

PEM 内水和质子扩散的分子动力学模拟

陈磊 林鸿 陶文铨

(西安交通大学能源与动力工程学院, 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要 为了研究 Nafion 膜的微细观结构及其输运特性, 本文针对目前广为采用的 Nafion 117 膜并基于 Materials Studio(MS) 软件平台构建了一种分子动力学计算模型, 对其实施了计算, 得到了不同含水量下 Nafion 117 膜的元胞结构, 膜元胞的密度的模拟值与实验值吻合较好; 同时研究了水分子和水合氢离子在膜内的扩散, 水分子和水合氢离子的扩散系数随着含水量的增加而增加, 和实验值变化趋势一致. 分析了计算结果与文献实验值出现偏差的原因, 并指出目前利用分子动力学方法对质子交换膜 (PEM) 进行微观研究仍不失为有力的手段.

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

中图分类号: TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2010)11-1917-04

DIFFUSION PROCESSES OF WATER AND PROTON IN PROTON EXCHANGE MEMBRANE USING MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

CHEN Lei LIN Hong TAO Wen-Quan

(The State Key Lab. of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract In this paper a molecular dynamics calculation model for the Nafion 117 membrane is constructed by Materials Studio (MS) software platform to study its micro-structure and transport properties. Based on the calculation model, cell structures of different water content of Nafion 117 membrane are obtained and the predicted density values of simulated cell are in good agreement with experimental data. Meanwhile, the diffusion processes of water molecules and hydrogen ions in the membrane are studied, respectively. The predicted diffusion coefficients of both water molecules and hydrogen ions increase with the water content, which agrees well with the variation trend of experimental data. The reasons for the deviation between numerical results and the experiment values in literature are analyzed.

Key words molecular dynamics simulation; MS software; diffusion coefficient; Nafion 117

0 引言

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, PEM 的输运特性及其对电池性能的影响便是其中之一.

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^[1~6]. Venkatnathan^[1] 等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; Hristov^[2] 等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^[3] 等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; Yoong-KeeChoe^[4] 等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; Vittadello^[5] 等研究了不同含量 H_2O 对 Nafion 膜的结构和性质的影响; Hara^[6] 等发现在空隙填充电解质膜内质子快速传导通过非自由水和结合水.

此外, Ye^[7] 等采用核磁共振的方法研究了质子在 Nafion 膜内的移动特性. 由于 PEM 结构的复杂性, 合适的简化模型研究至关重要.

本文利用 MS 软件平台建立了 Nafion 117 膜的

收稿日期: 2010-01-20; 修订日期: 2010-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.50636050)

作者简介: 陈磊 (1982-), 男, 河南周口人, 博士研究生, 主要从事分子动力学研究.

计算结构模型,模拟了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 计算模型与模拟方法

Nafion 膜的化学结构通式如图 1 所示,其中, $x = 6 \sim 10$, $y = z = 1$ 。

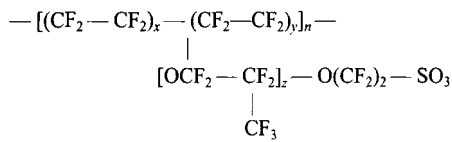


图 1 Nafion 膜的化学结构式
Fig. 1 Chemical structure of Nafion

本文对 $x = 7$, $n = 10$ 的 Nafion 117 膜做了相关研究。文中图内氧原子,氢原子,硫原子,氟原子,碳原子分别用黑色,灰白色,浅灰色,灰色和灰黑色表示;文中所采用的力场均为 COMPASS 力场 [8]。

本文构建由 4 条 Nafion 117 链构成的 Nafion 117 膜的周期性元胞结构,并在膜内置入 40 个 H_3O^+ 和 0~640 个 H_2O 。其中, H_2O 个数的确定取决于水含量 λ 的取值 (λ 表示 H_2O 个数与 H_3O^+ 个数的总和与磺酸基个数的比值)。例如, $\lambda = 3$, 则 H_2O 个数为 80 个。

本文借助 MS 软件平台分别构建了 $\lambda = 3.5$, 7, 12.5, 17 时的水化 Nafion 117 膜的元胞模型,具体构建步骤如下:

(1) 使用 MS 软件的 Visualizer 模块绘制出 Nafion 117 链、 H_2O 和 H_3O^+ 结构模型如图 2~4 所示,并分别对其进行能量最优化。

(2) 使用 MS 软件中的 Amorphous Cell 模块分别构建包含 4 条 Nafion 117 链、40 个 H_3O^+ 和 H_2O 数目分别为 100, 240, 460, 640 的水化 Nafion 117 膜元胞结构模型。

(3) 使用最速下降法对得到的元胞结构模型优化以使其能量最小化,并通过模拟退火方法找到全局

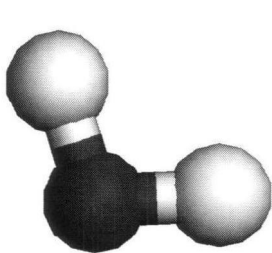


图 2 H_2O 模型
Fig. 2 H_2O model

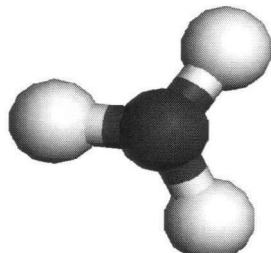


图 3 H_3O^+ 模型
Fig. 3 H_3O^+ model

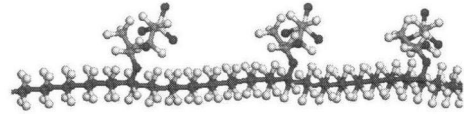


图 4 单条 Nafion 117 链片段
Fig. 4 Nafion 117 chain

能量最低构象,模拟退火按如下步骤执行:

- (a) NPT 系综,时间 100 ps,温度 300 K;
- (b) NVT 系综,时间 50 ps,温度从 300 K 升至 600 K;
- (c) NVT 系综,时间 50 ps,温度 600 K;
- (d) NVT 系综,时间 50 ps,温度从 600 K 降至 300 K。

重复上述过程三次,把得到的最终结构作为初始构型。

(4) 用分子动力学平衡上述初始构型以得到最终元胞结构模型,此处采用 NPT 系综,动力学时间 250 ps,时间步长 1 fs,温度 300 K。

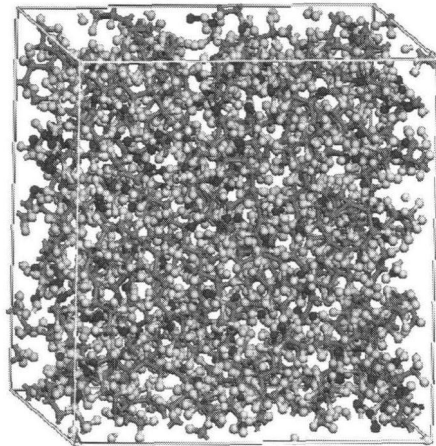


图 5 $\lambda = 3.5$ 时的元胞结构
Fig. 5 The cell structure for $\lambda = 3.5$

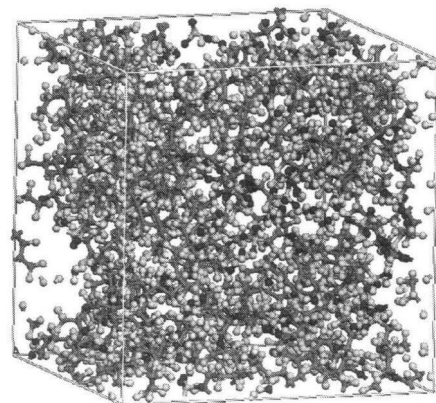
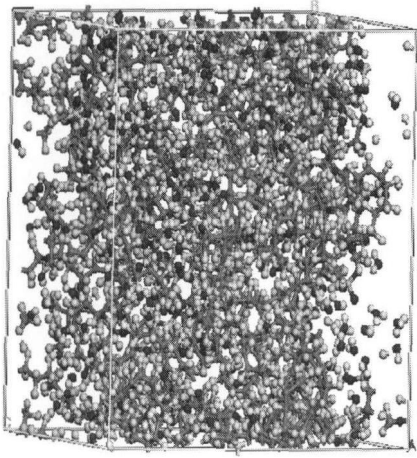
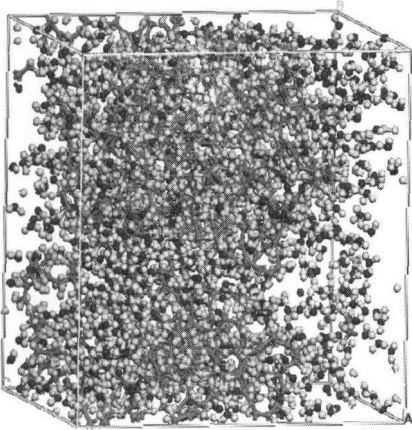


图 6 $\lambda = 7$ 时的元胞结构
Fig. 6 The cell structure for $\lambda = 7$

图 7 $\lambda = 12.5$ 时的元胞结构Fig. 7 The cell structure for $\lambda = 12.5$ 图 8 $\lambda = 17$ 时的元胞结构Fig. 8 The cell structure for $\lambda = 17$

通过以上步骤得到如图 5~8 所示的不同水含量下 Nafion 117 膜的元胞结构模型。其元胞体积分别为: $3.887 \text{ nm} \times 3.887 \text{ nm} \times 3.887 \text{ nm}$; $3.382 \text{ nm} \times 3.382 \text{ nm} \times 3.382 \text{ nm}$; $3.507 \text{ nm} \times 3.507 \text{ nm} \times 3.507 \text{ nm}$; $3.805 \text{ nm} \times 3.805 \text{ nm} \times 3.805 \text{ nm}$ 。

2 水分子和水合氢离子扩散系数计算

多元混合物中存在两种扩散系数: 自扩散系数和互扩散系数。自扩散描述的是分子在没有驱动力的情况下(例如浓度梯度)的扩散运动, 它是由分子的布朗运动所引起的, 既适用于纯物质也适用于混合物中的某种组分, 本文中的自扩散指的是后者。对于二元混合物互扩散描述的是组分 A 扩散通过组分 B 的运动能力, 它与质量和摩尔通量等驱动力相关, 例如某一特定组分的浓度梯度。

分子动力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 $\vec{r}_i(t)$ 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 (mean square displacement, MSD), 即:

$$MSD = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

式中, 括号表示平均值。

根据爱因斯坦的扩散定律, 有:

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

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:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N ([r_i(t) - r_{i0}(t)]^2) \quad (3)$$

其中, N 是系统中扩散原子的数目。

式 (3) 中的微分近似用 MSD 对时间微分的比率来代替, 也就是 MSD 对时间的曲线的斜率 a 。由于 MSD 的值已经对扩散原子数 N 作了平均, 所以上述公式可以简化为:

$$D = \frac{a}{6} \quad (4)$$

在 MS 软件中只需要对所得到的元胞结构模型进行动力学计算及分析, 便可计算出水分子和水合氢离子的扩散系数。这里采用 NVE 系综, 动力学时间 200 ps, 时间步长 1 fs, 输出 1000 个构型。然后利用 MS 软件中的 Analysis 工具来分析其轨迹文档, 进而求出扩散系数。

3 模拟结果与分析

3.1 元胞密度分析

对模拟退火后得到的元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, 其密度如图 9 所示。

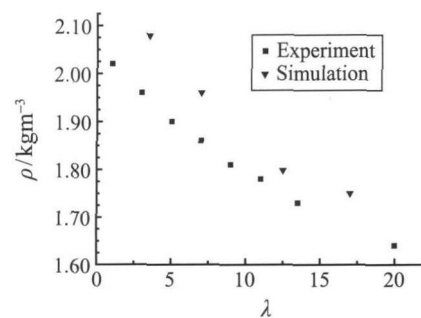


图 9 密度随水含量的变化

Fig. 9 Density versus water content

该图中还给出了 Mirris 和 Sun 测得^[9]的当量值为 1148 的膜的密度。由图可见对不同的水含量, 模拟值和实验值基本一致, 随水含量的增加, 呈现下降趋势, 且最大偏差在 8% 以内。

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, 这里用 O_w 标识水分子, O_h 标识水合氢离子; 然后利用 Analysis 工具进行分析; 最后分别计算得到水分子和水合氢离子的扩散系数, 如图 10、11 所示。

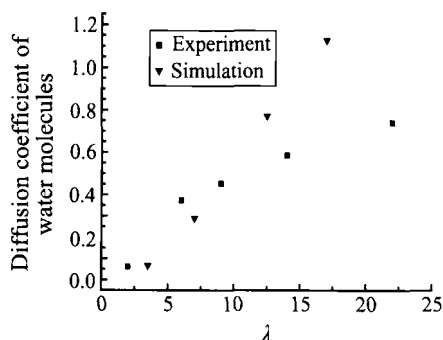


图 10 水分子扩散系数随含量变化图

Fig. 11 Diffusion coefficient of water molecules versus λ

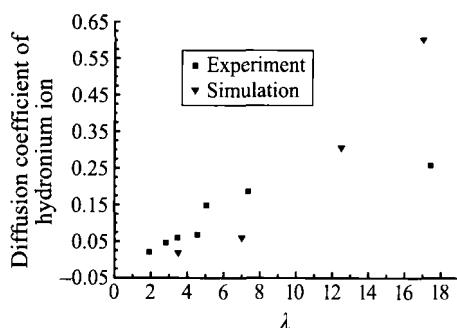


图 11 水合氢离子扩散系数随水含量变化图

Fig. 12 Diffusion coefficient of hydronium ions versus λ

从图中可以看到, 水分子和水合氢离子的扩散系数随水含量的变化定性上与实验结果^[10,11]一致, 但与文献中的实验结果相比定量上相差数倍, 但仍基本上处于同一数量级。之所以会出现这种现象, 原因可能是我们对 Nafion 117 膜的计算是运用周期性的边界条件, 而周期性边界是对无限大的系统的一种理想化模型。而文献 [10], [11] 是对实际有限尺寸的膜进行测试。出现以上偏差在意料之中。但是, 水分子和水合氢离子的扩散系数随着水含量 λ 的增大而变大, 该模拟结果与实验结果定性一致, 反映了水的含量越多, 膜越湿润, 质子的传导率越大的客观事实。我们认为采用分子动力学模拟 PEM 内的扩散现象是可行的。

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, 和实验值基本一致, 最大偏差在 8% 以内; 水分子和水合氢离子的扩散系数随着水含量 λ 的增大而变大, 定性上与实验结果一致, 模拟结果与实验结果在对应水含量下仍基本上处于同一数量级。因此, 目前利用分子动力学方法对 PEM 进行微观研究仍不失为有力的手段, 如何更合理地构建分子动力学计算模型应该是下一步的主要研究方向。

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] Jordan H, Stephen J P, Reginald P. Molecular Modelling 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, Myvizi 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 Nafion: Insights from First-Principles Molecular Dynamics Simulations under an Electric Field [J]. *Phys. Chem. B*, 2008, 112(37): 11586-11594
- [5] Vittadello M, Negro E, Lavina S, et al. Vibrational Studies and Properties of Hybrid Inorganic-Organic Proton Conducting Membranes Based on Nafion and Hafnium Oxide Nanoparticles [J]. *Phys. Chem. B*, 2008, 112(51): 16590-16600
- [6] Hara N, Ohashi H, Ito T, et al. Rapid Proton Conduction through Unfreezable and Bound Water in a Wholly Aromatic Pore-Filling Electrolyte Membrane [J]. *Phys. Chem. B*, 2009, 113(14): 4656-4663
- [7] 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
- [8] Rigby D, Sun H, Eichinger B E. Computer Simulations of Poly (Ethylene Oxides): Forcefield, PVT Diagram and Cyclization Behavior [J]. *Polym. Int.*, 1998, 44: 311-330
- [9] Morris D R, Sun X. Water-Sorption and Transport Properties of Nafion 117 [J]. *App. Polym. Sci.*, 1993, 50: 1445-1452
- [10] Zawodzinski T A, Neeman M, Sillerud L O, et al. Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes [J]. *Phys. Chem.*, 1991, 95: 6040-6044
- [11] Perrin J C, Lyonnard S, Volino F. Quasielastic Neutron Scattering Study of Water Dynamics in Hydrated Nafion Membrane [J]. *Phys. Chem. C*, 2007, 111: 3393-3404