

温度对质子交换膜扩散性能影响的分子动力学模拟

陈磊, 林鸿, 陶文铨

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为了研究 Nafion 膜的微细观结构及其输运特性, 针对目前广为采用的 Nafion 117 膜并基于 Materials Studio 软件平台构建了一种分子动力学计算模型, 在温度分别为 300、353 K 时, 对其实施了计算, 得到了不同水含量下 Nafion 117 膜的元胞结构, 并依据该模型计算了水分子和水合氢离子的扩散系数. 模拟结果表明: 质子交换膜元胞的密度随水含量的增加而下降, 和实验值基本一致, 最大偏差在 8% 以内 (300 K); 当温度升高时, 膜元胞密度降低, 这与温度升高、膜体积膨胀导致密度降低的宏观分析完全一致. 同时, 研究了膜水含量、温度对水分子和水合氢离子在膜内的扩散系数的影响, 增加水含量可以提高膜的质子传导率, 同一温度下水含量越大, 水分子和水合氢离子的扩散系数越大, 且同一水含量下温度越高, 水分子和水合氢离子的扩散系数越大.

关键词: 分子动力学模拟; Materials Studio 软件; 扩散系数; Nafion 117 膜

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)07-0001-04

Molecular Dynamics Simulation of Temperture Effect on Diffusion Process of Water and Proton in Proton Exchange Membrane

CHEN Lei, LIN Hong, TAO Wenquan

(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A molecular dynamics calculation model for the Nafion 117 membrane was constructed with the Materials Studio (MS) software platform to study its micro-structure and transport properties. From the calculation model, cell structure of the Nafion 117 membrane with different water content at 300 K and 353 K was obtained, respectively, and the predicted density values of simulated cell are in good agreement with the experimental data. Moreover, temperature has a significant effect on the diffusion coefficients of both water molecules and hydrogen ions. At the same temperature, the predicted diffusion coefficients of both water molecules and hydrogen ions increase with the water content, and at the same water content, the predicted diffusion coefficients of both water molecules and hydrogen ions increase with the temperature.

Keywords: molecular dynamics simulation; Materials Studio software; diffusion coefficient; Nafion 117

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是具有能源革命意义的新一代能源动力系统, 被认为是继蒸汽机和内燃机之后的第 3 代动力系统. 在过去的十几年里对 PEMFC 的研究取得了巨大进展, 但要实现商业化应用仍有很多关键问题亟待解决^[1], 质子交换

膜 (PEM) 的功能特征尺寸在纳米层次上, 因此从微观角度对 PEM 进行研究, 可以帮助我们理解 PEM 微细结构的演化及其对输运特性的影响. 用分子动力学的方法对 PEM 进行研究是目前常用的方法^[1-4]. Arun 等^[1] 研究了温度对水合氢离子在

PEM 内输运特性的影响,发现温度对水分子和水合氢离子的输运特性有重要影响;Iordan 等^[2]研究了短侧链磺酸基离子膜内质子传递的分子模型,解释了低当量值下良好的质子电导率现象;Cui 等^[3]比较了不同水含量下两种不同的磺酸基膜内水合氢离子的扩散系数;Choe 等^[4]通过第一性原理分子动力学模拟了 Nafion 膜内水含量和电渗的影响;此外, Ye 等^[5]采用核磁共振的方法研究了质子在 Nafion 膜内的移动特性,本文作者也已经对水含量对膜的性能影响作了研究^[6].

为了研究温度对 PEM 扩散性能的影响,本文利用 Materials Studio (MS) 软件平台建立了 Nafion 117 膜的计算结构模型,分别模拟了温度为 300、353 K 时水分子和水合氢离子在 PEM 内的扩散,并与相关实验结果做了对比.

1 计算模型

本文对 $x=7$ 、 $n=10$ 的 Nafion 膜做了相关研究,其化学结构通式如图 1 所示.

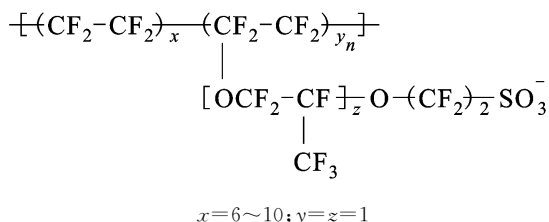


图1 Nafion 膜的化学结构通式

本文构建的元胞结构模型^[6]包含水合氢离子、水分子和 Nafion 117 链,如图 2~4 所示.

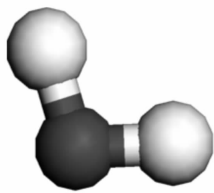


图2 H₂O 模型示意图

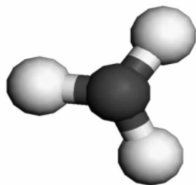


图3 H₃O⁺ 模型示意图

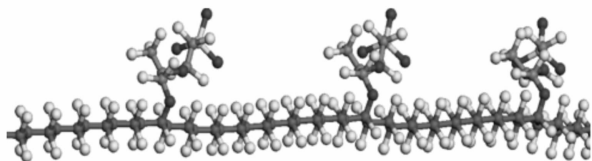


图4 单条 Nafion 117 链片段示意图

按照文献^[6]方法得到 300、353 K 时不同水含量下 Nafion 117 膜的元胞结构模型. 图 5~8 所示

为 353 K 时不同水含量 λ 下的元胞结构模型.

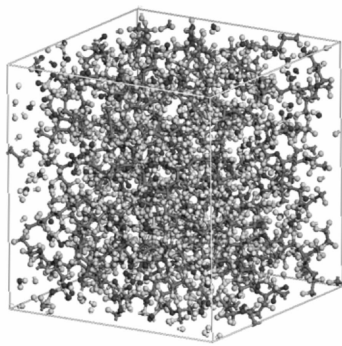


图5 $\lambda=3.5$ 时的元胞结构

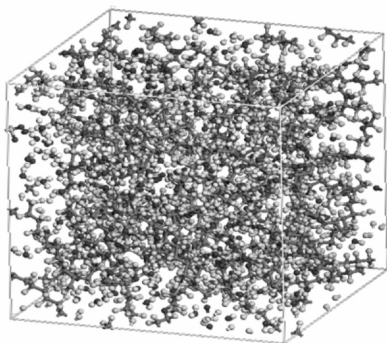


图6 $\lambda=7$ 时的元胞结构

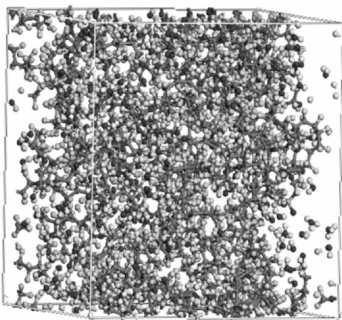


图7 $\lambda=12.5$ 时的元胞结构

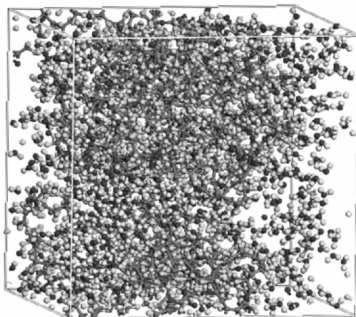


图8 $\lambda=17$ 时的元胞结构

2 模拟方法与计算

分子动力学计算系统中的原子由起始位置不停移动,每一瞬间各原子位置皆不相同.以 $r_i(t)$ 表示时间 t 时粒子 i 的位置,粒子位移平方的平均值称为均方位移 $R(t)$,即

$$R(t) = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

式中: $\langle \cdot \rangle$ 表示平均值.

根据爱因斯坦的扩散定律,有

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad (2)$$

式中: D 为粒子的扩散系数.

在 MS 软件中,扩散系数计算原理如下

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N ([r_i(t) - r_0(t)]^2) \quad (3)$$

式中: N 是系统中扩散原子的数目.

式(3)中的微分可近似用 $R(t)$ 对时间微分的比率来代替,即 $R(t)$ 对时间的曲线斜率 a .由于 $R(t)$ 的值已经对扩散原子数 N 作了平均,所以式(3)可以简化为

$$D = a/6 \quad (4)$$

本文在 DELL7400 工作站上采用 MS 软件平台进行分子动力学模拟,采用 NVE 系综,所采用的力场均为 COMPASS 力场^[7],动力学时间为 200 ps,时间步长为 1 fs,输出 1 000 个构型.根据本文的研究需要,温度分别设为 300、353 K,利用 MS 软件中的 Analysis 工具来分析轨迹文档,通过式(4)求出扩散系数.在利用 MS 软件进行分子动力学计算时,可以通过监测模拟时段能量的变化来核查系统是否达到平衡(200 ps, NVE 系综),如图 9 所示,若能量 E 变化较小,则可视为收敛.

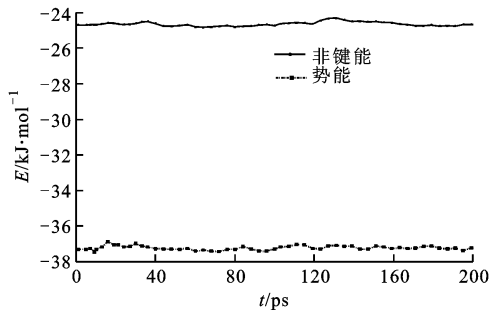


图 9 $\lambda=7$ 时能量随时间的变化(300 K)

3 模拟结果与分析

3.1 温度对晶胞密度的影响分析

对模拟退火^[6]后得到的晶胞模型进行分子动力

学计算,只输出平衡后的最终元胞模型.300 K 时元胞体积分别为:3.382 nm×3.382 nm×3.382 nm; 3.507 nm×3.507 nm×3.507 nm; 3.702 nm×3.702 nm×3.702 nm; 3.805 nm×3.805 nm×3.805 nm.353 K 时元胞体积分别为:3.392 nm×3.392 nm×3.392 nm; 3.546 nm×3.546 nm×3.546 nm; 3.754 nm×3.754 nm×3.754 nm; 3.922 nm×3.922 nm×3.922 nm.由此可见,温度升高时,质子交换膜略微膨胀,体积稍微变大.

图 10 给出了 300、353 K 时的元胞密度随水含量的变化,同时给出了 Mirris 等^[8]测得的当量值为 1 148 的膜的密度.由图可见,随水含量的增加,密度呈现下降趋势,300 K 时模拟值和实验值基本一致,且最大偏差在 8% 以内.温度对密度有影响,温度升高时密度下降,这正是由于体积膨胀的结果.

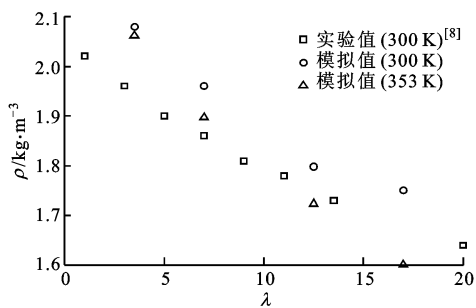


图 10 元胞密度随水含量的变化

3.2 扩散系数计算

在 MS 软件中,首先通过氧原子标识元胞结构中水分子和水合氢离子,然后利用 Analysis 工具进行分析,得到水分子和水合氢离子的均方位移,图 11、12 是温度为 300 K 时,水分子和水合氢离子均方位移随水含量的变化图.

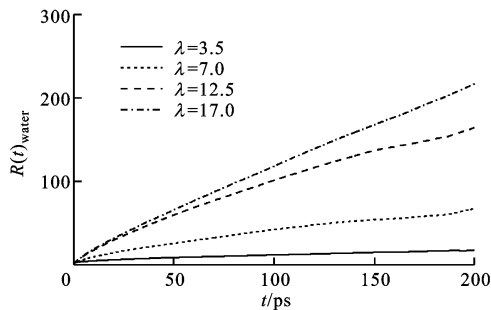


图 11 水分子均方位移随水含量的变化

比较图 11、12 可知,水含量从 3.5 增加到 17 时,水分子均方位移和水合氢离子均方位移随之增加,但后者增加速率显然小于前者增加速率.这说明随着水含量增加可以加速水分子和水合氢离子的运

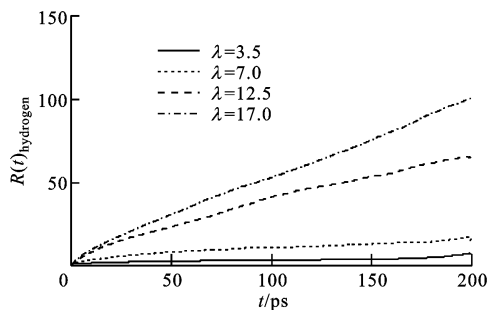


图12 水合氢离子均方位移随水含量的变化

动,且对前者效用更加明显,而质子交换膜的重要作用之一就是传递质子.由此可知,适当增加质子交换膜的水含量,可以提高膜的质子传导率,但效率不高.

根据前述方法分别计算得到水分子和水合氢离子的扩散系数,如图13、14所示.从图中可以看出,水分子和水合氢离子的扩散系数随水含量的变化是非线性的,水分子和水合氢离子的扩散系数随水含量的变化在定性上与实验结果^[9-10]一致,在数值上显然不一致,但仍基本上处于同一数量级.之所以会出现实验值与模拟值差距较大的现象,原因可能是本文对Nafion 117膜的计算是运用周期性边界条件,周期性边界是对无限大系统的一种理想化模型,而文献^[9-10]是对实际有限尺寸的膜进行测试.

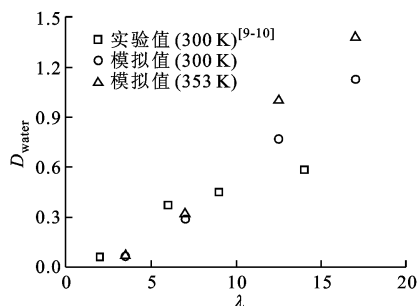


图13 水分子扩散系数随水含量的变化

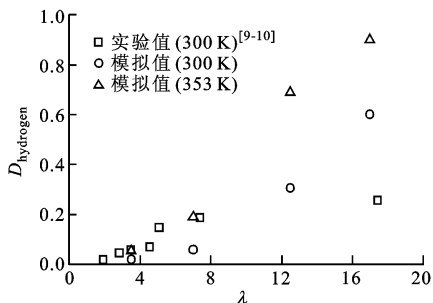


图14 水合氢离子扩散系数随水含量的变化

通过比较水分子和水合氢离子的扩散系数,发

现温度为300 K、 $\lambda=7$ 时,水分子的传递速率是水合氢离子传递速率的近5倍,而在 $\lambda=17$ 时,水分子的传递速率还不到水合氢离子传递速率的2倍.这是由于低水含量下水合氢离子和磺酸根作用力更大,束缚了水合氢离子的扩散,而随着水含量增加,水合氢离子溶剂增加,且水合氢离子不稳定性增加,从而束缚减弱.

模拟结果表明,水分子和水合氢离子的扩散系数随着水含量的增大而变大,与实验结果定性一致.这反映了水含量越多,膜越湿润,质子的传导率越大的客观事实.此外,本文选择300、353 K来研究温度的作用,其中前者为普通PEMFC工作的正常温度(常温),后者为较高温度,几乎达到普通PEMFC工作的上限温度(低于上限温度).从图13、14中可以看到,在同一水含量下,温度越高,水分子和水合氢离子扩散系数越大.这是由于膜在温度过高时体积膨胀,空隙变大,更加有利于水分子和水合氢离子的传递.

4 结 论

通过对质子交换膜的元胞结构进行分子动力学模拟发现,所模拟的质子交换膜元胞的密度随水含量的增加而下降,并且温度升高时,膜本身膨胀,体积变大,密度变小;水分子和水合氢离子的扩散系数随着水含量的增大而变大,并且温度越高,水分子和水合氢离子的扩散系数越大.模拟结果定性上与实验结果一致,定量上在对应水含量下仍基本处于同一数量级.此外,适当增加质子交换膜的水含量,可以提高膜的质子传导率.

参考文献:

- [1] ARUN V, RAM D, DUPUIS M. Atomistic simulations of hydrated nafion and temperature effects on hydronium ion mobility[J]. Phys Chem; B, 2007, 111 (25):7234-7244.
- [2] IORDAN H, STEPHEN J P, REGINALD P. Molecular modeling of proton transport in the short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomer[J]. Phys Chem; B, 2008, 112 (10):2937-2949.
- [3] CUI Shengting, LIU Junwu, MYVIZHI E S, et al. Comparison of the hydration and diffusion of protons in perfluorosulfonic acid membranes with molecular dynamics simulations [J]. Phys Chem; B, 2008, 112 (42):13273-13284.
- [4] CHOE Y K, TSUCHIDA E, IKESHOJI T, et al. Nature of water transport and electro-osmosis in na-

fion: insights from first-principles molecular dynamics simulations under an electric field [J]. Phys Chem; B, 2008, 112 (37):11586-11594.

[5] YE G, HAYDEN C A, GOWARD G R. Proton dynamics of nafion and nafion/SiO composites by solid state NMR and pulse field gradient NMR[J]. Macromolecules, 2007, 40 (5):1529-1537.

[6] 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 PEM exchange membrane using molecular dynamics simulation[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31 (11): 1917-1920.

[7] RIGBY D, SUN H, EICHINGER B E. Computer simulations of poly (ethylene oxides): forcefield, PVT diagram and cyclization behavior [J]. Polym Int, 1998, 44(3):311-330.

[8] MORRIS D R, SUN X. Water-sorption and transport properties of nafion 117 - H [J]. App Polym Sci, 1993, 50(8):1445-1452.

[9] ZAWODZINSKI T A, NEEMAN M, SILLERUD L O, et al. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes[J]. Phys Chem, 1991, 95(15):6040-6044.

[10] PERRIN J C, LYONNARD S, VOLINO F. Quasielastic neutron scattering study of water dynamics in hydrated nafion membrane [J]. Phys Chem; C, 2007, 111(8):3393-3404.

(编辑 荆树蓉)