

全钒液流电池多孔负极内传质介观分析

孙红¹,付晓迪²,李强²

(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)

摘要 目的 深入研究电极的传质机理,提高全钒液流电池的性能. 方法 采用 Materials Studio 软件构建包含碳纳米管(CNT)、水、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 SO_4^{2-} 的介观模型,应用粗粒化分子动力学模拟方法对负极反应时电解液中各种粒子的传递特性进行介观分析. 在 Martini 力场作用下,研究温度、碳纳米管长度、碳纳米管浓度对水、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 SO_4^{2-} 的分布有序性和扩散系数的影响. 结果 随着温度的升高,粒子的扩散系数增大;随着碳纳米管长度的增加或碳纳米管浓度的增加,粒子的扩散系数减小. V^{2+} 的扩散系数为 $2.54 \times 10^{-6} \sim 8.23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, V^{3+} 的扩散系数为 $2.51 \times 10^{-6} \sim 5.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. 结论 控制温度、碳纳米管长度、碳纳米管浓度获得了优化的扩散速率,减小了因为传质导致的浓差极化问题,提升了全钒液流电池的整体性能.

关键词 全钒液流电池;介观模拟;传质;电解液

中图分类号 TM911

文献标志码 A

Mesoscopic Analysis of Mass Transfer in Porous Negative Electrode of All Vanadium Redox Flow Battery

SUN Hong¹, FU Xiaodi², LI Qiang²

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

Abstract: The mass transfer characteristics of electrode have an important influence on the performance of the all vanadium flow battery (VRB). In order to study the mass transfer mechanism of electrode and improve the performance of the all vanadium flow battery, Materials Studio software was used to build a mesoscopic model consisting of carbon nanotubes (CNT), water, V^{2+} , V^{3+} and SO_4^{2-} . Based on the coarse-grained molecular dynamics simulation method, the mass transfer characteristics of all particles in electrolyte were analyzed during the negative reaction process. The influence of temperature, carbon nanotube length and carbon nanotube concentration on the distribution and diffusion of water, V^{2+} , V^{3+} and SO_4^{2-} were investigated under the Martini force field. The results show that the diffusion coefficient of the particles increases with the increase of temperature, and the diffusion coefficients of each particle show a decreasing trend with the in-

收稿日期:2017-03-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51476107);辽宁省教育厅项目(LZ2015062, ljrc2014-05);辽宁省自然科学基金项目(2015020627)

作者简介:孙红(1968—),男,教授,博士,主要从事新能源转化和应用研究.

crease of carbon nanotubes length or carbon nanotubes concentration. The obtained diffusion coefficient of V^{2+} was in the range of $2.54 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ to $8.23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, while the diffusion coefficient of V^{3+} was in the range of $2.51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ to $5.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. By controlling the temperature, carbon nanotube length and concentration of carbon nanotubes, diffusion rate can be optimized, so as to reduce the concentration polarization problem caused by the mass transfer, and improve the whole performance full of all vanadium flow batteries.

Key words: all vanadium redox flow battery; mesoscopic simulation; mass transfer; electrolyte

全钒液流电池(也称钒电池或VRB)是一种新型的电化学储能装置,通过电解质溶液中不同价态的钒离子在电极表面发生氧化还原反应,完成电能和化学能的相互转化,实现电能的储存和释放.电极是全钒液流电池的关键部件之一,是电池充放电过程中的电化学反应的场所,其性能对电池性能的好坏具有很大的影响.目前,全钒液流电池电极材料主要使用碳素类电极,碳素电极具有优良的耐腐蚀性、耐酸性,以及较高的导电性和较低的成本^[1].但是传统的碳素电极存在着电学活性低和亲水性差的问题,从而限制了全钒液流电池的推广应用.对传统的碳素电极进行改性能有效提升全钒液流电池的整体性能^[2].碳纳米管具有高的比表面积和超高的电导率,研究表明以碳纳米管作为全钒液流电池的电极催化剂时,可加速电荷传递和传质过程,有效地增强电池性能^[3]. Han P 等^[4]制作了氧化石墨烯纳米片/多壁碳纳米管复合材料电极,加速电极/电解质界面和电极内部的电子传输和离子扩散.然而,目前关于碳纳米管修饰电极内的传质鲜有报道.液流电池作为一个结构复杂并包含多过程的耦合系统,其电极传质过程对电池的性能有重要影响^[5].廖斯达等^[6]使用数值模拟方法,得出增大碳毡压缩比、碳毡电导率及碳毡电极的比表面积,可以提高电池性能.张友等^[7]从电子转移和物质传递机理角度研究发现增加钒离子浓度能减少浓差极化.因此,研究碳纳米管修饰电极内的传质过程对进一步改进液流电池电极性能,提高液流电池的整体效率具有重要意义.

目前关于传质方面的研究方法主要采用实验和宏观模拟方法,很难精确地描述传质过程中各粒子间的相互作用,难以获得传质过程的具体数据.因此关于电极内的传质机理仍然不清楚,无法为电池性能的改进提供详细的参考依据.孙红等^[8]通过建立介观模型,模拟了水在纳米石墨毡中的自扩散.介观模拟将微观分子动力学与宏观性质的热力学弛豫连接起来,能够有效模拟传质过程中各粒子间的相互作用,得到可靠的径向分布函数、热力学性质和输运性质,为实验和理论研究提供系统的数据^[9-21].笔者采用介观模拟的方法研究碳纳米管修饰电极的负极传质过程,使用 Materials Studio 软件中的 Mesocite 模块对全钒液流电池负极 V^{2+}/V^{3+} 电对的传质进行介观模拟,首次在介观模型中加入带电的 V^{2+} 、 V^{3+} 和 SO_4^{2-} 离子,从介观角度研究传质过程中各粒子之间的相互作用,并计算扩散系数和径向分布函数,深入研究全钒液流电池电极内的传质影响因素.

1 模型构建与模拟过程

1.1 数学模型

笔者使用 Materials Studio 软件的 Mesocite 模块进行模拟,模拟过程使用粗粒化分子动力学(Coarse-Grained Molecular Dynamics, CGMD)模拟方法,将研究体系中的某些基团近似为一个珠子,建立粗粒化模型.粗粒化力场选用目前应用较为成熟的 Martini 力场^[10],珠子之间的相互作用能 U^{CG} 为

$$U^{CG} = \sum U_B^{CG} + \sum U_{NB}^{CG}. \quad (1)$$

式中: U_B^{CG} 为键合能; U_{NB}^{CG} 为非键合能. 其中, 键合能包括键伸缩势能、键角势能, 非键合能包括范德华和静电相互作用能量项.

描述化学键强度的键伸缩势能 V_{bond} 为

$$V_{bond}(R) = \frac{1}{2} K_{bond} (R - R_{bond})^2. \quad (2)$$

式中: K_{bond} 为键伸缩力常数; R 为珠子间的实际距离; R_{bond} 为平衡键长.

键角势能 V_{angle} 为

$$V_{angle}(\theta) = \frac{1}{2} K_{angle} [\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2. \quad (3)$$

式中: K_{angle} 键角常数; θ 为珠子间的实际键角; θ_0 为平衡键角.

非键合能范德华能量项用 Lennard - Jones (L-J) 12-6 势能函数表示. 两个自由运动的粒子之间存在着短程的排斥力阻止粒子相互重叠和长程的相互吸引两个基本相互作用, L-J 势通常被用来描述这两种共存的效应. 同类珠子间的 L-J 势能函数 U_L 的表达式为

$$U_L(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (4)$$

式中: r_{ij} 表示珠子 i 和珠子 j 之间的距离; ε_{ij} 为势阱深度; σ 为有效尺寸, 表示作用势为 0 时珠子间的距离.

不同类珠子之间的交互作用 L-J 势能函数仍用式(4)计算, 其中珠子的有效尺寸 σ 和势阱深度 ε 用 Lorentz - Berthelot 组合规则计算. 珠子 i 与珠子 j 之间的有效尺寸 σ_{ij} 为

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}). \quad (5)$$

式中: σ_{ii} 为珠子 i 的有效尺寸; σ_{jj} 为珠子 j 的有效尺寸.

珠子 i 与珠子 j 之间的势阱深度 ε_{ij} 为

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}}. \quad (6)$$

式中: ε_{ii} 为珠子 i 的势阱深度; ε_{jj} 为珠子 j 的势阱深度.

带电珠子之间的静电相互作用的库仑势能函数 U_{el} 为

$$U_{el}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r r_{ij}}. \quad (7)$$

式中: q_i 和 q_j 分别为珠子 i 和珠子 j 所带的电

荷; ε_0 为真空介电常数; ε_r 为相对介电常数.

物质的扩散系数 D 代表单位浓度梯度下的扩散通量, 描述某个组分在介质中扩散的快慢, 是物质的一种传递性质. 粒子的扩散系数通过均方位移来计算. 均方位移 MSD 是表征粒子动力特性的重要参量, 它是粒子位移平方的平均值, 其表达式为

$$MSD = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle. \quad (8)$$

式中: $r_i(t)$ 表示时间 t 时刻粒子 i 的位置; $r_i(0)$ 表示 $t=0$ 时, 粒子 i 的位置; $\langle \rangle$ 表示对系统内所有粒子进行平均.

根据爱因斯坦扩散定律, 粒子的扩散系数 D 为

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle. \quad (9)$$

由式(8)和式(9)得:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} MSD. \quad (10)$$

式(10)中当时间足够长时, 扩散系数 D 等于 MSD 对时间的导数的六分之一. 因此可根据 MSD 的斜率求得粒子的扩散系数. 利用 Materials Studio 软件计算得到 MSD 曲线, 截取 MSD 曲线中的线性部分进行计算, 得到各种粒子的扩散系数.

1.2 参数设置

模拟时, 盒子的大小设定为 $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$, 体系的初始密度设定为 0.3 g/cm^3 . 模拟过程中, 设置碳纳米管长度、碳纳米管与溶液的质量比、模拟温度 3 组变量, 得到不同条件下的模拟结果. 参数设置见表 1.

1.3 模拟过程

利用 MS 软件的 Mesocite 模块搭建尺寸为 $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ 的介观模拟盒子, 将粗粒化后的碳纳米管 C、水珠子 W、防冻因子 AF、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 SO_4^{2-} 加入盒子中, 构建介观模型如图 1 所示. 碳纳米管选用(5,5)单壁碳纳米管; 水珠子选用标准 Martini 水模型, 即将 4 个水分子粗粒化为 1 个水珠子; 防冻因子的作用是防止水珠子在模拟过程中结晶.

表1 模拟条件参数设置

Table 1 Parameters of simulated condition

碳纳米管 碳纳米管与 长度/nm 溶液的质量比		T/K
8	1:1	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
	1:2	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
	1:3	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
9	1:1	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
	1:2	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
	1:3	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
10	1:1	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
	1:2	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
	1:3	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
11	1:1	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
	1:2	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318
	1:3	288, 293, 298, 303, 308, 313, 318

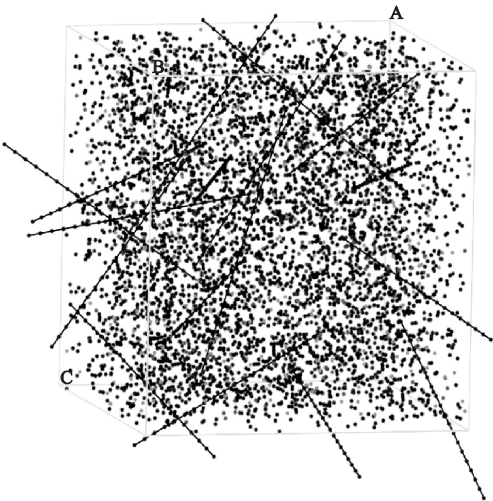


图1 粗粒化珠子构建的介观模型

Fig. 1 The mesoscopic model of coarse graining beads

根据盒子中 V^{2+} 珠子、 V^{3+} 珠子含量的不同,模拟3种不同的电解液荷电状态(State of Charge, SOC),模型分类见表2.

表2 模型分类

Table 2 The classification of model

模型类型	电解液荷电	模型中包含的 珠子类型
	状态 SOC/%	
模型1	0	C、W、AF、 V^{3+} 、 SO_4^{2-}
模型2	100	C、W、AF、 V^{2+} 、 SO_4^{2-}
模型3	50	C、W、AF、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 SO_4^{2-}

对构建好的模型进行结构优化和动力学优化. 结构优化的目的是优化分子间的作用

和自由度,减少引入偏离实际的键长或角度,解决重叠珠子的问题. 在结构优化之后,进行动力学优化,使结构达到进一步平衡. 动力学优化时选择 NPT 系综(等温等压系综,具有确定的粒子数 N 、压强 P 和温度 T),压强设置为1标准大气压,时间步长设为10fs,模拟总步数为30万步. 动力学优化后的模型结构如图2所示,优化后的模型中碳纳米管呈现一定的弯曲状态.

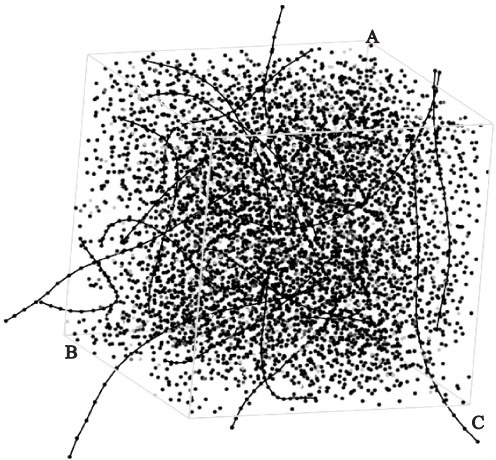


图2 动力学优化后的介观模型

Fig. 2 The mesoscopic model after the dynamic optimization

图3~图5分别为动力学模拟过程的能量、温度、密度变化曲线. 图中曲线显示,在模拟的起始阶段,模型的能量、温度总体趋势下降,密度增大,在1 000 ps(10万步)之后都达到稳定. 模型达到稳定后的20万步用于计算扩散系数和径向分布函数.

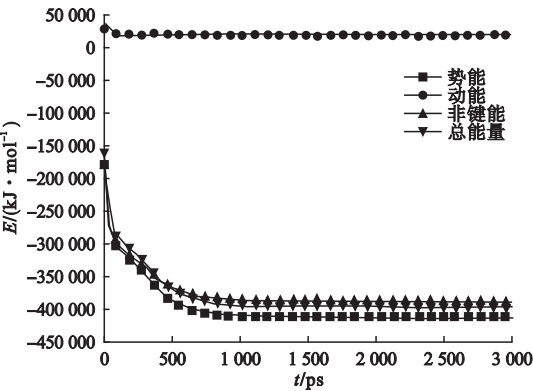


图3 能量变化曲线

Fig. 3 The curves of energy change

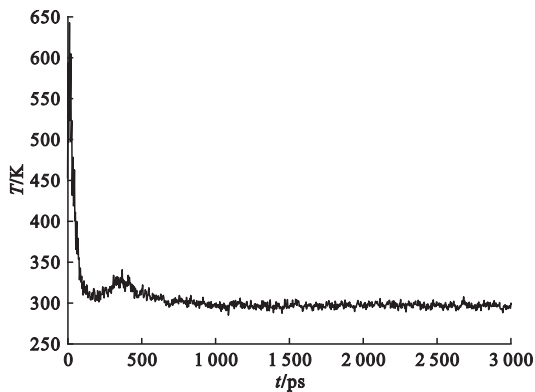


图4 温度变化曲线

Fig. 4 The curve of temperature change

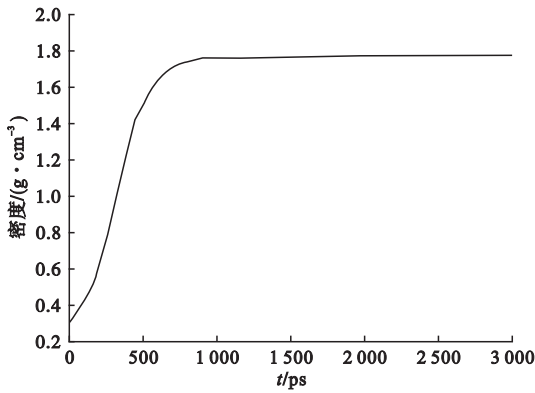


图5 密度变化曲线

Fig. 5 The curve of density change

1.4 模型的可靠性

模拟结果显示, V^{2+} 在石墨毡电极的扩散系数为 $2.54 \times 10^{-6} \sim 8.23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, V^{3+} 在石墨毡电极的扩散系数为 $2.51 \times 10^{-6} \sim 5.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. SUM E 等^[11]测得 VCl_3 溶于 H_2SO_4/Na_2SO_4 溶液在电极氧化还原反应过程中, V^{3+} 的扩散系数为 $1.08 \times 10^{-6} \sim 2.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. 笔者模拟得到的扩散系数与 SUM E 等^[11]实验测得的数据处于同一数量级,表明模拟结果可靠.

2 模拟结果及分析

2.1 径向分布函数

采用径向分布函数研究体系内各粒子的有序性. 图6为模型3(SOC为50%)中碳纳米管长度为9 nm,碳纳米管与溶液的质量比为1:1,温度为298 K时,珠子之间的径向分

布函数图. 其中, r 表示到中心珠子的距离. 表3为图6径向分布函数中各条曲线的最高峰对应的数据.

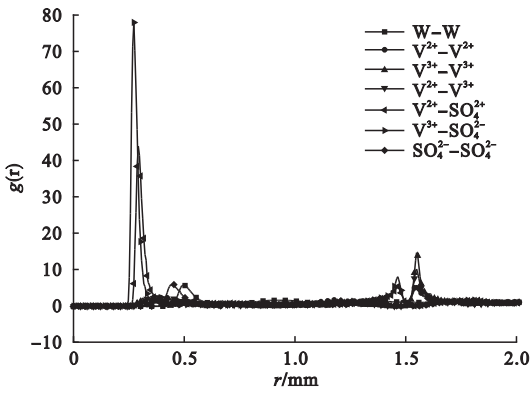


图6 电解液中粒子径向分布规律

Fig. 6 The radial distribution function of particles in the electrolyte

表3 径向分布函数最高峰对应的数据

Table 3 The data of the highest peak of the radial distribution function

珠子类型	$g(r)$ 峰值	r/nm
W - W	5.802	4.975
$V^{2+} - V^{2+}$	5.781	15.425
$V^{3+} - V^{3+}$	14.705	15.425
$V^{2+} - V^{3+}$	10.243	15.425
$V^{2+} - SO_4^{2-}$	43.931	2.925
$V^{3+} - SO_4^{2-}$	77.776	2.725
$SO_4^{2-} - SO_4^{2-}$	9.558	4.525

从图6和表3可以看出, $V^{3+} - SO_4^{2-}$ 径向分布函数的峰值最高, 由于 V^{3+} 与 SO_4^{2-} 之间存在的相互作用的库仑力最大, V^{3+} 与 SO_4^{2-} 两种珠子之间结合最紧密, 束缚了珠子的扩散. 径向分布函数最高峰的横坐标表示中心珠子周围的其他珠子出现概率最大的位置. 体系的浓度一定时, 峰值位置和珠子间的电荷力有关. 从图6可以看出 $V^{3+} - SO_4^{2-}$ 、 $V^{2+} - SO_4^{2-}$ 径向分布函数最高峰对应的 r 小于其他几类珠子, 其中 $V^{3+} - SO_4^{2-}$ 径向分布函数最高峰对应的 r 值最小. 这是由于 V^{3+} 与 SO_4^{2-} 之间、 V^{2+} 与 SO_4^{2-} 之间存在库仑吸引力, 使得珠子之间结合更为紧密. 又因为

V^{3+} 所带电荷比 V^{2+} 大, V^{3+} 与 SO_4^{2-} 之间的静电吸引力更大, 所以峰值对应的 r 值最小. $V^{3+} - V^{3+}$ 、 $V^{2+} - V^{3+}$ 、 $V^{2+} - V^{2+}$ 径向分布函数最高峰峰值对应的 r 值较大, 这是由于 V^{2+} 和 V^{3+} 都带正电荷, 珠子之间存在相互作用的库仑排斥力, 导致珠子与珠子之间的距离较远. $SO_4^{2-} - SO_4^{2-}$ 径向分布函数出现两个大小接近的峰值 ($r = 4.525$ 和 $r = 15.425$), 其中 $r = 15.425$ 所对应的峰值的出现是由于 SO_4^{2-} 与 SO_4^{2-} 之间库仑排斥力的作用, $r = 4.525$ 所对应的峰值的出现时由于 SO_4^{2-} 与 V^{2+} 、 V^{3+} 之间的库仑吸引力的作用.

2.2 扩散系数

通过对优化后的模型进行计算, 分别得到 V^{2+} 、 V^{3+} 、水、 SO_4^{2-} 的扩散系数, 用于描述粒子的运动情况.

2.2.1 电池 SOC 为 0%

模型 1 对应的电池 SOC 处于 0%, 电池为完全放电状态, 溶液中的钒离子全部为 V^{3+} , 无 V^{2+} . 图 7 为模型 1 中 4 种碳纳米管长度对应的扩散系数随温度的变化曲线. 从图中可以看出, V^{3+} 、水、 SO_4^{2-} 的扩散系数都随着温度的升高而增大. 这是因为温度升高, 珠子的扩散速度加快. 在相同条件下, V^{3+} 、水、 SO_4^{2-} 这 3 种珠子中水珠子的扩散系数最大, 这是因为水珠子不带电荷, 不受其他带电珠子静电力的束缚. 由于 V^{3+} 与 SO_4^{2-} 带相反的电荷, 两者之间存在库仑吸引力, 不利于珠子扩散, 所以扩散系数相对较小.

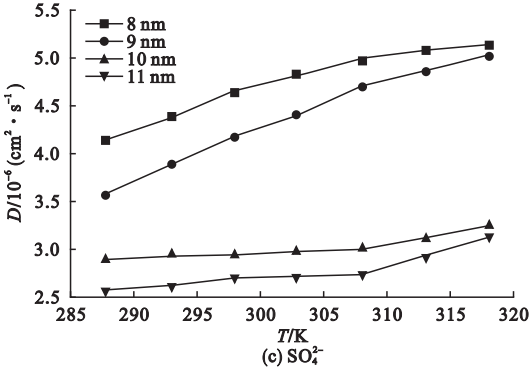
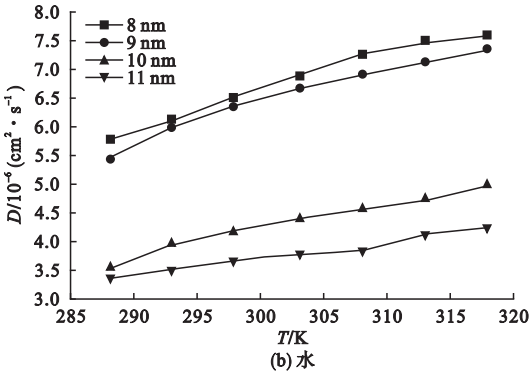
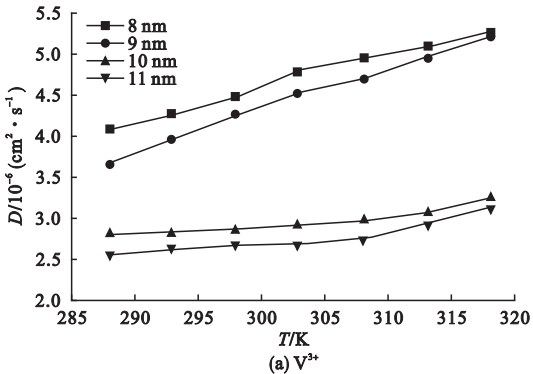


图 7 SOC 为 0% 扩散系数随温度的变化曲线

Fig. 7 The curves of diffusion coefficient with temperature change of SOC 0%

碳纳米管的弯曲程度用它的曲折度来衡量. 依据公式可得有效扩散系数 D_{eff} 与曲折度 τ 成反比, 而碳纳米管的曲折度随着长度的增加而增大, 所以扩散系数随着碳纳米管长度的增加而减小.

从图 7(a) - (c) 中还可以看出, 扩散系数随着碳纳米管长度的增加而减小. 物质在多孔介质中的有效扩散系数为

$$D_{eff} = \frac{D\varepsilon}{\tau} \tag{11}$$

式中: D_{eff} 为该物质的有效扩散系数, D 为其自扩散系数, ε 为孔隙率, τ 为曲折度.

2.2.2 电池 SOC 为 100%

模型 2 对应的电池 SOC 处于 100%, 电池为完全充电状态, 溶液中的钒离子全部为 V^{2+} , 无 V^{3+} . 图 8 为模型 2 中 4 种碳纳米管长度对应的扩散系数随温度的变化曲线. V^{2+} 、水、 SO_4^{2-} 的扩散系数都随着温度的升高而增大, 随着碳纳米管长度的增加而减小,

3 种珠子在相同条件下时水珠子的扩散系数最大,与模型 1 所得变化趋势相同.

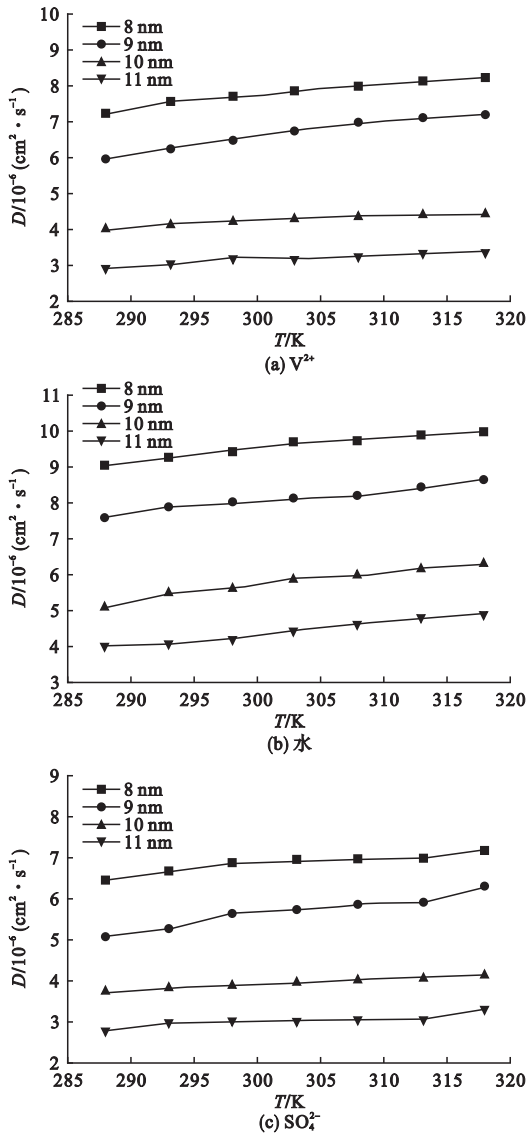


图 8 SOC 为 100% 扩散系数随温度的变化曲线

Fig. 8 The curves of diffusion coefficient with temperature change of SOC 100%

2.2.3 电池 SOC 为 50%

模型 3 对应的电池 SOC 处于 50% ,溶液中的 V^{3+} 和 V^{2+} 各占钒离子的 50% .图 9 为模型 3 中 4 种碳纳米管长度对应的扩散系数随温度的变化曲线. 从图中可以看出, V^{2+} 、 V^{3+} 、水、 SO_4^{2-} 的扩散系数都随着温度的升高而增大,随着碳纳米管长度的增加而减小,与模型 1 和模型 2 所得结果相同.

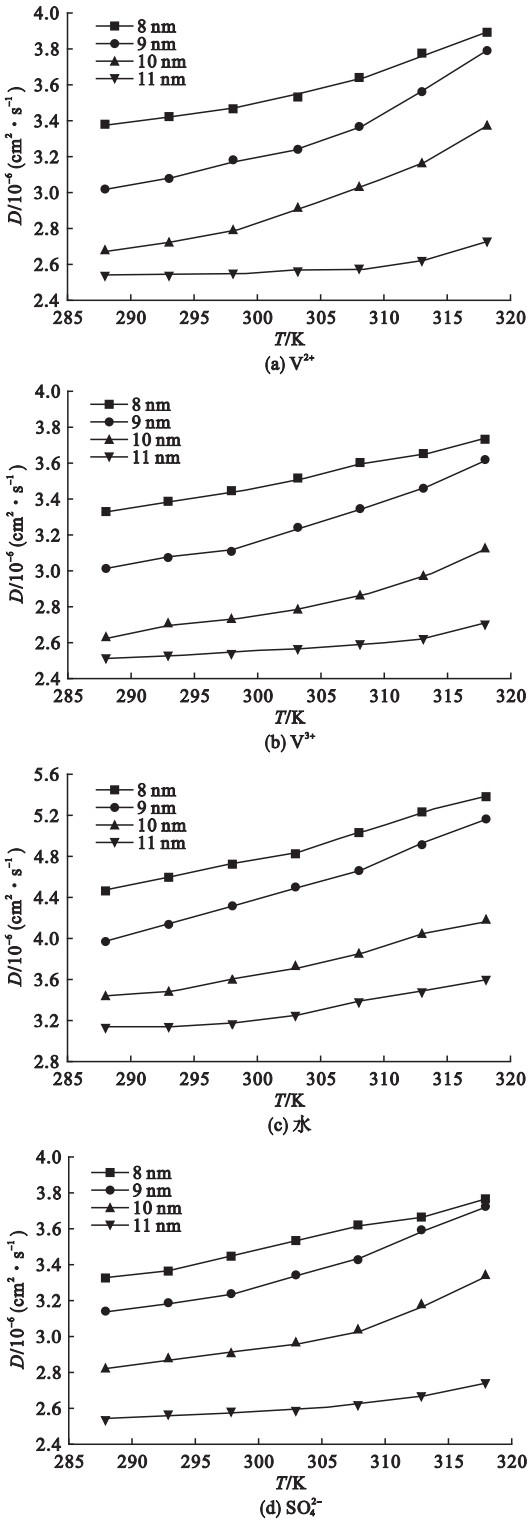


图 9 SOC 为 50% 扩散系数随温度的变化曲线

Fig. 9 The curves of diffusion coefficient with temperature change of SOC 50%

图 9(a) 和图 9(b) 对比显示: 在相同温度

时, V^{3+} 的扩散系数和 V^{2+} 的扩散系数几乎相同, V^{3+} 的扩散系数略小.这是因为 V^{3+} 离子与 SO_4^{2-} 离子间的库仑吸引力较 V^{2+} 离子与 SO_4^{2-} 离子间的库仑吸引力更大,对粒子活动的自由程束缚更强,使得离子移动变慢.而图7(a)和图8(a)显示 V^{3+} 的扩散系数比 V^{2+} 的扩散系数小.说明离子的扩散运动受其携带电荷大小的影响.分别对比图7、图8、图9中水珠子的扩散系数以及 SO_4^{2-} 离子的扩散系数,可以发现电池SOC为50%时水珠子、 SO_4^{2-} 离子的扩散系数都为最小.电池SOC为50%时电解液组分复杂,粒子在复杂体系中的扩散系数小于其在简单体系中的扩散系数.

图10为温度为298 K,碳纳米管长度为9 nm,碳纳米管所占模型总质量比不同时,模型3中 V^{2+} 、 V^{3+} 、水、 SO_4^{2-} 的扩散系数的变化.从图中可以看出,珠子的扩散系数随着碳纳米管浓度的增加而减小.说明碳纳米管浓度的增加,孔隙率降低,限制了粒子的运动,使得扩散系数减小.其中水珠子的扩散系数在数值上减小得最多,另外3种粒子扩散系数的变化量相对较小,说明碳纳米管浓度对水珠子扩散行为最为敏感.

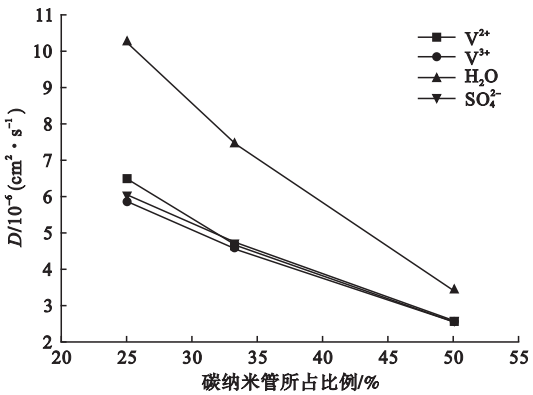


图10 碳纳米管浓度对扩散系数的影响

Fig.10 Effect of carbon nanotube concentration on diffusion coefficient

3 结 论

(1)温度升高有利于珠子的扩散,使得

V^{2+} 、 V^{3+} 、水、 SO_4^{2-} 的扩散系数增大.

(2)随着碳纳米管长度的增加,碳纳米管的曲折度增大,导致 V^{2+} 、 V^{3+} 、水、 SO_4^{2-} 的扩散系数减小.

(3)随着体系中碳纳米管浓度的增加,珠子的运动受到限制, V^{2+} 、 V^{3+} 、水、 SO_4^{2-} 的扩散系数减小.

参考文献

[1] 张华民. 液流电池技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
(ZHANG Huamin. Flow battery technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.)
[2] 张鹏雷, 王为. 钒流电池用碳素电极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2014, 38(6): 1176 - 1178.
(ZHANG Penglei, WANG Wei. Research progress of carbon electrode materials for vanadium redox flow battery[J]. Chinese journal of power sources, 2014, 38(6): 1176 - 1178.)
[3] LI W, LIU J, YAN C. The electrochemical catalytic activity of single-walled carbon nanotubes towards VO^{2+}/VO_2^{+} , and V^{3+}/V^{2+} , redox pairs for an all vanadium redox flow battery[J]. Electrochimica acta, 2012, 79(4): 102 - 108.
[4] HAN P, YUE Y, LIU Z, et al. Graphene oxide nanosheets/multi-walled carbon nanotubes hybrid as an excellent electrocatalytic material towards VO_2^{+}/VO_2 + VO_2 redox couples for vanadium redox flow batteries[J]. Energy & environmental science, 2011, 4(11): 4710 - 4717.
[5] XING F, ZHANG H M. Advance in simulation research of redox flow battery[J]. Battery bi-monthly, 2011, 41(6): 336 - 339.
[6] 廖斯达, 宋士强, 张剑波, 等. 液流电池理论与技术: 全钒液流电池的数值模拟分析[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(4): 395 - 405.
(LIAO Sida, SONG Shiqiang, ZHANG Jianbo, et al. Simulation of the effects of electrode parameters on all-vanadium redox flow battery performance[J]. Energy storage science and technology, 2014, 3(4): 395 - 405.)
[7] 张友, 俞俊博, 潘建欣, 等. 钒离子浓度对全钒液流电池极化分布的影响[J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(4): 920 - 931.
(ZHANG You, YU Junbo, PAN Jianxin, et al. Effects of vanadium concentration on the distribution of polarization in all vanadium redox

- flow battery[J]. Journal of chemical engineering of chinese universities, 2015, 29(4): 920 – 931.)
- [8] 孙红,王瑞宙,于东旭,等. 基于介观分析的纳米石墨毡水自扩散[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2016(6): 1097 – 1103.
(SUN Hong, WANG Ruizhou, YU Dongxu, et al. Study on water self-diffusion in nano-graphite felt at meso-scale[J]. Journal of shenyang Jianzhu university(natural science), 2016 (6): 1097 – 1103.)
- [9] 娄彦敏,刘娟红,周晓平,等. 温度对水的粘度和扩散系数影响的研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2009, 34(6): 34 – 39.
(LOU Yanmin, LIU Juanhong, ZHOU Xiaoping, et al. Study on the effect of temperature on viscosity and diffusion coefficient of water[J]. Journal of southwest China normal university (natural science), 2009, 34(6): 34 – 39.)
- [10] MARRINK S J, RISSELADA H J, YEFIMOV S, et al. The MARTINI force field: coarse grained model for biomolecular simulations [J]. Journal of physical chemistry B, 2007, 111 (27): 7812.
- [11] SUM E, SKYLLAS-KAZACOS M. A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications[J]. Journal of power sources, 1985, 15(2): 179 – 190.
- [12] ARASH B, PARK H S, RABCZUK T. Mechanical properties of carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites: a coarse-grained model [J]. Composites part B engineering, 2015, 80: 92 – 100.
- [13] ARASH B, PARK H S, RABCZUK T. Tensile fracture behavior of short carbon nanotube reinforced polymer composites: A coarse-grained model [J]. Composite structures, 2015, 134: 981 – 988.
- [14] 杜涛,廖小东,郝彰翔,等. 全钒液流电池性能及电极材料研究 [J]. 电源技术, 2013, 37 (2): 231 – 233.
(DU Tao, LIAO Xiaodong, HAO Zhangxiang, et al. Studies on performance and electrode materials for vanadium flow battery [J]. Chinese journal of power sources, 2013, 37(2): 231 – 233.)
- [15] 赵毛太. 水分子在不同碳纳米管中的结构和扩散研究[D]. 太原: 中北大学, 2015.
(ZHAO Maotai. Research on the structure and diffusion of water molecules in different carbon nanotubes [D]. Taiyuan: North University of China, 2015)
- [16] LADO T I, NARANJO A C, NEGRI V, et al. Coarse-grained molecular dynamics simulation of water diffusion in the presence of carbon nanotubes [J]. Journal of molecular graphics & modelling, 2015, 62: 69 – 73.
- [17] WU X W, YAMAMURA T, OHTA S, et al. Acceleration of the redox kinetics of $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$, and $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ couples on carbon paper [J]. Journal of applied electrochemistry, 2011, 41(10): 1183.
- [18] 赵贵哲,冯益柏,付一政,等. 端羟基聚丁二烯/增塑剂共混物相容性的分子动力学模拟和介观模拟 [J]. 化学学报, 2009, 67(19): 2233 – 2238.
(ZHAO Guizhe, FENG Yibo, FU Yizheng, et al. Molecular dynamic simulations and mesoscopic dynamic simulations on the compatibility of HTPB/Plasticizer blends [J]. Acta chimica sinica, 2009, 67(19): 2233 – 2238.)
- [19] CUI S, PADDISON S J. A Molecular dynamics study of the effects of V^{2+} and V^{3+} on the local structure of hydrated nafion [J]. Journal of physical chemistry C, 2015, 119 (23): 150521065237001.
- [20] 王子璐. 粗粒化分子动力学 – 力场开发与应用 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
(WANG Zilu. Force field development and application of coarse-grained molecular dynamics [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.)
- [21] 朱绘丽. 水和盐分子在反渗透膜中溶解扩散过程的分子模拟 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
(ZHU Huili. Solution and diffusion process of water and salts in reverse osmosis membrane by molecular simulation [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.)