

基于欧拉-欧拉方法的 CO₂ 电解池水气传输特性

朱珊¹, 黄杰¹, 马凤翔¹, 赵跃¹, 刘伟¹, 周涛涛^{2*}

1. 国网安徽省电力科学研究院, 安徽 合肥 230601; 2. 合肥工业大学汽车与交通工程学院, 安徽 合肥 230009

摘要:为研究 CO₂ 电解还原过程中的水-气传输特性, 基于欧拉-欧拉方法, 建立 CO₂ 电解池中多相传质过程与电化学相耦合的计算模型, 搭建 CO₂ 电解池试验测试平台, 基于试验数据对仿真模型进行验证; 在此基础上分别基于单通道模型和大尺寸单蛇形流场模型对电解池工作特性进行模拟分析。仿真结果表明: 较大的水流速度可以加快生成气体的排出, 利于催化层电化学反应进行; 在大尺寸流场中, 由于水排出不及时, 有相当一部分水通过质子交换膜传递到阴极侧, 导致阴极发生水淹, 降低阴极侧液态水含量可在一定程度上改善阴极侧的气体传输; 为避免阴极水量过多, 应合理设计流场结构和供水供气策略。

关键词: CO₂; 电解池; 试验; 数值模拟; 单通道模型; 单蛇形流场模型

中图分类号: TQ151; TQ127.1; O646

文献标志码: A

文章编号: 1673-6397(2024)03-0016-10

引用格式: 朱珊, 黄杰, 马凤翔, 等. 基于欧拉-欧拉方法的 CO₂ 电解池水气传输特性[J]. 内燃机与动力装置, 2024, 41(3): 16-25.

ZHU Shan, HUANG Jie, MA Fengxiang, et al. The characteristic and performance of CO₂ electrolyzer via Euler-Euler method[J]. Internal Combustion Engine & Powerplant, 2024, 41(3): 16-25.

0 引言

随着双碳目标的提出, 交通领域的能源清洁化转型势在必行。通过可再生能源发电, 将 CO₂ 转化为碳氢或醇醚等合成燃料被认为是汽、柴油的绿色替代品, 是汽车走向碳中和的一条可行替代方案; 可再生能源发电也可大大提高太阳能、风能等新能源发电系统的消纳能力, 实现绿色的碳循环^[1]。

CO₂ 是热力学上非常稳定的化合物, 与效率很低的光催化^[2] 和需要高温高压严格条件的热催化还原^[3] 相比, 电催化还原优势明显, 在常温常压的电解池中即可实现较为稳定的还原过程。长期以来, 国内外对电催化 CO₂ 还原过程的研究主要集中在催化剂的改进和制备方面^[4-5], 如金属催化剂^[6]、金属氧化物催化剂^[7]、金属有机框架催化剂^[8]、碳材料催化剂^[9] 等。除电解催化剂成分的设计外, 电解池内部结构对 CO₂ 转化同样有十分重要的影响。传统的 H 型电解池^[10] 造价便宜, 可以用于快速筛选电催化剂, 但由于阴极和阳极间距过大, 整体阻抗大, 电流密度小, 而且 CO₂ 在水溶液中的溶解度和扩散度有限, 传质效果较差^[11]。相比 H 型电解池, 流动相的膜电极构型电解池^[12] 在电流密度、法拉第效率、能量效率、稳定性等关键性能较好, 膜电极构型的 CO₂ 电解池如图 1 所示。该电解池结构有效克服了 H 型电解池中 CO₂ 溶解和扩散受限问题, 使通过电解池的电流密度显著提高^[13]。

在流动相的膜电极型电解池内, 反应物通过阴阳极流场源源不断地向电解池内部输送, 在阴阳极催

收稿日期: 2024-03-08

基金项目: 中国博士后科学基金第 72 批面上资助项目(2022M720937); 国网安徽省电力有限公司科技项目(52120522000D)

第一作者简介: 朱珊(1995—), 女, 安徽淮南人, 工学博士, 工程师, 主要研究方向为二氧化碳催化转化, E-mail: shanzhu@mail.ustc.edu.cn。

* 通信作者简介: 周涛涛(1992—), 男, 山东菏泽人, 工学博士, 副教授, 主要研究方向为多相流数值模拟, E-mail: zhoutt@hfut.edu.cn。

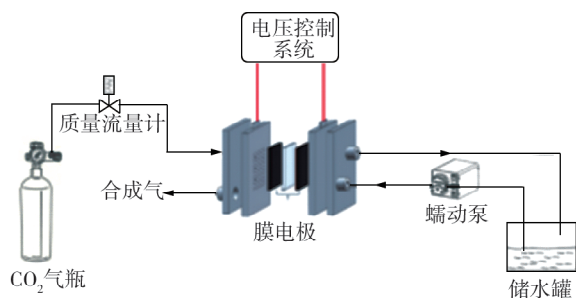
化剂层发生电化学反应,阴离子通过离子交换膜进行传输,电子经过外电路传输。该复杂系统涉及到多孔介质中多相多组分物质的传输、催化剂层内的电化学反应、质子和电子的输运等诸多物理和化学现象,反应物和产物的输运效率显著影响系统的反应效率^[14]。优化设计CO₂电催化还原反应器时,需要揭示反应器内部的多相多组分物质传输机理,深入认识反应器内部多尺度物理化学过程。

随着计算机计算能力的提高和数值计算方法的发展,数值模拟已成为电化学反应器研究中的重要手段^[15]。近年来大量基于数值模拟针对燃料电池工作特性的研究促进了燃料电池的机理分析和结构改进^[16-18],但针对CO₂电解过程的数值研究相对较少。方远鑫等^[19]使用Unisim Design流程模拟软件对CO₂加氢电催化制甲酸过程进行了模拟计算,分析了反应器中膜电极面积、阴极电势、H₂膜面积、CO₂膜面积、精馏塔压力、回流比等参数对CO₂转化率和选择性的影响;Wang等^[20]建立了微通道CO₂电解池的单相计算模型,模拟结果表明CO₂在扩散层多孔介质中的低扩散率是限制电极性能和导致效率低下的重要因素。

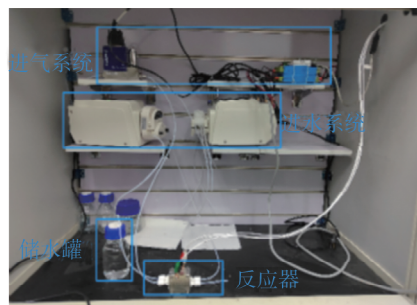
在CO₂电解池实际工作过程中,还涉及到水、气两相组分的传输,目前还未有针对CO₂电解池中的多相输运与电化学反应相耦合的模拟研究。本文中基于欧拉-欧拉方法,建立CO₂电解制合成气(H₂和CO)的计算模型,并搭建试验测试系统进行试验验证;基于数值结果,分析进气速度对电解池中水气传输的影响特性,为优化CO₂还原流动相电解池的结构参数和运行工况、提高电解池寿命提供可靠的参考依据。

1 CO₂电解转化系统试验台架

本文中搭建一套电解CO₂制合成气的试验平台,如图2所示。试验平台系统主要包括进气系统、进液系统、电压控制系统、电解制合成气反应器和配套的电化学工作站,进气系统由CO₂气瓶、减压阀和质量流量控制器组成,进液系统由超纯水机、储水罐和蠕动泵组成,电压控制系统由计算机、电化学工作站和电流放大器组成,计算机控制整个电压的调节与反馈,实时对反应器电压进行调节,同步反馈电流变化曲线。



a) 系统示意图



b) 试验实物图

图2 电解CO₂试验系统示意图与试验实物图

试验用主要仪器设备及其参数如表1所示。电解池由极板、扩散层、催化剂层、阴离子交换膜和垫片组成。阴、阳极2块极板主要支撑膜和扩散层,提供CO₂气和超纯水流体通道,传输电子,传导热量。扩散层支撑催化层,传输电子,传导气体和超纯水,排出产物。催化剂层将CO₂电解生成CO、将水电解生成H₂,是反应器的核心,决定整个反应器的电解效率。阴离子交换膜的本质是一种碱性电解质,对阴离子具有选择透过性作用,同时能够隔绝超纯水和CO₂相互渗透,减少副反应,使反应朝更有利的方向发展。垫

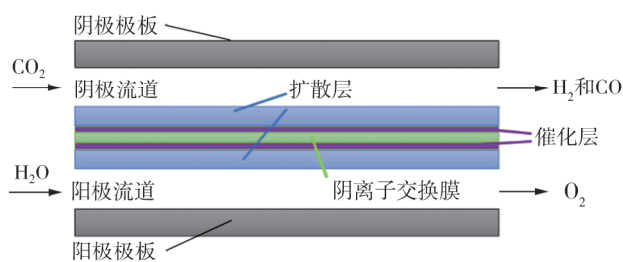


图1 膜电极构型的CO₂电解池

片主要起密封作用,通过弹性形变抵消扩散层和膜的厚度。具体试验条件为:温度为 298 K;压力为 101 kPa;工作电压为 3.0~3.6 V;阴极 CO_2 体积流量为 30 mL/min;阳极中,先通入浓度为 1 mol/L 的 KOH 溶液活化 15 min 后,换为纯水进行试验。

表 1 主要仪器设备及其参数

仪器名称	型号	参数
电化学工作站	CHI660E	电压为 ± 10 V,电流为 ± 25 mA
电流放大器	CHI680C	与电化学工作站相连电流范围可拓宽至 ± 2 A;槽电压可增至 ± 25 V
蠕动泵	BT-50EA	泵转速为 0.1~100.0 r/min
质量流量计	D07-19B	0~100 mL/min

2 控制方程与数值方法

在电解池系统内, CO_2 催化还原反应可以被拆分为 2 个半反应:在阴极生成 CO 和氢气,在阳极生成 O_2 。

阴极反应式为:



阳极反应式为:



该复杂系统涉及到多孔介质中多相、多组份物质的流动传输,催化剂层内的电化学反应,质子和电子的输运等物理和化学现象,考虑到问题的复杂性和可实现性,在数值计算中,做以下假定:1)电解池在稳定工况下运行;2)所涉及的气相组分均为不可压缩的理想气体;3)由于流体在流道内的流动速度有限,一般认定为层流流动;4)气体扩散层、离子交换膜、催化剂层的材料各向同性且均匀;5)交换膜只允许阴离子通过;6)流道和多孔介质中的气体在液态水中的溶解性忽略不计;7)重力作用忽略不计。

2.1 流动控制方程

反应物和产物的质量守恒方程可表示为:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \tilde{\mathbf{v}}) = S_m, \quad (4)$$

式中: ε 为多孔电极的孔隙率,流道内, $\varepsilon = 1$; $\tilde{\mathbf{v}}$ 为气体的速度矢量, m/s; ρ 为反应气体的密度, kg/m³; S_m 为质量源项, kg/(m³·s)。

在气体扩散层、交换膜和气体通道内并没有电化学反应,质量源项 S_m 可视为 0。在催化层,在阴极消耗 CO_2 和 H_2O ,生成 CO 和 H_2 ;在阳极,消耗由阴极传输过来的 OH^- ,生成的是 O_2 和 H_2O 。

在催化层阳极,单位体积内气体消耗和生成量的计算式为:

$$S(\text{O}_2) = M(\text{O}_2) R_{\text{an}} / (4F) > 0, \quad (5)$$

$$S(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{H}_2\text{O}) R_{\text{an}} / (2F) > 0, \quad (6)$$

式中: $S(\text{O}_2)$ 、 $S(\text{H}_2\text{O})$ 分别为 O_2 和 H_2O 的质量源项, kg/(m³·s); $M(\text{O}_2)$ 、 $M(\text{H}_2\text{O})$ 分别为 O_2 和 H_2O 的摩尔质量, kg/mol; R_{an} 为阳极交换电流密度, A/m²; F 为法拉第常数, C/mol。

催化层阴极,单位体积内气体消耗和生成量的计算式为:

$$S(\text{CO}_2) = M(\text{CO}_2) R_{\text{cat}}(\text{CO}) / (2F) < 0, \quad (7)$$

$$S(\text{CO}) = M(\text{CO}) R_{\text{cat}}(\text{CO}) / (2F) > 0, \quad (8)$$

$$S(\text{H}_2) = M(\text{H}_2) R_{\text{cat}}(\text{H}_2) / (2F), \quad (9)$$

$$S(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{H}_2\text{O})R_{\text{cat}}(\text{CO})/(2F) + M(\text{H}_2\text{O})R_{\text{cat}}(\text{H}_2)/F < 0, \quad (10)$$

式中: $S(\text{CO}_2)$ 、 $S(\text{CO})$ 、 $S(\text{H}_2)$ 分别为CO₂、CO、H₂的质量源项,kg/(m³·s); $M(\text{CO}_2)$ 、 $M(\text{CO})$ 、 $M(\text{H}_2)$ 分别为CO₂、CO、H₂的摩尔质量,kg/mol; $R_{\text{cat}}(\text{CO})$ 、 $R_{\text{cat}}(\text{H}_2)$ 分别为阴极生成CO和H₂的电化学反应的交换电流密度,A/m²。

使用Navier-Stokes方程计算多孔电极内的牛顿流体,动量方程的表达式为:

$$\nabla(\varepsilon \rho \bar{\mathbf{v}} \bar{\mathbf{v}}) = -\varepsilon \nabla p + \varepsilon \nabla(\mu \nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}) + S_{\text{mom}}, \quad (11)$$

式中: p 为多孔电极内的压力,Pa; μ 为动力黏度,Pa·s; S_{mom} 为动量源项,kg/(m²·s²),在气体通道和质子交换膜内的动量源项忽略不计,在催化剂层内使用Darcy法则计算其动量源

$$S_{\text{mom}} = -\mu \bar{\mathbf{v}}/K_i, \quad (12)$$

式中: K_i 为多孔电极的渗透系数,m²。

组分守恒方程为:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \bar{\mathbf{v}} y_i) = \nabla \cdot (\rho D_i \nabla y_i) + S_{mi}, \quad (13)$$

式中: y_i 为组分*i*的质量分数; D_i 为气体扩散系数,由稀释近似估计法计算, $D_i = \varepsilon^{1.5} (1-s)^{2.5} D_i^0 \cdot (T_0/T)^{1.5} p_0/p$,其中, s 为水的饱和度, D_i^0 为在参考温度 T_0 和参考压力 p_0 时组分*i*的气体扩散率, p 为流场中某一位置的压强,Pa, T 为流场中某一位置的温度,K; S_{mi} 为组分*i*的质量源项,kg/(m³·s)。

2.2 液态水传输计算模型

类似于燃料电池中对液态水的处理^[21-22],本文中采用欧拉方法处理电解池中的水-气两相传输。液态水的相变和输运由液态水饱和度的守恒方程控制。液态水饱和度的守恒方程为:

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_1 s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \bar{\mathbf{v}}_1 s) = r_w, \quad (14)$$

式中: ε 为多孔介质孔隙率; ρ_1 为液态水的密度,kg/m³; $\bar{\mathbf{v}}_1$ 为液态水的传输速度,m/s; t 为时间,s; r_w 为水的冷凝率,kg/(m³·s)。这里假设液体的速度等于气体通道内的气体速度。

r_w 的计算式为:

$$r_w = \begin{cases} (1-s)c_r(p_{\text{wv}} - p_{\text{sat}})M(\text{H}_2\text{O})/(RT), & p_{\text{wv}} \geq p_{\text{sat}} \\ sc_r(p_{\text{wv}} - p_{\text{sat}})M(\text{H}_2\text{O})/(RT), & p_{\text{wv}} < p_{\text{sat}} \end{cases}, \quad (15)$$

式中: p_{wv} 为水蒸气分压,Pa; p_{sat} 为相应温度下的饱和蒸气压,Pa; c_r 为凝结速率常数,s⁻¹。

r_w 作为质量源项时适用于阴极侧催化层和气体扩散层中,正常情况下,在阳极由于水蒸气分压较低,冷凝十分罕见。

在高阻力的多孔介质区域内,使用毛细管扩散项替换液态水饱和度守恒方程中的对流项,式(14)可以转化为:

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_1 s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \frac{Ks^\gamma}{\mu_1} \frac{dp_c}{ds} \nabla s) = r_w, \quad (16)$$

式中: K 为绝对渗透率,m²; p_c 为毛细压力,Pa; μ_1 为液态水动力黏度,Pa·s。

根据接触角不同,毛细压力的计算式为:

$$p_c = \begin{cases} \frac{\sigma_s \cos \theta}{(K/\varepsilon)^{0.5}} [1.417(1-s) - 2.12(1-s)^2 + 1.236(1-s)^3], & \theta < 90^\circ \\ \frac{\sigma_s \cos \theta}{(K/\varepsilon)^{0.5}} [1.417s - 2.12s^2 + 1.236s^3], & \theta \geq 90^\circ \end{cases}, \quad (17)$$

式中: σ_s 为表面张力系数,N/m; θ 为液滴与多孔介质表面的接触角,°。

2.3 电化学反应方程

电化学数学模型的关键在于利用两极的电化学反应速率计算电池的输出,反应速率由固相电位和膜

相电位之间的表面过电位决定。因此,通过求解两相过电位平衡方程来求解电化学反应。

2.3.1 电荷守恒方程

固相导体(如集流板和扩散层)中电子的传导的计算式为:

$$\nabla(\sigma_{\text{sol}} \nabla \varphi_{\text{sol}}) + R_{\text{sol}} = 0, \quad (18)$$

膜相中离子的传导计算式为:

$$\nabla(\sigma_{\text{mem}} \nabla \varphi_{\text{mem}}) + R_{\text{mem}} = 0, \quad (19)$$

式中: σ_{sol} 和 σ_{mem} 分别为固相和膜相的电导率, $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$; φ_{sol} 和 φ_{mem} 分别为固相和膜相的电势, V; R_{sol} 和 R_{mem} 分别为固相和膜相的交换电流密度, A/m^3 。

2.3.2 塔菲尔(Tafel)方程

交换电流密度可以由塔菲尔(Tafel)方程计算得到:

$$R_{\text{an}} = (\xi_{\text{an}} J_{0,\text{an}}^{\text{ref}}) \exp\left(\frac{\alpha_{\text{an}} F \eta}{RT}\right), \quad (20)$$

$$R_{\text{cat}}(\text{H}_2) = (\xi_{\text{cat}} J_{0,\text{cat}}^{\text{ref}}) \exp\left(\frac{-\alpha_{\text{cat}} F \eta_{\text{cat}}}{RT}\right), \quad (21)$$

$$R_{\text{cat}}(\text{CO}) = (\xi_{\text{cat}} J_{0,\text{cat}}^{\text{ref}}) \left(\frac{C(\text{CO}_2)}{C^{\text{ref}}(\text{CO}_2)}\right)^{\gamma_{\text{cat}}} \exp\left(\frac{-\alpha_{\text{cat}} F \eta_{\text{cat}}}{RT}\right), \quad (22)$$

式中:下标 an 和 cat 分别指代阳极侧和阴极侧; R_{an} 、 $R_{\text{cat}}(\text{H}_2)$ 、 $R_{\text{cat}}(\text{CO})$ 分别为阳极 O_2 、阴极 H_2 和 CO 等不同组分所对应的电流密度, A/m^3 ; J_0^{ref} 为单位活化面积下的参考电流密度, A/m^2 ; ξ 为比表面积, m^{-1} ; C 和 C^{ref} 分别为当地气体组分的浓度和参考浓度, mol/m^3 ; γ_{cat} 为浓度指数; α 为交换系数; η 为过电位, V。

2.4 CO_2 电解池模型与边界条件

CO_2 电解池结构主要包括阴极和阳极流道、阴极和阳极气体扩散层、阴极和阳极电流催化层、阴极和阳极电流集流板、阴离子交换膜等,单通道电解池与大尺寸单蛇形流场电解池示意图如图 3 所示,其中 l_1 、 l_2 为分析水流速度对电解池内部物质运输的影响而取的 2 条特征线。

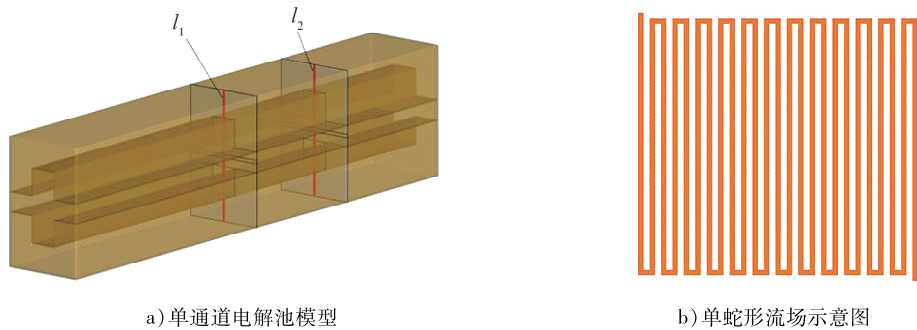


图 3 单通道电解池与大尺寸单蛇形流场电解池示意图

CO_2 经阴极流道流入反应器,通过阴极气体扩散层到达阴极催化层,阳极水通过阳极扩散层到达阳极催化层。采用与试验所用电解池相同的结构,电解池模型的主要几何参数如表 2 所示,仿真模型的主要边界条件如表 3 所示。

表 2 电解池模型主要几何参数

单位:mm

通道宽度	通道高度	肋宽度	阳极气体扩散层厚度	阴极气体扩散层厚度	催化剂层厚度	膜厚
1.3	1	0.9	0.1	0.1	0.1	0.04

表3 仿真模型的主要边界条件

几何边界	流动边界条件	电势边界条件	几何边界	流动边界条件	电势边界条件
阳极进口	速度进口	零梯度	阴极出口	压力出口	零梯度
阴极进口	速度进口	零梯度	端板壁面	无滑移边界	固相电势固定,膜相电势零梯度
阳极出口	压力出口	零梯度	其他壁面	无滑移边界	零梯度

为简化计算量,提高调试效率,首先采用了图3a)中的单通道电解池模型,进行数值算法验证和电解池工作过程基本分析;为进一步分析实际电解池中的工作情况,建立接近工业级应用尺寸的大尺寸电解池模型(流场面积为5 cm×5 cm),选择如图3b)中的典型单蛇形流道流场进行分析研究。

计算采用基于不可压缩流动速度压力耦合的SIMPLE算法,动量方程和组分方程中的对流项和扩散项均为二阶迎风格式离散。

2.5 模型验证

为验证模型的准确性,参照试验测量参数,进行电压为3.0~3.6 V时的电解池工作特性计算,对极板处电流密度进行面积加权平均后得到不同电压下的平均电流密度。将模拟计算得到的电流密度与试验结果进行对比,如图4所示。由图4可知:模拟结果与试验测量结果比较接近,所有测量工况下的相对误差不超过10%。由于整体物理化学过程的复杂性,进行模拟计算时对模型进行了简化,模拟结果与试验结果存在误差,但最大相对误差不大于10%,认为本文中数值方法能够比较准确地模拟计算CO₂电催化还原反应器的工作过程。

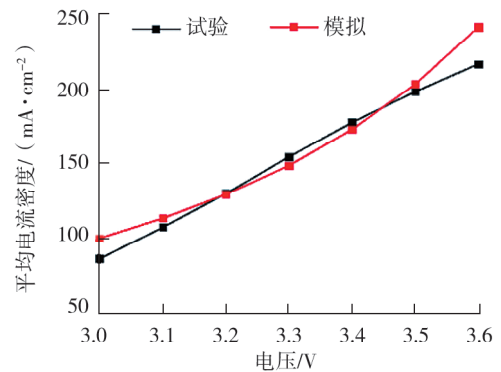


图4 不同电压下试验和模拟的平均电流密度

3 结果分析

3.1 单通道电解池水气传输特性

计算时考虑液态水的传输和转化,分析单通道电解池的整体流场和组分分布,典型组分质量分数和水饱和度云图如图5所示。

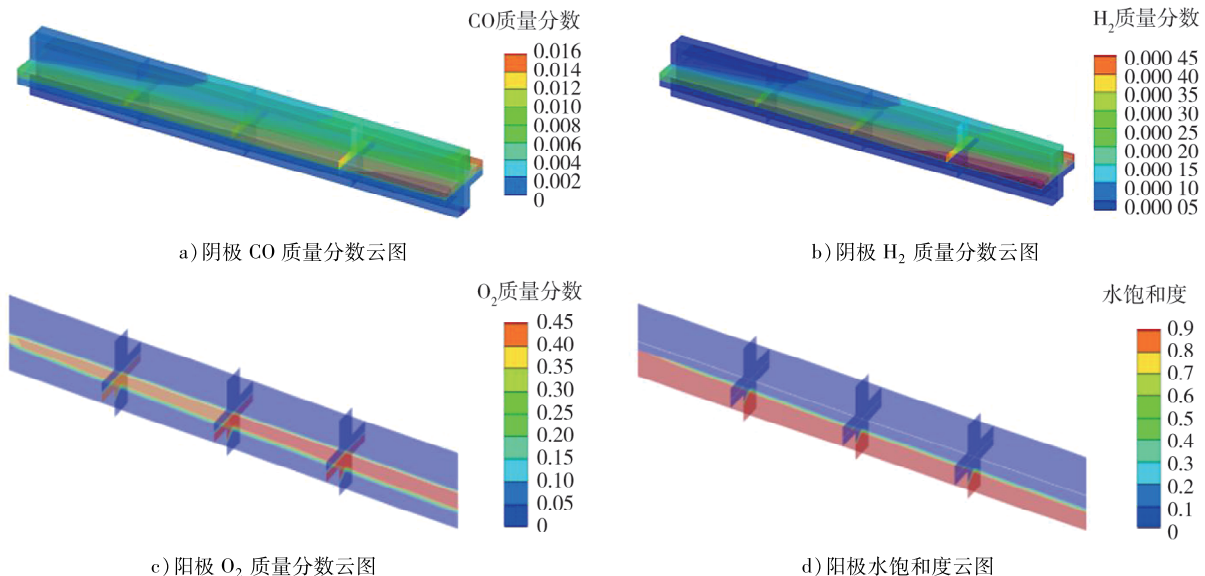


图5 典型组分质量分数和水饱和度云图

在电解池中,阳极的水流一方面可把产生的 O_2 快速带走,另一方面也可对离子交换膜进行润湿,同时过多的水可能跨膜传输至阴极侧。不同水流速度 v_1 时电解池出口处水饱和度分布如图6所示,流体中水蒸气质量分数、 O_2 质量分数如图7、8所示。由图6~8可知:水流速度越快,流道内的 O_2 越少,出口处的水含量越大,说明较快的水流速度可以加快生成气体的排出,利于反应进行。

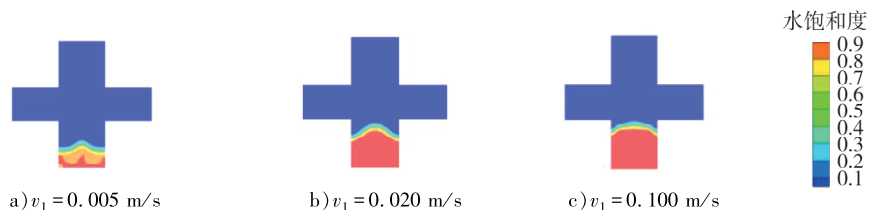


图6 不同水流速度时出口处水饱和度云图

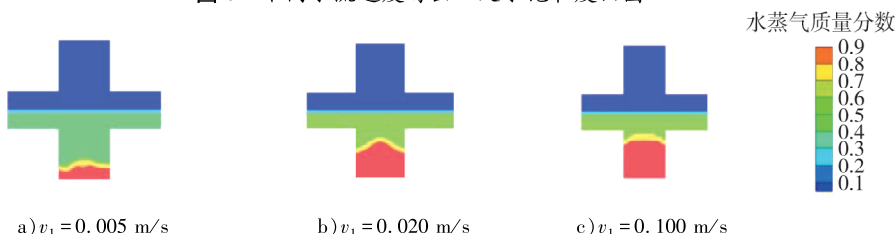


图7 不同水流速度时出口处水蒸气质量分数云图

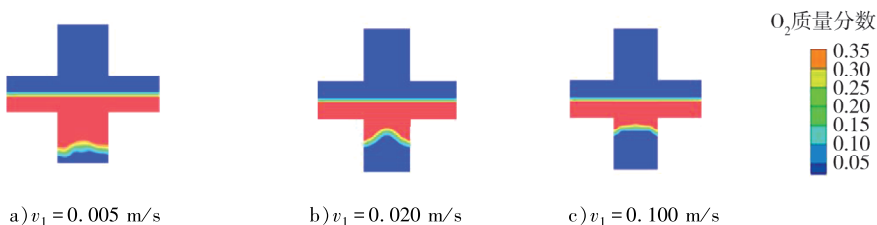


图8 不同水流速度时出口处 O_2 质量分数云图

不同水流速度下阳极侧水饱和度与 O_2 质量分数的分布如图9所示,图中距离为当前位置与中间离子交换膜的距离,负为阳极侧,正为阴极侧。

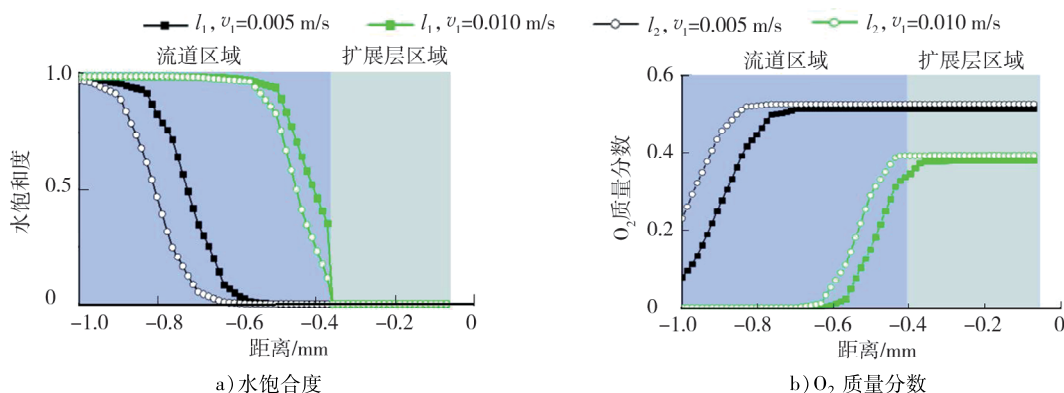


图9 不同水流速度下阳极侧水饱和度与 O_2 质量分数的分布

由图9可知:沿流体流动方向,流道内的含水量呈下降趋势,这是因为随着产生的 O_2 增多,占据了流道内的更多空间;水流速度增大对 O_2 和液态水在电解池中的分布影响明显,较快的水流速度加速 O_2 排出,因此流道内的 O_2 明显下降;由于流道和扩散层孔隙结构的差异,在接近扩散层时水饱和度出现快速下降,扩散层中的水饱和度很低。

3.2 大尺寸电解池水气传输特性

为进一步分析实际应用的电解池中的物质传输,本文中建立接近工业级应用尺寸的大尺寸电解池模

型,选择典型的单蛇形流道流场进行分析,电解池中典型组分质量分数和水饱和度分布云图如图 10 所示。由图 10 可知:越往流道下游,阴阳极的电解产物浓度越高,与此同时,阴极 CO_2 和阳极的水饱和度逐渐降低。

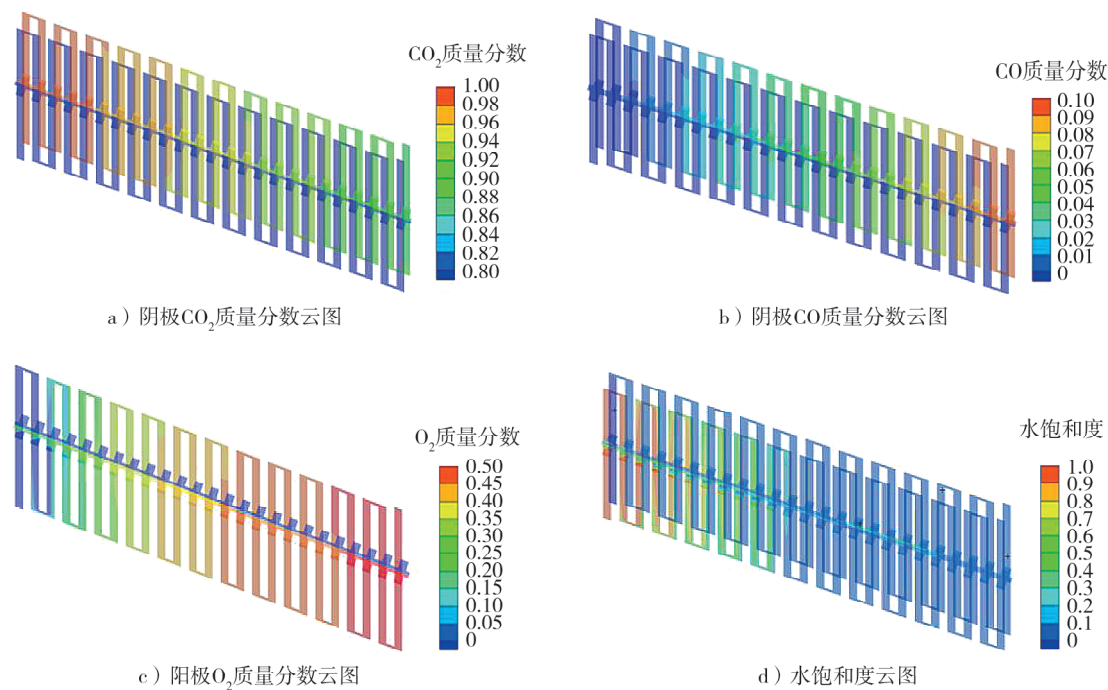


图 10 电解池中典型组分质量分数和水饱和度分布云图

大尺寸电解池阴、阳极侧的水饱和度分布云图如图 11 所示。

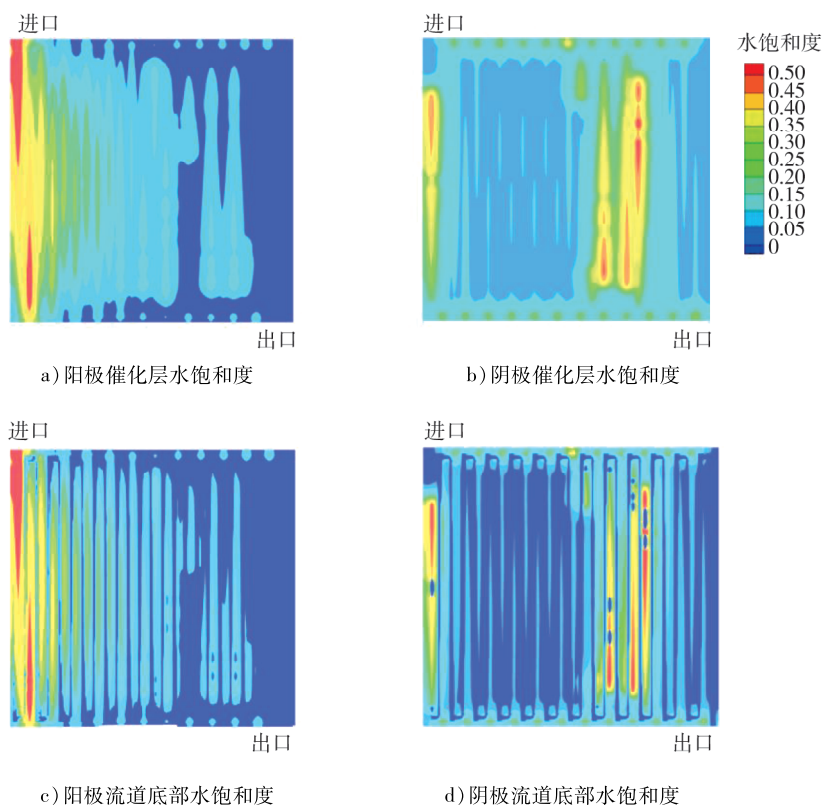


图 11 阴、阳极侧水饱和度的分布

由图 11 可知:在阴极侧催化层和流道底部也有一定的液态水存在,意味着在大尺寸流场中,由于水不能及时排出,有相当一部分水通过质子交换膜传递到阴极侧,局部区域的水饱和度接近 0.5;当过多的液态水传输到阴极催化层和扩散层,占据扩散层多孔介质的空间,阻碍阴极侧的 CO_2 向催化层扩散,且产生 CO 排出,造成阴极发生水淹,不利于电解池正常工作。

为便于比较大尺寸流场中水流速度的影响,本文中对电解池在厚度方向截取多个平面,并对每个平面的物理量进行积分平均,不同水流速度时典型组分的质量分数和水饱和度的积分分布曲线如图 12 所示。

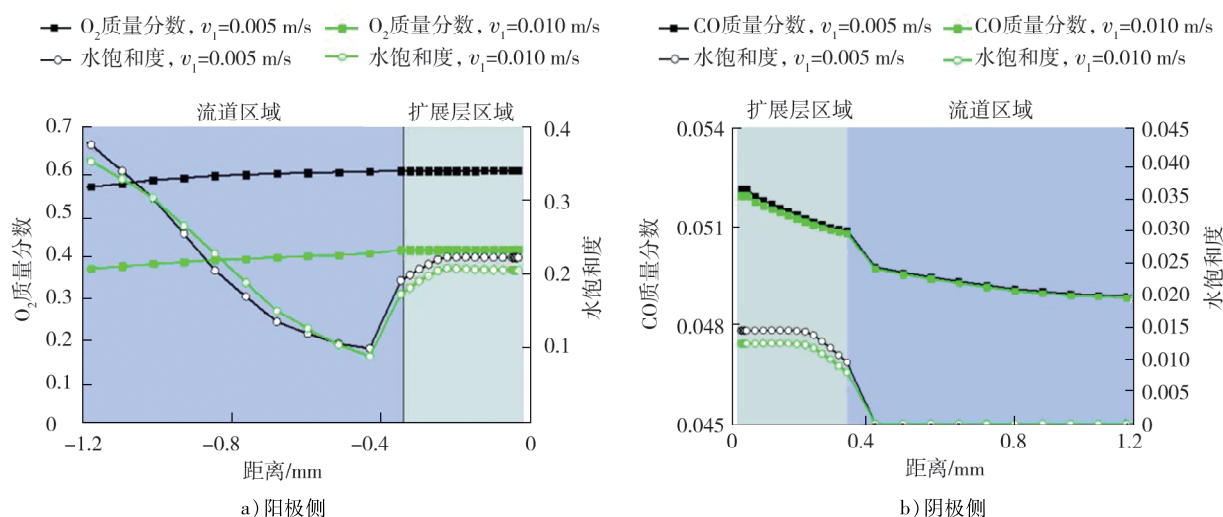


图 12 不同水流速度时电解池中典型组分的质量分数和水饱和度的积分分布曲线

由图 12 可知:与小尺寸单通道电解池不同,大尺寸电解池的阴、阳极扩散层中皆有液态水存在;在阳极侧,水流加快同样导致扩散层和流道内 O_2 含量大幅降低,表明水流速度可以改善 O_2 排出;但水流速度加快对扩散层和流道内水含量的影响特性相对复杂,在流道不同区域呈不同的变化趋势,在扩散层内水含量呈降低趋势;阳极侧扩散层水含量降低,从而导致阴极侧液态水含量降低,此时阴极侧 CO 质量分数也出现一定程度降低,说明降低水饱和度削弱了对气体扩散传输的阻碍,使得产生的 CO 能够更快地扩散出去。

4 结论

考虑电解池中的多相水气传输现象,基于欧拉-欧拉方法对 CO_2 还原电解池开展了数值研究,主要结论如下。

1) 在阳极侧流道内清楚地显示有大量液态水存在,其分布特征对阳极的水蒸气分布和 O_2 分布有明显影响;由于流道内空间被水占据,生成的 O_2 被水快速带走,流道内 O_2 含量很少, O_2 主要存在于阳极的扩散层内。

2) 水的流速越快,流道内的 O_2 含量越少,出口处的水饱和度越大,说明较快的水流速度可以加快生成气体排出,利于反应进行;但是流速越快,压降损失越大,因此在实际过程中应综合考虑,选择合适的流速。

3) 大尺寸流场中,由于水的排出不及时,相当一部分水通过质子交换膜传递到阴极侧;液态水传输到阴极催化层和扩散层,占据一部分多孔介质空间,阻碍阴极侧 CO_2 向催化层扩散,导致阴极发生水淹,这对电解池的正常工作不利。

4) 大尺寸流场中,水流速度的加快对扩散层和流道内水饱和度的影响特性相对复杂,在扩散层内水含量呈降低趋势,在流道不同区域呈不同的变化趋势;降低阳极侧扩散层水饱和度进而导致阴极侧液态

水饱和度降低,可在一定程度上改善阴极侧的气体传输。

参考文献:

- [1] 谢和平,刘涛,吴一凡,等.CO₂的能源化利用技术进展与展望[J].工程科学与技术,2022,54(1):145-156.
- [2] 唐兰勤,贾茵,朱志尚,等.光催化二氧化碳还原研究进展[J].物理学进展,2021,41(6):254-263.
- [3] 焦春学,慕红梅,高鹏,等.In₂O₃基催化剂在热催化二氧化碳加氢反应中的研究进展[J].燃料化学学报(中英文),2023,51(12):1701-1717.
- [4] ZHAI P B, GU X K, WEI Y, et al. Enhanced mass transfer in three-dimensional single-atom nickel catalyst with open-pore structure for highly efficient CO₂ electrolysis[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021,62:43-50.
- [5] 张少阳,商阳阳,赵瑞花,等.电催化还原二氧化碳制一氧化碳催化剂研究进展[J].化工进展,2022,41(4):1848-1857.
- [6] BACK S, JUNG Y, YEOM M S. Active sites of Au and Ag nanoparticle catalysts for CO₂ electroreduction to CO[J]. Acs Catalysis, 2015,5(9):5089-5096.
- [7] GU Z, YANG N, HAN P, et al. Oxygen vacancy tuning toward efficient electrocatalytic CO₂ reduction to C₂H₄[J]. Small Methods, 2018,3(2):1800449.
- [8] DIERCKX C S, LIU Y, CORDOVA K E, et al. The role of reticular chemistry in the design of CO₂ reduction catalysts[J]. Nature Materials, 2018,17(4):301-307.
- [9] HOANG T T H, VERMA S, MA S, et al. Nano porous Copper-Silver alloys by additive-controlled electro-deposition for the selective electroreduction of CO₂ to ethylene and ethano[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018,140(17):5791-5797.
- [10] YANG Q, WU Q L, LIU Y, et al. Novel bi-doped amorphous SnO_x nanoshells for efficient electrochemical CO₂ reduction into formate at low overpotentials[J]. Advanced Materials, 2020,32(36):2002822.
- [11] 张瑞,吕伟欣,雷立旭. H型电解池中CO₂电化学还原的阳极电解液问题[J].电化学,2017,23(1):72-79.
- [12] GABARDO C M, O' BRIEN C P, EDWARDS J P, et al. Continuous carbon dioxide electroreduction to concentrated multi-carbon products using a membrane electrode assembly[J]. Joule, 2019,3(11):2777-2791.
- [13] 古月圆,韦聚才,李金东,等.电化学还原二氧化碳电解器相关研究概述及展望[J].储能科学与技术,2020,9(6):1691-1701.
- [14] SOTO Á M, LAKE J R, VARANASI K K. Transient effects caused by gas depletion during carbon dioxide electroreduction[J]. Langmuir, 2022,38(3):1020-1033.
- [15] 黄琳琳,戴常超,刘峻峰,等.CFD模拟用于电催化反应器电极结构及进水方式的优化[J].环境工程学报,2020,14(10):2742-2750.
- [16] LI X, HAN K, SONG Y. Dynamic behaviors of PEM fuel cells under load changessciencedirect[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020,45(39):20312-20320.
- [17] YANG W, CHA D, KIM Y. Effects of flow direction on dynamic response and stability of nonhumidification PEM fuel cell[J]. Energy, 2019,185:386-395.
- [18] JIN L, WANG X J, ZHU J W, et al. Sensitivity analysis of proton exchange membrane fuel cell performance to operating parameters and its applicability assessment under different conditions[J]. Energy Conversion and Management, 2021,228:113727.
- [19] 方远鑫,肖武,姜晓滨,等.膜分离耦合CO₂电催化加氢制甲酸工艺的设计及模拟[J].化工学报,2021,72(9):4740-4749.
- [20] WANG H, LEUNG D Y C, XUAN J. Modeling of a microfluidic electrochemical cell for CO₂ utilization and fuel production[J]. Applied Energy, 2013,102:1057-1062.
- [21] NAM J H, KAVIANY M. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single-and two-layer PEMFC diffusion medium[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003,46(24):4595-4611.
- [22] NGUYEN T V. Modeling two-phase flow in the porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated flow fields[J]. Fluid Mechanics,1999,99(14):222-241.

(下转第36页)