

水在 Nafion 膜中扩散行为介观分析

孙红¹, 于东旭², 王瑞宙², 王迅³

(1. 沈阳建筑大学交通工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 3. 沈阳建筑大学理学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 从介观角度研究水在全钒液流电池隔膜中的传质特性. 方法 采用耗散粒子动力学模拟方法, 使用 Materials Studio 软件构建 Nafion 膜与水的粗粒化模型, 分析了 Nafion 膜中水通道三维拓扑结构, 研究温度、水含量对 Nafion 膜中水的扩散行为的影响. 结果 随水含量的增加, 全钒液流电池隔膜中的水团簇逐渐形成相互连接且贯穿的海绵状连续水通道、隔膜中磺酸基配位数增加、水在膜中的扩散系数增大; 随着温度升高, 水在隔膜中的扩散系数增大; 在磺酸基周围配位的水分子大部分分布在 0.5 nm 范围内. 结论 在一定范围内增加水含量和提高温度有利于 Nafion 膜中的质子传递, 可以提高全钒液流电池的性能.

关键词 耗散粒子动力学; 介观结构; Nafion 膜; 全钒液流电池

中图分类号 TM911.4 文献标志码 A

Mesoscopic Analysis of Diffusion Behavior of Water in Nafion Membrane

SUN Hong¹, YU Dongxu², WANG Ruizhou², WANG Xun³

(1. School of Transportation Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Mechanical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 3. School of mathematical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The mass transfer characteristics of water in the membranes of the Vanadium Redox Flow Battery were studied from mesoscopic perspective. The Nafion membrane and water coarse-grained model were constructed by using the dissipative particle dynamics simulation method in the Materials Studio software. The three-dimensional topological structure of water channels in Nafion membrane was analyzed to study the effect of temperature and water content on the diffusion behavior of water in Nafion membrane. The results showed that, with the increase of water content, the interconnection water channels formed in the proton exchange membrane, the number of sulfonic coordination number of acid groups in the membrane and the diffusion coefficient of water in

收稿日期: 2016-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51476107); 辽宁省教育厅重点实验室项目(LZ2015062); 辽宁省教育厅特聘教授专项项目(ljrc2014-05)

作者简介: 孙红(1968—), 男, 教授, 博士, 主要从事新能源领域研究.

the membrane increased. As the temperature rises, the diffusion coefficient of water in the membrane increases. Most of the water molecules coordinated around the sulfonic acid groups are distributed in the range of 0.5 nm. Conclusion is that increasing the water content and the temperature in a certain range are favorable for the proton transfer in the Nafion membrane, and the performance of the vanadium redox flow battery can be improved.

Key words: dissipative particle dynamics; mesoscopic structure; nafion membrane; vanadium redox flow battery

Nafion 膜作为一种质子交换膜,以其高氢离子通过率、低电阻、良好的尺寸稳定性及合理的价格和尺寸等优点,广泛应用于液流电池等高效清洁的能源中.对 Nafion 膜性质的研究一直是全钒液流电池研究的重点内容^[1-3].通过大量模拟验证,在水分子、水合氢离子与 Nafion 膜组成的体系中,电荷通过水合质子中氢氧键的不断断裂和形成在 Nafion 膜中传递^[4-6].研究表明若对 Nafion 膜进行改性,将会在一定程度上改进膜的性质^[7-8].同时 Nafion 膜可用来修饰其他材料使其发挥更好的性能^[9-10].然而现有的微观模拟方法中,Nafion 的聚合度均小于 10,并不能完全反应高聚物的特性^[11].因此,作为联系宏观、微观的纽带,耗散粒子动力学(Dissipative Particle Dynamics, DPD)应运而生. DPD 方法凭借其在空间及时间尺度的优越性,越来越多地应用在大分子、聚合物等领域.该方法是由 Hoogerbrugge 等^[12]于 1992 年提出,经过多年研究和发展,该方法成为联系微观模拟和介观模拟的桥梁^[13-14].它允许较大的时间步长,可以显著提高计算效率,同时,通过使用耗散粒子动力学方法,更容易获得多相流问题的相分离及相间作用情况^[15-16].

目前,从微观角度研究水中 Nafion 膜传质性质的文献较多^[17-19],而针对介观角度的研究很少.基于此,笔者应用耗散粒子动力学方法模拟了不同水含量及不同温度下水在 Nafion 膜中的扩散行为、动力学变化特征等,并将模拟值与实验值进行比较,结果表明二者处于同一数量级^[20],证明该模型可行,同

时在全钒液流电池的性能研究方面搭建起了连接宏观模拟与微观模拟的桥梁.

1 几何模型构建

DPD 模拟的基本粒子是珠子,它可以是多个原子或分子的集合体,Nafion 膜的分子式如图 1 所示.模拟中,Nafion 高聚物单体分子结构式中各基团个数取值为 $x = 7, y = 1, z = 1, n = 100$.

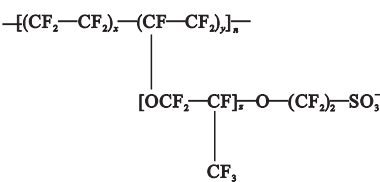


图 1 Nafion17 膜的分子结构式

Fig. 1 Molecular structural formula of Nafion17 membrane

Nafion17 单体示意图见图 2 所示.高聚物划分为 A、B、C 三种珠子,其中珠子 A 代表 $\text{--CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{--}$ 片段,珠子 B 代表 $\text{--OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{FO--}$ 片段,珠子 C 代表 $\text{--CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H--}$ 片段,每 4 个水分子用一个珠子 W 表示,如图 3 ~ 图 6 所示.

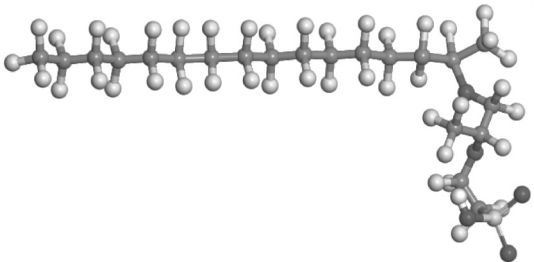


图 2 Nafion117 单体分子结构

Fig. 2 Molecule structure of Nafion 117 monomer

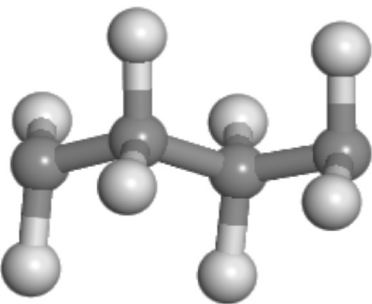


图3 珠子 A
Fig. 3 Bead A

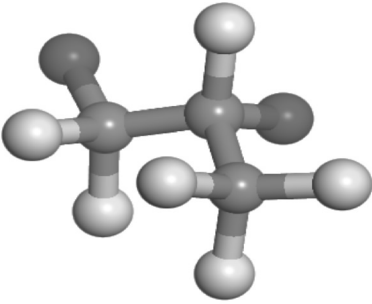


图4 Bead B
Fig. 4 珠子 B

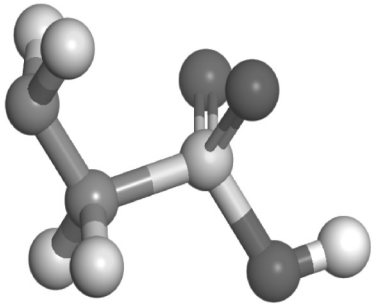


图5 珠子 C
Fig. 5 Bead C

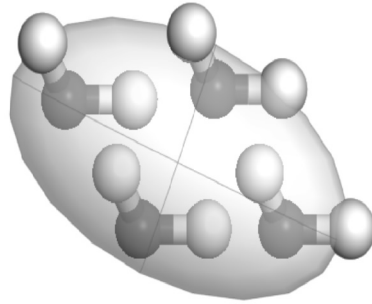


图6 含四个水分子的珠子 W

Fig. 6 A bead W containing four water molecules
Nafion117 高分子粗粒化结构如图 7 所示.

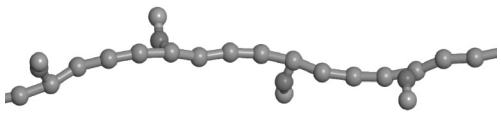


图7 nafion117 粗粒化结构

Fig. 7 Coarse grained structure of nafion117

以上完成了介观分子模型的构建,应用 Build Mesostructure 模块添加无定型胞,将 nafion117 粗粒化结构和珠子 W 添加至元胞中,通过设定质量比和密度控制水含量 λ (水分子与磺酸基的数量比).

在初始结构中,大约 4 000 个 Nafion 珠子和 102 222 个水珠子 W 被随机放置于尺寸为 10 nm × 10 nm × 10 nm 的三维周期性立方体—元胞自动机中,构建的无定型胞如图 8 所示.

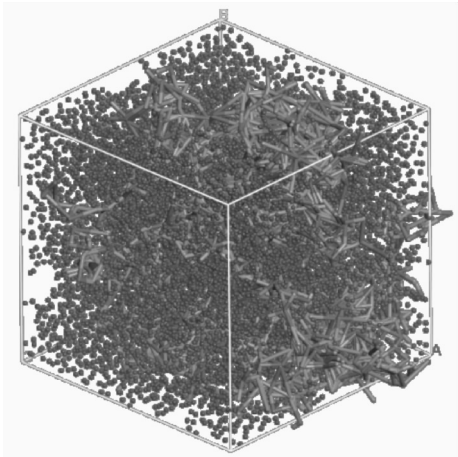


图8 无定型胞

Fig. 8 Amorphous cells

2 数学模型

2.1 力场参数设定

模型中各粒子的运动符合牛顿运动方程:

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i, \tag{1}$$

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i. \tag{2}$$

式中: r_i 、 v_i 、 m_i 和 F_i 分别代表珠子的位置、速度、质量和其所受的作用力,且每个珠子所受的力为保守力 F_{ij}^C 、耗散力 F_{ij}^D 和随机力 F_{ij}^R 三

种:

$$F_i = \sum_{j \neq i} (F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R).$$
 (3)

珠子间保守力的大小依赖于两珠子间的相互作用参数 a_{ii} . 其计算式为

$$a_{ii} = 25k_B T.$$
 (4)

不同类型珠子间的相互作用参数由下式计算得到:

$$a_{ij} = a_{ii} + 3.27\chi_{ij}.$$
 (5)

Flory - Huggins 参数 χ_{ij} 表示微观结构与介观结构间的系数关系,笔者通过 MS 软件 Blends 模块采用 COMPASS 力场计算得到,计算公式为

$$\chi_{ij} = \frac{V_{ij}}{k_B T} (\delta_i - \delta_j)^2.$$
 (6)

计算所得相关参数如表 1 所示.

表 1 各珠子间作用参数

Table 1 Interaction parameters between the beads

珠子对	χ_{ij}	a_{ii}
A - B	0.69	108.15
A - C	3.51	112.39
A - W	7.22	129.35
B - C	0.59	104.26
B - W	7.10	128.13
C - W	-5.69	82.63

2.2 扩散系数

在模拟研究中,扩散系数起着十分重要的作用.珠子的扩散行为可以通过单位时间内均方位移的统计平均量表征,均方位移 (MSD) 表达式为

$$MSD = \{r(t) - r(0)\}^2.$$
 (7)

扩散系数可以通过均方位移曲线求出,根据爱因斯坦扩散定律,求得扩散系数 D 表达式为

$$D = \frac{1}{6N_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_\alpha} [r_i(t) - r_i(0)]^2.$$
 (8)

式中: N_α 表示系统中扩散的珠子数; t 表示模拟时间.

2.3 径向分布函数

径向分布函数 (Radial Distribution Func-

tion, RDF) 为系统的区域密度和平均密度的比,它是用来表征结构的特征量,通过对径向分布函数的研究,易于了解一定参数条件下所建系统结构的微观结构.尤其在液态结构研究中,它可以表征结构无序化程度.其物理意义为在空间位置为 r 的点周围的体积元中,单位体积内发现另外粒子的几率.表达式为

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2 4\pi r^2} \frac{\sum_{i=1}^T \sum_{j=1}^N \Delta N(r \rightarrow r + \delta r)}{N \times T}.$$
 (9)

式中: $g(r)$ 为径向分布函数; T 为模拟的总时间; N 为粒子的数目; δr 为设定的距离差; ΔN 为介于 $r \rightarrow r + \delta r$ 间的粒子数目.

2.4 配位数

配位化学中,配位数指化合物中,直接与中心原子连接的配体的原子数目,此概念可延伸至任何化合物.在文中所研究的配位数是指磺酸基周围的水分子数,即每个磺酸基可携带的水分子数.配位数的计算公式为

$$N_{ij}(r) = 4\pi\rho_j \int_0^r r^2 g_{ij}(r) dr.$$
 (10)

式中: $N_{ij}(r)$ 为配位数; ρ_j 为体相密度数,代表单位体积内含有的分子数.

3 模拟结果与分析

图 9 为水通道三维拓扑结构示意图,其中深色部分为水通道外表面,浅色部分为内表面.随着水含量的增加,Nafion 膜中会形成水团簇,随着含水量的增加,水团簇逐渐形成相互连接且贯穿的海绵状连续水通道.该模拟结果显示,之所以会出现水通道,是因为这些水通道被 Nafion 膜的疏水性碳氟主链包围,质子的传导由水通道内磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 承担. Nafion 膜中的连续水通道对于氢离子等小分子的质子在膜中的传导有重要影响,水通道越大,质子传导速度越快.

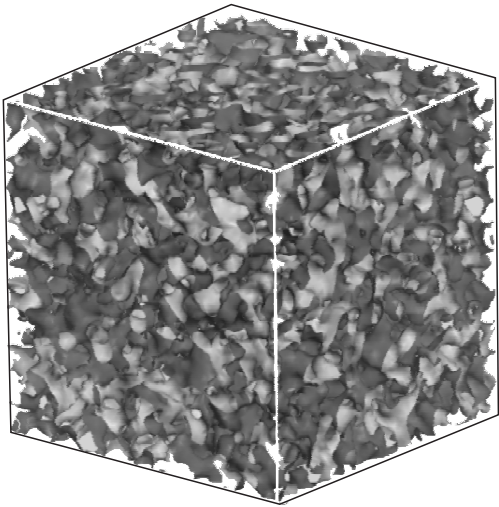


图 9 Nafion 膜中水通道三维拓扑结构图
Fig. 9 Three dimensional topological structure of water channel in Nafion membrane

在温度 298 K 下,不同水含量对水分子扩散系数的影响曲线见图 10. 扩散系数表征的是水在膜中的扩散能力,由于此模型是具有质量浓度梯度的双组份体系,必须要描述的是相互扩散. 而在此,聚合物的流动性相对来说是微不足道的,这使得可以通过修正的热力学因素将相互扩散系数近似为自扩散系数. 图中显示,水的扩散系数范围是 $2 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} (\text{cm}^2/\text{s})$,这个数值范围在数

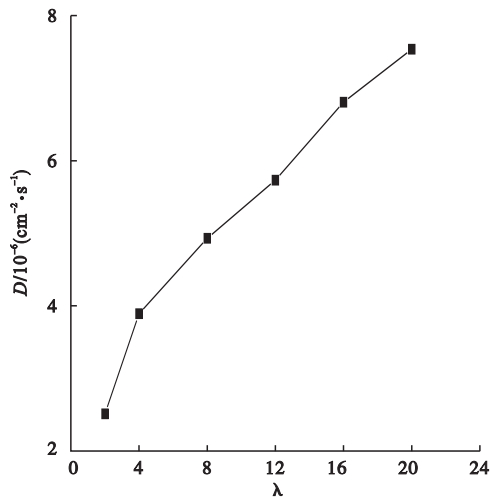


图 10 水含量对水在 Nafion 膜中扩散系数的影响
Fig. 10 Effect of water content on the diffusion coefficient of water in Nafion membrane

量级上与实验结果相吻合. 同时,随着水含量的增加,水分子扩散系数呈上升趋势. 这是由于随着含水量的增加,模型内部自发形成了海绵状结构的水通道,促进了水的扩散行为. 同时也反映了水含量越多,膜的质子传导率越大的客观事实.

温度对水扩散系数的影响曲线见图 11. 扩散系数是决定扩散速度的重要参量,从数学关系上看,扩散系数主要决定于温度. 从图中可以看出,水在 Nafion 膜中的扩散系数随温度升高而增大. 这是由于元胞中的粒子符合牛顿运动定律,温度升高使得粒子运动和碰撞加剧,粒子偏离初始位置增大,相互作用力减弱,有利于扩散,进而使得扩散系数增大.

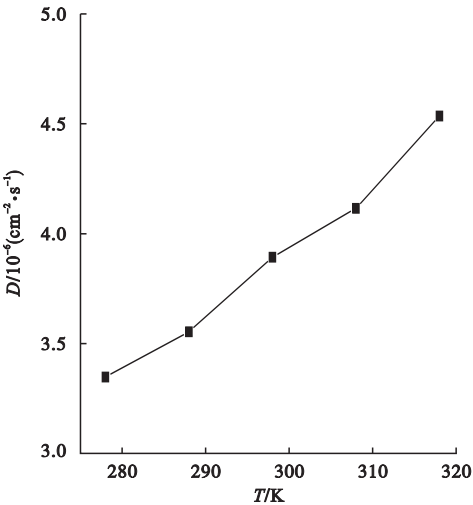


图 11 温度对水在 Nafion 膜中扩散系数的影响
Fig. 11 Effect of temperature on diffusion coefficient of water in Nafion membrane

图 12 为 $\lambda = 4$ 时水在 Nafion 膜中的径向分布函数曲线图. 径向分布函数是一种统计量,表示的是针对某个给定的粒子,其他粒子在其周围空间的分布几率,可以用来描述粒子的相关性. 图中显示径向分布函数在 0.5 nm 处达到高峰,最终趋于 1. 说明在磺酸基周围配位的水分子大部分分布在距磺酸基 0.5 nm 范围内,即在该范围内,水珠子易聚集在一起形成团簇.

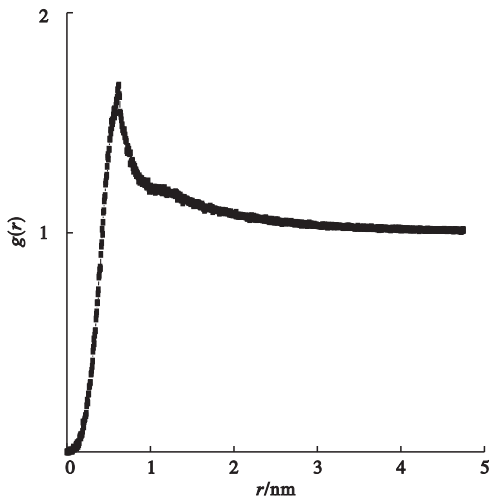


图 12 水在 Nafion 膜中的径向分布函数

Fig. 12 Radial distribution function of water in Nafion membrane

不同含水量下磺酸基配位数曲线如图 13 所示。图中显示配位数随含水量的增加变大, 约在 $\lambda = 6$ 时达到最大值 8。Nafion 膜的特性是可以快速吸收气相或液相的水, 理论上每个磺酸基可以吸收高达 22 个水分子, 吸水后尺寸可膨胀多达 22%, 然而在全钒液流电池的应用中, 膜的膨胀空间有限, 同时由于磺酸基与水分子都有极性, 且磺酸基在水中易电离呈负价, 水合氢离子呈正价, 水含量越大在电荷和力的作用下, 磺酸基可控的水分子最多只能为 8 个。

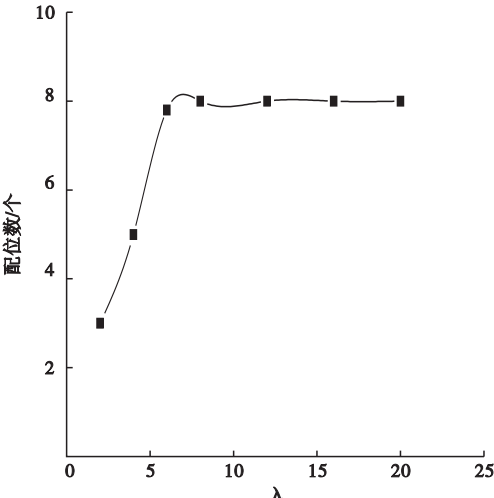


图 13 不同含水量下配位数

Fig. 13 Coordination number under different water content

4 结 论

(1) 在 Nafion 隔膜中, 水含量越大, 其扩散系数越大。随着水含量的增加, Nafion 膜中的水会形成水团簇, 在水含量大于 4 时水团簇将会逐渐形成相互连接且贯穿的海绵状连续水通道, 该通道有利于 H^+ 等小分子的物质的传递。

(2) 温度越高, 水在 Nafion 膜中的扩散系数越大。这是由于温度的升高使得系统的能量增加, 粒子不规则运动加剧, 导致水的扩散系数变大。

(3) 在磺酸基周围配位的水分子数 (配位数) 随水含量的增加而变大, 在水含量为 6 时配位数达到最大值 8, 且配位的水分子大部分分布在磺酸基周围 0.5nm 范围内。

参考文献

[1] 伍艳辉, 邵一凡, 张惠敏, 等. 质子交换膜中质子传递机理研究进展 [J]. 电源技术, 2010 (11): 1206 - 1209.
(WU Yanhui, SHAO Yifan, ZHANG Huimin, et al. Progress of proton transfer mechanism in PEM [J]. Chinese journal of power sources, 2010 (11): 1206 - 1209.)

[2] 陈磊, 林鸿, 陶文铨. 温度对质子交换膜扩散性能影响的分子动力学模拟 [J]. 西安交通大学学报, 2011, 45 (7): 1 - 4.
(CHEN Lei, LIN Hong, TAO Wenquan. Molecular dynamics simulation of temperature effect on diffusion process of water and proton in proton exchange membrane [J]. Journal of Xi'an jiaotong university, 2011, 45 (7): 1 - 4.)

[3] MABUCHI T, TOKUMASU T. Effect of bound state of water on hydronium ion mobility in hydrated Nafion using molecular dynamics simulations [J]. Journal of chemical physics, 2014, 141 (10): 104 - 109.

[4] 陈磊, 林鸿, 陶文铨. PEM 内水和质子扩散的分子动力学模拟 [J]. 工程热物理学报, 2010, 31 (11): 1917 - 1920.
(CHEN Lei, LIN Hong, TAO Wenquan. Diffusion processes of water and proton in proto exchange membrane using molecular dynamics simulation [J]. Journal of engineering thermophysics, 2010, 31 (11): 1917 - 1920.)

- [5] 孙红,栾丽华,吴铁军,等. 质子交换膜中的传质分析[J]. 工程热物理学报,2012,33(2): 255-258.
(SUN Hong, LUAN Lihua, WU Tiejun, et al. Mass transfer in proton exchange membrane [J]. Journal of engineering thermophysics, 2012,33(2): 255-258.)
- [6] SUN Chenxi, CHEN Jian, ZHANG Huamin, et al. Investigation on transfer of water and vanadium ions across nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery[J]. Journal of power sources, 2010, 195(3): 890-897.
- [7] 杨大伟,董燕青,范镜敏,等. 全钒液流电池磺化石墨烯/Nafion 复合膜的研究[J]. 电化学, 2015,21(5):407-410.
(YANG Dawei, DONG Yanqing, FAN Jingmin, et al. Study on sulfonated graphene/nafion composite membrane for vanadium redox flow battery[J]. Journal of electrochemistry, 2015, 21(5):407-410.)
- [8] 张丽纯,何春清. Nafion 薄膜表面微结构转变[J]. 武汉大学学报(理学版), 2014(3): 259-263.
(ZHANG Lichun, HE Chunqing. Surface microstructure transformation in nafion films[J]. Journal of Wuhan university(natural science), 2014(3): 259-263.)
- [9] 刘荣军,刘学斌,罗志辉,等. 多壁碳纳米管-Nafion 膜修饰铂电极的电化学性质[J]. 分析测试学报,2015,34(2): 205-209.
(LIU Rongjun, LIU Xuebin, LUO Zhihui, et al. Electrochemical properties of multi-walled carbon nanotubes-nafioncoated platinum electrode[J]. Journal of instrumental analysis, 2015,34(2): 205-209.)
- [10] LI L, KIM S, WANG W, et al. A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage[J]. Advanced energy materials, 2011, 1(3): 394-400.
- [11] 沙华,孙玲,刘东雷. DPD 方法在软物质模拟领域的研究及应用进展[J]. 材料导报,2014, 28(5): 117-121.
(SHA Hua, SUN Ling, LIU Donglei. Research and application progress of DPD method in the field of soft matter simulation[J]. Journal of materials review, 2014,28(5): 117-121.)
- [12] HOOGERBRUGGE P J, KOELMAN J. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics[J]. EPL, 1992,19(3): 155.
- [13] 肖自锋. 介观传热的耗散粒子动力学基础研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
(XIAO Zifeng. Dissipative particle dynamics with energy conservation fundamental simulation of mesoscopic heat transfer[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.)
- [14] WEN X, LAN J, CAI Z, et al. Dissipative particle dynamics simulation on drug loading/release in polyester-PEG dendrimer[J]. Journal of nanoparticle research, 2014,16(5): 1-12.
- [15] LUO M B. Translocation of polymer through nanopore: dissipative particle dynamics simulation[J]. Chinese science bulletin, 2014, 59(35): 4960-4967.
- [16] OUYANG Y, HAO L, MA Y, et al. Dissipative particle dynamics thermostat: a novel thermostat for molecular dynamics simulation of liquid crystals with gay-berne potential[J]. Science China chemistry, 2015, 58(4): 694-707.
- [17] SKYLLAS K M, GOH L. Modeling of vanadium ion diffusion across the ion exchange membrane in the vanadium redox battery[J]. Journal of membrane science, 2012, 399(3): 43-48.
- [18] SAWADA S, YAMAKI T, OZAWA T, et al. Water transport in polymer electrolyte membranes investigated by dissipative particle dynamics simulation[J]. ECS transactions, 2010, 33(1): 1067-1078.
- [19] DORENBOS G, MOROHOSHI K. Modeling gas permeation through membranes by kinetic Monte Carlo: applications to H^+ , O^+ , and N^+ in hydrated nafion[J]. The journal of chemical physics, 2011, 134(4): 51-62.
- [20] ZAWODZINSKI T A, DEROUIN C, RADZINSKI S, et al. Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes[J]. Journal of the electrochemical society, 1993, 140(4): 1041-1047.