

1003-7713/2005/03-357-5

## 荷电膜渗透传质过程的计算机模拟：一价离子的传递\*

傅应强，徐铜文\*\*

(中国科学技术大学化学系功能膜研究室，合肥 230026)

**摘要：**以渗透理论的方法研究一价离子通过荷电膜的传质机理，用计算机编程模拟一价带电离子通过荷电膜的过程以研究荷电膜中导电性能和荷电组分含量的关系。模拟结果表明，对于二维格栅体系在荷电组分含量为 0.4~0.6 时，膜导电性能存在渗透突跃现象；而对于三维格栅体系则在 0.1~0.2 时存在渗透突跃现象，此结果和 Monto Carlo 的二维、三维随机模拟结果比较接近。由于实际的荷电膜也可看作为三维格栅体系，因此，可用三维格栅体系程序对不同荷电分率膜的电导数据进行拟合，结果表明，对于实际的磺化聚苯硫醚(SPPS)/聚醚砜(PES)共混膜，当荷电组分 SPPS 的分率达到 0.144 时，共混膜即会从不良导体变为良导体，显然该值落在理论值 0.1~0.2，因此，理论模拟结果与实际荷电膜传质的实验数据相吻合。

**关键词：**渗透理论；荷电膜；计算机模拟；离子电导率

中图分类号：TQ028.8 文献标识码：A

## Computer Simulation on the Transport of Ions Through a Charged Membrane by Percolation Theory: Transport of Monovalent Ions\*

Fu Yingqiang, Xu Tongwen\*\*

(Lab of Functional Membrane, Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The transport of monovalent ions through a charged membrane was investigated by percolation approach. Based on percolation concept and theory, the theoretical simulation was conducted for two-dimension (2D) and three-dimension (3D). The results showed that for 2D lattices there has a obviously skip or percolation threshold with charged components from 0.4 to 0.6, and for 3D lattices, such value is between 0.1-0.2. The simulative results were well conformed to those by Monto Carlo simulation for a random system. A practical charged membrane which prepared from the blends of sulphonated polyphenylene sulfide (SPPS)/poly(ether sulfone) (PES) can be considered as a 3D lattices. The experimental conductivity was related with a 3D simulation and the result showed the membrane has a transition from insulator to conductor at the ratio of charged components SPPS about 0.144. Obviously, this value falls in the range of a theoretical simulation for a 3D lattices.

**Key words** Percolation theory, Charged membrane, Computer simulation, Ionic conductivity

\* Project supported by the Natural Science Foundation of China (20106015, 20376079) and National Basic Research Program of China (973 program, 2003CB615700).

\*\* Corresponding author, Tel: 0551-3601587, Email: twxu@ustc.edu.cn

Received 9 January 2004; in final form 1 April 2004.

## 1 引言

渗透理论是一种数学工具,起初它通过简单的规则来实现对不均相材料以及多孔体系的结构形态和传质性能的预测,这种理论是在1957年由Broadbeat和Hammersley率先提出的一种适用于无序体系的统计理论<sup>[1]</sup>,其研究的对象多为一些多组分相,这些相可以由导电组分和绝缘组分、油和岩石层、原子和自由空间等等组成.随着渗透理论不断完善和发展,渗透理论被广泛地应用于许多科学研究领域,例如:多孔材料中的液体扩散、高分子胶凝、磁过程及超薄膜的电学性质研究等<sup>[2-6]</sup>.近年来,渗透理论又被应用于膜的传质机理研究,它既可以用来单独解释某些体系的渗透现象,也可与宏观的传递模型一起研究体系的离子传导和运输机理,如徐铜文等将渗透理论和三相模型结合起来,研究了均相磺化聚苯醚致密膜中的离子传质性能<sup>[7]</sup>,并通过对不同磺化度下得到的一系列膜电导率实验数据进行理论计算,得出了荷电膜从绝缘体突变到导体的临界条件为0.14~0.19.这个结论和理想状态的随机体系的模拟结果0.15非常接近,证实了应用渗

透理论研究均相磺化聚苯醚致密膜中离子传质机理对于理论预测荷电膜电导率能给我们带来更多精确的信息.

用渗透理论研究膜的传质机理并不同于其它膜传递理论,渗透理论只是从宏观上研究膜中某组分和膜的某种性能的关系.比如说,我们假定该二维体系有A和B两种不同的组分构成(如图1所示),其中A以黑方格表示,B以白色方格表示.体系中A和B是随机分布的.我们假设A是膜中的某种可通过离子或分子的组分,当A组分能从体系左侧逐个相连到右侧时,我们认为这构成了一条通路;随着组分中A的分率的增加,通道越来越多,即透过的概率 $P$ 越来越大.渗透理论研究发现,当组分A的分率 $x$ 达到某个临界值 $x_c$ 之后,透过的概率并不是简单的和 $x$ 成线形关系,而是存在如下的关系<sup>[2]</sup>:

$$P(x) \propto (x - x_c)^s \quad (1)$$

这是因为当A的分率达到临界点之后,每增加一个A其产生的通道却远远不止一条,而是存在一种指数关系.这里的 $x_c$ 就是产生突跃的临界点,在渗透理论中被称为渗透临界(percolation threshold),而式(1)就是渗透理论的简单法则.

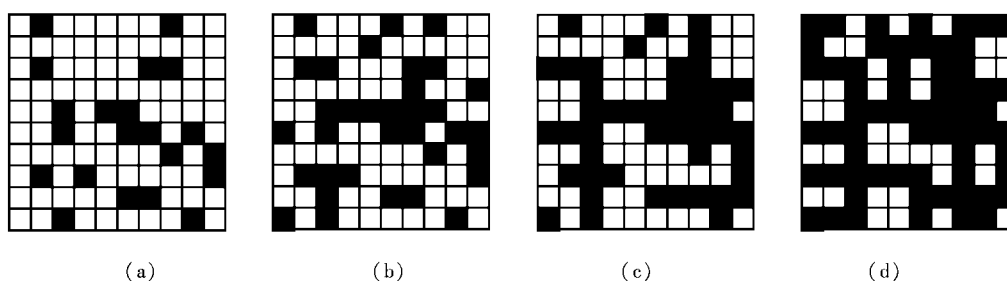


图1 渗透概念的二维图示

黑方格:离子可通过部分(A组分);白方格:离子阻挡部分.

Fig. 1 A two-dimensional illustration for the concept of percolation

Black areas: ion pass (Component A); white areas: ion block off.

一般来说,用渗透理论研究膜的传质机理主要是研究多孔膜的透过性能和研究荷电膜的导电性能.本工作主要是以渗透理论的方法从理论上研究不同空间内一价离子形态荷电膜中荷电组分所占百分数和膜的导电率的关系,并以计算机模拟结果和实际的荷电膜传导数据加以验证,以阐明一价离子在荷电膜中的新型传导机制.

## 2 理论模拟方法

渗透理论自从上世纪被提出以来,对其更深入

的研究包括数学方法和解析方法,其中解析法只能适用于特定的模型.而数学方法所得出的结论则能适用于许多模型.上世纪60、70年代Monte Carlo在Dean和Bird的研究<sup>[8]</sup>基础上采用点渗透模型环绕3维或2维格栅的方法对渗透理论进行了研究,并得出了二维格栅体系的临界点为0.45(即 $x_c = 0.45$ )、三维格栅体系临界点为0.15(即 $x_c = 0.15$ )的结论.尽管这项工作并未广为人知,但其确能精确地应用于随机体系中某些局部性能的定量描述.

70年代初Shante和Kirkpatrick提出了另一种

渗透模型<sup>[9]</sup>,该模型认为体系中允许通过的空间由球形构成(二维的为圆形构成)其中球心或圆心是随机分布的.通过理论模拟他们得出三维体系的渗透临界点为0.29,二维体系的渗透临界点为0.68,并且指出所有三维格栅体系的指数  $s$  基本都在0.3~0.4.

本工作借鉴 Monte Carlo 格栅模型,采用简单的 Visual Basic 编程方法实现了对这一复杂过程的模拟,在这里将荷电膜假定为许多小方块组成的一个  $L \times L \times L$  的格栅,这些小方块每个都表示一个机团,可能是荷电的,也可能是不荷电的.整个格栅体系中荷电基团是按百分比随机分布的.在计算机模拟过程中我们以方块的中心点坐标来表示这个方块并分别以0和1标记非荷电机团和荷电机团,在给定荷电机团所占百分率下,由计算机随机产生一个  $L \times L \times L$  的格栅(二维为  $L \times L$ ),当荷电机团能首尾相连从格栅的一边连到另一边的话,我们认为这就构成一条通道,带电粒子可由这条通道通过膜.我们将一定数量的一价形态的带电粒子放在格栅的一边,并假定这些粒子在格栅中做随机运动,我们通过粒子运动的坐标位置判断该位置的方块是否是荷电机团,如果是荷电机团则可以通过;如果是非荷电机团,则不可以通过.经过  $10 \times L \times L \times L$ (二维为  $10 \times L \times L$ )步的运动之后我们检验这些粒子能通过格栅到达的另一边的透过率(透过率 = 透过粒子数/总粒子数),透过率越高则说明导电性能越好,而格栅中通道的多少则直接影响透过率的高低.根据渗透理论的有关原理,通道数和构成通道的组分含量存在着如式(1)的简单法则,这样也就是说荷电膜的导电性和荷电机团的含量存在着这种现象,即当荷电机团含量达到一定百分比之后,导电性能迅速增加并成指数增长.本工作中就是基于上述思路对一价形态的荷电膜进行理论模拟,获得荷电机团百分含量和透过率的关系的.

### 3 实验方法

#### 3.1 膜的制备

取离子交换容量(IEC)为2.6 meq/g(对应磺化度0.35)的磺化聚苯硫醚 SPPS 粉末(45~54  $\mu\text{m}$ )与聚醚砜 PES 在以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂的情况下进行溶液共混,然后用溶液浇注法在洁净的玻璃板上成膜,静置30~60 s后在冰水混合物中沉淀获得厚度为0.2~0.3 mm(湿厚)的膜,通

过改变不同的 SPPS: PES 比例,可以获得一系列不同性能的异相阳离子交换膜(荷负电膜).

#### 3.2 膜电导的测定

将上一步得到的膜在1 mol/L 的 NaCl 溶液中平衡24 h以上,然后取出,用交流的方法测定膜的面积电阻<sup>[11,12]</sup>,膜的电导率( $\lambda$ )通过湿态膜厚度( $d$ )与面积电阻( $R_m$ )的比值获得,即  $\lambda = d/R_m$ ,这样测得电导可以认为是一价电介质 NaCl 的贡献.

## 4 结果与讨论

#### 4.1 理论模拟结果

图2是二维格栅  $15 \times 15$ 、 $30 \times 30$  和  $50 \times 50$  的计算机模拟结果,可以看出随带电组分含量的增加,当荷电机团的百分率达到0.4~0.6时,透过率迅速地

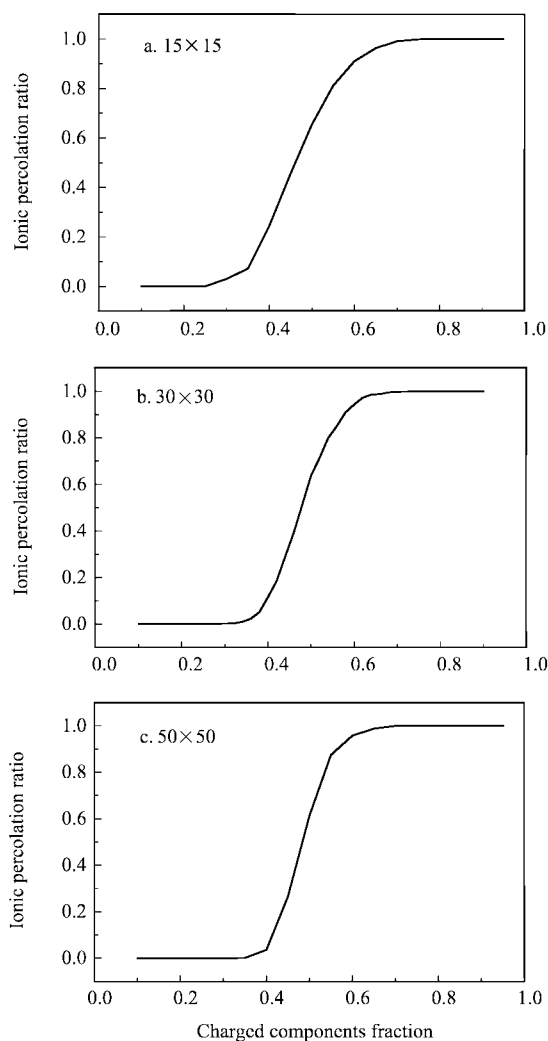


图2 二维体系导电点的百分率与离子透过率的计算机模拟  
Fig.2 Computer simulation of ionic percolation ratio with charged components fraction for a 2D lattice

由原来的0上升到1附近. 将图2中的突跃部分以方程(2)加以拟合

$$y = A|x - x_c|^p \quad (2)$$

可以分别得到如图3的结果, 从图3中可以看到三个不同阶数的临界点分别为0.393、0.416和0.401, 临界指数分别为0.389、0.447和0.555, 这和Monte Carlo的二维格栅临界点为0.45的结论比较接近.

图4是3维格栅 $10 \times 10 \times 10$ 、 $15 \times 15 \times 15$ 和 $30 \times 30 \times 30$ 的模拟结果, 同样我们也可以看到, 透过率在带电组分含量0.1~0.2迅速地由基本无法通过上升为基本全通过. 图5则是对应的图4中的突跃部分由方程(2)加以拟合所得到的结果. 从图5

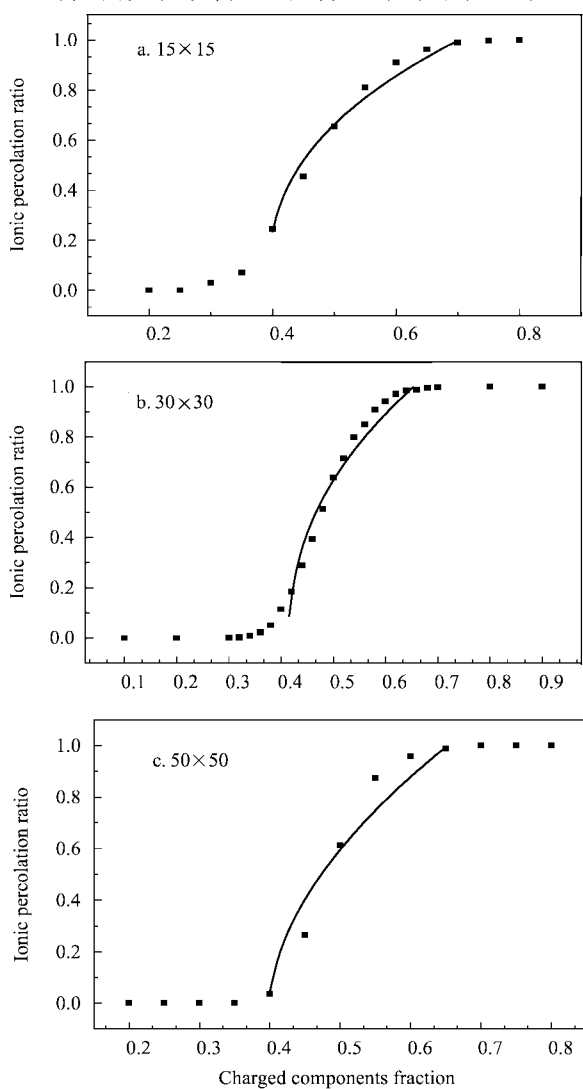


图3 由图2 a~c中突跃部分通过方程(2)模拟二维体系的渗透临界值

Fig. 3 Determination of percolation threshold from Fig. 2 a~c by Eq. (2) for a 2D lattice

中可得出三维的这三个不同阶数的临界点分别为0.112、0.122和0.119, 临界指数分别为0.578、0.392和0.547.

从上述的模拟结果可以看出, 无论对于二维或是三维, 一个共同的特点是随着阶数的增加, 曲线上上升速度更快. 可以预料当阶数增加到足够大的数量级时所得到的结果应该能较好地反映实际的膜中荷电组分含量和导电率的关系. 由于条件的限制, 没有进行更大阶数的模拟, 不过从已经研究的阶数可以看出, 模拟结果已经呈现收敛情况.

#### 4.2 简单的实验验证

为了验证上述简单的突变关系, 我们这里选取了由磺化聚苯硫醚和聚醚砜所组成的非均相体系, 由于PES为中性聚合物, 因而膜的导电性主要来自

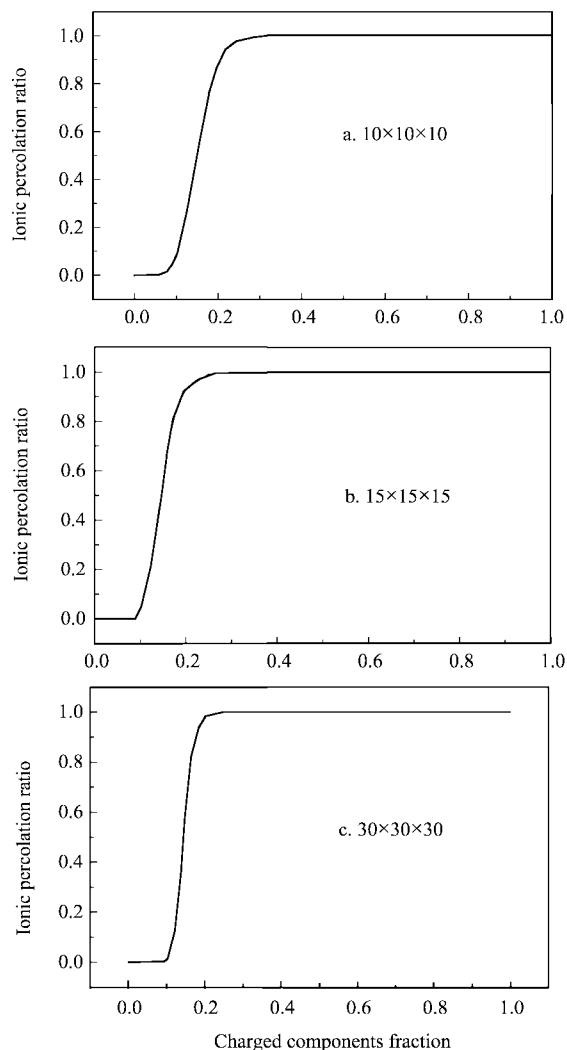


图4 三维体系导电点的百分率与离子透过率的计算机模拟结果

Fig. 4 Computer simulation of ionic percolation ratio with charged components fraction for a 3D lattice

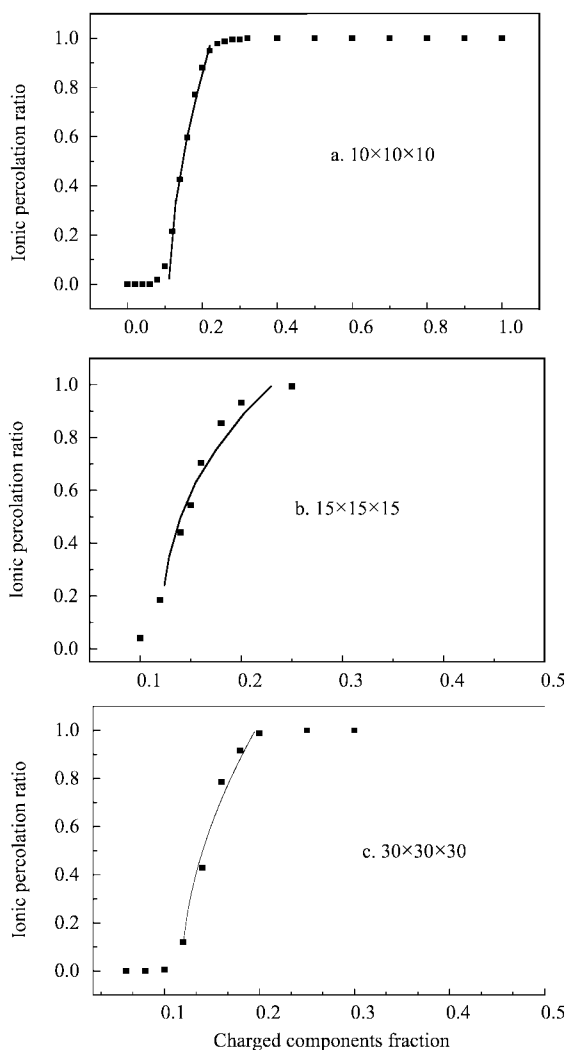


图5 由图4a~c中突变部分通过方程(2)模拟二维体系的渗透临界值

Fig.5 Determination of percolation threshold from Fig.4 a~c by Eq. (2) for a 3D lattice

所共混的 SPPS, 不同比例的 SPPS 所对应的膜的电导也不同. 图6给出了不同 SPPS 比例时, 膜的电导性的变化情况, 明显可以看出膜的电导率随着 SPPS 含量的增加而增大, 经对实验数据采用方程(2)进行拟合得出  $x_c$  为 14.4% (质量分数), 这与我们上述理论模拟的三维情况有点类似, 膜虽然很薄, 但其厚度与 SPPS 的粉体尺寸甚至 SPPS 分子尺寸相比, 仍然是很大的, 因此它符合三维研究的情况, 这证实荷电膜的离子电导率和荷电组分含量之间确实存在着一个渗透突变现象.

## 5 总结

本工作应用渗透理论从理论上研究了一价离子

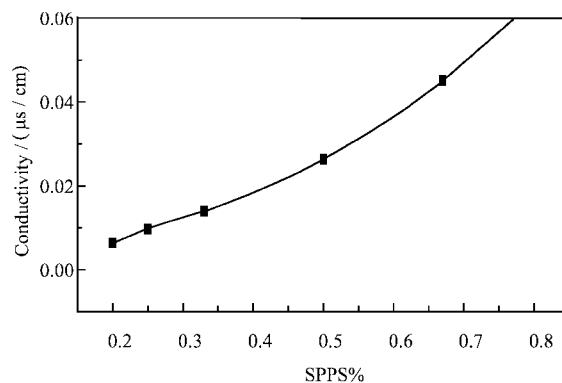


图6 由实际的膜电导数据确定用方程(2)进行拟合确定临界组分百分比

Fig.6 Determination of percolation threshold from experimental conductivity data of charged membrane by Eq. (2)

形态荷电膜中荷电组分含量和离子电导率之间的关系, 并通过计算机模拟得出荷电组分含量和离子电导率之间确实存在着渗透突变现象. 从理论上得出了荷电膜由不良导体突变为良导体的临界条件和确定方法, 并用实际的荷电膜传质数据进行了简单的验证, 研究成果可为实际荷电膜的制备及其离子传递行为提供理论指导.

## 参 考 文 献

- [1] Broadent S R, Hammersly J M. *Proc. Camb. Philos. Soc.*, 1957, **53**: 629
- [2] Scott Kirkpatrick, Percolation, Conduction. *Reviews of Modern Phys.*, 1973, **45**: 574
- [3] Jan Kolarik, Luca Fambri, Alessandro Pegoretti, Amabile Penati. *Polym. Adv. Technol.*, 2000, **11**: 75
- [4] Saburo Nishiuma, Sasuke Miyazima. *Physica A*, 1999, **266**: 209
- [5] Dong Y M (董亚明). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 363
- [6] Dong Y M (董亚明). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 726
- [7] Xu T W, Yang W H, He B L. *Chem. Engin. Sci.*, 2001, **56**: 5343
- [8] Dean P, Bird N F. *Proc. Camb. Philos. Soc.*, 1967, **63**: 477
- [9] Shante V K S, Kirkpatrick. *Adv. Phys.*, 1971, **20**: 325
- [10] Hu K Y, Xu T W, Fu Y X, Yang W H. *J. Appl. Poly. Sci.*, 2004, **91**: 167
- [11] Xu T W, Zha F F. *J. Membr. Sci.*, 2002, **199/1-2**: 203
- [12] Xu T W, Yang W H. *J. Membr. Sci.*, 2001, **190/2**: 159