heidelberg, 2009. – P. 453–483.
2. VandeVondele J., Krack M., Mohamed F., Parrinello M., Chassaing T., Hutter J. Comput. Phys. Commun. 2005. – 167, 103.
3. Kühne T.D., Krack M., Mohamed F.R., Parrinello M. Phys. Rev. Lett. – 2007, 98, 066401.
4. Komarov P.V., Veselov I.N., Chu P.P., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. Chem. Phys. Lett. – 2010, 487, 291.
5. Komarov P.V., Veselov I.N., Chu P.P., Khalatur P.G. Soft Matter – 2010, 6, 3939.