中国工程热物理学会
Chinese Society of Engineering Thermophysics

2023 年度传热传质学术年会论文集

多孔介质传热传质分册

中国工程热物理学会
2023· 北京

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233005

冷冻干燥过程中压力的影响特性研究

刘莹[1,2]，王昊成[1]，赵延兴[1,2]，董学强[1,2]，公茂琼[1,2]
1.中国科学院理化技术研究所，北京，100190
2.中国科学院大学，北京，100049
(Tel：010-82543737，E-mail：liuying194@mails.ucas.ac.cn)

摘要：为探究压力对干燥效率的影响规律，本文基于解吸-升华模型建立带压冷冻干燥过程模型，计算结果与实验偏差在10%内。模拟了21.5%w/w球形甘露醇颗粒在不同来流压力(1~101.325kPa)的冷冻干燥过程，结果表明：干燥效率随压力增加先升高后降低，本文工况下干燥效率峰值在5~9kPa，干燥效率峰值随颗粒直径、来流温度和流速的增加向高压区移动，随孔隙直径的增加向低压区移动。带压干燥过程随干燥区增加，干燥速率逐渐表现为快速上升、匀速下降与快速下降的特点。

关键词：真空冷冻干燥；常压冷冻干燥；冷冻干燥效率；干燥效率峰值；传热传质

0 前言

真空冷冻干燥(VFD,Vacuum Freeze drying)主要包括冻结、升华干燥(初次干燥)和解吸干燥(二次干燥)，其中升华干燥主要去除自由水(总含水量的65~90%)，解吸干燥去除以物理或化学方式与固体基质结合的结合水(总含水量的10~35%)。升华干燥需要维持高真空环境导致VFD成本高，效率低[1]。

与真空冷冻干燥相比，Meryman(1959)提出的常压冷冻干燥省去抽真空设备，采用对流换热方式，传热效率提高，能源损耗较真空冷冻干燥低30~40%[2]。常压冷冻干燥(AFD，Atmospheric freeze drying)是指在常压或接近常压下以低于物料冰点温度进行对流干燥，依靠物料周围的水蒸气分压与升华界面上的饱和蒸汽压差使得冷冻物料中的水分得以升华[3]。尽管常压冷冻干燥能耗低，物料质量高，但仍存在干燥效率低、干燥期间物料融化、物料收缩等问题。目前国内外学者多围绕基于吸附流化床和热泵除湿两种方式提高进行研究，此外，通过其他能量供应方式(如微波[4,5](加强热源与物料的传热)、超声波[6,7](减少内外传质阻力)、涡流管[8])或多种能量供应方式混合[1]提高常压冷冻干燥效率。

控制压力是影响干燥效率的重要工艺参数。传质阻力一定时，降低干燥压力，则物料内外压力梯度增大促进水蒸气向外输运，促进冰晶升华。但压力过低会导致对流太小，热导率降低，物料难以获取热量，干燥速率随之减慢，因此干燥压力有待优化。Sandall (1967)[9]等通过一维准稳态模型及试验(以火鸡肉块为材料)发现惰性气体压力在0~760mmHg范围内增加时干燥速率受压力影响存在峰值(压力范围7~17mmHg内)。一些学者考虑压力调节来提高干燥效率。Litchfield (1981)[10]等对6mm火鸡肉在恒压0.2/4mmHg、周期幂指数降压(933至22.1Pa)、周期匀速降压(933至25Pa)、周期方形

波压力变化 (933 至 25Pa、6mmHg 至 2/4mmHg) 四种控压策略下利用解吸-干燥模型计算比较干燥效率，结果表明周期循环压力法相较恒低压有助于提高干燥效率，但效果不及最优恒压值。Lombrana 和 Villaran (1997) [11]通过 2mm 球形谷物在吸附流化床常压冷冻干燥试验得出：随着压力由 760mmHg 降至 410mmHg，干燥效率增加，继续降压至 310mmHg，干燥效率无明显变化。现有研究仅关注带压冷冻干燥效率受压力单一因素的影响，未考虑其它工艺参数与压力协同作用对干燥效率的影响；控压策略仍依靠经验确定，压力调节范围小。

由于试验耗时长，冷冻干燥研究多以仿真模拟研究为主。升华干燥是整个干燥过程耗能占比最大、耗时最长的阶段[12]，因此对冷冻干燥效率研究聚焦于升华干燥阶段。目前常压冷冻干燥模型以冰界面均匀退却模型 (URIF)为主[13, 14]，还包括一些经验或半经验动力学模型[15, 16]。经验或半经验动力学模型受到物料的种类和形状等参数限制适用性差，而 URIF 模型虽然在形式上较为简洁，但干燥过程的关键传热传质参数通常依靠具体实验获得，模型应用受工况改变限制；解吸-升华模型同时考虑惰性气体与水蒸气的传热传质过程，与 URIF 模型与经验动力学模型比较，对惰性气体压力的影响机制描述更为全面具体；然而传统解吸-升华的模型外表面的边界条件固定(多为第二类边界条件)，忽略了物料外部非稳态环境温度、压力、浓度、流动场间的交互影响。

因此，本文将外部流动场引入解吸-升华模型来描述干燥物料外部流场变化，建立球形甘露醇颗粒带压冷冻干燥的热-质耦合的物理模型，探究压力及其他因素与压力协同作用对带压冷冻干燥过程干燥效率的影响规律，为带压冷冻干燥控压策略设计提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 模型描述

本文模拟干燥流道内球形甘露醇冷冻颗粒的升华干燥过程，如图 1 所示，冷冻颗粒在流道中间，入口均匀来流为干燥物料提供升华所需热量。干燥过程中物料表面的冰晶最先升华，随着干燥的进行，升华界面逐渐向物料内部移动，界面处的产生的水蒸气在浓度梯度驱动下通过干燥区的孔隙离开物料，升华界面逐渐向内移动直到升华干燥结束。已完成升华干燥的区域称为干燥区，未完成的为冻结区。干燥区由固体基质和孔隙组成，冻结区由固体基质和孔隙内冰晶组成，两者通过升华界面进行区分。

本文以传统冷冻干燥模型中包含惰性气体流动的解吸-升华模型为基础建立模型。为简化控制方程，本研究作如下假设：

1)假设干燥物料均匀且各向同性；

2)物料内部满足局部热平衡假设；

3)升华仅发生在干燥层与冷冻层的界面，升华界面厚度无穷小；

4)外部流场和物料干燥区域内是处于理想状态的水蒸气与惰性气体的混合气体；

5)忽略升华阶段干燥层中结合水的影响；

6)冷冻层中无气体流动；

7)干燥过程中不考虑物料收缩和重力影响。

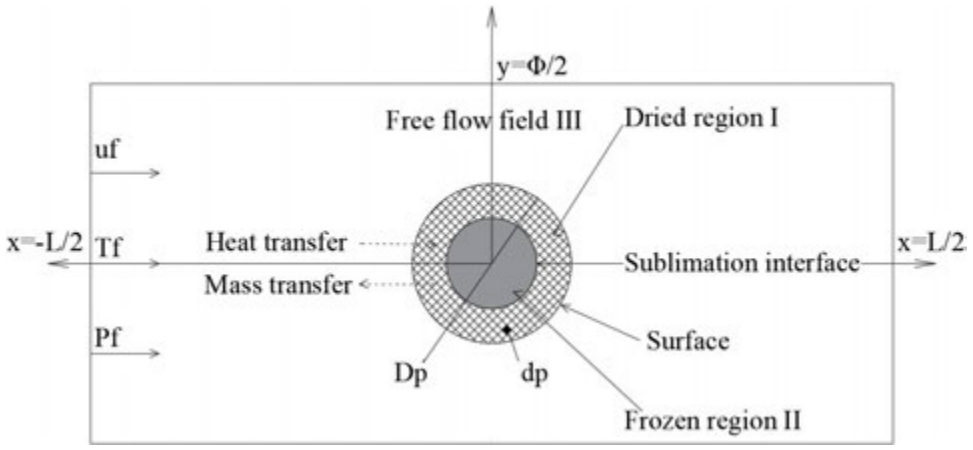


图 1 干燥过程示意图

Fig. 1 The diagram of the physical model.

1.2 求解方程

1.2.1 传热模型

对于隧道式常压冷冻干燥，均匀来流从干燥腔入口进入，流经物料表面并将热量传递给物料；在对流、传导、辐射等各种热物理现象的作用下，热量逐渐传递至物料内部，使多孔介质物料孔隙中的固态冰晶升华为水蒸气。本文仅考虑由对流、传导引起的热量交换。

在自由流场和干燥区中，热量传递以对流和传导为主，在冷冻区中，热量传递以传导为主。根据能量守恒定律可得到传热方程如下：

$$\frac{\partial T_f}{\partial t}+\underbrace{u_f\nabla T_f}_{对流}=\underbrace{\alpha_f\nabla^2 T_f}_{传导}\#(1)$$

$$\underbrace{\frac{\partial T_I}{\partial t}+\frac{1}{\rho_I c_{pI}}\nabla\left((N_v+N_i)c_{p,f}T_I\right)}_{对流}=\underbrace{\alpha_I\nabla^2 T_I}_{传导}\#(2)$$

$$\frac{\partial T_{II}}{\partial t}=\underbrace{\alpha_{II}\nabla^2 T_{II}}_{传导}\#(3)$$

式中，ρ、c_p、λ、α分别为有效密度、比热容、热导率与热扩散系数，下标 I，II，f 分别表示物料干燥区、冷冻区、水蒸气和惰性气体的混合气体；(N_v+N_i)是水蒸气和惰性气体的总质量通量。混合气体的物性采用物性混合规则计算。

本文假设多孔介质的物性参数为各向同性，以干燥物料的孔隙率ε为权重采用体积平均的思想对式干燥区和冷冻区的物性计算如下：

$$\rho_I=\varepsilon\rho_a+(1-\varepsilon)\rho_s,\ \ \rho_{II}=\varepsilon\rho_i+(1-\varepsilon)\rho_s\#(4)$$

$$c_{pI}=\varepsilon c_{p,a}+(1-\varepsilon)c_{p,s},\ \ c_{pII}=\varepsilon c_{p,i}+(1-\varepsilon)c_{p,s}\#(5)$$

$$\lambda_I=\varepsilon\lambda_a+(1-\varepsilon)\lambda_s,\ \ \lambda_{II}=\varepsilon\lambda_i+(1-\varepsilon)\lambda_s\#(6)$$

式中u_f为混合气体流速。对流项中流速通过连续性方程和 Navier–Stokes 方程联立求解。对自由流动区，其形式如下：

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t}+\nabla\left(\rho_f u_f\right)=0\#(7)$$

$$\rho_f\frac{\partial u_f}{\partial t}+\rho_f\left(u_f\cdot\nabla\right)u_f=-\nabla p_f+\mu\nabla^2 u_f-\mu\nabla\left(\nabla u_f\right)\#(8)$$

对干燥区的多孔介质孔隙内部流动，其形式如下：

$$\varepsilon\frac{\partial \rho_f}{\partial t}+\nabla\left(\rho_f u_f\right)=0\#(9)$$

$$\frac{1}{\varepsilon}\rho_f\frac{\partial u_f}{\partial t}+\frac{1}{\varepsilon^2}\rho_f\left(u_f\cdot\nabla\right)u_f=-\nabla p_f+\mu\frac{1}{\varepsilon}\nabla^2 u_f-\mu\frac{1}{\varepsilon}\nabla\left(\nabla u_f\right)-\frac{\mu}{\kappa}u_f\#(10)$$

式中μ为混合气体动力粘度；κ为干燥区渗透率。

1.2.2 传质模型

水蒸气传递由气体流动与自身扩散两部分共同作用，自由流场和物料干燥区的水蒸气传质方程如下：

$$\frac{\partial c_{f,v}}{\partial t}+\underbrace{\nabla\left(D\nabla c_{f,v}\right)}_{扩散}+\underbrace{u_f\cdot\nabla c_{f,v}}_{对流}=0\#(11)$$

$$\frac{\partial c_{l,v}}{\partial t}+\frac{1}{\varepsilon M_v}\nabla\cdot N_v=0\#(12)$$

式中c_v为水蒸气浓度；D为水蒸气与惰性气体的二元扩散系数。

由于流场为惰性气体-水蒸气组成的二元组分混合物，因此在外流场确定时，仅需求解单个组分的浓度场即可。本文模型求解水蒸气浓度分布，再根据外部压力场和水蒸气浓度场确定惰性气体浓度场。

尘气模型 (DGM) 考虑了所有可能的气体分子相互作用和碰撞[19]，因此惰性气体、水蒸气质量通量采用尘气模型来描述[20]：

$$N_v=M_v\left(\underbrace{k_1\nabla c_{l,v}}_{浓度差}+\underbrace{k_2\nabla c_l}_{总压差}\right)，\ N_i=M_i\left(\underbrace{k_3\nabla c_{l,i}}_{浓度差}+\underbrace{k_4\nabla c_l}_{总压差}\right)\#(13)$$

其中，k_1、k_3分别为由水蒸气和惰性气体浓度差导致的气体扩散系数；k_2、k_4分别为由混合气体总压差导致的水蒸气和惰性气体扩散系数，求解公式如下：

$$k_1=-\frac{D_{vi}^e D_{vK}^e+D_{vK}^e D_{iK}^e}{D_{vi}^e+x_i D_{vK}^e+x_v D_{iK}^e}，\ k_2=-p_v\frac{k}{\mu}\#(14)$$

$$k_3=-\frac{D_{iv}^e D_{iK}^e+D_{vK}^e D_{iK}^e}{D_{iv}^e+x_i D_{vK}^e+x_v D_{iK}^e}，\ k_4=-p_i\frac{k}{\mu}\#(15)$$

式中，D_{vK}^e、D_{iK}^e分别为多孔介质内水蒸气和惰性气体的有效克努森扩散系数，m^2/s，由$D_K^e=C_1\sqrt{\frac{RT}{M}}$计算得到，其中$C_1$为相对克努森扩散常数，其值为$\frac{\varepsilon}{\tau^2}\frac{1}{3}\sqrt{\frac{8}{\pi}}d_p$, τ为多孔介质迂曲度[18]，D_{vi}^e、D_{iv}^e为多孔介质内惰性气体和水蒸气二元气体的有效互扩散系数，m^2/s，本文采用 Fuller-Schettler-Giddings 关联式计算[21]，$D_{vi}^e=D_{iv}^e=C_2 10^{-2}\frac{T^{1.75}\sqrt{\left(\frac{1}{M_v}+\frac{1}{M_i}\right)}}{\left(V_v^{\frac{1}{3}}+V_i^{\frac{1}{3}}\right)^2 P}$，其中$C_2$是相对互扩散常数，其值为$\frac{\varepsilon}{\tau^2}$；$k$为多孔介质的渗透系数，

m^2，本文采用 Carman-Kozeny 表达式计算[22]，$k=\frac{d_p^2}{180}\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}$。

1.2.3 升华界面相变的热质守恒

基于局部热平衡假设，干燥区和冷冻区在升华界面温度相同，升华界面处热质耦合能量守恒方程如下：

$$N_{v,n}\Delta H_s M_a=\lambda_I\frac{\partial T_I}{\partial n}-\lambda_{II}\frac{\partial T_{II}}{\partial n}\#(16)$$

物料升华界面处的饱和蒸气压与温度相关，文献给出升华界面处水蒸气饱和蒸气压的计算公式[23]：

$$p_{sw}=10^{\left(-\frac{2663.5}{T}+12.537\right)}\#(17)$$

随着干燥过程进行，升华过程由物料表面向内部进行，升华界面移动速度由能量平衡计算得到：

$$v_n=-\frac{N_{v,n}}{(\rho_{II}-\rho_I)}\#(18)$$

1.3 模型参数, 初始与边界条件

甘露醇，又称 D-甘露醇，是自然界中含量最多的六碳糖醇。在冻干过程中，甘露醇常作为蛋白类活性成分的赋形剂、注射剂的填充剂，因此本文选用 21.5%w/w 甘露醇溶液的球形颗粒作为模拟材料，其相关物性如表 1 所示。

表 1 21.5%w/w 甘露醇物性参数

Table1 Physical properties of mannitol solution(21.5%w/w)

参数含义	参数	数值
冰晶密度	ρ_i	920[kg/m^3]
固体基质密度	ρ_s	1514[kg/m^3]
冰晶热容	$c_{p,i}$	2100[J/kg/K]
固体基质热容	$c_{p,s}$	1383[J/kg/K]
冰晶热导率	λ_i	2.56[W/m/K]
固体基质热导率	λ_s	0.2014[W/m/K]
升华焓	ΔH_s	2.84[MJ/kg]
孔隙率	ε	0.785
迂曲度	τ	$\sqrt{2}$

干燥流道内流场的初始条件为：

$$T_f\big|_{t=0}=T_f，\ p_f\big|_{t=0}=p_0，\ c_{f,v}\big|_{t=0}=0\#(19)$$

冷冻颗粒初始条件为：

$$T_I|_{t=0}=T_{II}|_{t=0}=T_0\#(20)$$

本文假设初始时刻冷冻颗粒干燥区内水蒸气浓度均匀分布，根据理想气体方程可到干燥区初始时刻混合气体总压力和水蒸气浓度为：

$$p_{I,a}\big|_{t=0}=p_0+p_{sw}(T_0)，\ c_{I,v}\big|_{t=0}=\frac{p_{sw}(T_0)}{RT_0}\#(21)$$

对于模型的边界条件，假设干燥流道入口为均匀来流，因此干燥流道入口条件为：

$$X = -\frac{L}{2}, u = u_f, T = T_f, c_{f,v} = 0 \#(22)$$

对干燥流道出口$X = \frac{L}{2}$处，压力出口条件静压为 0 (抑制回流)，温度、水蒸气浓度为默认流出条件。

本文通过不同尺寸的颗粒在不同工况下的干燥过程探究来流压力对干燥效率影响，模型参数如表 2 所示[18]。

表 2 模型参数

Table2 Operating conditions

参数含义	参数	数值
来流压力	p_0	1~101.325kPa
来流温度	T_f	253,258,263K
来流流速	u	0.1,0.3,0.5m/s
颗粒直径	D_p	0.1,0.5,2.0mm
颗粒内部孔隙直径	d_p	0.5,2.0,5.0μm
流道直径	Φ	0.1m
流道长度	L	0.2m
初始温度	T_0	200K

1.4 模型求解与验证

本文采用多物理场耦合求解软件 COMSOL Multiphysics 5.6 对上述模型进行求解，分别采用自由和多孔介质流动模块、多孔介质传热模块和多孔介质稀物质传递模块耦合对压力场、温度场和浓度场控制方程进行求解，升华界面升华潜热由浓度的拉格朗日算子计算的边界热源来表征。求解时以 2000 为临界雷诺数判断外流场为层流或湍流。时间离散采用向后差分法，求解步长为自由时间步长，容差由物理场控制。

本文采用带压对流解吸-升华模型对不同物料 (火鸡肉块、苹果块) 在大气压下的干燥过程进行计算，计算条件及结果如表 3 所示，残余含水随时间时间变化如图 2 所示。图 2(a)表示本文模型计算 6mm 火鸡肉的常压干燥过程与 Sandall (1967) [9]文献模型的偏差在 8.3%，图 2(b)表示本文模型计算 8mm 苹果块的常压干燥过程与 J.V. Santacatalina (2015) [24]文献实验值的偏差在 10%，该结果验证了本文模型可行性。造成差异的原因可能在于模型对物性的均匀描述与实际材料不同。

表 3 模型验证

Table3 Model validation

计算条件		
	火鸡肉	苹果块
物料尺寸	25.4mm*25.4mm*6.0mm	8.8mm*8.8mm*8.8mm
流道直径	Φ50mm,L90mm 圆柱通道	
惰性气体压力	101.325kPa	
惰性气体流速	0.68m/s	2.00m/s

惰性气体温度	266.45K	263.15K
	计算结果	
文献	60.0h	37.5h
本文	65.0h	33.7h
偏差	8.3%	10%

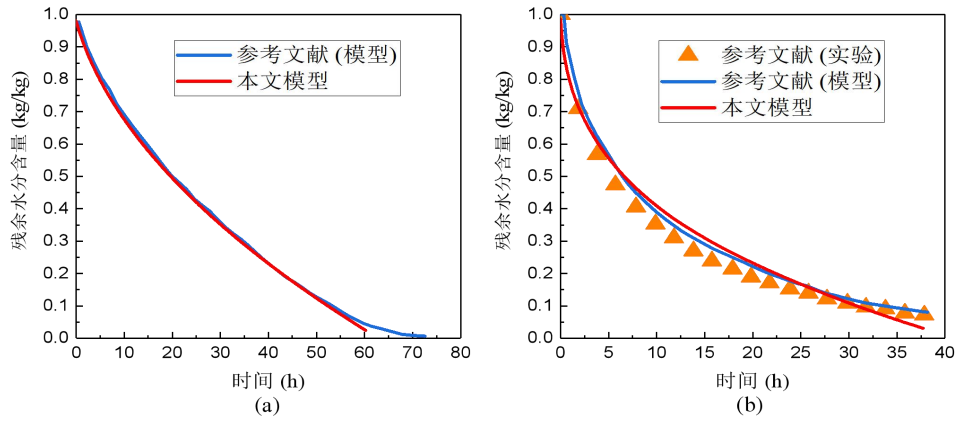


图 2 模型与文献对比

Fig. 2 Validation against literature (a) : Sandall (1967); (b) : J.V. Santacatalina (2015)

2 结果与讨论

2.1 干燥过程分析

以 0.1m/s、263K 来流下 0.5μm 孔隙直径的 2.0mm 颗粒为例进行干燥过程分析。图 3 为不同时刻颗粒内部水蒸气浓度分布，由于冷冻区内无气体流动，该图也可观察到颗粒干燥区变化。由升华界面包裹的冷冻区随干燥过程逐渐减少，当颗粒干物质残余含水量降至 1%时[17]，干燥过程结束。图 4 为不同时刻颗粒内部温度分布，冷冻区热导率高于干燥区，冷冻区温度分布较干燥区更为均匀。外部流场导致迎风面较背风面干燥快。

图 5(a)为不同压力下残余水含量随时间变化，相同残余含水量下 9kPa 所需干燥时间最短。图 5(b)为不同压力工况的干燥过程中干燥速率，如图所示，带压冷冻干燥过程根据干燥速率可分为快速上升段、匀速下降段与快速下降段。在高含水量时，经过短暂的升温过程后物料达到来流压力对应的饱和温度，物料表层冰晶开始升华，干燥速率快速上升；随着含水量降低，升华界面向物料内部移动。热量传至颗粒表面后通过干燥层传至升华表面，从而使升华界面发生升华产生水蒸气，水蒸气由干燥层向颗粒外部迁移。该过程中，颗粒干燥层温度与浓度梯度随着干燥层厚度增加而增加，物料含水量越低，干燥速率越低；当含水量降低至一定值时干燥速率与含水量曲线出现“凸形”，干燥速率快速下降。

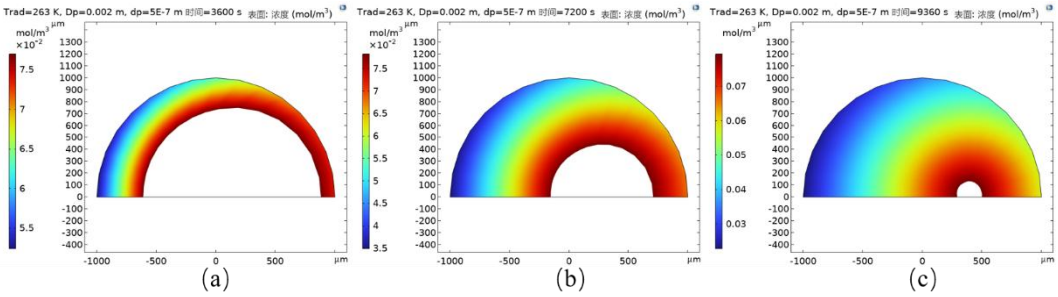


图 3 不同时刻颗粒的水蒸气浓度温度分布：(a) 3600s, (b)7200s, (c) 9360s

Fig. 3 Vapor pressure distribution during sublimation drying process after (a) 3600s, (b)7200s, (c) 9360s.

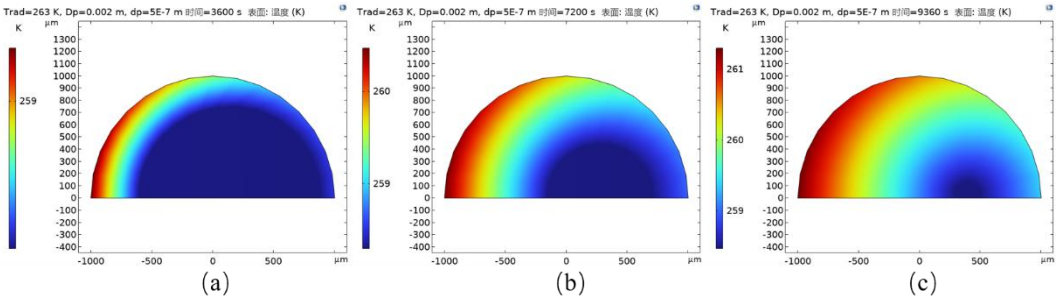


图 4 不同时刻颗粒的温度分布：(a) 3600s, (b)7200s, (c) 9360s

Fig. 4 Temperature distribution during sublimation drying process after (a) 3600s, (b)7200s, (c) 9360s.

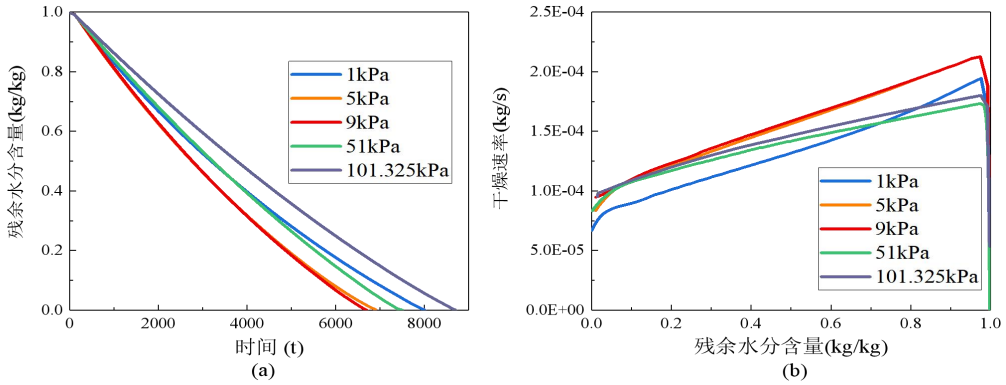


图 5 不同压力工况下残余含水量与干燥速率随干物质含水量变化

Fig. 5 Variations of moisture ratio and sublimation rate during drying process with different pressure.

2.2 压力对干燥效率的影响

干燥时间用来表征表示整个干燥过程的干燥效率，干燥时间越长，干燥效率越低。本文选取 1~101.325kPa 范围内 14 个压力工况进行计算，干燥时间越低意味着干燥效率越高。从图 6(a)可看出对 0.1~2.0mm 直径球形颗粒的带压冷冻干燥，随着来流压力增加，干燥效率出现先增加后降低的趋势，干燥效率在转折点处出现峰值。颗粒直径越

大，干燥效率越低。

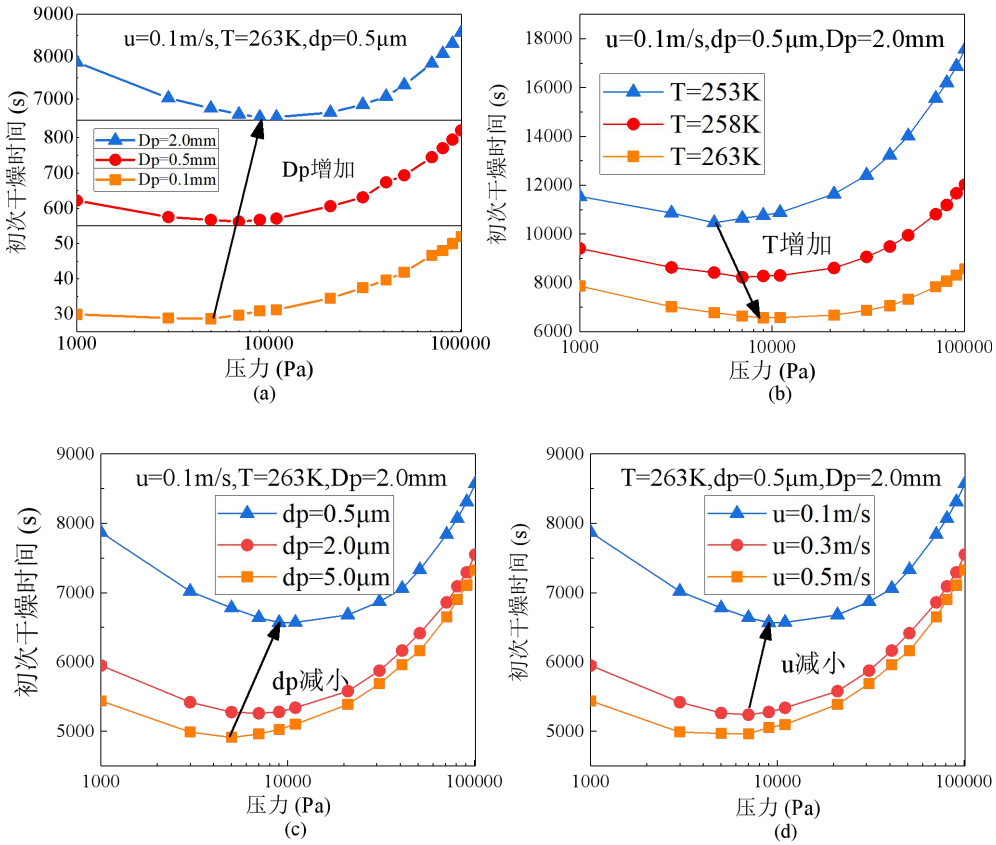


图 6 工况参数对干燥时间的影响：(a) 颗粒直径, (b)来流温度, (c) 空隙直径, (d)来流流速

Fig. 6 Effect of operating parameters on drying time: (a) particle diameters, (b)pore diameters, (c) inlet temperatures, (d) inlet velocities.

对 0.1m/s 来流下 0.5μm 孔隙直径的 2.0 mm 颗粒，来流温度由 253K 增至 263K 时，如图 6(b)所示，随着来流温度的提高，干燥效率越高，干燥效率峰值压力向高压方向移动。对于 0.1m/s、263K 来流下 2.0mm 颗粒，内部孔隙直径由 5.0μm 减小至 0.5μm，如图 6(c)所示，随着颗粒内部孔隙直径的降低，干燥效率降低，干燥效率峰值压力向高压方向移动。图 6(d)表明随着来流流速由 0.3 m/s 减小至 0.1m/s，0.5μm 孔隙直径的 2.0mm 颗粒干燥效率峰值向高压方向移动，而流速由 0.5 m/s 减小至 0.3m/s 时，干燥效率峰值无变化。流速越大，干燥效率越大。

3 结　论

本文以传统的解吸-升华模型为基础建立了描述带压冷冻干燥过程的模型，通过引入外部流动场来描述物料外部非稳态温度、压力、浓度、流动场对带压冷冻干燥效率的影响。模拟结果与文献中常压下 6mm 厚火鸡肉块的模拟结果与 8mm 厚苹果块的实验结果吻合较好，偏差不超过 10%，验证了本文模型的可行性。采用本文模型对 21.5%w/w 球形甘露醇颗粒的带压冷冻干燥过程进行计算，对比不同颗粒直径(0.1,0.5,2.0mm)、颗粒内部孔隙直径(0.5,2.0,5.0μm)、来流温度(253,258,263K)、来流流

速(0.1,0.3,0.5m/s)下的 1~101.325kPa 范围来流压力的冷冻干燥效率发现随着来流压力增加，干燥效率出现先升高后降低的趋势，干燥效率在转折点处出现峰值(5~9kPa)。峰值对应压力随颗粒直径、来流温度、流速增加向高压移动，随内部孔隙直径增加向低压移动。干燥效率随颗粒直径增加而减小，随内部孔隙直径、来流温度、流速增加而增加。随着干燥过程进行，干燥区内部传热传质阻力增加，带压冷冻干燥过程的干燥速率随残余含水量减小逐渐呈现快速上升、匀速下降与快速下降段三个特征。

参考文献

[1] REYES A, VEGA R V, BRUNA R D. Effect of Operating Conditions in Atmospheric Freeze Drying of Carrot Particles in a Pulsed Fluidized Bed [J]. Drying Technology, 2010, 28(10): 1185-92.

[2] WOLFF E, GIBERT H. ATMOSPHERIC FREEZE-DRYING PART 1 : DESIGN, EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND ENERGY-SAVING ADVANTAGES [J]. Drying Technology, 1990, 8(2): 385-404.

[3] MERYMAN H T. SUBLIMATION FREEZE-DRYING WITHOUT VACUUM [J]. Science, 1959, 130(3376): 628-9.

[4] EIKEVIK T M, ALVES O, BANTLE M. Microwave-Assisted Atmospheric Freeze Drying of Green Peas: A Case Study [J]. Drying Technology, 2012, 30(14): 1592-9.

[5] DUAN X, LIU W, REN G Y, et al. Comparative study on the effects and efficiencies of three sublimation drying methods for mushrooms [J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2015, 8(1): 91-7.

[6] MELLO R E, FONTANA A, MULET A, et al. Ultrasound-assisted drying of orange peel in atmospheric freeze-dryer and convective dryer operated at moderate temperature [J]. Drying Technology, 2020, 38(1-2): 259-67.

[7] MERONE D, COLUCCI D, FISSORE D, et al. Energy and environmental analysis of ultrasound-assisted atmospheric freeze-drying of food [J]. Journal of Food Engineering, 2020, 283.

[8] RAHMAN S M A, MUJUMDAR A S. A novel atmospheric freeze-drying system using a vibro-fluidized bed with adsorbent [J]. Drying Technology, 2008, 26(4): 393-403.

[9] SANDALL O, KING C, WILKE C. The Relation Between Transport Properties and Rates of Freeze-Drying of Poultry Meat [J]. AIChE Journal, 1967, 13: 428-38.

[10] LITCHFIELD R J, FARHADPOUR F A. CYCLICAL PRESSURE FREEZE-DRYING [J]. Chemical Engineering Science, 1981, 36(7): 1233-8.

[11] LOMBRANA J I, VILLARAN M C. The influence of pressure and temperature on freeze-drying in an adsorbent medium and establishment of drying strategies [J]. Food Research International, 1997, 30(3-4): 213-22.

[12] RATTI C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review [J]. Journal of Food Engineering, 2001, 49(4): 311-9.

[13] WOLFF E, GIBERT H. ATMOSPHERIC FREEZE-DRYING .2. MODELING DRYING KINETICS USING ADSORPTION-ISOTHERMS [J]. Drying Technology, 1990, 8(2): 405-28.

[14] CLAUSSEN I C, ANDRESEN T, EIKEVIK T M, et al. Atmospheric freeze drying - Modeling and simulation of a tunnel dryer [J]. Drying Technology, 2007, 25(12): 1959-65.

[15] BANTLE M, EIKEVIK T M. Parametric Study of High-Intensity Ultrasound in the Atmospheric

Freeze Drying of Peas [J]. Drying Technology, 2011, 29(10): 1230-9.

[16] BANTLE M, KOLSAKER K, EIKEVIK T M. Modification of the Weibull Distribution for Modeling Atmospheric Freeze-Drying of Food [J]. Drying Technology, 2011, 29(10): 1161-9.

[17] RAVNIK J, GOLOBIC I, SITAR A, et al. Lyophilization model of mannitol water solution in a laboratory scale lyophilizer [J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2018, 45: 28-38.

[18] CAPOZZI L C, BARRESI A A, PISANO R. Supporting data and methods for the multi-scale modelling of freeze-drying of microparticles in packed-beds [J]. Data in Brief, 2019, 22: 722-55.

[19] 林伟森. 质子导体固体氧化物可逆电池多孔电极中的气体扩散研究 [D]; 广东工业大学, 2022.

[20] 孔为. 固体氧化物燃料电池和磁控溅射阴极的理论分析与优化设计 [D]; 中国科学技术大学, 2012.

[21] WELTY J. Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer [J]. 1969.

[22] ERGUN S, ORNING A A. FLUID FLOW THROUGH RANDOMLY PACKED COLUMNS AND FLUIDIZED BEDS [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1949, 41(6): 1179-84.

[23] MARTI J, MAUERSBERGER K. A SURVEY AND NEW MEASUREMENTS OF ICE VAPOR-PRESSURE AT TEMPERATURES BETWEEN 170 AND 250K [J]. Geophysical Research Letters, 1993, 20(5): 363-6.

[24] SANTACATALINA J V, FISSORE D, CARCEL J A, et al. Model-based investigation into atmospheric freeze drying assisted by power ultrasound [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 151: 7-15.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：233008

全钒液流电池电堆多维等效阻力网络模型

张任重，李家宸，张之阔，杨卫卫*
（西安交通大学，热流科学与工程教育部重点实验室，能源与动力工程学院，陕西西安，710049）
(Tel：029-82664348, Email：yangww@mail.xjtu.edu.cn)

摘要： 在全钒液流电池的研究中，传统的等效模型无法充分考虑带流场结构电堆内部的物理场分布。因此，本文在考虑电极不均匀变形的情况下，建立了一种多维等效阻力网络模型，该模型在考虑到单电池内部物理场分布的同时对电堆进行仿真。模型采用 Hardy-Cross 法迭代计算流道及电极内的流量分布情况，再基于流场的分布，耦合分块模型以及等效电路模型求解电池的充放电和物质传递过程。计算获得的多物理场分布与实验以及三维 CFD 仿真结果具有良好的一致性。此外，本文还探究了全钒液流电池电堆中的流量分布情况以及电堆的充放电过程，为全钒液流电池电堆等效模型的开发提供了参考。

关键词： 全钒液流电池；网络模型；电堆等效模型；侵入电极

0 前言

在各种储能系统中，全钒液流电池作为一种电化学储能技术，由于其电池正负极均采用钒离子作为活性物质，避免了离子的交叉污染，且功率和容量相互独立，可以通过增加电解液体积增加电池容量，通过增加电池数量提高电池输出功率，因此针对全钒液流电池特别是液流电池电堆的研究兴趣日益增加。

近年来，许多研究人员从各种不同角度优化了电池的运行工况，通过改变流场结构以及流量策略等方式提升了电池性能。Konig[1]等人使用多物理电池模型和所提出的瞬时效率确定方法来推导效率与流量的关系。应用优化算法来识别由充电状态（SoC）和电流定义的操作点的最佳流速，进行了流量优化。Messaggi[2]等人进行了叉指型流道和蛇形流道液流电池的三维仿真，探究了其中的多物理场分布特点，但是使用三维高精度模型需要较大的计算资源以及计算时间，难以适应液流电池规模放大的要求。Wandschneider[3]等人考虑支路电流建立了三电堆模型，研究了电堆之间管路连接方式对于支路电流的影响。Konig[4]等人对全钒液流电池沿流动方向进行了分层，并探究了其电流以及过电位分布，但是无法考虑到单电池流道结构的影响。Ke[5]提出了一种单电池的二维等效模型，结合所提出的等效模型进行了最大电流密度预测。Gundlapalli[6]等人结合有限元模拟进行分析将流动网络模型运用于蛇形流场，并且考虑了侵入电极的影响，该模型可以计算出电极内的流量和流道内的流量的分配占比。

Ha[7]等人研究了关于液流电池的两层网络流动模型，该模型有利于求解各种流场结构中的流动问题，但没有对其他物理场进行考虑。此外，同组 Jiao[8]等人探究了蛇形流场全钒液流电池的三维宏观分块网络模型，该模型研究了蛇形流场的多物理场分布以及

基金项目：国家自然科学基金（No.51876159）

不同电极压缩率下电池性能。

本文将使用多维等效阻力网络模型求解全钒液流电池电堆中的流动问题，结合分块模型求解电堆中的多物理场，并利用相同条件下的实验结果对耦合模型进行验证，希望通过这个模型可以对液流电池电堆系统进行更好的仿真分析，获得电堆内部单电池物理场分布。

1 模型

1.1 物理几何模型

为了充分验证本文所创建的多维等效阻力网络模型，图 1 为蛇形流场液流电池几何模型，其中电极板长宽均为 42mm，其他参数与文献[9, 10]中模型一致，用以对比有限元模型与多维等效阻力网络模型的预测结果。

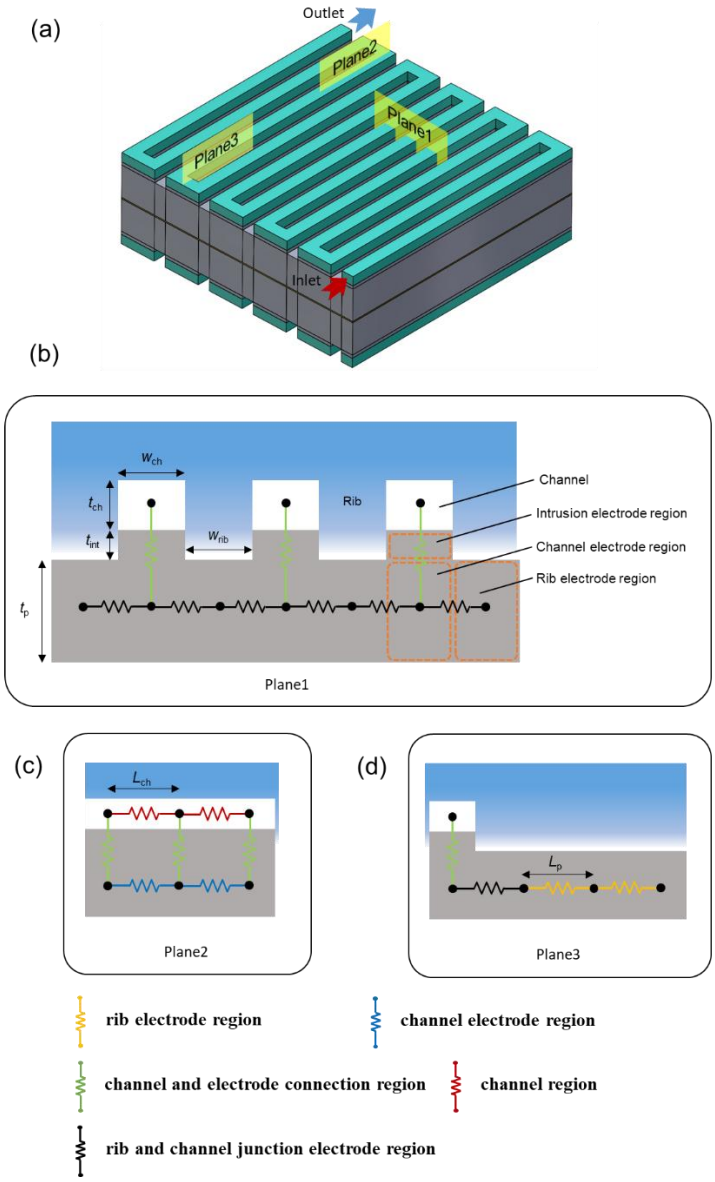


图 1 结构示意图：(a) 带蛇形流场的液流电池 (b) 包涵流道电极连接区域的切面 (c) 包涵流道下电极

的切面 (d) 包涵肋下电极的切面

表 1 几何参数

参数	符号	值
电极初始高度	d_0	6mm
流道宽	w_{ch}	2mm
流道初始高度	d_{ch}	2mm
肋宽	w_{rib}	2mm

由于电池装配压力使得电极压缩变形，部分电极会入侵至流道内。不同装配压力下电极压缩率不同，压缩率由下式计算

$$CR=1-\frac{d_p}{d_0} \tag{1}$$

其中 CR 为电极压缩率、d_0 为电极初始厚度(mm)、d_p 为压缩后电极厚度(mm)。不同压缩率下电极厚度、电极入侵高度、孔隙率和渗透率均由文献[10]中实验测得。其他电池参数均总结于表 2 当中。

表 2 传输及电化学参数

参数	符号	值	备注
电解液密度	ρ	1680 kg m^{-3}	[9]
电解液动力粘度	μ	4.928×10^{-3} Pa s	[11]
电解液体积	V	20mL	[9]
温度	T	297K	[9]
钒离子浓度	C_0	1.5mol L^{-1}	[9]
V^{2+}扩散系数	D_2	3.125×10^{-12} m^2 s^{-1}	[12]
V^{3+}扩散系数	D_3	5.93×10^{-12} m^2 s^{-1}	[12]
VO^{2+}扩散系数	D_4	5.0×10^{-12} m^2 s^{-1}	[12]
VO_2^+扩散系数	D_5	1.17×10^{-12} m^2 s^{-1}	[12]
质子交换膜厚度	d_m	0.2mm	[9]

1.2 假设与简化

液流电池多维等效阻力网络模型采用了以下假设：

（1）不考虑电池运行过程中温度的变化；

（2）忽略二价钒离子被空气氧化的反应的发生；

（3）由离子扩散导致的自放电反应是瞬时的，即正极侧不存在二价、三价钒离子，负极侧不存在四价、五价钒离子；

（4）质子浓度恒定；

1.4 单电池流动网络模块

1.4.1 单电池内部压降

相较于其他流通式液流电池集中参数法模型，本文最大的不同之处在于通过流动网络模型对单电池内的流量分布以及压降分布进行求解。流动网络如图 2 所示，单电池流动网络主要分为了肋下电极、流道下电极、肋和流道交界下电极、流道、流道和电极连接区域五个部分。

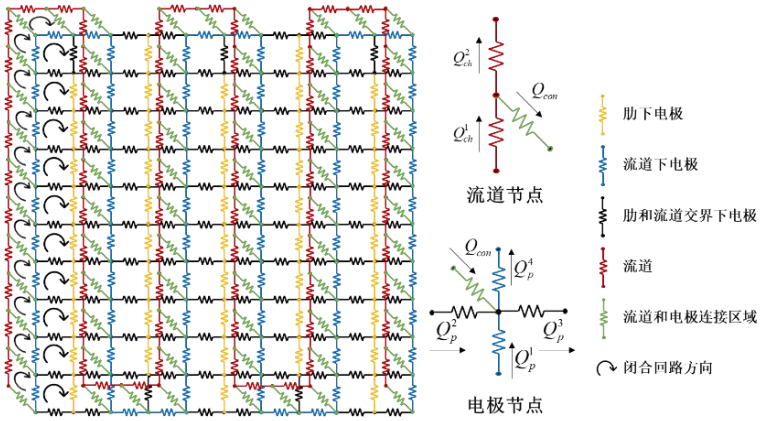


图 2 流动网络示意图

首先，关于流道内的压降主要包括两个部分，分别是沿程流阻以及弯头流阻造成的压降。沿程流阻是由于电解液在流道内流动摩擦造成的流动损失，弯头流阻则是由于蛇形流道以及叉指型流道拐角处流动方向改变，造成扰动所引起的损失。流道内的压降计算公式如下所示：

$$\Delta P_{ch} = \Delta P_f + \Delta P_b \tag{2}$$

其中 ΔP_{ch} 为电解液在流道中的总压降损失，ΔP_f 为沿程流动压降，ΔP_b 为弯头压降，因此在直流道部分只需要考虑沿程流动压降。

沿程流动压降可以由 Darcy-Weisbach 方程表示，

$$\Delta P_f = \frac{1}{2}\rho(\frac{Q_{ch}}{A_{ch}})^2 \frac{4fL_{ch}}{D_{h,ch}} \tag{3}$$

其中 ρ 为电解液密度，f 为矩形截面管的阻力系数，L_{ch} 为流动距离，$D_{h,ch}$ 和 A_{ch} 分别为矩形流道的水力直径以及横截面面积，矩形截面管的阻力系数可以由下式计算得到：

$$f = \frac{1}{\mathrm{Re}}13.84 + 10.38\exp(-\frac{3.4}{a}) \tag{4}$$

其中 a 为矩形流道宽度与深度之比，弯头压降与流动方向变化密切相关，其具体计算公式[13]可以表示为：

$$\Delta P_b = \frac{1}{2}\rho(\frac{Q_{ch}}{A_{ch}})^2 \xi_b \tag{5}$$

ξ_b 是在层流条件下取决于 Re 的弯头损耗系数：

当 $\mathrm{Re}<100$ 时：

$$\xi_b = 0 \tag{6}$$

当 $100<\mathrm{Re}<1000$ 时：

$$\xi_b = 0.4(\mathrm{Re})^{1/3}(1-0.2a+0.002a^2)(1+0.26(\frac{L_s}{D_{h,ch}})^{2/3}-0.0018(\frac{L_s}{D_{h,ch}})^2) \tag{7}$$

当 $1000<\mathrm{Re}<2200$ 时：

$$\xi_b = 3.8(1-0.1a+0.0632a^2)(1+0.12(\frac{L_s}{D_{h,ch}})^{2/3}-0.0003(\frac{L_s}{D_{h,ch}})^2) \tag{8}$$

在液流电池电极部分，由于考虑电极变形的影响，需要区分考虑肋下电极以及流道下电极不同空隙率以及渗透率的影响，因此电极区域被划分为流道下电极、肋下电极、肋和流道交界处电极，通过达西定律描述其中的压降规律：

$$\Delta P_p = \frac{\mu}{\kappa}(\frac{Q_p}{A_p})L_p + \beta(\frac{Q_p}{A_p})^2 L_p \tag{9}$$

其中 ΔP_p 表示电极中单位长度的压降，κ 为电极部分的渗透率，β 是 Forchheimer 系数，其公式如下所示：

$$\beta = \frac{1.75\rho}{\sqrt{150\kappa\varepsilon}} \tag{10}$$

其中 ε 为多孔介质孔隙率。

在液流电池电极与流道相连部分，则需要分别表示出电极以及流道内的压降，由于存在电极变形的影响，电极和流道连接区域的压降包括流道内的压降、侵入电极的压降、流道下电极的压降三个部分。因此，电极流道连接部分的压降可以表示为：

$$\begin{aligned}\Delta P_{con} = \frac{1}{2}\rho(\frac{Q_{con}}{A_{con}})^2\frac{4f(t_{ch}/2)}{D_{h,con}} + \frac{\mu}{\kappa_{ch}}(\frac{Q_{con}}{A_{con}})\frac{t_{p_ch}}{2} + \beta_{ch}(\frac{Q_{con}}{A_{con}})^2\frac{t_{p_ch}}{2} \\ + \frac{\mu}{\kappa_{intr}}(\frac{Q_{con}}{A_{con}})t_{p_intr} + \beta_{intr}(\frac{Q_{con}}{A_{con}})^2 t_{p_intr}\end{aligned} \tag{11}$$

其中 ΔP_{con} 表示电极与流道连接部分的压降，A_{con} 和 $D_{h,con}$ 分别为电极和流道连接部分横截面面积和水力直径，t_{p_ch} 和 t_{p_intr} 分别表示流道下电极厚度以及侵入电极厚度。

1.4.2 单电池压降数值迭代计算

本文在流阻网络模型的基础上，通过 Hardy-Cross 迭代方法进行求解，Hardy-Cross 求解方法的求解思路是通过流阻网络中每个节点的质量守恒，以及在流阻网络模型中闭合回路压降为零的特性进行迭代求解。

求解单电池内部流量和压力分布时，流道内节点的质量守恒方程可以表示为：

$$Q_{ch}^{1}-Q_{con}-Q_{ch}^{2}=0 \tag{12}$$

电极内节点的质量守恒方程则可以表示为：

$$Q_{p}^{1}+Q_{p}^{2}+Q_{con}-Q_{p}^{3}-Q_{p}^{4}=0 \tag{13}$$

此外，在单电池网络中选择闭合回路进行流量修正，依靠闭合回路压降为零的特性，闭合回路中的压降可以表示为：

$$\sum_{m=1}^{4}\theta_{m,n}\Delta P_{m,n}=0 \tag{14}$$

其中 n 表示第 n 个闭合回路，m 表示闭合回路中的第 m 个压降分支，$\theta_{m,n}$ 则是与闭合回路中的电解液流动方向有关。根据闭合回路中的压降表达式得到流量修正量，流量修正量可以表示为：

$$\Delta Q_{n}=\frac{\sum_{m=1}^{4}\theta_{m,n}\Delta P_{m,n}}{k\sum_{m=1}^{4}\frac{\partial(\Delta P_{m,n})}{\partial Q_{m,n}}\left|Q_{m,n}=Q_{m,n}^{i}\right.} \tag{15}$$

其中 i 表示迭代步数，k 表示修正系数，通过修正系数可以对 Hardy-Cross 迭代方法的收敛性以及收敛速度进行调解，一般而言，k 越大，收敛性越好，但是收敛速度有所下降。通过闭合回路进行流量修正，如下公式所示：

$$Q_{m,n}^{i+1}=Q_{m,n}^{i}-\theta_{m,n}\Delta Q_{n} \tag{16}$$

通过上式修正直至流量误差小于所规定的误差范围。

1.5 单电池物质传输模块

通过对电极进行分块计算处理，其中分块中心位置和流动网络节点重合，根据由 Hardy-Cross 迭代方法得到的流量分布结构，对每个电极分块以及流道分块进行计算，电极分块以及单电池等效电路模型如图 3 所示。

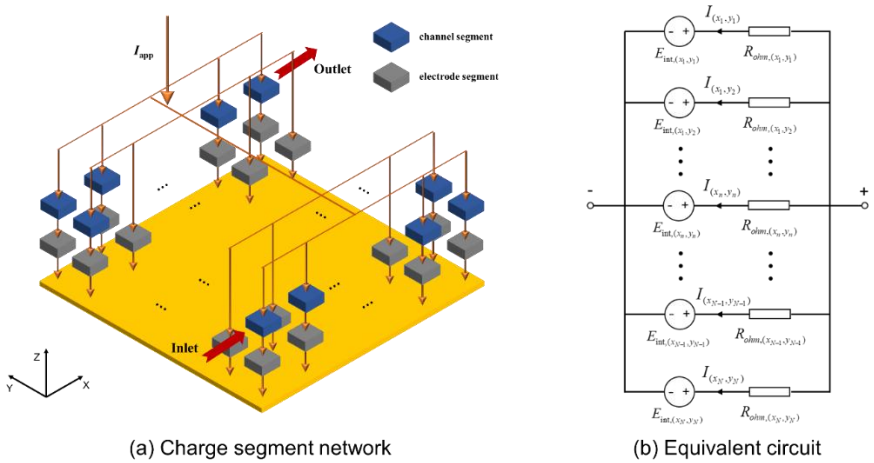


图 3 单电池分块模型以及等效电路模型

电极内的流量通过组分守恒计算，离子浓度变化由电流作用、进出口离子通量和跨膜扩散三部分导致，流道中的组分浓度则由对流以及扩散作用计算得到，由下式计算：

$$V_{\mathrm{e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}\frac{dc_{\mathrm{i,e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}}{dt}=\underbrace{Q_{\mathrm{e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}\left(c^{\mathrm{in}}_{\mathrm{i,e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}-c^{\mathrm{out}}_{\mathrm{i,e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}\right)}_{\text{Convection}}$$
$$+\underbrace{\frac{2A_{\mathrm{con},(\mathrm{x},\mathrm{y})}}{h_{\mathrm{ch}}}D_{\mathrm{i}}\left(c_{\mathrm{i,ch},(\mathrm{x},\mathrm{y})}-c_{\mathrm{i,e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}\right)-\frac{A_{\mathrm{con},(\mathrm{x},\mathrm{y})}}{h_{\mathrm{m}}}D^{\mathrm{m}}_{\mathrm{i}}c_{\mathrm{i,e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}}_{\text{Diffusion}}+S_{\mathrm{i}} \tag{17}$$

$$V_{\mathrm{ch},(\mathrm{x},\mathrm{y})}\frac{dc_{\mathrm{i,ch},(\mathrm{x},\mathrm{y})}}{dt}=\underbrace{\frac{2A_{\mathrm{con},(\mathrm{x},\mathrm{y})}}{h_{\mathrm{ch}}}D_{\mathrm{i}}\left(c_{\mathrm{i,e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}-c_{\mathrm{i,ch},(\mathrm{x},\mathrm{y})}\right)}_{\text{Diffusion}}+\underbrace{Q_{\mathrm{ch},(\mathrm{x},\mathrm{y})}\left(c^{\mathrm{in}}_{\mathrm{i,ch},(\mathrm{x},\mathrm{y})}-c^{\mathrm{out}}_{\mathrm{i,ch},(\mathrm{x},\mathrm{y})}\right)}_{\text{Convection}} \tag{18}$$

其中 $i=2,3,4,5$ 为不同价态钒离子种类，(x,y) 表示不同坐标下流道块或电极块的浓度，入口处流道块流入浓度等于储液罐内离子浓度 $c_{i,T}$，其中 S_{i} 为各价态钒离子源项，包括电流作用以及对侧钒离子跨膜造成的浓度变化，其表达式如表所示。

表 4 不同压缩率下电极参数

源项	表达式
S_2	$\frac{A_{\mathrm{con},(\mathrm{x},\mathrm{y})}}{h_{\mathrm{m}}}\left(-D^{\mathrm{m}}_{4}c_{4,\mathrm{e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}-2D^{\mathrm{m}}_{5}c_{5,\mathrm{e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}\right)+\frac{I_{\mathrm{e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}}{F}$
S_3	$\frac{A_{\mathrm{con},(\mathrm{x},\mathrm{y})}}{h_{\mathrm{m}}}\left(2D^{\mathrm{m}}_{4}c_{4,\mathrm{e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}+3D^{\mathrm{m}}_{5}c_{5,\mathrm{e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}\right)-\frac{I_{\mathrm{e},(\mathrm{x},\mathrm{y})}}{F}$

S_4	$\frac{A_{\mathrm{con},(\mathrm{x,y})}}{h_{\mathrm{m}}}\left(3D_2^{\mathrm{m}}c_{2,\mathrm{e},(\mathrm{x,y})}+2D_3^{\mathrm{m}}c_{3,\mathrm{e},(\mathrm{x,y})}\right)-\frac{I_{\mathrm{e},(\mathrm{x,y})}}{F}$
S_5	$\frac{A_{\mathrm{con},(\mathrm{x,y})}}{h_{\mathrm{m}}}\left(-2D_2^{\mathrm{m}}c_{2,\mathrm{e},(\mathrm{x,y})}-D_3^{\mathrm{m}}c_{3,\mathrm{e},(\mathrm{x,y})}\right)+\frac{I_{\mathrm{e},(\mathrm{x,y})}}{F}$

在流道出口处，流道内电解液作为储液罐的进口浓度，储液罐内离子浓度同样由组分守恒计算，如下式所示

$$V_T\frac{dc_{i,T}}{dt}=Q_{in}(c_{i,T}^{in}-c_{i,T}^{out}) \tag{19}$$

1.6 单电池电荷传输模块

在液流电池中，组分传输与电荷传输密不可分，如图 3 中所示，由于集电器的高导电性，它将所有电池段并联，因此分块模型中的每个电极块具有相同的输出电压，如下式所示

$$E_{cell}=E_{OCV,(x,y)}-\eta_{neg,(x,y)}-\eta_{pos,(x,y)}+I_{(x,y)}R_{ohm,(x,y)} \tag{20}$$

其中 E_{cell} 表示电池输出电压，E_{OCV} 是开路电压，η_{neg} 和 η_{pos} 是负侧和正侧的极化过电位，R_{ohm} 是总欧姆电阻。开路电压由能斯特方程计算，其中忽略了质子浓度变化

$$E_{OCV}=E_0+\frac{RT}{F}\ln\frac{c_{2,p}c_{5,p}c_{H^+}^2}{c_{3,p}c_{4,p}}=E_0'+\frac{RT}{F}\ln\frac{c_{2,p}c_{5,p}}{c_{3,p}c_{4,p}} \tag{21}$$

其中 E_0 为标准电势，$E_0'=1.4\mathrm{V}$ 为名义标准电势。

由于电化学反应发生在多孔电极表面，在电流的作用下电极表面的反应物会快速消耗，同时活性物质从电解液内传输电极纤维表面需要克服一定的传输阻力，因此电极表面上反应物离子浓度低于电解液内的离子浓度，由此导致的过电势成为浓度过电势。

$$\eta_{con}=\frac{GT}{F}\ln(\frac{c_s}{c_b})=\frac{GT}{F}\ln\left(1-\frac{i}{k_mFc_b}\right) \tag{22}$$

其中 c_s 为电极纤维表面离子浓度，c_b 为电解液主体浓度，k_m 为物质传输系数，负极二价、三价钒离子和正极四价、五价钒离子的物质传输系数不同，分别由式计算

$$k_{m,n}=1.608\times10^{-4}v^{0.4}=1.608\times10^{-4}\left(\frac{Q_{e,(x,y)}}{\varepsilon d_pW}\right)^{0.4} \tag{23}$$

$$k_{m,p}=2.613\times10^{-4}v^{0.4}=2.613\times10^{-4}\left(\frac{Q_{e,(x,y)}}{\varepsilon d_p W}\right)^{0.4} \tag{24}$$

活化液流电池中的欧姆电阻主要包括液流电池各个部分之间的欧姆电阻以及他们之间的接触电阻。多孔电极的电阻可以用欧姆定律来描述：

$$R_S=\frac{1}{\sigma_S(1-\varepsilon)^{1.5}}\frac{h_e}{2A_{con}} \tag{25}$$

式中σ_s为电极电导率。此外膜的电阻同样符合欧姆定律，可以表示为：

$$R_{\mathrm{m}}=\frac{1}{\sigma_{\mathrm{m}}}\frac{h_{\mathrm{m}}}{A_{con}} \tag{26}$$

式中 A_{con} 为相应电阻块的面积，σ_{m} 为膜的电导率。关于接触电阻，通过实验文献[14]中拟合的关联式计算。

1.7 电堆流动网络模块

1.7.1 电堆压降

单电池内的流量分布离不开整体电堆的流量以及压降分布，因此有必要从电堆维度考虑液流电池总体性能。如图 4 所示，从电堆的维度出发，除了单电池中包涵的流道流阻、电极流阻、流道与电极之间的流阻以外，还包括电堆和罐体之间管道流动阻力、液流框架中主流道流动阻力和液流框架中支流道流动阻力，在电堆层面，组成了新的流动网络，并且电堆流动网络中包含着单电池的网络模型，其中ΔP_{cell}表示单电池流动压降。

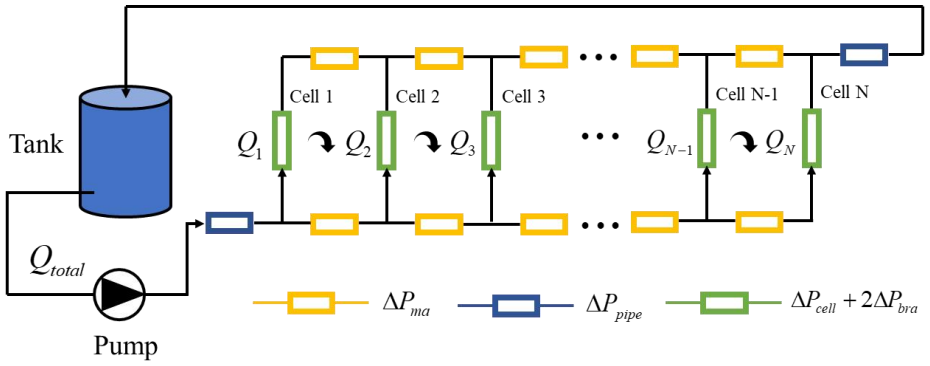


图 4 Z 型电堆电解液流动网络

液流框架中主流道、支流道、储液罐与电池由连接管路流动压降可以由沿程流动压降表示。由主流道流阻、支流道流阻以及单电池流阻所组成新的流阻网络，通过此流阻网络求解液流电池电堆内的流量以及压力分布。此外，液流电池电堆连接方式包括 U 型连接以及 Z 型连接，这是根据电堆流动进出口位置所决定的。

1.7.2 电堆压降数值迭代计算

电堆压降数值迭代计算过程与单电池数值迭代计算过程原理相似，求解液流电池电

堆流量分布时，则需要考虑液流电池电堆的进出口类型即 Z 型或 U 型。同样利用每个节点的进口流量和出口流量相等的特性，以及闭合回路压降为零的特性对液流电池电堆中的流量分布进行求解。闭合回路中流量修正式中的 $\left.\frac{\partial(P_{cell})}{\partial Q}\right|_{Q=Q_{cell}}$ 可以表示为：

$$\left.\frac{\partial(P_{cell})}{\partial Q}\right|_{Q=Q_{cell}} \approx \frac{\Delta P_{cell}\left|_{Q=Q_{cell}+\delta Q_{cell}}-\Delta P_{cell}\right|_{Q=Q_{cell}}}{\delta Q_{cell}} \tag{27}$$

其中 δQ_{cell} 为 Q_{cell} 的微小值，以此来获得电堆层面的流量修正值，通单电池内部流量迭代一样，通过上式修正直至流量误差小于所规定的误差范围，再通过所获得的液流电池电堆内的流量分布便可以获得电堆内的压降分布。

1.8 电堆等效电路模型

图 5 为电堆电流等效电路图，整个电路的输入电流为 I_{app}，电堆充电为正，放电为负，每个单电池为一个等效模块，由 1.5 章节中的分块模型组成，主流道和支流道均中电解液均等效为欧姆电阻 R_{ma} 和 R_{bra}，整个电堆电阻网络模块通过基尔霍夫电压定律和电流定律求解，求解方法与前人文献相似[15]。在电堆等效电路中，主流道和支流道的电阻通过欧姆定律计算：

$$R=\frac{L}{\sigma A} \tag{28}$$

其中σ为电解液电导率，会随着充电状态 SOC 的变化而变化，正负极电解液电导率分别由下式计算：

$$\sigma_{\text{neg}}=\sigma_3+\text{SOC}\left(\sigma_2-\sigma_3\right) \tag{29}$$

$$\sigma_{\text{pos}}=\sigma_4+\text{SOC}\left(\sigma_5-\sigma_4\right) \tag{30}$$

式中下标 2、3、4、5 分别代表四种钒离子 V^{2+}、V^{3+}、VO^{2+}、VO_2^+。

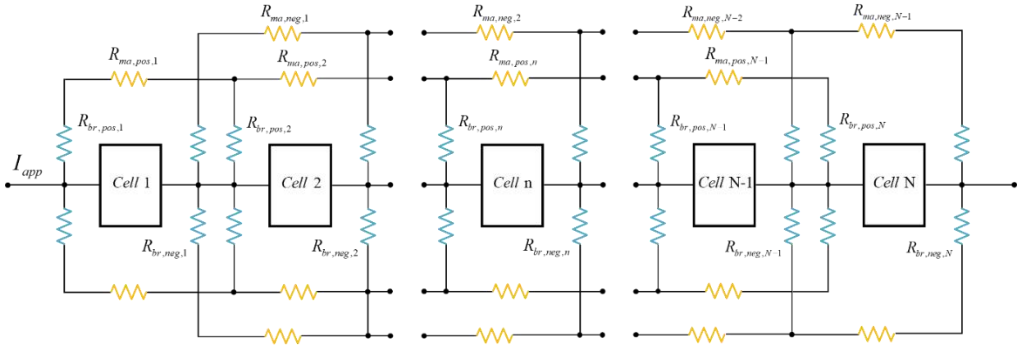


图 5 电堆网络电阻图

2 数值方法与模型验证

2.1 数值方法

本模型建立于 Matlab/Simulink 平台，利用流阻网络基于 Hardy-cross 迭代法通过自编 MATLAB 程序迭代求解，等效分块电阻使用 Simscape 模块搭建，利用 matlab Function 模块将自编程序计算结果与 Simscape 模块耦合，采用固定步长离散求解器进行求解，分辨率为 0.5s。

2.2 模型验证

为了验证模型的准确性，与文献[9]进行了电压验证，同时与文献中的有限元模型以及实验数据进行了单电池电压验证，结果发现网络模型对于电压与 SOC 关系的预测与文献数据较为符合，充放电曲线如图 6 所示。

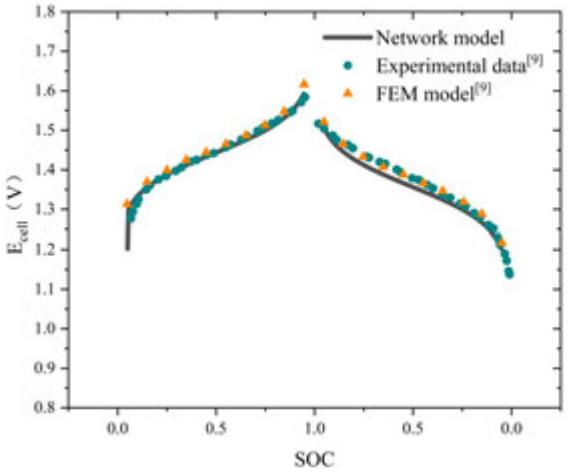


图 6 充放电曲线验证

为了验证阻力网络模型的准确性，本文针对不同流道结构以及不同电极面积进行了验证，首先采用了与文献[2]相一致的结构和电解液参数进行验证，如图 7 所示，发现阻力网络模型所预测的压降与三维有限元模型所预测的结果非常接近。此外，还选择了与文献[9]中压缩率为 55.7%时不同电极面积条件下的实验数据进行了对比，可以发现阻力网络模型与实验数据保持着较好的一致性，但在较大入口流速时存在一定的误差，这可能是由于侵入电极在较大流速时存在着更多的非线性流动阻力因素。

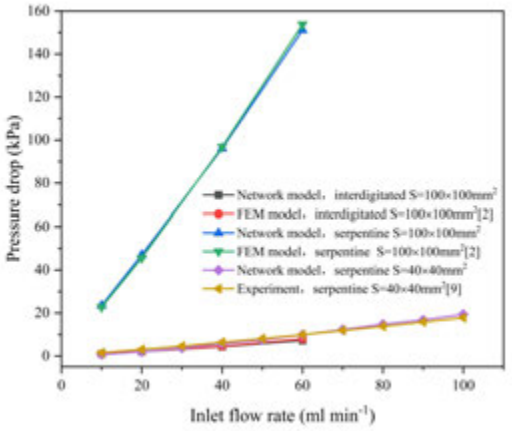


图 7 不同流量下压降曲线验证

此外，为了验证网络模型对于单电池内部压降、流量流速分布预测的准确性，本文选择了图 1 中所建立的几何结构进行了对比研究，有限元模型和网络模型压降、沿垂直入口流速 y 方向流速、V^{2+}浓度对比如图 8、9、10 所示，可以发现两种模型的压降对比比较符合，同时由于网络大小选取的原因，y 方向速度存在一定的误差，但是大体结果较为符合。关于钒离子浓度分布，网络模型和有限元模型在入口处具有较好的一致性，在出口处存在一定的误差，这是由于网络模型更加关注对流传质所造成的。

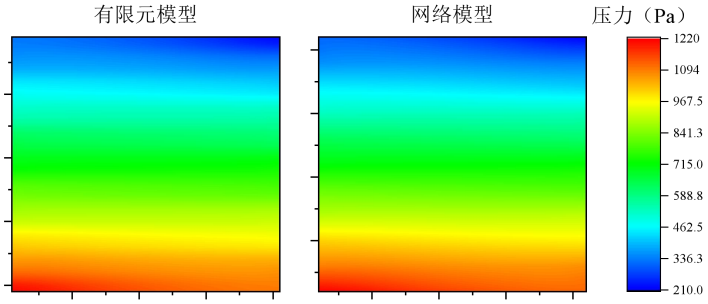


图 8 有限元模型和网络模型压降对比

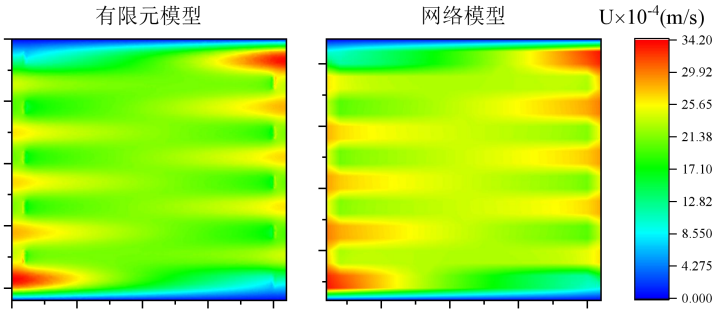


图 9 有限元模型和网络模型 y 方向速度对比

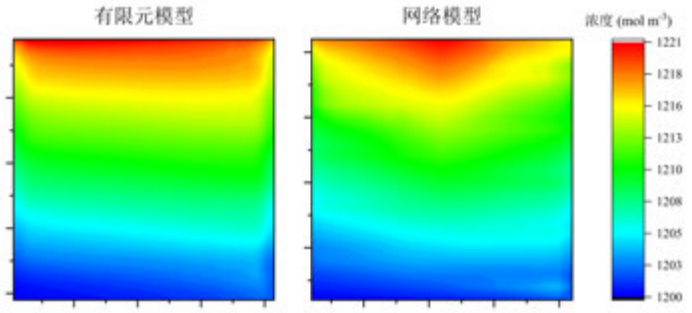


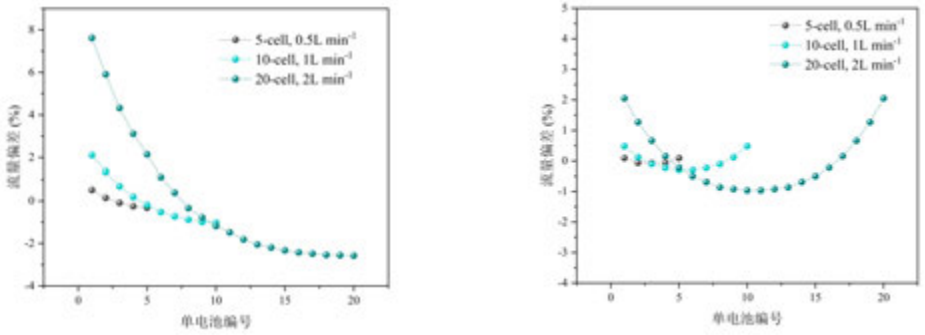
图 10 有限元模型和网络模型 V^{2+}浓度对比

3 结果与讨论

3.1 电堆中的流量分布

图 11 为 Z 型以及 U 型进出口条件下，电堆的流量分布，电堆中单电池的结构如图

1 所示。根据前文中所讲述的电堆压降迭代方法迭代得到两种入口条件下，电堆内的流量偏差，可以发现随着单电池数量的增加，电堆内的流量不均匀性增加，这符合电堆中的流量分布规律，可以通过该种多维等效阻力网络模型较快的预测电堆层面的流量分布情况，并将这种流量分布情况带入电堆的电化学充放电过程进行计算。

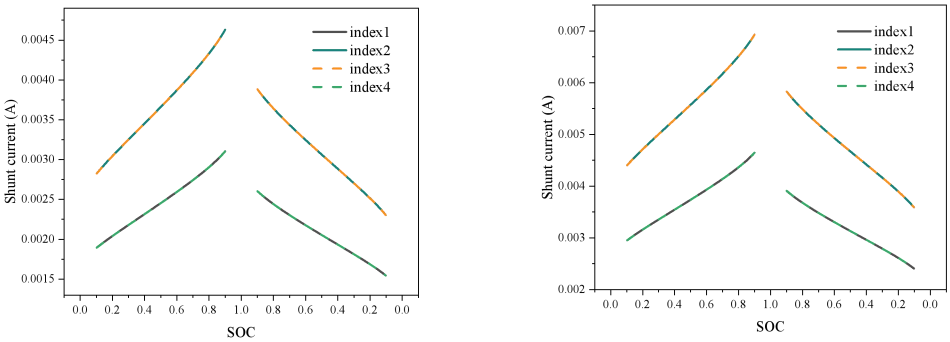


(a) U 型进出口条件　　(b) Z 型进出口条件

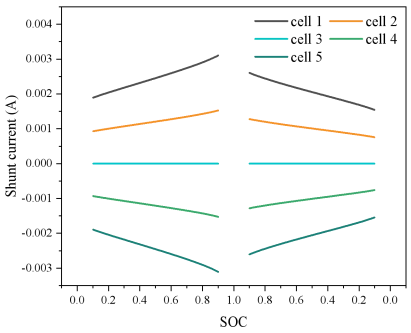
图 11 电堆的流量分布

3.2 电堆中分路电流分布情况

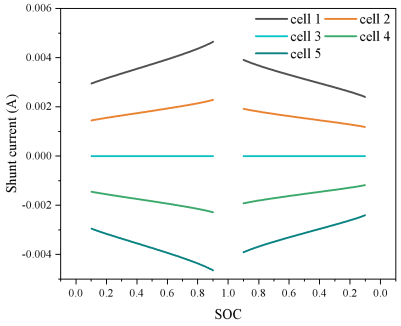
此外，探究了由五个单电池组成的电堆系统的充放电过程以及分路电流分布，选择五倍的总流量以及相同的电流密度，Z 型进出口条件，由五个与文献[9]如图 2 所示具有相同结构单电池所组成的电堆的充放电曲线如图所示，从图 12（a、b）中可以看出，分流板中间的分流电流大于两端的分流电流。此外，根据图 5 中的等效电路模型和基尔霍夫电流定律，由于并联电流在电路中的累积，从单电池 1 到单电池 5，支路中的并联电流持续减小，这在图 12（c、d）中清晰显示。此外，图 12 还反映了 SOC、正负极和充放电对并联电流的影响。并联电流随 SOC 的增加而增加，这可以用正负极电解质的电导率随 SOC 的变化来解释。同样，正极分流电流的绝对值大于负极分流电流的绝对值，这是因为正极电解质的电导率较高。由于单个电池的充电电压较高，充电过程的电流损耗比放电过程大。图 13 显示了电堆中每个单电池实际的流经电流，这与应用电流的偏差是由于分路电流所造成的，这将导致电堆系统效率的下降。



(a) 负极歧管　　(b) 正极歧管

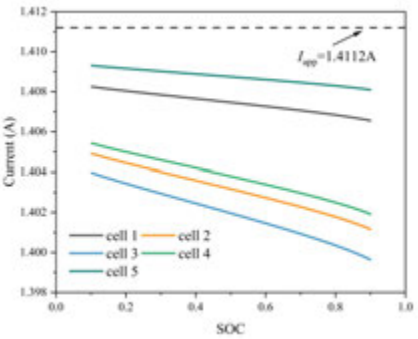


(c) 负极分配流道

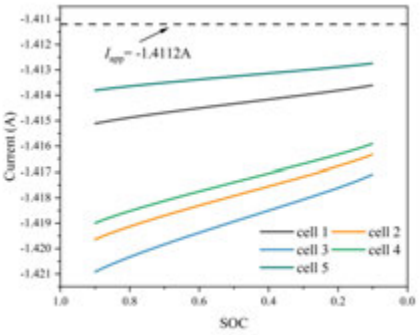


(d) 正极分配流道

图 12 分布电流随 SOC 的变化



(a)



(b)

图 13 单电池电流分布

4 结论

本文在考虑电极不均匀压缩影响的情况下，建立了从单电池到电堆的多维阻力网络模型，耦合求解了液流电池运行过程中的流动和电化学过程。以多维阻力网络模型计算求解了液流电池电堆内部的物理场分布和充放电过程，并且预测结果与有限元模拟以及实验数据具有良好的一致性。此外本模型相对于有限元模型可以较快的进行多物理场预测，这对于后续电堆控制策略和电堆规模放大的研究是必不可少的，为液流电池电堆多物理场等效模型的开发提供了参考。

参考文献

[1] KöNIG S, SURIYAH M R, LEIBFRIED T. Innovative model-based flow rate optimization for vanadium redox flow batteries [J]. Journal of Power Sources, 2016, 333: 134-44.

[2] MESSAGGI M, CANZI P, MEREU R, et al. Analysis of flow field design on vanadium redox flow battery performance: Development of 3D computational fluid dynamic model and experimental validation [J]. Applied Energy, 2018, 228: 1057-70.

[3] WANDSCHNEIDER F T, RöHM S, FISCHER P, et al. A multi-stack simulation of shunt currents in

vanadium redox flow batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 261: 64-74.

[4] KöNIG S, SURIYAH M R, LEIBFRIED T. A plug flow reactor model of a vanadium redox flow battery considering the conductive current collectors [J]. Journal of Power Sources, 2017, 360: 221-31.

[5] KE X, PRAHL J M, ALEXANDER J I D, et al. Mathematical Modeling of Electrolyte Flow in a Segment of Flow Channel over Porous Electrode Layered System in Vanadium Flow Battery with Flow Field Design [J]. Electrochimica Acta, 2017, 223: 124-34.

[6] GUNDLAPALLI R, JAYANTI S. Effect of channel dimensions of serpentine flow fields on the performance of a vanadium redox flow battery [J]. Journal of Energy Storage, 2019, 23: 148-58.

[7] HA J, CHOI Y Y, KIM Y, et al. Two-layer hydrodynamic network model for redox flow battery stack with flow field design [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 201.

[8] JIAO Y-H, LU M-Y, YANG W-W, et al. A 3D macro-segment network model for vanadium redox flow battery with serpentine flow field [J]. Electrochimica Acta, 2022, 403.

[9] WANG Q, QU Z G, JIANG Z Y, et al. Numerical study on vanadium redox flow battery performance with non-uniformly compressed electrode and serpentine flow field [J]. Applied Energy, 2018, 220: 106-16.

[10] WANG Q, QU Z G, JIANG Z Y, et al. Experimental study on the performance of a vanadium redox flow battery with non-uniformly compressed carbon felt electrode [J]. Applied Energy, 2018, 213: 293-305.

[11] YOU D, ZHANG H, CHEN J. A simple model for the vanadium redox battery [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(27): 6827-36.

[12] AGAR E, KNEHR K W, CHEN D, et al. Species transport mechanisms governing capacity loss in vanadium flow batteries: Comparing Nafion® and sulfonated Radel membranes [J]. Electrochimica Acta, 2013, 98: 66-74.

[13] MAHARUDRAYYA S, JAYANTI S, DESHPANDE A P. Pressure losses in laminar flow through serpentine channels in fuel cell stacks [J]. Journal of Power Sources, 2004, 138(1-2): 1-13.

[14] YUE M, LV Z, ZHENG Q, et al. Battery assembly optimization: Tailoring the electrode compression ratio based on the polarization analysis in vanadium flow batteries [J]. Applied Energy, 2019, 235: 495-508.

[15] CHEN Y-S, HO S-Y, CHOU H-W, et al. Modeling the effect of shunt current on the charge transfer efficiency of an all-vanadium redox flow battery [J]. Journal of Power Sources, 2018, 390: 168-75.

多孔介质微气泡熟化过程实验研究

张沐安，王进卿*，冯致，姜泓杰，詹明秀，徐旭，吴昊，奚琳翔
中国计量大学计量测试工程学院，浙江杭州 310018
Tel:13735867589, Email:jqwang@cjlu.edu.cn

摘要： 多孔介质内气泡的 Ostwald 熟化行为广泛存在于 CO_2 地质封存、多孔材料制备、燃料电池等领域。为探究非均质多孔介质内气泡的熟化特性，本文采用微流控芯片技术制备四孔隙及两种不同喉道尺寸分布的多孔隙结构的非均质多孔介质，并对 CO_2 气泡的熟化过程进行可视化测试。结果表明：气泡间熟化速度取决于气泡的曲率之差以及气泡之间的传质距离；多孔介质非均质性对气泡熟化过程影响显著，由于孔隙的几何限制，气泡在某些情况下会发生反 Ostwald 熟化。

关键词： 多孔介质，微气泡，Ostwald 熟化，微流控芯片

0 前言

在气液两相流体系中，小气泡受到不同毛细压力的影响，通过润湿相分子扩散将自身质量传递给附近的大气泡，这种现象称为气泡 Ostwald 熟化效应。该现象普遍存在于自然界及能源、化工、生化及环境保护等领域，如多孔材料制备[1]、超疏水表面去除微小气泡[2]、油水分离工艺[3]和岩浆脱气[4,5]等。然而，这种熟化效应也会导致许多问题产生，如在 CO_2 地质封存[6,7]中，会引起 CO_2 气体在局部区域的重新聚集，增加了地质储存泄漏的风险[8,9]。因此，对多孔介质内微气泡熟化过程影响规律的研究至关重要。

Ostwald 熟化效应可根据空间状态分为自由流体空间与受限空间（多孔介质）熟化两种形式。早在上世纪众多国内外学者已经对气泡在溶液中的熟化特性进行研究。Lifshitz 等[10]分析了过饱和溶液中，扩散效应会导致新相晶粒的生成，较大颗粒会吞并较小颗粒得到生长，并提出了关于气泡簇半径与时间的稳态生长理论。Schmelzer 等[11]基于气泡自由能的热力学方法对气液两相溶液进行研究，提出了气液溶液中气泡 Ostwald 熟化动力学方程并指出均匀介质中的多气泡系统在热力学上是不稳定的。

在自由流体中，气泡熟化可以不受空间限制，呈现标准的 Ostwald 熟化现象。而在多孔介质中，固体基质的存在增加 Ostwald 熟化过程的复杂性。目前，国内外学者已对多孔介质环境下的熟化效应进行了广泛的实验研究。Xu 等[12]在实验过程中成功捕捉到小气泡与大气泡的熟化过程，验证了 CO_2 地质封存过程中 Ostwald 熟化机制的存在；Huang 等[13]在实验中发现微柱的特定间距决定了气泡发生反 Ostwald 熟化效应来阻止大气泡的无限增长，并基于此现象通过改变微柱排列得到不同的泡沫图案，作为银纳米颗粒（AgNPs）组装模板制备多孔材料；Xu 等[14,15]通过 2.5D 玻璃微流体芯片实验发现气泡在均质多孔介质内的熟化受限于孔喉的几何结构，最终气泡尺寸趋于一致，发生反 Ostwald 熟化效应。上述学者的研究中，未考虑气泡在非均质多孔介质环境中的熟化。非均质多孔介质中，孔隙喉道位置随机分布，尺寸也不再相同，在自然界和工业生产活动中广泛存在。

本文为研究 CO_2 气泡在非均质多孔介质内的熟化机制，设计了孔隙尺度不同的四孔隙结构和多孔隙结构微流控芯片，采用气泡尺寸数字图像测量方法对熟化过程的数据图像进行处理以获得微气泡的曲率半径、孔隙占有率等相关参数，探究孔隙尺度多孔介质非均质性对熟化过程的影响规律。

基金项目：国家自然科学基金(52006207)和浙江省自然科学基金（LQ20E060005）

1 实验系统及方法

1.1 实验材料

本文对微米级多孔介质内部微气泡熟化过程进行观测和研究。实验选用硅基微流控芯片，以去离子水作为液相， CO_2 作为气相。为了探究孔隙结构、喉道尺寸等因素对 Ostwald 熟化效应的影响，设计了 3 种不同图案的微流控芯片模拟多孔介质熟化环境。芯片内部图案分为流道部分及观察部分，流道部分负责气泡的生成与废液废气的排出，观察部分提供气泡熟化环境。3 种微流控芯片观察部分分为四孔隙结构和多孔隙结构，具体结构如图 1 所示，其中孔隙与喉道深度均为 30μm。

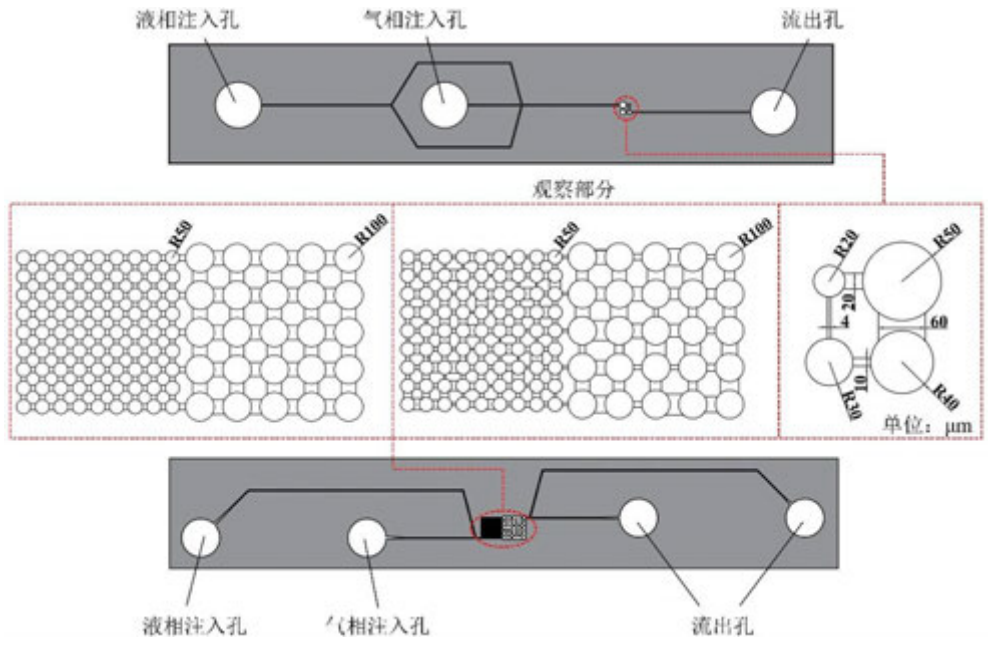


图 1 微流控芯片内部结构

1.2 实验系统

本文采用气泡熟化可视化实验装置对微气泡在四孔隙结构与多孔隙结构内熟化过程进行研究，实验系统如图 2 所示。芯片液相注入孔通过 PTFE 毛细管与放置在微量注射泵上的注射器相连，气相注入孔与装有精密调节阀的气瓶相连。气瓶与芯片之间设有储气罐、压力表与缓冲管，用于检测并平衡压力。通过 CCD 相机定时记录气泡熟化过程，并将采集图像传至计算机中，进行后续数据处理工作。

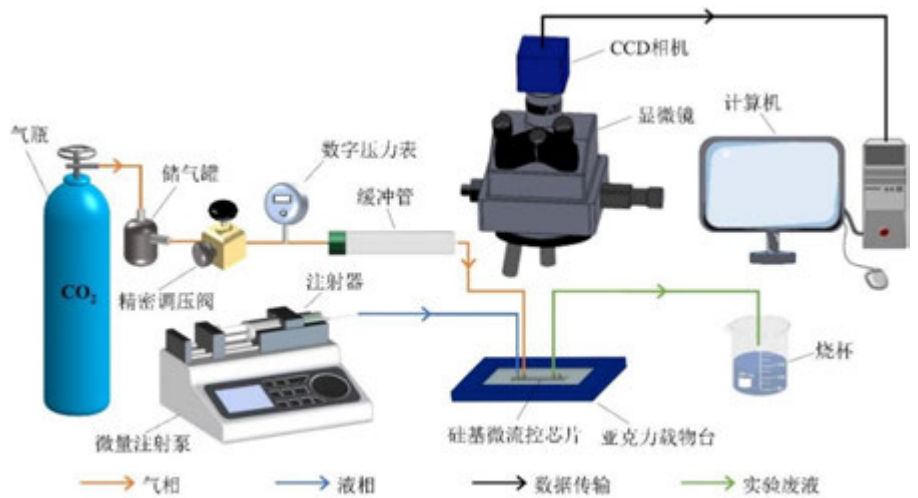


图 2 实验系统图

1.3 实验方法

本实验先使用 AB 胶在微流控芯片的液相注入孔和气相注入孔上粘接 PEEK 接头，粘合后将芯片固定在亚克力载物台上，使用注射器从液相注入孔注入去离子水，当芯片内部的腔体被完全注满时，开启气瓶，不断调节气相注入压力与液相微量注射泵流量，调试出符合实验要求的 CO_2 气泡尺寸及分布后，在 PEEK 接头处滴上甘油密封，防止芯片漏气。最后，观察芯片内气泡熟化过程，并使用 CCD 相机定时捕获气泡图像，统计气泡熟化完成时间、气泡曲率半径、孔隙占有率等数据。

1.4 图像处理方法

将 CCD 相机捕获的 RGB 图像转换为灰度图像，并使用中值滤波法对图像进行降噪处理，最后采用 Otus 算法进行二值化，用以区分气泡和液体。提取边缘，选用几何拟合的方法进行气泡曲率半径的计算与统计。

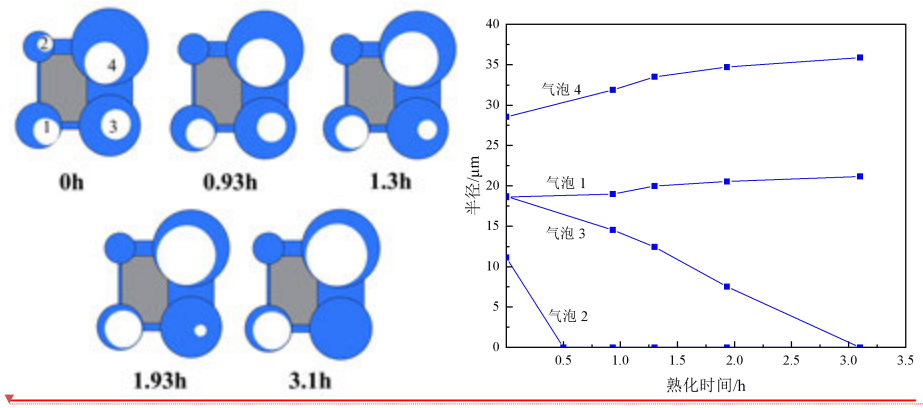
2 结果和讨论

2.1 四孔隙结构

为了探究多孔介质环境中孔隙及喉道对 CO_2 气泡熟化效应的影响，先对四孔隙结构进行熟化测试。在四孔隙结构中，熟化过程初期每个气泡均会收到两个互相垂直方向上的熟化影响。表 1 为四孔隙结构气泡曲率半径熟化数据，气泡熟化过程如图 3 所示。

表 1 四孔隙结构气泡曲率半径熟化数据（单位：μm）

气泡	时间/h				
	0	0.93	1.3	1.93	3.1
1	18.62	18.99	19.99	20.55	21.16
2	11.13	0.00	0.00	0.00	0.00
3	18.71	14.54	12.44	7.52	0.00
4	28.55	31.89	33.50	34.72	35.89

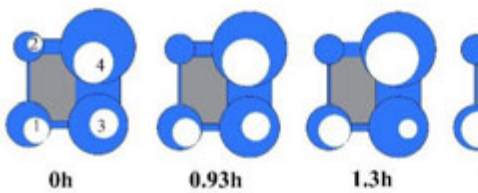


(a)相图　　(b)气泡曲率半径变化

图 3 四孔隙结构气泡熟化过程

熟化过程中，毛细力决定气泡间浓度分布，浓度梯度驱动的扩散效应是传质的主导机制。气泡的半径决定了气泡的毛细压力，两者呈反比关系，小气泡的毛细压力会大于大气泡。因此，小气泡具有更高的化学势驱动其扩散自身质量，达到降低自身表面能的目的。由于初始时刻气泡 4 的半径最大，其周围的气泡均会传质给气泡 4。经过 0.93h 后，气泡 2 传质给气泡 1 和气泡 4 后消失，初始半径略大于气泡 1 的气泡 3 持续减小直至消失，发生了反 Ostwald 熟化现象，这是由于气泡 1 受到了气泡 2 的质量传输，而气泡 3 周围存在半径更大的气泡 4，使得气泡 3 向气泡 4 传质，最终导致上述现象的发生。这说明在非均质多孔介质内，孔隙的几何限制会影响 Ostwald 熟化的方向。较大孔隙中的气泡受几何限制影响较小，因此在本身具备一定质量的基础上，可以接收更多来自其他气泡的传质，更有形成大气泡的可能。即在

删除[xy 张]:



非均质多孔介质中，由于熟化作用，气泡有传质到大孔隙区域的趋势，导致大孔隙区域内形成大气泡。

2.2 喉道尺寸相同的多孔隙结构

在单泡单孔的四孔隙结构熟化实验基础上，进行了气泡连通的单泡多孔实验。多孔隙结构最大化的模拟了自然界中的多孔介质环境，可以观察到大量微气泡在其内部的熟化过程。喉道尺寸相同的多孔隙结构可分为两个区域：左 9 列为小孔隙区域，孔体直径和喉道宽度小，密度大，右 5 列为为大孔隙区域，孔体直径和喉道宽度均大于小孔隙区域，密度较低。

图 4 为 CO_2 气泡在喉道尺寸相同的多孔隙结构中熟化过程，共选取了 4 张不同阶段的实验相图。从图中可以看出，靠近大孔隙区域的小气泡面积减少最多，而距离大孔隙区域最远的第 1 列和第 2 列孔隙内气泡曲率半径变化不明显。随着熟化过程的推进，靠近小孔隙区域的气泡 9 面积显著增加。证明了熟化效应中小气泡会将质量传递给曲率之差大且距离近的大气泡。

删除[xy 张]: 气泡图像

在熟化初始阶段，气泡 12 和气泡 14 存在局部区域未占据整个孔隙，随着熟化进行，这部分区域的气泡半径有了明显的变化。这表明在非均质多孔介质中，随着熟化时间的增长，气泡的孔隙占有率会不断升高，熟化环境中的气体质量会主要集中在大孔隙中，且会充满孔隙。

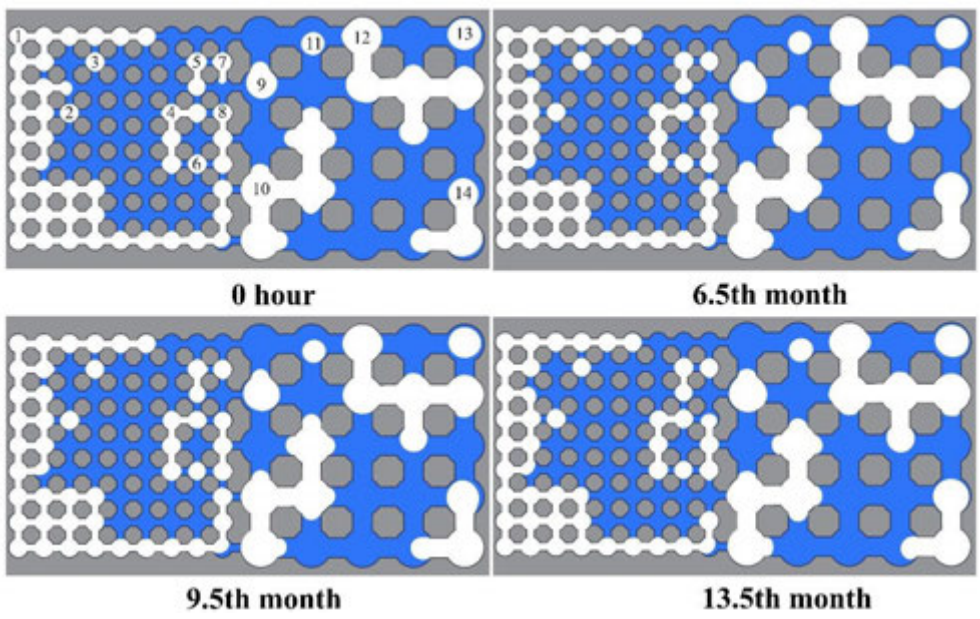
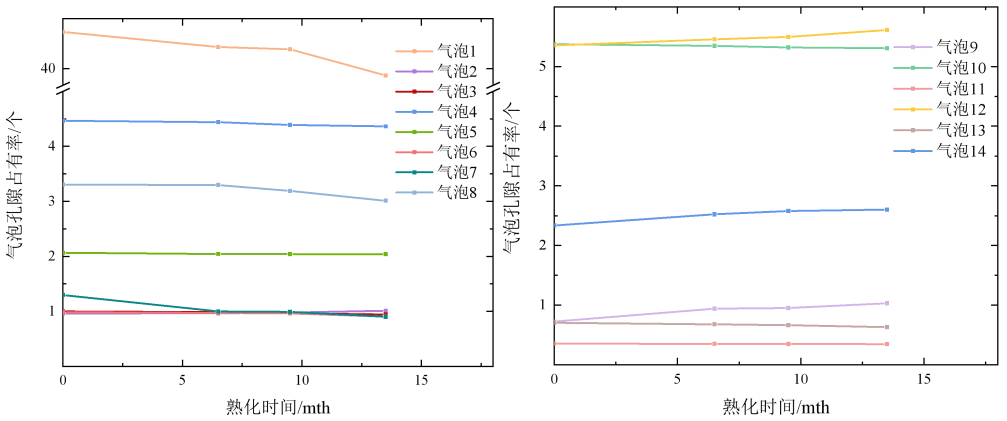


图 4 喉道尺寸相同的多孔隙结构 CO_2 气泡熟化过程

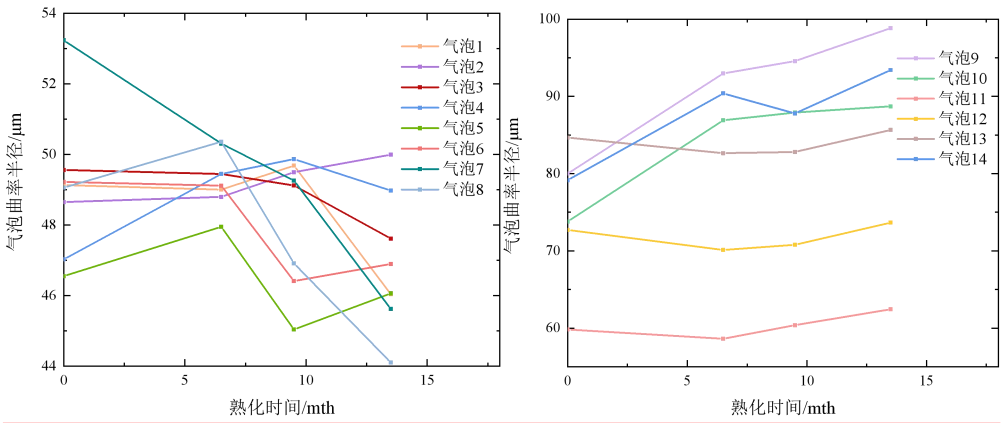
图 5 为各 CO_2 气泡在喉道尺寸相同的多孔隙结构中孔隙占有率变化曲线。观察图 5(a)发现，熟化过程中，小孔隙区域内大部分气泡都将自身质量传递给大孔隙区域导致半径持续减少，而气泡 2 半径在稳步缓慢增加。虽然气泡 1 整体孔隙占有率较大，但在靠近气泡 2 的部分，其气泡曲率半径明显小于气泡 2，因此气泡 2 接收这部分气泡 1 的传质后半径开始增长。这表明气泡群中的气泡只要存在曲率差，熟化就会进行。



(a)小孔隙区域气泡孔隙占有率　　(b)大孔隙区域气泡孔隙占有率

图 5 喉道尺寸相同的多孔隙结构各 CO_2 气泡孔隙占有率变化曲线

实验中气泡多为连通气泡，各 CO_2 气泡群曲率半径随时间的变化曲线如图 6 所示。观察图 6(a)可知，小孔隙区域气泡在熟化初期，将自身质量传递给大孔隙区域气泡的同时，也会与自身区域内的气泡发生熟化。尽管部分小孔隙区域气泡在不同喉道处曲率半径增加，但其整体孔隙占有率均呈下降趋势，即大部分质量均传递给了大孔隙区域气泡。



(a)小孔隙区域气泡曲率半径变化　　(b)大孔隙区域气泡曲率半径变化

图 6 喉道尺寸相同的多孔隙结构各 CO_2 气泡曲率半径变化曲线

2.3 喉道尺寸不同的多孔隙结构

为探究喉道尺寸对熟化过程的影响特性，在实验中改变了喉道尺寸，在喉道尺寸不同的多孔隙结构中，大、小孔隙区域的喉道宽度都是随机的。图 7 为 CO_2 气泡在喉道尺寸不同的多孔隙结构中熟化过程，共选取了 4 张不同阶段的实验相图。观察图 6 发现，小孔隙区域内的气泡 2、气泡 7、气泡 10 和气泡 11 在熟化过程中面积明显缩小，而且这种气泡萎缩的现象在喉道尺寸较大的地方更容易发生。同样地，气泡 12 在喉道尺寸大的地方也能观察到与自身发生熟化出现气泡曲率变化的现象。这证明了气泡间的扩散面积是影响熟化速度的因素，扩散面积越大熟化速度越快。

删除[xy 张]: 6

删除[xy 张]: 气泡图像

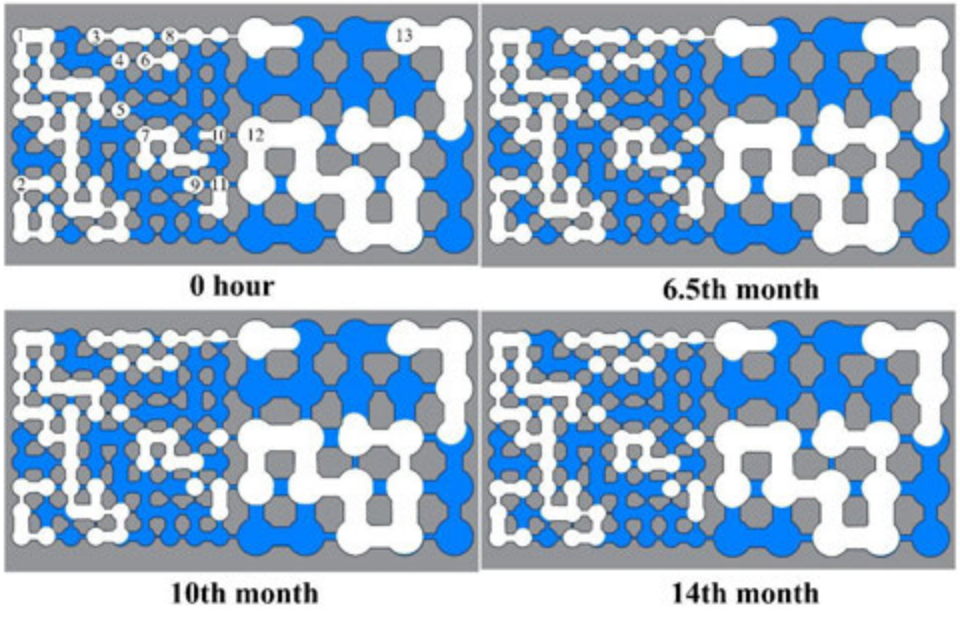
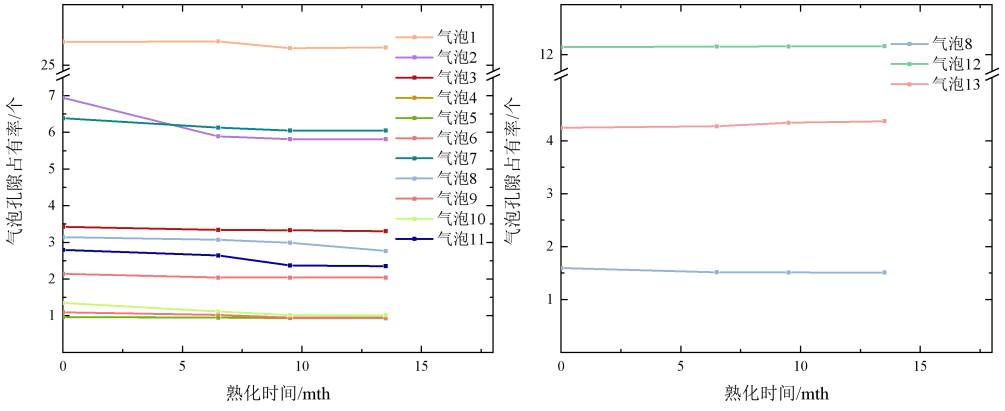


图 7 喉道尺寸不同的多孔隙结构 CO_2 气泡熟化过程

图 8 为各 CO_2 气泡在喉道尺寸不同的多孔隙结构中孔隙占有率变化曲线。观察图 7 发现，气泡 1 在熟化过程中出现了面积先增大后减小的现象，这是由于在熟化初期，气泡 1 通过吞噬周围曲率半径比其小的气泡 2 和气泡 5 增加了自身面积，但随着熟化进行，又在喉道尺寸较大处发生自身熟化消耗了自身质量。这说明气泡群的熟化过程是一个整体缓慢变化的过程，气泡所处位置、气泡大小及熟化环境空间几何限制等因素均会对 Ostwald 熟化效应产生影响。



(a)小孔隙区域气泡孔隙占有率　　(b)大孔隙区域气泡孔隙占有率

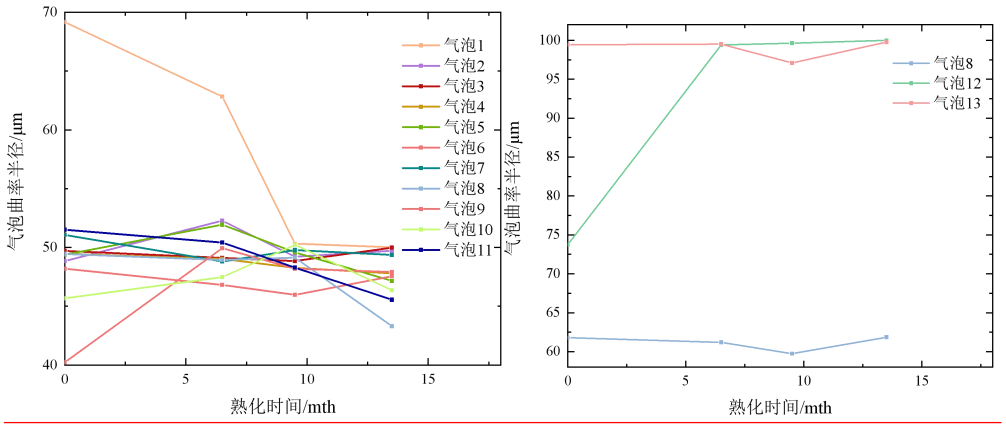
图 8 喉道尺寸不同的多孔隙结构各 CO_2 气泡孔隙占有率变化曲线

图 9 为喉道尺寸不同的多孔隙结构中各 CO_2 气泡群曲率半径随时间的变化曲线。从图 9 可知，气泡 1 和气泡 12 所处位置的喉道尺寸普遍较大，曲率半径变化相较其余气泡更明显，这是由于此处扩散面积大，熟化速度较快。而气泡 8 在小孔隙区域部分喉道半径较小，曲率半径变化起伏却较大，证实了在多孔隙结构中，扩散面积不是影响熟化速度的唯一因素，孔隙结构也会对熟化产生影响。

删除[xy 张]: 6

删除[xy 张]: 7

删除[xy 张]: 7



(a)小孔隙区域气泡曲率半径变化　　(b)大孔隙区域气泡曲率半径变化

图 9 喉道尺寸不同的多孔隙结构各 CO_2 气泡曲率半径变化曲线

3 结论

通过微流控芯片气泡熟化可视化实验，模拟了较低气泡饱和度下毛细封存中的熟化过程，探究了孔隙结构、气泡半径分布及空间特性等对气泡熟化过程的影响特性，结论如下：

（1）四孔隙结构实验研究显示多孔介质非均质性对气泡熟化过程影响显著，由于孔隙的几何限制，气泡在某些情况下会发生反 Ostwald 熟化，即半径较小气泡质量增长的现象；

（2）以非连通气泡的四孔隙结构熟化系统为基础，进行了气泡连通的单泡多孔拓展实验。多孔隙结构实验结果显示气泡半径分布会影响熟化规律。气泡间熟化速度取决于气泡的曲率之差以及气泡之间传质距离，二者曲率差越大距离越短熟化越快。熟化环境中的气体质量会主要集中在大孔隙区域中，且会充满孔隙。

删除[xy 张]: 单泡单孔

（3）通过对比两种不同喉道尺寸分布的多孔隙结构实验结果发现，在喉道尺寸大的区域熟化现象更容易发生，证明了气泡间的扩散面积是影响熟化速度的因素，扩散面积越大熟化速度越快。但在非均质多孔介质环境中，气泡所处位置、气泡大小及熟化环境空间几何限制等因素均会对 Ostwald 熟化效应产生影响。

参考文献

[1] 严达利, 李申予, 刘士余, 竺云. 银纳米颗粒/多孔硅复合材料的制备与气敏性能研究. 物理学报, 2015, 64(13): 137104.

Yan Da-Li, Li Shen-Yu, Liu Shi-Yu, Zhu Yun. Preparation and gas-sensing properties of the silver nanoparticles/porous silicon composite. Acta Phys. Sin., 2015, 64(13): 137104.

[2] Chang F M, Sheng Y J, Cheng S L, et al. Tiny bubble removal by gas flow through porous superhydrophobic surfaces: Ostwald ripening[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(26):419.

[3] Lin F, Zhang Z, Mai Y, et al. A Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(15):2012-2014.

[4] Lautze N C, Sisson T W, Mangan M T, et al. Erratum to: Segregating gas from melt: an experimental study of the Ostwald ripening of vapor bubbles in magmas[J]. Contributions to Mineralogy & Petrology, 2011, 161(2):p.1-1.

[5] Masotta M, Ni H W, Keppler H. In situ observations of bubble growth in basaltic, andesitic and rhyodacitic melts. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2014, 167, 976.

[6] Bachu S .CO2 storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2008, 34(2):254-273.

[7] Singh D, Friis H A, Jettestuen E, et al. A level set approach to Ostwald ripening of real gases in porous media[C]. InterPore, 2021.

[8] Iglauer S, Pentland C H, Busch A. CO2 wettability of seal and reservoir rocks and the implications for carbon geo‐sequestration[J]. Water Resources Research, 2015, 51(1).

[9] Rahman T, Lebedev M, Barifcani A, et al. Residual trapping of supercritical CO_2 in oil-wet sandstone[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 469:63-68.

[10] Lifshitz I M , Slyozov V V J . The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 1961, 19(1):35-50.

[11] Schmelzer J , Schweitzer F . Ostwald Ripening of Bubbles in Liquid-Gas Solutions[J]. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 1987, 12(3).

[12] Xu R, Rong L, Feng H, et al. Pore-scale visualization on a depressurization-induced CO_2 exsolution[J]. Science Bulletin, 2017(11):59-67.

[13] Huang Z, Su M, Yang Q, et al. A general patterning approach by manipulating the evolution of two-dimensional liquid foams[J]. Nature Communications, 2017, 8:14110.

[14] Xu K, Bonnecaze R, Balhoff M. Egalitarianism among Bubbles in Porous Media: An Ostwald Ripening Derived Anticoarsening Phenomenon[J]. Physical Review Letters, 2017, 119(26):264502.

[15] Xu K, Liang T, Zhu P, et al. A 2.5-D glass micromodel for investigation of multi-phase flow in porous media[J]. Lab on A Chip, 2017, 17(4):640-646.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：14xxxx

基于热电的固体散料能量收割装置性能分析研究

周晨捷，司天誉，程志龙，王秋旺*
西安交通大学能源与动力工程学院，陕西西安，710049
wangqw@mail.xjtu.edu.cn

摘要：自然界存在着大量固体散料，在太阳的辐照下固体散料蕴含大量热量。本文设计了一种基于热谐振原理的固体散料能量收割装置，并建立了一维非稳态相变控温-热电发电模型，分析了该装置在沙漠和月球的运行情况，对比了不同初温、相变材料和相变层厚度对装置输出功率的影响。经过计算，该装置在沙漠日平均功率最高可达 1.47 W/m^2，在月球日平均功率最高可达 14.76 W/m^2，该装置能够丰富极端环境条件下的能量来源方式。

关键词：能量收割，温差发电，相变材料，热焓法

0 前言

地球的沙漠地区、月球的表面存在着大量块状、颗粒状、粉末状的固体散料，其在白天储存积累太阳辐射的能量，夜晚通过大气向外太空散失热量。这些固体散料在吸收热量后温度可达几十至上百度，塔克拉玛干沙漠夏季最高温度可达 60 ℃，昼夜温差最大可达 30 ℃[1]，月球表面日最高温度可达 120 ℃，昼夜温差在 120-150 ℃[2]。大量的固体散料蕴含了巨大热量，昼夜变化导致了巨大温差，将这部分热量进行收集并制造温差进行发电具有极大的应用价值和应用前景。然而，目前针对自然环境固体散料的热能回收利用的研究少之又少，主要存在以下几点原因：（1）针对固体散料热量收集系统为定点布置，而固体散料分布广泛，收集起来存在一定难度；（2）余热回收系统的能量效率普遍较低，回收效率不高；（3）相比于工业余热，自然中固体散料的温度普遍较低，回收低品质热难度较大[3]；（4）目前固体散料存在的地区主要应用的是光伏发电系统，固体散料热量收集装置难以推广。因此，开发一种可移动的固体散料热量回收装置显得尤为重要。

对于自然环境中存在的固体散料，其特点为颗粒直径小，阻力系数较大，固体散料换热器的设计往往会参考重力驱动移动床的形式[4]。在重力驱动移动床的颗粒侧，颗粒中的热量通过颗粒一个接一个地传递，颗粒之间存在很大接触热阻力，为了提高固体散料换热器的换热性能，Jiang 等人在固相侧设计并安装以水平轴和倾斜棒为特征的搅拌器[5]，Guo 等人发现，通过改善颗粒接触和混合，管倾角和管振荡都可以将传热系数提高 22%-60%[6, 7]。诱导颗粒湍流是提高固体散料换热器的换热性能的一个关键方向。

目前低温余热回收技术常见的技术有有机朗肯循环，卡琳娜循环和温差发电等。相比于前两种技术，温差发电技术是利用 Seebeck 效应将热通量直接转化为电能的装置，

基金项目：国家自然科学基金创新研究群体科学基金（NO51721004）

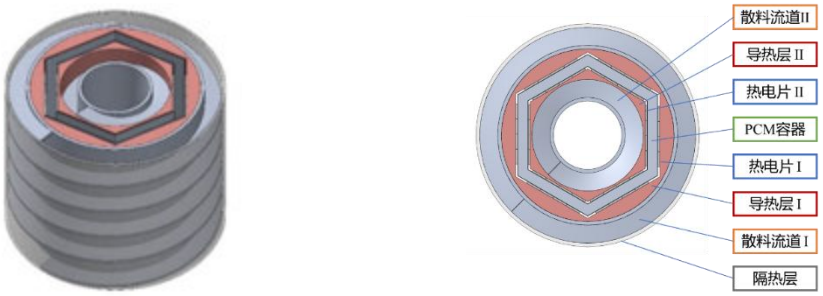
直接利用废热发电，减少了将热量从机械能转化为电能的不必要损耗。由于热电器件体积小、结构轻巧、无运动部件、无磨损、无噪音、无污染等特点，在交通汽车、工业余热、可穿戴设备、航空航天、医疗等领域得到了广泛的应用[8]。

Whalen 等人[9]以土壤作为储热介质开发了一个地下热电电源，将上层土壤的每日热流转化为电能，Cottrill 等人[10]在 TEG 冷热端两侧分别安装不同有效热渗透系数的相变材料，收集沙漠昼夜温差能量。以上两种装置均为定点布置，且输出功率低，只能为无线传感网络的电子设备供电，没有充分利用固体散料蕴含的巨大热量。因此本文将固体散料换热技术、热电发电技术与相变储热技术相结合，设计了一种基于热谐振原理的螺旋管道固体散料能量收割装置，应用于沙漠和与月球极端环境中能量的收集。

1 固体散料能量收割装置设计

1.1 装置结构

本文设计了一种基于热谐振原理的螺旋管道固体散料能量收割装置，兼顾散料热量回收、热量存储和热电转化三种功能。该装置共包含八个部件，总体为一个多层嵌套结构的圆柱体，其基本结构示意图如图 1 所示。螺旋管道固体散料能量收割装置的最外层是隔热层，主要作用是保温隔热。从外向内的第二层是采用螺旋式下降结构的散料流道，固体散料从圆柱体顶面入口进入通道，利用重力实现散料的自主流动，螺旋式的结构可以让固体散料在下降过程中充分掺混，有利于散料与固体壁面之间的换热。第三层和第五层都是金属导热层，第四层是装填了相变材料的 PCM 容器层，导热层与 PCM 容器之间贴附了用于温差发电的热电片。位于装置最内侧的第六层是另外一个散料流道，用于收集固体散料热量。



(a) 螺旋管道固体散料能量收割装置示意图　　(b) 螺旋管道固体散料能量收割装置俯视图

图 1 基于热谐振原理的螺旋管道固体散料能量收割装置结构示意图

1.2 工作原理

螺旋管道固体散料能量收割装置利用环境中温度的波动和热量在沙子和相变材料中的传递，在热电片两侧形成温差，从而将热能转化为电能。螺旋管道固体散料能量收割装置主要依靠热电片两侧的温差进行发电。白天，在太阳的辐照下，固体散料温度逐渐上升，利用收集装置将固体散料放入固体散料能量收割装置的流道入口，随着热散料在流道中流动，导热层温度升高，此时 PCM 容器中的相变材料处于低温度的固态，热量从导热层经过热电片流向 PCM 容器中，一部分由热电效应转化为电能，另一部分存储在相变材料之中。夜晚时，环境温度迅速下降，此时固体散料流道通入环境中自然流动的空气，白天存储在 PCM 容器中的热量通过热电片和导热层将热量传递给散料流道中的空气，实现热量的二次发电。螺旋管道固体散料能量收割装置工作原理示意图如图 2 所示。

螺旋管道固体散料能量收割装置的优势在于：

（1）通过储热技术利用早晚的环境温度波动，实现全天发电；

（2）利用螺旋结构引导沙子流动，强化换热；

（3）采用紧凑式换热结构，减小温差损失。

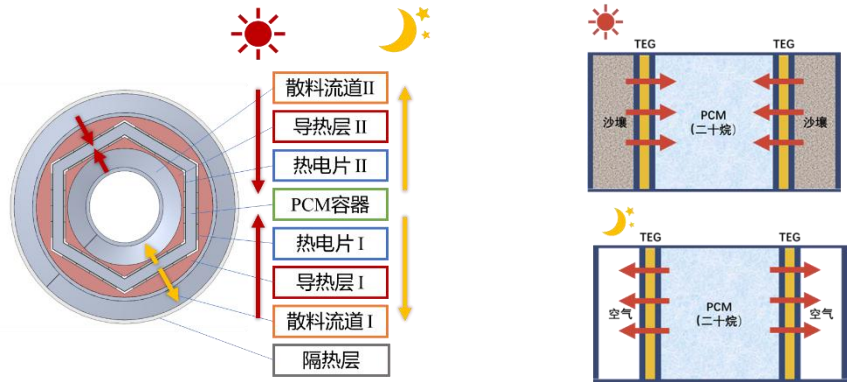


图 2 螺旋管道固体散料能量收割装置工作原理示意图

2 固体散料能量收割装置计算模型

根据螺旋管道固体散料能量收割装置的工作原理，可以看出在一个昼夜周期中，环境温度波动的同时，PCM 容器中的温度也随之呈现周期性变化，两者之间的温差是热电发电的驱动力，因此模拟环境和 PCM 的温度的变化情况是建立固体散料能量收割装置计算模型的核心。

2.1 模型假设

针对环境和 PCM 温度的谐振变化，本文采用 Dirichlet 边界条件下一维两相 Stefan 模型应用于模拟螺旋管道固体散料能量收割装置的工作状态。为了简化实际问题，该模型采用了以下假设：

①假设温度分布沿横截面积均匀分布

②假设材料内部无对流换热

③假设材料周围的压力场静态且均匀分布

④环境温度可以看作关于时间的函数，用傅里叶级数表示

$$T_{\mathrm{amb}}(t)=T_0+T_{\mathrm{A}}\sum_{m=1}^{\infty}(a_m\cos(\omega tm)+b_m\sin(\omega tm)) \tag{1}$$

式中：T_0——中值温度/℃；T_{A}——温度波动幅度/℃；ω·m——温度波动的角频率/rad·s^{-1}；t——时间/s。为简化温度波动，本文假设环境温度仅包含一个主要的温度波形，具体描述为

$$T_{\mathrm{amb}}(t)=T_0+T_{\mathrm{A}}\sin(\omega tm) \tag{2}$$

⑤实际装置为一个沙壤-PCM-沙壤的三明治结构，如图 3 所示，根据对称性，PCM 容器层的中间面可以被视为一个绝热面，因此可以绝热面为分界线只研究一侧的沙壤-热电-PCM 的温度变化情况。

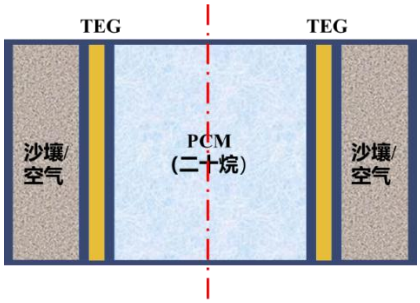


图 3 沙壤-PCM-沙壤的三明治结构

通过忽略对流传热的影响，热电片两侧的热量传递可以被视为受热扩散影响的一维线性系统，控制方程如下：

$$\frac{\partial T_i}{\partial t}=\alpha_i\frac{\partial^2 T_i}{\partial x_i^2} \tag{3}$$

式中：T_i——控制体 i 的温度/℃；α_i——控制体 i 的热扩散系数/$m^2\cdot s^{-1}$；x_i——控制体 i 的空间长度/m。

2.2 热电发电模型

热电发电机（TEG）模型可以用下列公式表示：

$$-k_1\left.\frac{\partial T_1}{\partial x_1}\right|_{x_1=L_1}=\frac{T_1(x_1=L_1)-T_2(x_2=L_2)}{R_{\mathrm{TEG}}} \tag{4}$$

$$k_2\left.\frac{\partial T_2}{\partial x_2}\right|_{x_2=L_2}=\frac{T_1(x_1=L_1)-T_2(x_2=L_2)}{R_{\mathrm{TEG}}}(1-\eta) \tag{5}$$

$$p=\frac{\left|T_2(x_2=L_2)-T_1(x_1=L_1)\right|}{R_{\mathrm{TEG}}}\eta \tag{6}$$

$$\eta=(1-\frac{T_{\mathrm{C}}}{T_{\mathrm{H}}})\frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+T_{\mathrm{C}}/T_{\mathrm{H}}} \tag{7}$$

式中：R_{TEG}——热电片的热阻/$m^2\cdot K\cdot W^{-1}$；T_{C}——热电片冷侧温度/℃；T_{H}——热电片热侧温度。

2.3 相变模型

根据以上假设和说明，该模型可以被简化为一维两相 Stefan 问题，如下图 4 所示。

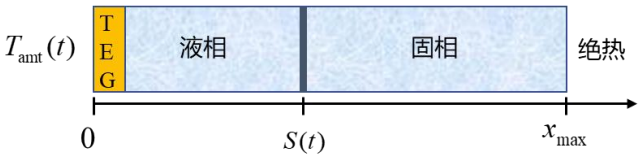


图 4 一维两相 Stefan 问题示意图

该问题的数学描述是：

$$\rho C_{\mathrm{pl}}\frac{\partial T_{\mathrm{l}}}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}(k_{\mathrm{l}}\frac{\partial T_{\mathrm{l}}}{\partial x}) \qquad 0<x<S(t) \tag{8}$$

$$\rho C_{\mathrm{ps}}\frac{\partial T_{\mathrm{s}}}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}(k_{\mathrm{s}}\frac{\partial T_{\mathrm{s}}}{\partial x}) \qquad S(t)<x<x_{\max} \tag{9}$$

式中：下标 s——固体；下标 l——液体；C_{p}——定压比热容/$J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$。

相界面上的热平衡条件为：

$$-k_{\mathrm{l}}\frac{\partial T_{\mathrm{l}}}{\partial x}-(-k_{\mathrm{s}}\frac{\partial T_{\mathrm{s}}}{\partial x})=\lambda\rho\frac{\partial S(t)}{\partial t}\qquad x=S(t) \tag{10}$$

初始条件为：

$$T(x,0)=T_0\qquad 0<x\le x_{\max} \tag{11}$$

$$S(0)=0 \tag{12}$$

边界条件为：

$$T(0,t)=T_{\mathrm{amb}}(t)\qquad t\ge 0 \tag{13}$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x=x_{\max}}=0\qquad t\ge 0 \tag{14}$$

运动分界面边界条件：

$$T_s(S(t),t)=T(S(t),t)=T_{\mathrm{melt}}\qquad x=S(t) \tag{15}$$

采用热焓法求解该问题，将温度视为焓值的函数，从而确定移动相变界的位置，如下式所示：

$$T=\begin{cases}\dfrac{H}{C_{\mathrm{ps}}} & H<H_{\mathrm{sm}}\\ T_{\mathrm{melt}} & H_{\mathrm{sm}}\le H\le H_{\mathrm{lm}}\\ T_{\mathrm{melt}}+\dfrac{H-H_{\mathrm{lm}}}{C_{\mathrm{pl}}} & H>H_{\mathrm{lm}}\end{cases} \tag{16}$$

式中：

$$H_{\mathrm{sm}}=C_{\mathrm{ps}}T_{\mathrm{melt}} \tag{17}$$

$$H_{\mathrm{lm}}=C_{\mathrm{ps}}T_{\mathrm{melt}}+L \tag{18}$$

式中：L——相变材料相变潜热/ J·kg^{-1}，T_{melt}——相变材料相变温度/℃。

相变材料的某一时刻的焓值可以表示为

$$H=h+\Delta H \tag{19}$$

式中：

$$h=h_{\mathrm{ref}}+\int_{T_{\mathrm{ref}}}^{T}C_{\mathrm{p}}\mathrm{d}T \tag{20}$$

$$\Delta H=\beta L \tag{21}$$

式中：h_{ref}——参考焓值；T_{ref}——参考温度；β——液体分数，即液体在控制体中所占的百分数。

$$\beta=\begin{cases}0 & T<T_{\mathrm{melt}}\\ 0\sim 1 & T=T_{\mathrm{melt}}\\ 1 & T>T_{\mathrm{melt}}\end{cases} \tag{22}$$

划分网格，根据每一个网格的焓值变化列出能量守恒方程。

$$\frac{\partial H}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}(k_n\frac{\partial T}{\partial x})\qquad 0<x<S(t) \tag{23}$$

由于不同网格中物质形态不同，因此不同网格的导热系数 k_n 也不相同。

$$k_n=\begin{cases}k_{\mathrm{s}} & T<T_{\mathrm{melt}}\\ \beta_n k_{\mathrm{l}}+(1-\beta_n)k_{\mathrm{s}} & T=T_{\mathrm{melt}}\\ k_{\mathrm{l}} & T>T_{\mathrm{melt}}\end{cases} \tag{24}$$

3 结果与讨论

3.1 沙漠固体散料能量收割装置性能分析

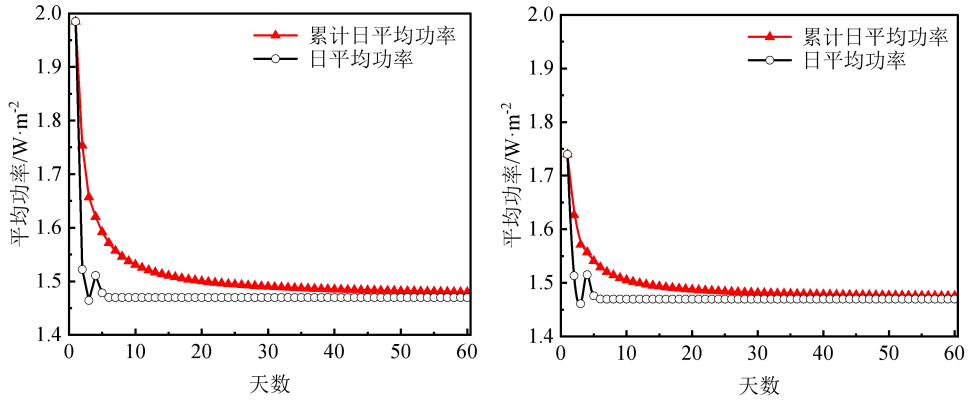
根据沙漠环境温度选择熔点为 36.8 ℃的二十烷作为装置选用的相变材料，沙漠环境温度、二十烷的热物性质[11]、热电片基本参数，模型参数如下表 1 所示。

表 1 沙漠固体散料能量收割装置计算模型基本参数

模型参数	数值	单位
环境温度	25~55	℃
相变温度[11]	36.8	℃
熔化焓[11]	253.4	$J·kg^{-1}$
相变材料密度[11]	0.7886	$g·mL^{-1}$
相变材料导热系数[12]	0.4	$W·m^{-1}·K^{-1}$
热电片热阻[10]	0.008	$m^2·K·W^{-1}$

3.1.1 初温对装置输出功率的影响

为了探究初温对输出功率的影响，保障装置周期性工作的稳定性，分别设置装置初温为 25 ℃和 35 ℃，并观察装置 60 天中的每日的平均功率及累计平均功率，由图 5 可以看出，在前十天，两个工况条件下的日平均功率会在波动中迅速下降，随后稳定值上下轻微波动，累计日平均功率则是迅速下降，逐渐趋近于稳定值。10 天之后，可以很明显地看出，两种工况条件下的日平均功率和累计日平均功率均稳定在同一数值，因此可以说明装置初温对装置长时间的输出功率基本无影响。为了排除初温对结果的影响，在后续研究中，选用装置第 10 天左右的日平均功率作为装置稳定条件下的平均功率。



(a) 初温 25 ℃　　(b) 初温 35 ℃

图 5 不同初温装置发电功率随天数的变化情况

3.1.2 相变层厚度对装置输出功率的影响

选取不同的相变层厚度进行研究，分析相变层厚度对装置稳定状态工作下输出功率的影响。图 6 展示了装置平均功率随相变层厚度的变化情况，通过该图可以看出，当相变材料厚度低于 0.06 m，装置平均功率随着相变层厚度的增加而迅速增加，在 0.06~0.14 m 厚度之间，装置平均功率随着相变层厚度缓慢增加，当厚度处在 0.14~0.16 m 时，装置输出平均功率维持在了一个较高水平（1.47 W/m^2），随后输出功率略有下降，最后基

本维持不变。因此存在一个最优厚度范围为 0.14~0.16 m，可以保证装置能够充分利用相变材料的储热控温能力，此时装置的日平均输出功率为 1.47 W/m^2。

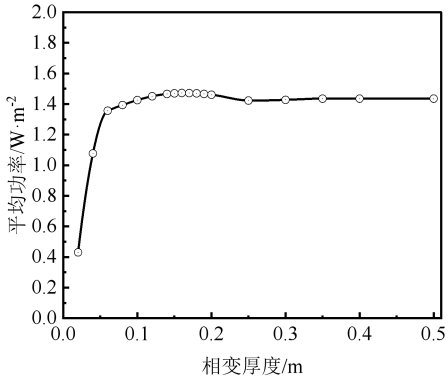
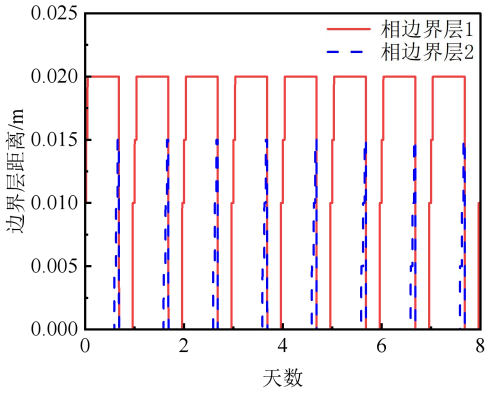
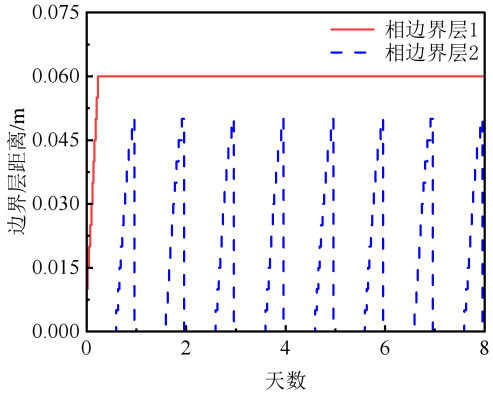


图 6 装置输出功率随变相变侧厚度变化情况

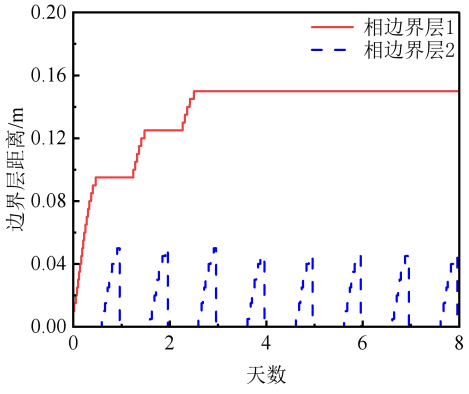
分析不同厚度相变材料在工作过程中的相变情况，如所示，图中相边界层 1 上方为固体，下方为液体；相边界层 2 上方为液体，下方为固体；两者表示了随着天数的增加，相变材料液固界面的变化。



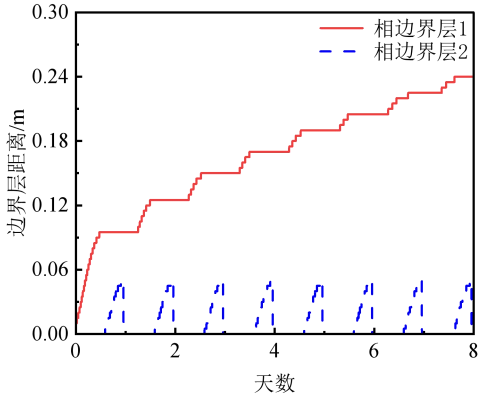
(a) 厚度 0.02 m，输出功率 0.43 W/m^2



(b) 厚度 0.06 m，输出功率 1.36 W/m^2



(c) 厚度 0.15 m，输出功率 1.47 W/m^2



(d) 厚度 0.30 m，输出功率 1.43 W/m^2

图 7 不同厚度相变材料在工作过程中的相变情况

图 7 (a) 表明当厚度过小时（0.02 m），相变材料升温过程中会被全部转化为液态，

随后在降温过程中全部被转化为固态，相变材料全部的相变潜热充分参与到每昼夜的热谐振过程中。随着厚度增大到 0.06 m，如图 7 (b) 所示，相变材料的相变潜热刚好能满足一昼夜热谐振传递的热量，此时，装置输出功率有了明显提高。在最优厚度范围中的相变材料（0.15 m），如图 7 (c) 所示，由于相变材料的热扩散能力有限，每昼夜相变材料的热扩散范围约仅有 0.05 m 左右，只有三分之一的相变材料参与到了每昼夜的储热放热过程。此时的液态相变材料可以被看作为相变容器的一个储备热源，夜晚可以提供更充足的热量进行发电，装置的输出功率略有提升。当相变层厚度过大时，如图 7 (d) 所示，此时由于容器中一直存在固态相变材料吸热，装置的输出功率略有降低。

3.2 月球固体散料能量收割装置性能分析

区别于地球沙漠的环境，月球环境参数如下表 2 所示。

表 2 月球环境参数

模型参数	数值	单位
月球环境温度	100-350	K
月壤比热容	670	$J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$
月球昼夜周期	29.5	天
月球重力加速度	1.62	$m\cdot s^{-2}$

由于月球缺少大气层，月球表面的热量在月夜散失极快，月昼月球表面温度可以达到 350 K，月夜月球表面的温度基本维持在 100 K 左右，因此月球表面的温度可以被拟合为一个分段函数，如下所示：

$$T_{\text{luna}}=\begin{cases}100+250\times\sin\left(\dfrac{t}{t_{\text{monthly}}}\times 2\pi\right) & kt_{\text{monthly}}\le t\le (k+0.5)t_{\text{monthly}}\\ 100 & (k+0.5)t_{\text{monthly}}<t<(k+1)t_{\text{monthly}}\end{cases}\quad k=0,1,2\cdots \tag{25}$$

3.2.1 相变层材料对装置输出功率的影响

根据拟合的月球表面温度公式可以求出，月球平均环境温度为 175 K（-95 ℃），月球最高温度为 350 K（77 ℃），月球最低温度为 100 K（-173 ℃）。为了防止相变材料在相变过程中体积变化过大，要选择能在此温度区间进行固液相变转换的储热材料，避免气体产生。筛选常见的储热材料，以十二烷、水和十八烷三种相变材料为例，分别分析三种材料应用于月球散料回收装置的工作效果。三种材料的热物性参数如表 3 所示。

表 3 十二烷、水和十八烷热物参数

模型参数	十二烷[13]	水	十八烷[11]
熔点/℃	-12	0	28.2
密度/$kg\cdot m^{-3}$	750	917(s) / 1000(l)	814(s) / 775(l)
熔化焓/$kJ\cdot kg^{-1}$	216	335	245
定压比热容/ $kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}$	0.064	1.76(s) / 4.22(l)	2.14(s) / 2.66(l)
导热系数/$W\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}$	0.21	1.46(s) / 0.56(l)	0.35(s) / 0.149(l)
热渗透系数/$m^2\cdot s^{-1}$	4.38E-06	9.05E-07(s) / 1.37	2.01E-07(s) / 7.23E-08(l)

设置相变材料的厚度均为 0.5 m，分别代入上述三种相变材料进行计算得到结果如表 4 所示。根据表 4 可以看出使用水作为储热材料，装置的平均输出功率可以达到 13.74 $W·m^{-2}$，是十二烷储热固体散料回收装置平均输出功率的 7.8 倍，是十八烷储热固体散料回收装置平均输出功率的 3 倍。选用的相变材料相变温度普遍高于月球一昼夜的平均温度，因此装置月夜的输出功率普遍高于月昼，月夜的最高输出功率约为月昼最高输出功率的 2~5 倍。

对比十二烷和水，两者相变熔点接近，十二烷储热的装置平均输出功率最小，水储热的装置平均功率最大，由于这两种材料的热渗透系数较高，两者的最大输出功率都可以达到平均输出功率的 9.4 倍，而十八烷的热渗透系数较小，其最大输出功率仅为平均输出功率的 5.6 倍，因此可以看出热渗透系数越高，装置输出功率的波动的幅度越大。

表 4 不同相变材料的月球固体散料回收装置输出功率对比

模型参数	十二烷	水	十八烷
相变层厚度/m	0.5	0.5	0.5
装置平均输出功率/$W·m^{-2}$	1.76	13.74	4.61
月昼最大输出功率/$W·m^{-2}$	4.39	22.47	13.85
月夜最大输出功率/ $W·m^{-2}$	16.58	130.29	25.66

图 8 分别展示了十二烷、水和十八烷作为储热介质，装置输出功率随时间的变化情况。从图中可以看出十二烷储热装置的发电时间约 12 天，水储热装置的发电时间约为 20 天，十八烷储热装置的发电时间约为 29.5 天，基本覆盖了整个昼夜周期。随着相变储热材料的热渗透系数的降低，装置的发电时间延长。

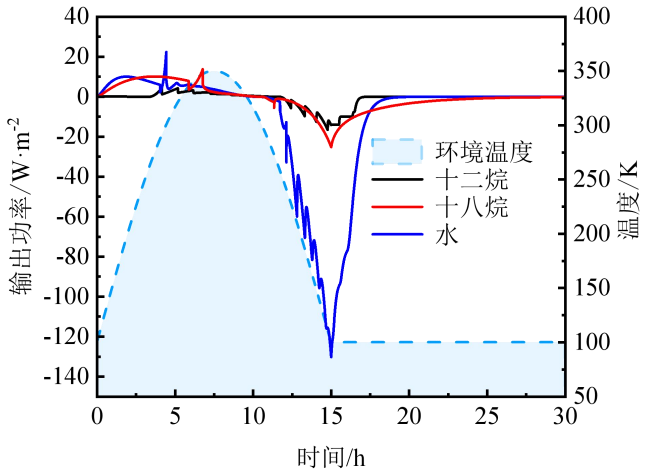


图 8 不同储热介质装置输出功率随时间的变化情况

3.2.2 相变层厚度对输出功率的影响

选取水作为月球能量收割装置的储热材料，分析相变层厚度对装置输出功率的影响，如图 9 所示。从图中可以看出，相变层厚度小于 0.3 m 时，装置的平均输出功率随着相变层厚度的增加迅速增加，当相变侧厚度大于 0.3 m，装置的平均功率基本维持不变（约

14.76 W·m^{-2}）。装置的月夜最高输出功率在相变层厚度为 0.3 m 处达到最大值 160.5 W·m^{-2}，随后开始下降，大于 0.5 m 厚度后最高输出功率基本维持不变。装置的月昼最高输出功率随着相变材料的厚度的增加不断上升，月昼最高输出功率约为月夜最高输出功率的 20%。

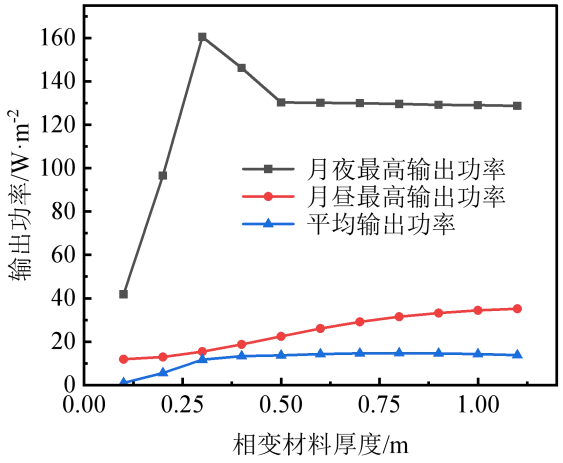


图 9 月球固体散料能量回收装置相变层厚度对装置输出功率的影响

4 结论

本文设计并研究了一种基于热谐振原理的螺旋管道固体散料能量收割装置，构建了一维非稳态热电发电模型用于求解装置的理论输出功率，分别分析了固体散料能量收割装置在沙漠和月球环境中，相变材料种类、相变层厚度和初温对装置工作效率的影响，优化了装置的相关参数，得到了固体散料能量收割装置在沙漠和月球的运行情况。文章工作总结如下。

（1）设计了一种基于热谐振原理的螺旋管道固体散料能量收割装置，该装置利用螺旋式下降的管道保证散料与导热壁面充分接触，采用温差发电技术将低温热能转化为高品质电能进行回收，在热电片散热端增加了相变控温材料，用于增大热电片冷热端温差，同时可以储存部分热量，在夜晚能够实现反向发电。建立了一维非稳态两相热电发电模型作为螺旋管道固体散料能量收割装置的理论模型，构建了温度波动函数、热电发电模型和相变模型，采用热焓法求解热传导方程。

（2）利用理论模型分析固体散料能量收割装置在沙漠的运行情况，发现初温会影响装置初始 10 天的日平均功率，但是随着时间的增加，装置日均发电功率趋于稳定，且与初温无关。采用二十烷作为相变储热材料，发现当相变层厚度为 0.14 ~ 0.16 m，此时装置的日平均输出功率可以达到最大值 1.47 W/m^2，白天最高输出功率可达 4.5 W/m^2，夜晚最高输出功率约 2.9 W/m^2。

（3）分析固体散料能量收割装置在月球的运行情况，对比不同储热材料对月球固体散料能量收割装置性能的影响，可以看出储热材料的热渗透系数越大，装置的输出功率波动的幅值越大，发电时长会缩短。以水作为储热介质的月球散料能量收割装置，当相变层厚度为 0.3 m，装置的月夜输出功率峰值取得最大值。当厚度为 0.8 m，装置的平均输出功率取得最大值，此时装置的平均输出功率最高可达 14.76 W·m^{-2}，约为沙漠散料能量收割装置平均功率的 10 倍，热电片的理论平均发电效率为 1.28%，约为沙漠散

料能量收割装置理论热电平均发电效率的 4.9 倍。

参考文献

[1] 王远弘, 吴新萍, 买买提艾力·买买提依明等. 塔克拉玛干沙漠地表温度时空变化特征研究[J]. 湖北农业科学, 2022,61(05):152-159.

[2] 冯鹏, 包查润, 张道博等. 基于月面原位资源的月球基地建造技术[J]. 工业建筑, 2021,51(1):169-178.

[3] Farhat O, Faraj J, Hachem Fet al. A recent review on waste heat recovery methodologies and applications: Comprehensive review, critical analysis and potential recommendations[J]. Cleaner Engineering and Technology, 2022,6:100387.

[4] Cheng Z, Guo Z, Tan Zet al. Waste heat recovery from high-temperature solid granular materials: Energy challenges and opportunities[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019,116:109428.

[5] Jiang B, Xia D, Zhang Het al. Effective waste heat recovery from industrial high-temperature granules: A Moving Bed Indirect Heat Exchanger with embedded agitation[J]. Energy, 2020,208:118346.

[6] Guo Z, Yang J, Tan Zet al. Numerical study on gravity-driven granular flow around tube out-wall: Effect of tube inclination on the heat transfer[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021,174:121296.

[7] Guo Z, Zhang S, Tian Xet al. Numerical investigation of tube oscillation in gravity-driven granular flow with heat transfer by discrete element method[J]. Energy, 2020,207:118203.

[8] Patil D S, Arakerimath R R, Walke P V. Thermoelectric materials and heat exchangers for power generation – A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018,95:1-22.

[9] Whalen S A, Dykhuizen R C. Thermoelectric energy harvesting from diurnal heat flow in the upper soil layer[J]. Energy Conversion and Management, 2012,64:397-402.

[10] Cottrill A L, Zhang G, Liu A Tet al. Persistent energy harvesting in the harsh desert environment using a thermal resonance device: Design, testing, and analysis[J]. Applied Energy, 2019,235:1514-1523.

[11] Su W, Darkwa J, Kokogiannakis G. Review of solid–liquid phase change materials and their encapsulation technologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015,48:373-391.

[12] 李军, 陈人杰, 谢德龙等. 还原氧化石墨烯气凝胶/二十烷相变材料的制备及性能[J]. 精细化工, 2021,38(05):947-953.

[13] van Miltenburg J C, van den Berg G J K, Ramirez M. Heat Capacities and Derived Thermodynamic Functions of 1-Dodecanol and 1-Tridecanol between 10 K and 370 K and Heat Capacities of 1-Pentadecanol and 1-Heptadecanol between 300 K and 380 K and Correlations for the Heat Capacity and the Entropy of Liquidn-Alcohols[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2003,48(1):36-43.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：14xxxx

金属空气电池中的传质问题研究

何义，俞文涛，尚文旭，肖旭，张卓君，谈鹏
中国科学技术大学热科学和能源工程系，安徽省合肥市，230027
Tel：0551-63601102， Email：pengtan@ustc.edu.cn

摘要： 二次金属空气电池使用金属和空气中的氧气作为反应物，具有容量高、绿色环保等优点，近年来引起了学界的广泛关注，但存在着放电容量小、能量效率低、循环寿命短等关键问题。作为一个集多个物理化学过程于一体的复杂系统，电池性能的提升需要研发高效的电极材料以及深入理解和提升电池内部的物质传输与能量转化特性。本工作针对锌和锂空气电池中的传质问题展开研究。对于锌空气电池，探索了锌电极上的枝晶、钝化等现象、空气电极三相界面变化和空气电极上的气体析出现象。对于锂空气电池，进行了从多孔电极传质规律和反应机制的研究。工作加深了对电池中多孔电极上多物质传输的科学认识，为金属空气电池的结构设计和运行条件优化提供有效指导。

关键词： 金属空气电池；多孔电极；传质特性

0 前言

随着人类社会的快速发展，对能源的需求和气候变化的认识推动并加速了传统化石能源向可再生能源的转变。为实现“碳达峰”和“碳中和”的目标，电化学储能因其技术路线多、对地理位置和环境资源要求低、易于调控等特点受到人们的广泛关注[1]。其中，锂离子电池因良好的性能和成熟的生产工艺成为目前储能电池的首选[2]。然而，其日趋饱和的电池容量、价格昂贵的矿产资源以及不可避免的自燃事故等问题时刻提醒着人们亟需开发高能量密度、高安全性、低成本且环境友好的新一代电化学储能器件[3]。金属空气电池作为一种绿色环保的可靠储能方案被认为是有力的候选者，但由于系统的复杂性，涉及电化学、固体力学、材料科学、气液两相流体力学等跨学科交叉问题，需汇聚各个学科的力量进一步突破其中的关键问题[4-8]。本文基于工程热物理领域的研究方法，从物质传输和流体力学的角度对金属空气电池这一极具潜力的电池系统进行深入地探索[9]。

针对限制锌空气电池性能的关键因素之一，即气体输运过程[10-12]。本文通过实验、数值模拟和理论建模方法对电极析气过程特性以及调控机制进行系统地研究。首先，搭建原位光学平台分别揭示充电过程中正极和负极的析气动态行为，并建立电化学模型刻画气体输运及其电池性能响应过程，结合气液两相流数值模拟阐明响应机理。建立二维电化学-物质传输耦合锌沉积模型，从物质传输和电荷传输的角度揭示了锌金属电极定向不均匀沉积产生的机理。接着，基于非碳电极结合原位观测和理论分析揭示正极氧气泡的生长过程，在此基础上结合数值计算建立锌空气电池充电中完整的析气过电位模型。最后，阐明析气电极上的气泡输运动力学，提出“气泡二极管”的概念，并用于电池中

促进气体的高效输运，实现电化学性能的显著提升。针对限制锂空气电池性能的关键因素之一，即固体产物和电荷以及物质传输耦合[13, 14]，设计了一种具有高度有序阵列结构的空气电极，以观察真实空气电极内部 Li_2O_2 分布与形貌。本文加深了对电池中多孔电极上多物质传输的科学认识，为金属空气电池的结构设计和运行条件优化提供指导。

1 研究方法

1.1 实验方法

原位光学平台观测：为原位捕捉电极表面，电解液腔由透明亚克力板制成，同时，腔体侧面设计成渐开形状以暴露足够的观测角度并降低光程。电池组装完成后，置于摄影棚内（图 1），以提供足够亮度的均匀光照环境。最后，通过用带有微距镜头的数码单镜头反光相机实时记录电极表面状态。

原位气体定量分析：充电过程中析出气体的实时定量分析借助于微分电化学质谱仪。通过设计的密封夹具（图 1），在载气吹扫下，实现气体产物实时捕捉。

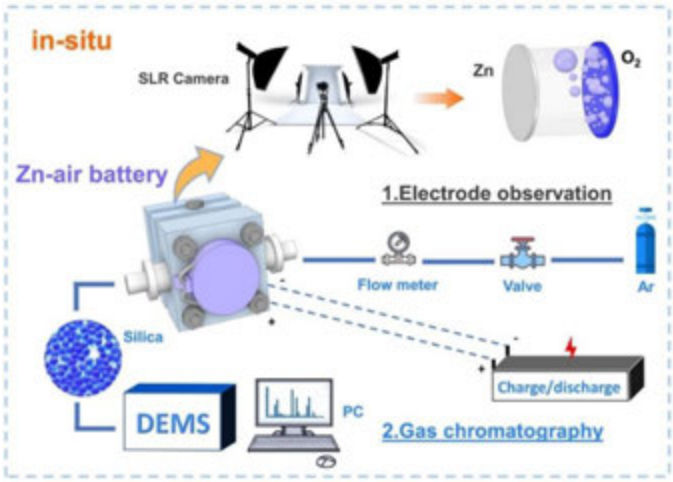


图 1 锌空气电池原位电极表面观测及气体析出质谱检测系统示意图

电极形貌结构通过扫描电子显微镜进行表征。电解液在电极上的接触角采用自动接触角仪测量。碳材料的结构通过拉曼光谱仪检测（532 nm 波长的激光和 500~2000 cm^{-1} 的拉曼位移），并结合 X 射线光电子能谱跟踪材料的变化。电池组装后，恒流充放电过程在充放电仪中进行，充放电极化曲线和电化学阻抗谱通过电化学工作站测量获得。

1.2 数学模型

1.2.1 电化学-物质传输耦合模型

电解质溶液中的物质传输由以下方程控制：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \bullet \mathbf{J}_i + S_i \qquad (1)$$

其中 c_i 代表电解质溶液中物质 i（K^+，$Zn(OH)_4^{2-}$，OH^-）的浓度，t 是时间。S_i 代表物质的源项，$\mathbf{J}_i$ 代表电解质溶液中离子的通量，由能斯特-普朗克方程确定：

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i - z_i \mu_i F c_i \nabla \phi \tag{2}$$

式中右边的两项从左到右分别为扩散项和电迁移项。其中 D_i 是物质 i 的扩散系数，z_i 是电解质溶液中带电离子电荷数，F 是法拉第常数，ϕ代表电池电势，μ_i 是电解质溶液中带电离子淌度，由能斯特-爱因斯坦关系确定：

$$\mu_i = \frac{D_i}{RT} \tag{3}$$

其中 R 是通用气体常数，T 是温度。

电解质溶液中的电荷守恒由下式给出：

$$\sum_i z_i c_i = 0 \tag{4}$$

电极的反应动力学由带浓度项的巴特勒-福尔默方程控制：

$$i_{\mathrm{loc}} = i_{0,\mathrm{ref}} \left(\left(\frac{c_{\mathrm{OH^-}}}{c_{\mathrm{ref}}}\right)^4 \exp\left(\frac{\alpha_{\mathrm{a}} F \eta}{RT}\right) - \frac{c_{\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}}}}{c_{\mathrm{ref}}} \exp\left(-\frac{\alpha_{\mathrm{c}} F \eta}{RT}\right) \right) \tag{5}$$

其中，i_{loc} 为局部电流密度，$i_{0,\mathrm{ref}}$ 为参考交换电流密度，c_{ref} 为标准参考浓度。α_{a} 和 α_{c} 分别为阳极传递系数和阴极传递系数，η为锌金属电极的过电位：

$$\eta = \phi_{\mathrm{s}} - \phi_{\mathrm{l}} - E_{\mathrm{eq}} \tag{6}$$

其中，ϕ_{l} 和 ϕ_{s} 电解质溶液电势和电极电势。E_{eq} 为锌金属电极平衡电位，由能斯特方程得到：

$$E_{\mathrm{eq,_{Zn}}} = E_{\mathrm{eq,Zn,ref}}(T) - \ln \frac{(c_{\mathrm{OH^-}} / c_{\mathrm{ref}})^4}{c_{\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}}} / c_{\mathrm{ref}}} \tag{7}$$

其中，$E_{\mathrm{eq,ref}}(T)$为温度 T 下，锌金属电极参考标准平衡电位。模型基于 COMSOL 有限元仿真平台建立和计算。

1.2.2 两相流模型

气液两相流由流体体积（VOF）模型描述，其原理是通过引入流体体积分数描述不同相（α_i代表第i相的体积分数），例如，一个计算单元中，$\alpha_i = 1$ 表示该单元充满了第i

相，$\alpha_i = 0$ 表示该单元没有第i相，$0 < \alpha_i < 1$ 则表示第i相和其他相之间的界面。基于单元中的流体体积分数，即可计算出相与相之间汇总得到的物理量大小。各相的界面通过求解一个（或多个）相体积分数的连续性方程捕捉，对于第i相:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_i) + \nabla \cdot (\alpha_i \vec{v}_i) = \sum_{i=1}^{n} \left(\dot{m}_{ji} - \dot{m}_{ij}\right) \tag{7}$$

其中t是时间，$\vec{v}_i$是计算单元内第i相的速度矢量，ρ_i是第i相的密度，$\dot{m}_{ji}$是从第j相至第i相的质量传递速率，$\dot{m}_{ij}$是从第i相至第j相的质量传递速率。

不可压缩流动由纳维-斯托克斯方程描述：

$$\rho\left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u}\right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{g} + \overrightarrow{F_{st}} \tag{8}$$

其中p是压力，μ是动力粘度，$\rho\vec{g}$是重力，$\overrightarrow{F_{st}}$是表面张力。

物质守恒用连续性方程表达：

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \tag{9}$$

反应物和生成物在电解液中的输运过程由扩散方程控制：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right) \tag{10}$$

其中c为物质浓度，t是时间，D是扩散系数，x和y为二维空间的坐标。边界条件是由施加电流通过法拉第电解定律转换过来的恒定质量通量：

$$J = \frac{I}{ZF} \tag{11}$$

其中J是物质质量流量，I是实际电流。

计算基于 Fluent 软件建立的二维模型，其中压力-速度耦合采用 SIMPLEC 方法，对梯度、压力、动量和体积分数的空间离散分别采用基于网格的最小二乘法、PRESTO!、二阶迎风以及压缩方法。物理量连续性、x 方向速度和 y 方向速度残差收敛标准为 10^{-6}。网格采用 10422 个正方形单元组成的结构化网格。初始条件为气泡按实验观测尺寸分布在电极孔口处，边界条件均设置为壁面，无质量、动量通量。计算参数基于氧气和 6 M 氢氧化钾电解液物性。

2 锌空气电池传质问题

2.1 空气正极物质传输

充电过程中空气电极表面伴随气泡的生成，且析气过程可以分为三个典型阶段：无气泡的隐匿期、小气泡期以及大气泡期。拉曼光谱、X 射线光电子能谱和扫描电子显微镜结果显示，在正极高氧化电位下，电极表面活性物质如碳颗粒会腐蚀脱落，暴露出粘结剂聚四氟乙烯，电极表面疏水性因此增强，从而提高了气泡的附着力，使其更难脱离。质谱仪结果显示实际产生的氧气量只占理论值的 65%，说明充电过程伴随严重的碳腐蚀反应，具体表现为碳颗粒溶解为深褐色有机产物条纹并析出一氧化碳气体。催化剂载量的提高使空气电极上大气泡阶段明显推迟，气体析出变得更加平缓，附着的气泡更加细小且稀疏（图 2）。质谱仪测试结果显示，随着催化剂载量从 2.29 mg/cm^2 增加到 5.35

mg/cm^2，实际氧气析出率从 62%提升至 65%，同时有机条纹颜色淡化表明电解液中的碳腐蚀被有效抑制。因此，载量的提升可以获得更优的气体析出及传输特性，这样不仅促进了氧析出反应的高效运转，还能一定程度上抑制碳腐蚀的发生。在低电流密度下，空气电极可以保持“自我清洁”的无气泡状态，这是最理想的正极充电状态。然而，随着电流密度从 50 mA/cm^2 提高到 70 mA/cm^2，大气泡期从 54%SOC 提前到 31%SOC 发生，并且更加显著的气泡附着于电极表面，碳腐蚀反应加剧。在实际使用中，充电电流应该控制在一个合理的阈值以内，以避免剧烈的气体析出对电极造成的不可逆损伤。当充放电深度从满容量降低至 75%和 50%时，完整的三个阶段退化为隐匿期和小气泡期，可能是由于充放电深度较浅导致气体产量低而能够及时以气态形式排出，所剩下的溶解气体形成的过饱和度始终处于较低水平，避免了满容量下密集气泡附着对电池造成的危害。因此，低充放电深度对气体稳定传输的维持在锌空气电池长期运行中是有利的。

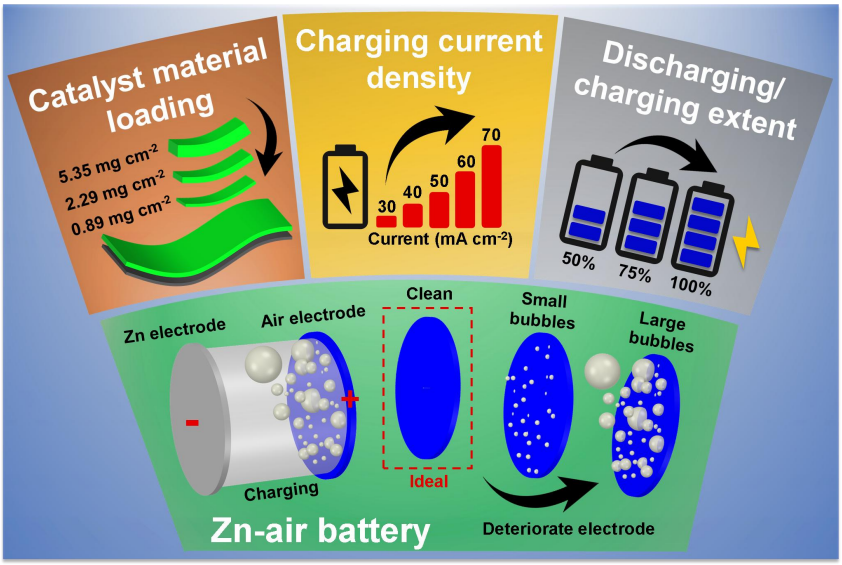


图 2 锌空气电池关键参数对正极气体析出影响规律示意图

进一步讨论了充电过程中锌空气电池气体传输引起的三个过电位分量，即活化、欧姆以及浓差过电位。原位观测发现，电流达到临界值后，气泡析出并分为初始积累期、生长过渡期以及稳定析气期典型阶段。稳定期内，基于实验和经典扩散理论建立气泡生长动力学模型，发现气泡生长速率随电流增长而变大。基于气泡数量和尺寸参数以及电极反应塔菲尔拟合曲线计算出气体传输活化过电位。基于气泡参数和电化学阻抗谱揭示了充电过程中气体传输引起的欧姆过电位。基于有限元数值计算揭示了气泡脱离对浓度场扰动的影响，即对流作用使扩散层中的低浓度组分和本体电解液中的新鲜高浓度组分相混合。此外，气泡在气体浓度扩散层内产生的较低饱和浓度边界也通过数值计算进行了讨论。结果发现，气泡在电极附着过程中表现出吸附效应，破坏稳定的浓度扩散层，促进了氧气传输。模型计算结果与实验数据取得了良好的吻合，从而验证了准确性。综合比较气体传输引起的三种过电位，浓差和活化分量展示出主导地位，而欧姆分量占比较小。

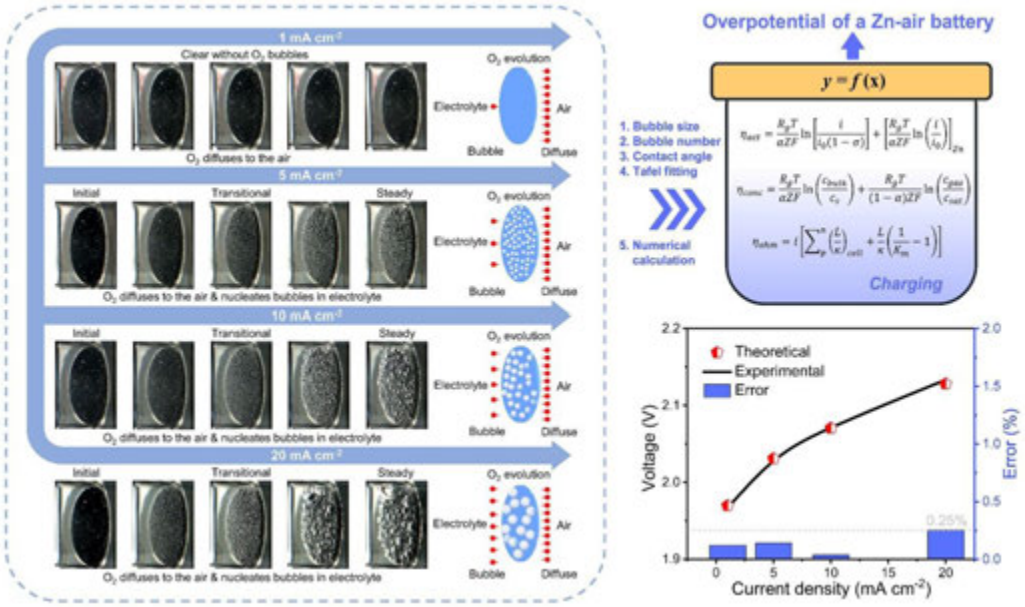


图 3 锌空气电池充电过程中考虑气体传输的活化、浓差及欧姆过电位数学模型

接着，将“气泡二极管”概念应用于二次锌空气电池中，以促进充电过程气体的快速传输。选择膨体聚四氟乙烯膜基体作为概念验证。原位观测和数值仿真结果显示，“气泡二极管”基空气电极充电过程中氧气泡选择性地从亲气性较差的一侧（接触角：100°）穿过电极孔进入亲气性较强的一侧（125°），而在传统的碳纸（137°到 99°）和泡沫镍基电极（134°到 63°）中，气泡因为反向“二极管”效应吸附在电极表面。气体质谱仪结果显示，“气泡二极管”基电池充电过程中释放出更多的氧气，尤其是在高电流下，例如 30 mA/cm^2，分别超过泡沫镍和碳纸基电池 9.2%和 15.2%的析氧率，析出的氧气被及时排出电池体系，避免了气泡的附着。同时，拉曼光谱、X 射线光电子能谱和扫描电子显微镜测试表明，在充电的强氧化态下，电极表面活性物质的脱落受到了明显的抑制，有效地控制了碳腐蚀损伤对电极的影响。基于数值计算结果，发现大气泡需要更大的接触角差作为驱动力穿过电极，据此绘制了与气泡和接触角大小相关的气泡行为相图，用于指导电极设计。电化学测试结果显示，“气泡二极管”基锌空气电池在 2.2 V 的截止电压下表现出 94 mA/cm^2 的高充电极限电流密度，50 mA/cm^2 电流密度下表现出 1.98 V 的低充电极化曲线电压，并拥有 600 周稳定长循环性能（10 mA/cm^2）。从而对电化学系统中气泡传输的内在机理提出了新的解释，为高性能析气电极的设计奠定基础。

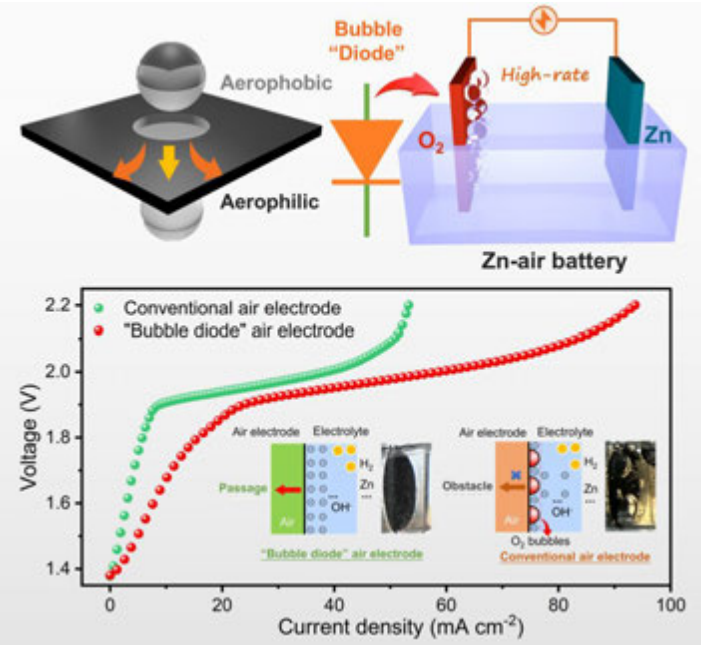


图 4 锌空气电池关键参数对正极气体析出影响规律示意图

2.2 锌负极物质传输

基于实验和数学建模揭示了快充过程中锌负极的脉冲式析氢及电压振荡机制，并提出相应的调控策略。首先，通过原位观测平台发现了电压振荡对应的锌负极上脉冲式氢气泡析出的行为。单圈振荡周期可分为三个阶段：锌沉积、氢气泡析出长大以及氢气泡脱离。基于气泡覆盖率和析氢副反应电流建立的数学模型计算结果表明：由于电压提升和气泡生长之间的正反馈关系，电化学有效面积和锌沉积电流在气泡析出后期快速递减，造成充电过电位大幅上升。同时，通过分析记录的动态影像，发现振荡峰的顶点并不对应气泡脱离的起始点，而是稍有延迟，从而纠正了前人工作中的由于表征技术限制的盲点。数学模型和有限元仿真结果表明，有效反应面积在气泡脱离初期恢复得相当缓慢，同时气泡对流强化的物质扩散需要足够的时间来让锌酸根离子恢复至较高水平。这种情况下，电压会继续上升直到满足充分的反应面积和离子浓度。在此基础上，揭示了整个脉冲式析氢伴随电压振荡现象的内在机理。

随后，发现锌负极完整充电过程可分为振荡阶段、过渡阶段和稳定阶段。当脉冲式析氢结束，即振荡电压的振幅衰减至零附近时，进入过渡阶段。此时，电极表面生长出大量树枝状的枝晶，显著提高反应活性面积。同时伴随着连续的气泡析出，当比表面积增加到足够大后，进入稳定阶段，气泡析出停止，电压降为稳定的锌沉积水平，呈现出斜向下的直线形状。此外，基于多孔锌电极的研究，发现较大的反应面积可以很好地抑制氢气泡的析出。然而，电流超过临界值后，气泡的脱离受电极几何结构的束缚无法排出造成持续的高电压，在实际使用中应尽量避免。基于氢气行为在不同比表面积锌电极上的特性，引入“最佳充电曲线”策略，在避免剧烈气泡析出的同时，确保了电极高效稳定的充电沉积过程。最后，提出脉冲电流充电策略抑制剧烈的氢气析出，即通过提供充分的时间让锌酸根离子扩散均匀来抑制副反应的发生。在对称锌电池和锌空气全电池

45 mA/cm^2 的高电流密度运行工况下得到了有效验证，并获得比直接充电下更加均匀的锌沉积形貌。实际运行中，可结合“最佳充电曲线”和脉冲电流策略，以安全、稳定并且高效地快速充电。

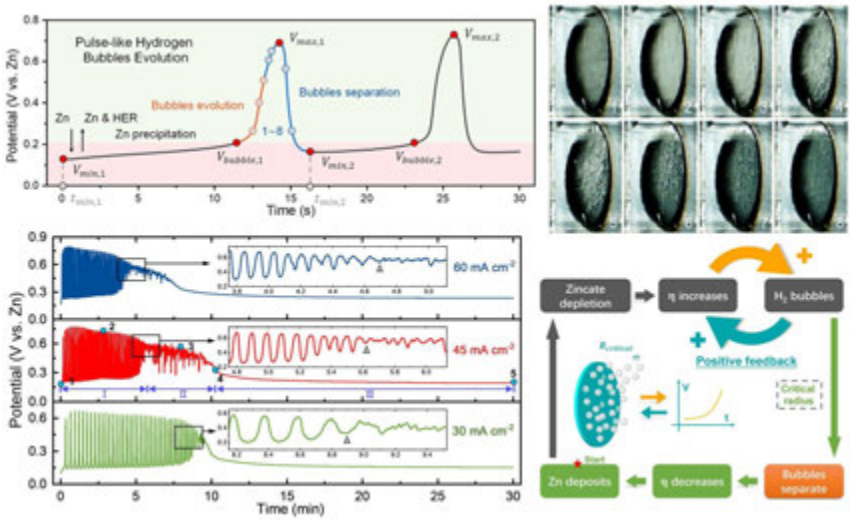


图 5 锌负极脉冲式气体析出特性

锌电极的循环稳定性严重地制约了锌空气电池的应用，锌金属不均匀沉积引起的电池短路是导致电池失效的直接原因。如图 6 所示，循环过程中锌电极呈现出了明显的定向沉积，更多的锌沉积在电极的底部，并且随着循环的进行，不均匀沉积逐渐加剧，最终导致电池的短路，是导致电池失效的直接原因。

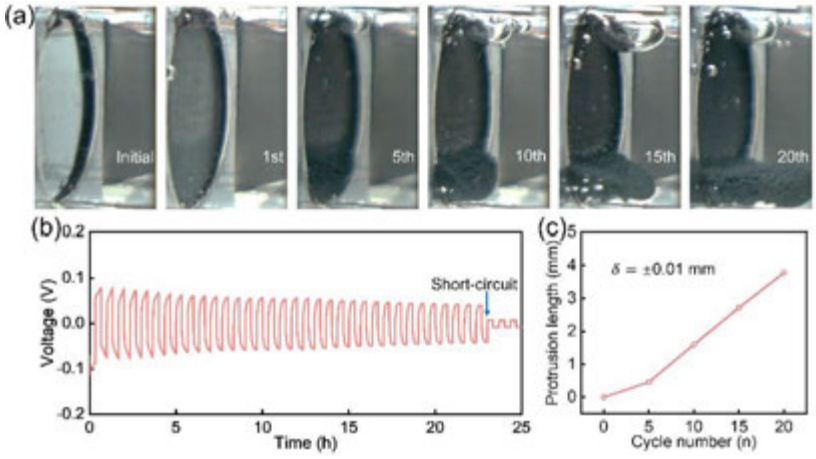


图 6 锌电极不均匀沉积原位观测图

在原位观测的基础上，建立了二维电化学-物质传输耦合锌沉积模型，从物质传输和电荷传输的角度，揭示了锌金属电极定向不均匀沉积产生的机理。如图 7 所示，锌原子在初始阶段优先沉积在锌金属电极表面的成核点上。随着沉积的进行，成核点的形态发生变化。通过电化学-物质传输耦合模型计算表明，成核点形态改变后，最大压力增加约 8 倍，说明随着沉积的进行会导致成核点断裂。此外，在循环过程中，会有大量的“死锌”生成，生成的“死锌”与锌金属电极基体连接较弱。在重力的作用下，断裂的成核

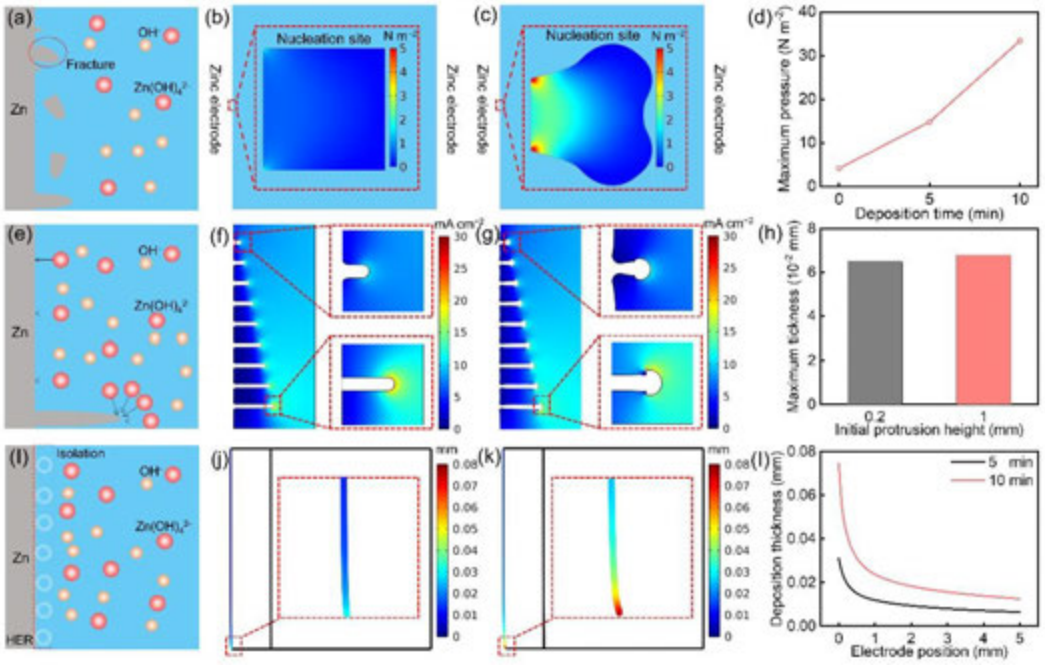


图 7 锌电极定向不均匀沉积产生机理

点和生成的“死锌”迁移到电极的底部并逐渐在电极底部积累，在循环的过程中与底部基体相连接，导致了初始的定向不均匀沉积。初始的定向不均匀沉积形成后，影响了电极表面的电荷传输。电极底部凸起的位置更容易富集电荷，增大了局部电流密度和锌金属沉积速率。随着循环的进行，定向不均匀沉积逐渐加剧。此外，氢气泡的向上传输加剧了离子浓度的不均匀分布，加速定向不均匀沉积的形成。在有氢气泡的情况下，电极底部和顶部的沉积锌厚度差可以达到 6 倍。

从增强物质传输的角度出发，引入流动的电解质溶液抑制锌金属循环过程中的定向不均匀沉积，提升锌金属电极的循环稳定性。图 8 给出了在低电流密度下（1 mA cm^{-2}）和高电流密度（10 mA cm^{-2}）锌电极循环寿命随着电解质溶液流动速度的变化关系。如图所示，小流速下锌电极的循环性能未发生明显变化。当电解质溶液流速增加至一定值时，锌电极的循环稳定性逐渐提升，最大循环寿命达到了静态工况下的 22 倍以上。并且更高的电流密度应该匹配更高的流速以提升电极的稳定性。为了更充分利用流动的电解质溶液，将流动电解质溶液的入口从侧部改为底部。如图 9 所示，使用改进的流道，锌金属对称电池稳定循环了超过 18000 周（1200 小时）。

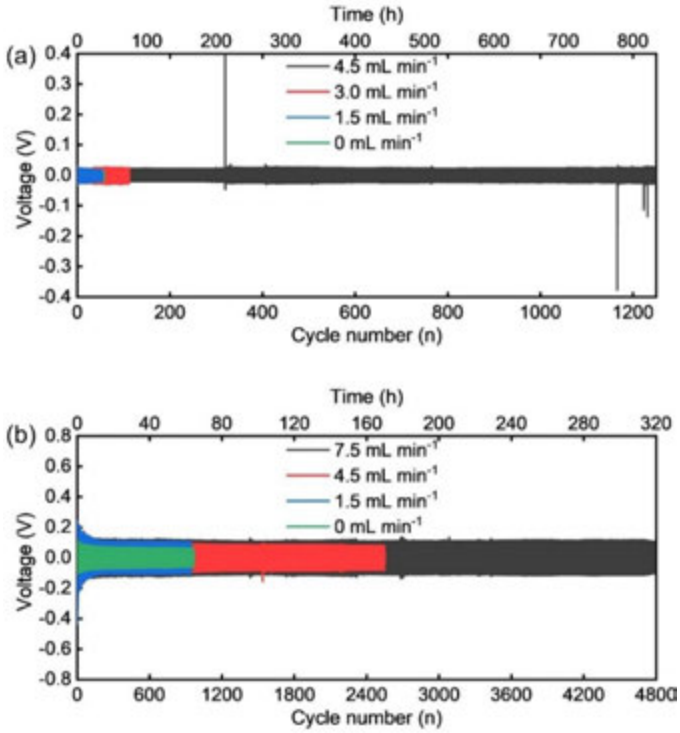


图 8 不同电流密度和不同流速下锌电极循环曲线：（a）1 mA cm^{-2}；（b）10 mA cm^{-2}

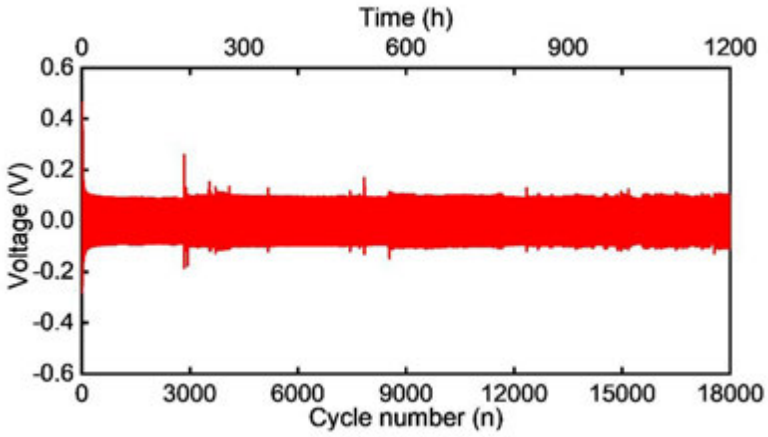


图 9 直流道下锌电极循环曲线

3 锂空气电池传质问题

对于锂空气电池中的传质问题，设计了一种具有高度有序阵列结构的空气电极，以观察真实空气电极内部 Li_2O_2 分布与形貌。具体方法是，以通道直径为 390 nm 的商用阳极氧化铝（AAO）膜作为基底，通过简单的抽滤法和高温煅烧制备了碳包覆阳极氧化铝（C-AAO）空气电极。碳膜成功覆盖在通道壁面上，实现电子转移并提供活性位点。C-AAO 电极可以被轻易折断，而不会破坏其中的产物分布，实现了全电极范围的 Li_2O_2

观测而不仅局限于电极表面，电极和制备与形貌如图 10 所示。

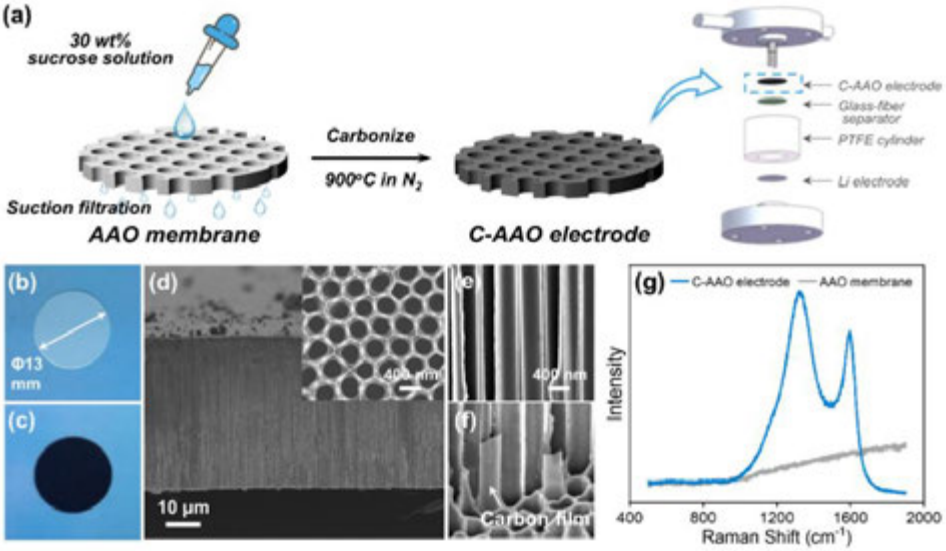


图 10 一体化 C-AAO 电极的（a-c）制备与（d-g）表征

C-AAO 电极表现出极高的比容量（图 11），但在放电末期表现出“电压突降”行为，即电池电压维持一段稳定的平台期，然后突然垂直下降并结束放电。电化学阻抗谱表示，在 100 mA g^{-1} 时，将产生巨大的电荷转移阻抗；而与 100 mA g^{-1} 相比，尽管在 300 mA g^{-1} 时电荷转移阻抗只有轻微增加，但电池依然发生“电压突降”。为了揭示该现象，从物质传输的角度进行深入分析。

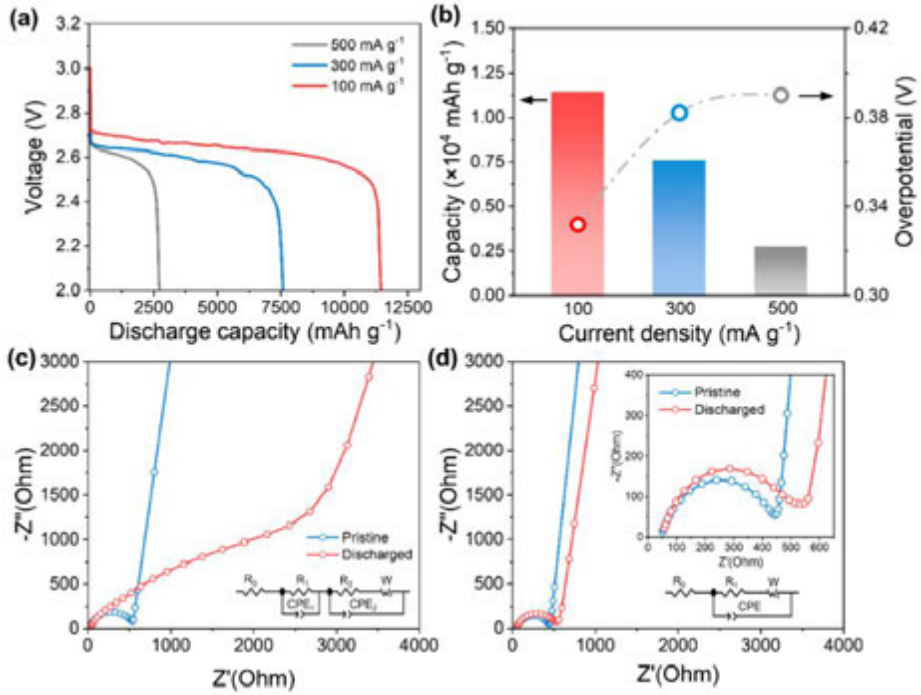


图 11 （a-b）不同电流下的恒流放电曲线。（c）100 mA g^{-1} 和（d）300 mA g^{-1} 电荷转移阻抗分析

如图 12 所示，通过离线观察可以发现，在 100 mA g^{-1} 时，通道直径限制了环形 Li_2O_2

的生长，电极几乎被完全堵塞，并且 Li_2O_2 的尺寸是均匀的。C-AAO 电极顶部的 Li_2O_2 平均直径为 317 nm，高于电极内部的 290 nm 和电极底部的 230 nm。其次，在 100 mA g^{-1} 和 300 mA g^{-1} 之间存在一个临界电流密度（I_t），逆转了环形 Li_2O_2 的分布和尺寸。当电流密度高于 300 mA g^{-1} 时，环形 Li_2O_2 尺寸基本呈现出隔膜侧高于氧气侧的趋势，表明此时高浓度的锂离子浓度可能是影响环形 Li_2O_2 生长的关键因素。结合电化学阻抗谱和离线观测，在小电流时，电池放电终止与高电荷转移阻抗和电极堵塞导致的浓差极化有关；在大电流时，“电压突降”归因于快速电化学反应导致的严重的浓差极化。

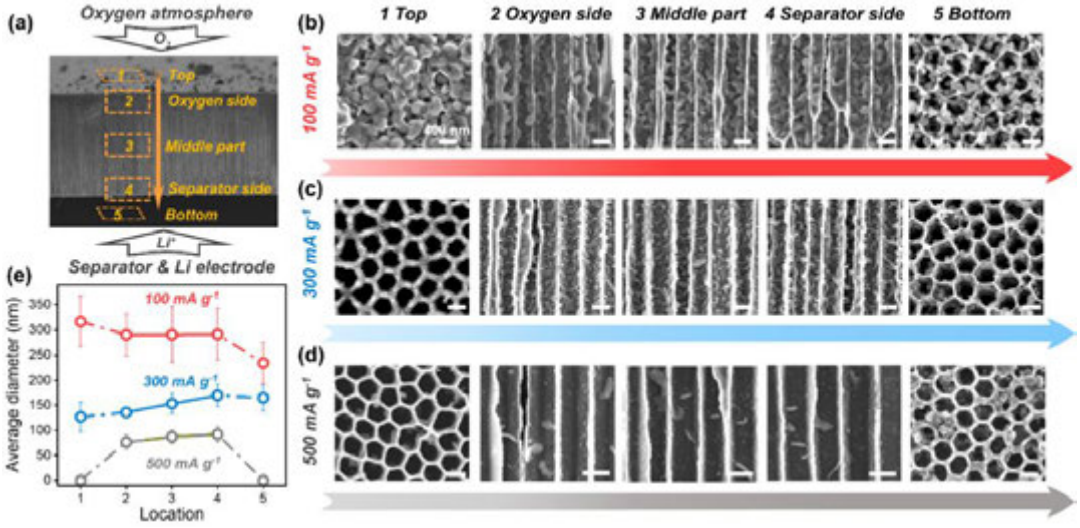


图 12 Li_2O_2 在 C-AAO 电极端面和内部的（a-d）分布特征与（e）尺寸分析

此外，建立了一种 Li_2O_2 的生长模型，以探究反应路径。如图 13 所示，端面上的 Li_2O_2 以环形为主，其生长取决于本身的尺寸和电极表面结构，具体总结为：（i）“环抱”壁面，形成不完整的环；（ii）“躺”在电极上横向生长；（iii）在其他 Li_2O_2 表面成核生长。在电极内部，Li_2O_2 呈现环形和絮状。随着电流密度增加，环形 Li_2O_2 尺寸减小，成核数量增加。环形 Li_2O_2 逐渐被絮状 Li_2O_2 覆盖，表明 Li_2O_2 并非在通道中间歧化产生，而是靠电极表面生长。环形 Li_2O_2 在端面和通道内的生长倾向于与电极连接，因此仅用歧化反应解释其成核生长过程是不合适的。作者提出在 Li_2O_2 成核早期，颗粒底部（电极/Li_2O_2 界面）受表面路径控制，这是由于电极表面的高 LiO_2 浓度和电子转移的可能性。随后，溶液中的 LiO_2 在 Li_2O_2 颗粒雏形周围歧化，覆盖了发生表面路线的区域，最终形成一个不完整的环。Li_2O_2 的生成路径可能不仅局限于表面路径和溶液路径，两者之间的耦合可能是导致不规则 Li_2O_2 颗粒产生的原因。

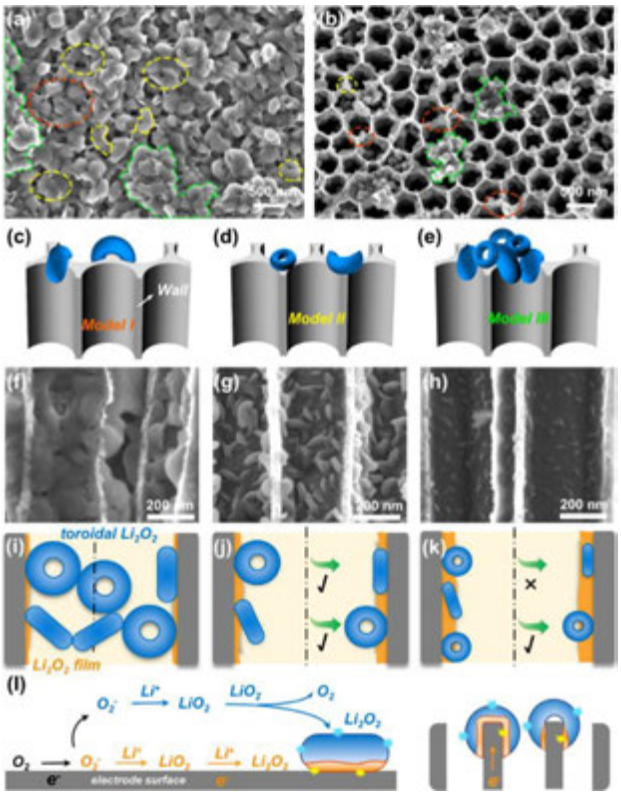


图 13 Li_2O_2 在 C-AAO 电极（a-e）端面和（f-k）内部的生长模型。(l) 依赖于导电电极表面的环形 Li_2O_2 反应路径

4 结　论

本文针对锌和锂空气电池中的传质问题展开研究。对于锌空气电池充电过程中正负极上气体输运和枝晶生长机理及调控机制研究结论如下：1、锌空气电池充电过程中气体析出分为三个阶段：隐匿期、小气泡期和大气泡期。提高催化剂载量、降低电流密度和充放电深度可抑制碳腐蚀。2、大电流下锌负极出现脉冲状氢气泡析出，导致电化学有效面积和电流快速衰减，过电位急剧上升。提出了锌电极充电过程的最佳充电曲线和脉冲电流策略。3、建立了锌空气电池中气体传输引起的完整数学模型，考虑了活化、欧姆和浓差过电位。浓差过电位模型通过数值计算考虑了吸附和脱离引起的对流效应。4、提出了“气泡二极管”概念，促进气体快速输运。通过气泡行为相图指导电极设计，实现高充电极限电流密度和稳定的充放电循环性能。5、锌电极的定向不均匀沉积严重制约了电池的循环性能。定向不均匀沉积导致电极电荷的不均匀分布，底部形成的凸起部分有更高的局部电流密度和更快的沉积速率。6、引入流动的电解质溶液强化传输过程可以有效地抑制锌电极定向不均匀沉积，提升电极稳定性，最高可达 18000 周（1200 小时）的循环寿命。对于锂空气电池正极中的传质问题和反应路径问题研究结论如下：1、提出了一种全电极范围内观测空气电极内部过氧化锂分布和形貌的方法，并发现在大电流下产物尺寸分布逆转现象。2、揭示了电压突降行为是电荷转移阻抗和浓差极化的耦合结果，且取决于电流密度。环形 Li_2O_2 是电极表面电化学反应途径和溶液歧化反应耦合的结果。

参考文献

[1] 国家发展改革委. 国家能源局关于印发《“十四五”新型储能发展实施方案》的通知 [EB]. http://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2022-03/22/content_5680417.htm. 2022.

[2] Ma J., Li Y., Grundish N.S., Goodenough J.B., Chen Y., Guo L., Peng Z., Qi X., et al. The 2021 battery technology roadmap. Journal of Physics D: Applied Physics, 2021, 54(18): 183001.

[3] Liu Y., Lu X., Lai F., Liu T., Shearing P.R., Parkin I.P., He G., Brett D.J.L. Rechargeable aqueous Zn-based energy storage devices. Joule, 2021, 5(11): 2845-2903.

[4] 洪为臣, 马洪运, 赵宏博, 王保国. 锌空气电池关键问题与发展趋势. 化工进展, 2016, 35(6): 1713-1722.

[5] 许 可, 王保国. 锌-空气电池空气电极研究进展. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 924-940.

[6] Li Y.B., Liu B., Ding J., Han X.P., Deng Y.D., Wu T.P., Amine K., Hu W.B., et al. Understanding the Gap between Academic Research and Industrial Requirements in Rechargeable Zinc-Ion Batteries. Batteries & Supercaps, 2021, 4(1): 60-71.

[7] Tan P., Chen B., Xu H., Cai W., Liu M., Shao Z., Ni M. Nanoporous NiO/Ni(OH)2 plates incorporated with carbon nanotubes as active materials of rechargeable hybrid zinc batteries for improved energy efficiency and high-rate capability. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(10): A2119-A2126.

[8] Tan P., Chen B., Xu H., Zhang H., Cai W., Ni M., Liu M., Shao Z. Flexible Zn- and Li-air batteries: Recent advances, challenges, and future perspectives. Energy and Environmental Science, 2017, 10(10): 2056-2080.

[9] Zhang J., Zhou Q.X., Tang Y.W., Zhang L., Li Y.G. Zinc-air batteries: are they ready for prime time? Chemical Science, 2019, 10(39): 8924-8929.

[10] Shang W.X., Yu W.T., Ma Y.Y., He Y., Zhao Z.X., Ni M., Zhao H., Tan P. Constructing the Triple-Phase Boundaries of Integrated Air Electrodes for High-Performance Zn-Air Batteries. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(21): 2101256.

[11] Liu J.-N., Zhao C.-X., Wang J., Ren D., Li B.-Q., Zhang Q. A brief history of zinc-air batteries: 140 years of epic adventures. Energy & Environmental Science, 2022, 15(11): 4542-4553.

[12] Iwata R.C., Zhang L.N., Wilke K.L., Gong S., He M.F., Gallant B.M., Wang E.N. Bubble growth and departure modes on wettable/non-wettable porous foams in alkaline water splitting. Joule, 2021, 5(4): 887-900.

[13] Tan P., Liu M., Shao Z., Ni M. Recent Advances in Perovskite Oxides as Electrode Materials for Nonaqueous Lithium–Oxygen Batteries. Advanced Energy Materials, 2017, 7(13): 1602674.

[14] Tan P., Wei Z.H., Shyy W., Zhao T.S., Zhu X.B. A nano-structured RuO2/NiO cathode enables the operation of non-aqueous lithium-air batteries in ambient air. Energy and Environmental Science, 2016, 9(5): 1783-1793.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：233055

金属铁卟啉衍生的高效 Fe-N-C 电极氧还原催化性能研究

张梦帆，宋秉烨*，王佳鹏，杜泽轩
（西安建筑科技大学 建筑设备科学与工程学院，西安，710055）
（Email: bysong@xauat.edu.cn）

摘要：Fe-N-C 是一种高效的碳基过渡金属氧还原催化剂，但是具有合成方法复杂，产量低等问题限制了燃料电池的商业化进程。为解决这些问题，本文基于廉价天然金属铁卟啉（氯化血红素），利用室温共沉淀法，在水环境中设计并合成了 Fe-N-C 催化剂，探究了热解温度,氯化血红素掺杂量对催化剂氧还原电化学性能的影响。结果表明，在碱性环境中 Fe_2-N-C_{950} 初始电位为 0.1364 V（vs. Ag/AgCl）、半坡电位为-0.0174 V（vs. Ag/AgCl）、截止电流密度为-5.6354mA·cm^{-2}，在碱性条件下电化学活性与商用铂碳催化剂相当。

关键词：天然金属铁卟啉、ZIF-8、氧还原反应、非贵金属催化剂、Fe-N-C

0 前言

目前，适用于燃料电池阴极氧还原反应的非贵金属电极主要包括过渡金属电极和非贵金属碳基电极[1]。碳基过渡金属（M-N-C）电极，由于具有丰富、廉价的前驱体，对氧还原反应（ORR）展示出较高的催化活性，获得了越来越多的关注[2-4]。尤其是 Fe-N-C 催化剂，由于其在碱性介质中具有优异的 ORR 活性而备受关注[5]。

在众多非贵金属碳基电极中，以金属有机骨架（MOFs）为前驱体构筑的非贵金属多孔碳基电极由于其具有比传统多孔材料更高的比表面积，可调节的孔径，在电化学领域已经引起了越来越多的科研工作者的关注，掀起了一股对传统能源应用的创新浪潮[6-8]。沸石咪唑盐骨架（ZIFs）是金属有机骨架（MOF）的一个新的子家族，由通过咪唑盐配体桥接的四面体过渡金属（例如 Zn 或 Co）构成[9]。由于其具有高的比表面积、丰富的碳/氮含量、高热稳定性的优点，被广泛用作制备电催化剂的理想前体[10]。然而，据报道，通过直接煅烧 ZIF-8 前驱体获得的催化剂具有较差的 ORR 催化活性。Jiao[11]，Lai[12]和 Jiang[13]提出将不同的铁源掺杂到 ZIF-8 的前驱体中，通过煅烧-酸蚀刻-煅烧的方法，合成了性能优异的 Fe-N-C 催化剂。但是合成过程仍然复杂，涉及繁琐的酸蚀刻和第二次加热处理。这些方法通常会导致催化剂形态异质，活性位点构建不佳。

自 1964 年，Jasinski[14]首次发现钴酞菁具有 ORR 催化活性，开启了非贵金属催化剂研究的新领域，诸多关于以金属酞菁和金属卟啉等金属大环化合物为氧还原电催化剂前

基金项目：国家自然科学基金青年项目（燃料电池碳基梯级孔隙电极多组分耦合传递机理及能质转换强化 No. 52106110）

驱体的研究被广泛报道。如今，金属大环化合物，特别是金属卟啉类大环化合物，因其合成简单、化学稳定性好，已经发展成为非贵金属碳基电催化剂领域的一个重要分支[15]。但过渡金属大环化合物价格昂贵，合成方法复杂，不易获得等缺点限制了催化剂的大规模运用，因此需要寻找成本更低、效率更高的化合物来替代大环化合物。

卟啉（$C_{20}H_{14}N_4$）作为一种在中间或β位置被各种官能团取代的大分子杂环化合物材料，可以与卟啉中心的许多金属离子或二级建筑单元（SBUs）配合形成金属复合材料，也被称为金属卟啉。由于金属卟啉分子中天然独特的 TM-N_4 结构（被认为是 ORR 活性位点）具有良好的电化学催化活性[16]。利用 ZIF 与卟啉相结合，使催化剂具有更丰富的活性位点、更稳定的碳结构、更高效的电化学 ORR 活性，是进一步提升 Fe-N-C 催化剂 ORR 活性的一种新思路。Xue 等基于氯化血红素和 ZIF-8 前体，通过一步热解，设计并制备了一种具有优异 ORR 催化活性和稳定性的双金属 Zn/Fe@N 掺杂分级多孔碳（Zn/Fe-N-C）催化剂[17]。但其合成须在甲醇溶液中合成，合成产量较低，急需开发更加绿色高效的催化剂合成方案。

基于此，本文利用价格低廉的天然金属铁卟啉（氯化血红素）为铁源，叶片状 ZIF-8（ZIF-L）为碳基载体，通过氮气气氛下热解，在水环境中合成了高产量的高效 Fe-N-C 催化剂。探究了 Fe-N-C 制备过程中氯化血红素用量和热解温度对 ORR 催化性能的影响。

1 Fe-N-C 催化剂的制备及实验方法

1.1 Fe-N-C 催化剂的制备

本文制备了一种新型 Fe-N-C 催化剂，制备流程如图 1 所示，其制备步骤如下：

①将 100 mg 氯化血红素溶解在 20 mL N-N 二甲基甲酰胺（DMF）中，形成溶液 A。

②将 0.595 g（2 mmol） $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 和 1.314g（16 mmol）二甲基咪唑溶解在 100 mL 超纯水中，分别形成溶液 B 和 C。

③将 A、B 和 C 溶液充分混合后，在室温下进一步搅拌反应 4 h，然后静置 24 h 保证共沉淀反应的进行。

④通过离心（10000 rpm，10 min）收集产物，并用超纯水和乙醇洗涤数次，在 60℃下真空干燥 24 h。

⑤将前驱体置于管式炉中，在氮气气氛下，以 3℃·min^{-1} 的加热速率升温至 950℃，之后保持 3 h 进行材料的热解，降温后的产品即为最终催化剂，记为 Fe_2-N-C_{950}。最终产量为 108mg。

为探究热解温度对 Fe-N-C 催化剂性能的影响，在 750℃、850℃、1050℃的热解温度下分别制备四种不同热解温度下热解的催化剂。得到的三个催化剂记为 Fe_2-N-C_{750}、Fe_2-N-C_{850}、Fe_2-N-C_{1050}。

为探究血红素掺杂量对催化剂氧还原性能的影响，改变血红素的掺杂量，分别使用质量为 50 mg、100 mg 和 150 mg 的氯化血红素进行掺杂，将得到的三个催化剂分别记为 Fe_1-N-C、Fe_2-N-C 和 Fe_3-N-C。具体制备流程如图 1 所示。

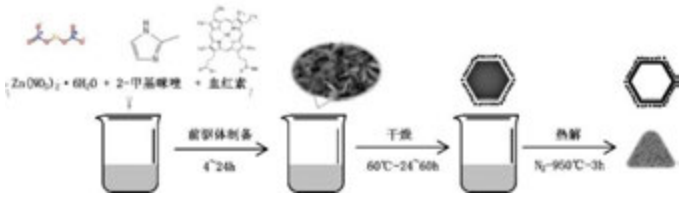


图 1 实验制备流程图

Figure 1 Experimental Preparation Flowchart

1.2 氧还原性能测试系统介绍

实验中采用循环伏安法（CV）、线性扫描伏安法（LSV）等电化学方法在 25℃下，0.1 mol·L -1 KOH 为电解液的三电极测试体系中对 Fe-N-C 催化剂的氧还原性能进行了研究。使用 AUTOLAB 电化学工作站三电极系统进行样品的电化学测量，该工作站配备有 PINNE 旋转环-盘电极（RRDE），玻璃-碳盘的面积为 0.2475 cm^2，由铂环包围，铂环面积 0.1866 cm^2。工作电极采用催化膜修饰的 RRDE； Ag/AgCl、铂丝分别作为参比电极和对电极。其中，工作电极的制备步骤如下所述：将 4 mg 催化剂分散在含有 500 μL 无水乙醇、500 μL 超纯水和 45 μL，5 wt.%Nafion 的溶液中，超声处理 20 min，以形成均相催化剂油墨。将 12.5 μL 催化剂油墨滴在 RRDE 上在空气中干燥。为了对比测试 Fe-N-C 的氧还原活性，实验中选用商用的 Pt-C 电极（Pt 质量分数为 20 wt.%）作为参照样品，采用同上方法制备了工作电极。经计算，最终工作电极上催化剂的载量均为 196 μg·cm^2。

2 实验结果与讨论

2.1 Fe-N-C 的氧还原性能测试

2.1.1 循环伏安测试分析

在对 Fe-N-C 催化剂的氧还原性能进行研究时，首先采用循环伏安方法在饱和氩气和饱和氧气下的 0.1 mol·L^{-1} KOH 电解液中进行了测试，以初步判断 Fe_2-N-C_{950} 催化剂的氧还原反应活性。具体测试步骤如下：

在 0.1 mol·L^{-1} KOH 电解液中通入 30 min 的氩气或者氧气，使得电解液达到饱和状态；

对催化剂材料以 200 mV·s^{-1} 的扫速在电压范围-0.965 V～0.234 V（vs. Ag/Agcl）内进行 50 次循环伏安扫描，以使催化剂进行活化；

以 50 mV·s^{-1} 的扫速在同样的电压范围内进行循环扫描获得循环伏安曲线，如图 2 所示。

从图 2 中可以看出，在氩气饱和的 KOH 电解液中测得的循环伏安曲线中，催化剂未显示出法拉第电流。而在氧气饱和的 KOH 电解液中测得的循环伏安曲线中的氧还原反应区域出现了明显的峰值，表明 Fe_2-N-C_{950} 催化剂具备良好的氧还原反应活性。

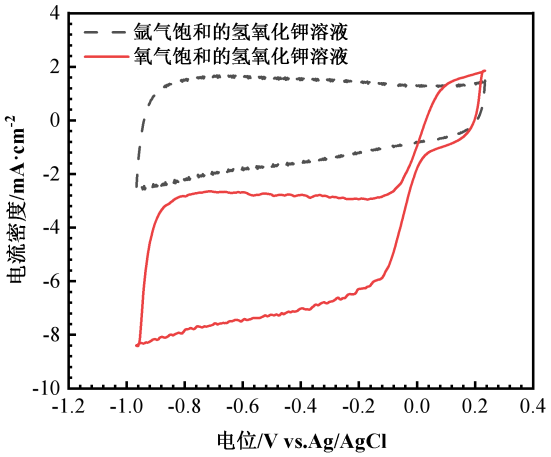


图 2 Fe_2-N-C_{950} 催化剂循环伏安曲线

Figure 2 Cyclic Voltammetry Curve of Fe_2-N-C_{950} Catalyst

2.2 热解温度对 Fe-N-C 氧还原性能影响的研究

为了探究热解温度对 Fe-N-C 氧还原催化性能的影响，实验采用了线性扫描伏安法在旋转环盘电极中对四种催化剂进行了测试，并与商用 Pt-C 催化剂的测试结果进行了对比。

具体测试步骤如下：

在 0.1 mol·L^{-1} KOH 电解液中通入 30 min 的氧气，确保电解液中饱和的氧气环境；

将涂覆催化剂薄膜的玻碳工作电极在 1600 rpm 的转速下，以 200 mV·s^{-1} 的扫速在电压范围-0.965 V～0.234 V（vs. Ag/AgCl）内进行 50 次循环伏安扫描，以使催化剂进行活化；

在同样的旋转圆盘电极转速下，以 10 mV·s^{-1} 的扫速对工作电极在电压范围-0.965 V～0.234 V（vs. Ag/AgCl）内进行负扫，获得的催化剂材料的 LSV 曲线，如图 3 所示。

LSV 曲线的起始电位和半坡电位是衡量催化剂氧还原性能的重要指标。通过对 LSV 曲线进行分析获得了所有催化剂样品的起始电位和半坡电位以及截止电流密度，如表 1 所示。同时催化剂材料的 Tafel 斜率是衡量催化剂材料氧还原能力的另外一个重要指标。Tafel 斜率越低证明催化剂在催化氧还原反应时的过电势越低，其氧还原反应催化活性越高。由图 3、图 4 可知，当加热处理温度为 750°C 时，催化剂表现出较差的 ORR 活性。具有四种催化剂中最差的起始电位。当温度进一步升高到 850°C 时，催化剂开始显示出接近商用 Pt-C 的 ORR 活性。这表明 850°C 是产生 ORR 活性位点的最低温度。然而较高的温度（1050°C）会导致催化剂活性显著降低，这是由于过高的温度会使样品的石墨化程度大福提高，使大量的铁被石墨碳包裹不利于活性中心的形成。Fe_2-N-C_{750}、Fe_2-N-C_{850} 和 Fe_2-N-C_{1050} 样品的半波电位 $E_{1/2}$（-0.0638 V、-0.0443 V、0.0443 V vs. Ag/AgCl）低于商用 Pt-C 催化剂。当热解温度为 950°C时，催化剂具有优于商用 Pt-C 催化剂的催化性能。这些结果表明，继续优化制备条件，Fe-N-C 催化剂将有希望替代 Pt-C 用作燃料电池阴极 ORR 催化剂。

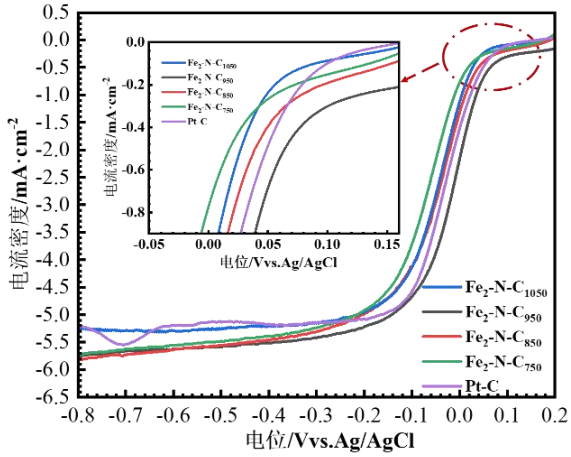


图 3 不同热解温度 Fe-N-C 催化剂 0.1 M KOH 电解液中测试 ORR 的极化曲线

Figure 3 Polarization curves for ORR testing in 0.1 M KOH electrolyte of Fe-N-C catalysts at different pyrolysis temperatures.

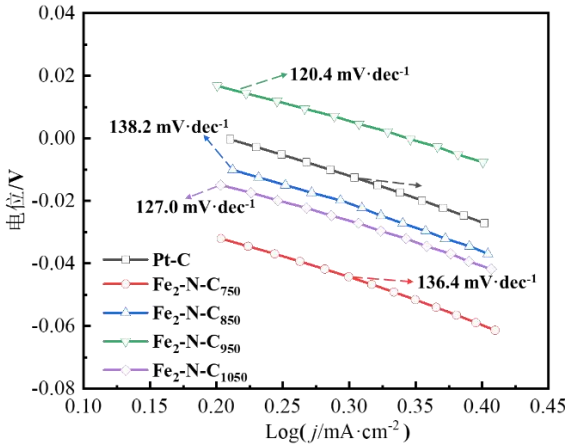


图 4 Fe-N-C 催化剂 Tafel 曲线图

Figure 4 Tafel Curve of Fe-N-C Catalyst

表 1 各样品电化学 ORR 催化的活性参数

Table 1 Active Parameters of Electrochemical ORR Catalysis for Various Samples

样品名称	起始电位（E_{onset}）V (vs. Ag/AgCl)	半波电位（$E_{1/2}$） V (vs. Ag/AgCl)	截止电流密度 (J_L)/(mA·cm^{-2})
Fe_2-N-C_{750}	0.0534	-0.0638	-5.5274
Fe_2-N-C_{850}	0.0851	-0.0443	-5.2537
Fe_2-N-C_{950}	0.1364	-0.0174	-5.6354
Fe_2N-C_{1050}	0.0900	-0.0443	-5.2453
Fe_1-N-C_{950}	0.0974	-0.0369	-5.5755
Fe_3-N-C_{950}	0.0876	-0.0369	-5.5457
Pt-C (20%wt)	0.1193	-0.0272	-5.0795

2.3 血红素掺杂量对 Fe-N-C 氧还原性能影响的研究

为探究血红素掺杂量对催化剂氧还原性能的影响，分别使用 50 mg，100 mg，150 mg 氯化血红素在950℃的热解温度下合成了三种不同铁含量的催化剂样品记为：Fe_1-N-C_{950}、Fe_2-N-C_{950}、Fe_3-N-C_{950}，对催化剂的氧还原性能进行了测试，结果如图 5、图 6 所示。

由图 5、图 6 可知，当血红素含量为 100 mg 时催化剂具有最好的催化性能，其始电位、半坡电位、截止电流密度都优于商用 Pt-C 催化剂。这是因为引入氯化血红素后在组装过程中 Fe^{3+}对 Zn^{2+}的有效取代可以避免热解过程中 Zn^{2+}的高温挥发导致 MOF 结构的坍塌。在 ZIF 晶体形成过程中，随着 Fe 含量的增加，由于 Fe^{3+}与 Zn^{2+}竞争 2-MEIM 配位键的能力增强，但引入过量的血红素，整个自组装结构的缺陷可能导致活性位点密度的降低，从而导致 Fe_3-N-C 电化学性能比 Fe_2-N-C 略低。这表明适量的氯化血红素的掺杂可以提高催化剂的 ORR 活性，但值得注意的是 Fe_3-N-C 具有更好的截止电流密度，其具体原因还有待于进一步研究。

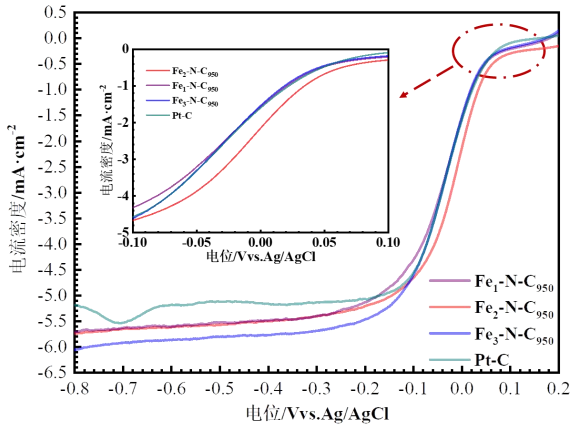


图 5 不同血红素载量 Fe-N-C 催化剂 0.1 M KOH 电解液中测试 ORR 的极化曲线

Figure 5 Polarization curves for ORR testing in 0.1 M KOH electrolyte of Fe-N-C catalysts with different hemin loadings.

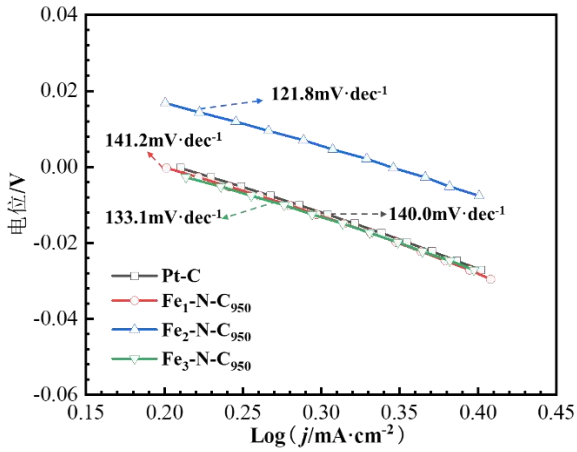


图 6 Fe-N-C 催化剂 Tafel 曲线图

Figure 6 Tafel Curve of Fe-N-C Catalyst

2.4 Fe-N-C 催化剂的氧还原机理研究

氧气在催化作用下进行还原反应时，由于催化剂材料的不同，氧还原时的中间反应过程和电子转移过程也不尽相同，为了探究 Fe-N-C 材料催化作用下的氧气还原反应机理，使用了 RRDE 测量在 0.1 M KOH、1600 rpm 下的过氧化氢产率及电子转移数，以方便分析反应类型。使用的旋转环盘电极（RRDE）带有圆盘电极（玻碳，面积：0.2475 cm^2）和一个环形电极（Pt 电极，面积 0.1866 cm^2），实验结果如图 7 所示。使用以下公式计算电子转移数（n）和过氧化物产率（H_2O_2%）根据以下等式：

$$n = 4\frac{I_d}{I_d + I_r / N} \quad (1)$$

$$H_2O_2(\%) = 200\frac{I_r / N}{I_d + I_r / N} \quad (2)$$

（I_d 和 I_r 分别是圆盘和环电流密度。N 是 Pt 环的收集效率：0.37）。

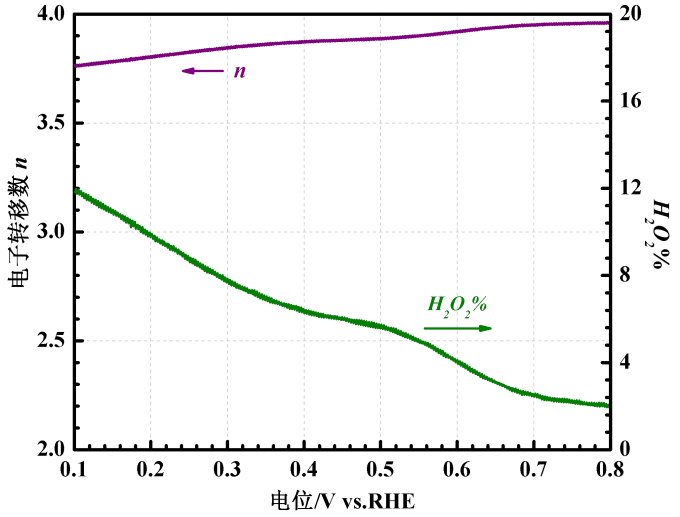


图 7 Fe_2-N-C_{950} 催化剂过氧化氢产率和电子转移数

Figure 7 Peroxide Yield and Electron Transfer Number of Fe2-N-C950 Catalyst

由图 7 可知，氧还原反应的电子转移数在 3.76~3.976 范围内波动，过氧化氢产率为 2.1%，表明氧气在 Fe_2-N-C_{950} 的催化作用下进行的还原应与商用 Pt-C 催化剂相似，是一个典型四电子转移动力学过程。

3. 结　论

本文通过简单的共沉淀-热解法成功地合成了具有高密度原子分散的 Fe-N_X 活性中心和具有分级多孔结构的 Fe_2-N-C 催化剂。基于 ZIF-L 前驱体以及具有 ORR 活性位点的氯化血红素的自组装合成，在最优的热解温度下对氯化血红素掺杂量进行精确调控。结果表明，所合成的 Fe_2-N-C 催化剂在碱性介质中表现出与商业 Pt-C 相当的 ORR 活性。同时证明，氯化血红素的掺杂可以通过有效的近四电子过程显著提高催化剂的 ORR 活性。该工作可为基于 MOF 的替代性 Pt 基非贵金属催化剂的制备提供新的方向，为大量合成非贵金属催化剂提供了新思路。

参考文献

[1] Xu H, Ci S, Ding Y, et al. Recent advances in precious metal-free bifunctional catalysts for electrochemical conversion systems[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(14): 8006-8029.

[2] Shah SSA, Peng L, Najam T, et al. Monodispersed Co in mesoporous polyhedrons: fine-tuning of ZIF-8 structure with enhanced oxygen reduction activity[J]. Electrochimica Acta, 2017, 251: 498-504.

[3] Wu ZS, Yang S, Sun Y, et al. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe_3O_4 nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(22): 9082-9085.

[4] Yin P, Yao T, Wu Y, et al. Single cobalt atoms with precise N-coordination as superior oxygen reduction reaction catalysts [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(36): 10800-10805.

[5] Xin D, Heng-Q C, Ye HU, et al. Recent progress for Fe-NC electrocatalysts in alkaline fuel cells[J]. Journal of Electrochemistry, 2018, 24(3): 235.

[6] Fu S, Zhu C, Song J, et al. Metal-organic framework-derived non-precious metal nanocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(19): 1700363.1-1700363.19.

[7] Zhu Z, Yang Y, Guan Y, et al. Construction of a cobalt-embedded nitrogen-doped carbon material with the desired porosity derived from the confined growth of MOFs within graphene aerogels as a superior catalyst towards HER and ORR[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(40): 15536-15545.

[8] Chen BH, He XB, Yin FX, et al. MO-Co@ N-doped carbon (M=Zn or Co): Vital roles of inactive Zn and highly efficient activity toward oxygen reduction/evolution reactions for rechargeable Zn-Air battery[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(37): 1700795.

[9] Zheng Y, Qiao SZ. Metal-organic framework assisted synthesis of single-atom catalysts for energy applications[J]. National Science Review, 2018, 5(5): 626-627.

[10] Qian Y, An T, Birgersson KE, et al. Web-like interconnected carbon networks from NaCl-assisted pyrolysis of ZIF-8 for highly efficient oxygen reduction catalysis[J]. Small, 2018, 14(16): 1704169.

[11] Jiao L, Wan G, Zhang R, et al. From metal-organic frameworks to single-atom Fe implanted N-doped porous carbons: efficient oxygen reduction in both alkaline and acidic media[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 130(28): 8661-8665.

[12] Lai Q, Zheng L, Liang Y, et al. Metal–organic-framework-derived Fe-N/C electrocatalyst with five-coordinated Fe-N x sites for advanced oxygen reduction in acid media[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(3): 1655-1663.

[13] Jiang R, Li L, Sheng T, et al. Edge-site engineering of atomically dispersed $Fe-N_4$ by selective C-N bond cleavage for enhanced oxygen reduction reaction activities[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(37): 11594-11598.

[14] Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst[J]. Nature, 1964, 201: 1212-1213.

[15] Gu J, Peng Y, Zhou T, et al. Porphyrin-based framework materials for energy conversion[J]. Nano Research Energy, 2022, 1(1): e9120009.

[16] Liang Z, Wang HY, Zheng H, et al. Porphyrin-based frameworks for oxygen electrocatalysis and catalytic reduction of carbon dioxide[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(4): 2540-2581.

[17] Xue J, Li Y, Hu J. Nanoporous bimetallic Zn/Fe-N-C for efficient oxygen reduction in acidic and alkaline media[J]. Journal of materials chemistry A, 2020, 8(15): 7145-7157.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：14xxxx

矿物非均质性对多层裂隙结构溶解机理影响的孔尺度研究

王梓[1]， 陈黎*[1]， 陶文铨[1]
1.西安交通大学·能源与动力工程学院·热流科学与工程教育部重点实验室，西安·710049
Tel: 18966722665 Email:lichennht08@mail.xjtu.edu.cn

摘要：在二氧化碳地质封存过程中，孔隙尺度单相流动耦合溶质输运和固体溶解的物理化学过程广泛存在。该物理化学过程中，结构和矿物非均质性对流动、传质、反应及固体溶解过程影响显著。本文重构了三层裂隙结构，并将三种不同溶解速率的矿物以颗粒形式进行混合。在上述具备结构和矿物非均质性的结构中，利用格子玻尔兹曼方法，模拟了酸化流体从中心流入四周流出的固体溶解过程，分析其物理化学机理。结果表明，固体溶解主要沿着溶解速率快的矿物的分布区域进行，溶解速率慢的矿物会对溶质输运和固体溶解产生屏蔽作用。溶解快的矿物会增加其相邻矿物的暴露表面积，提高其有效反应速率。

关键词：矿物非均质性，固体溶解，格子玻尔兹曼模拟，矿物比表面积，有效反应速率

0 前言

研究包含流体流动、溶质输运和固体演变的孔隙尺度物理化学过程是理解广泛化学现象和工程应用的关键，例如二氧化碳地质封存[1-3]、化学羽化[4]、污染物迁移[5]和强化采油[6]等。在二氧化碳地质封存过程中，单相流动固体溶解过程广泛存在，酸化流体（反应物）流入孔隙结构中并在固体表面反应被消耗，导致固体演变。

单相流动固体溶解过程可由佩克莱数（$Pe=u_{in}l_c/D$）和达姆科勒数（$Da=k_rl_c/D$）描述，其中，u_{in} 为计算区域的进口速度，l_c 为孔隙结构的特征长度，D 为溶质的扩散系数，k_r 为固体溶解的反应速率常数。Pe 和 Da 分别衡量了对流与扩散间的相对强度和反应与扩散间的相对强度。不同 Pe 和 Da 会导致截然不同的固体溶解模式，对于小的 Pe 和 Da，固体结构会被均匀溶解即均匀模式；对于小的 Pe 和大的 Da，固体结构会沿着流动方向紧凑地进行溶解即紧凑模式；对于大的 Pe 和 Da，固体结构主要沿着流速快的优势流道进行溶解即虫洞模式；对于其余 Pe 和 Da，溶解模式处于其余模式的转变区间即混合模式。Pe 和 Da 对固体溶解过程的影响在先前研究中已被深入揭示，并且，研究表明当 Pe 和 Da 大于或等于 1 即对流和反应强于扩散强度或与其相当时，非均质性会对溶解模式产生显著的影响[7]。

非均质性的影响可分为结构非均质性和矿物非均质性。结构非均质性的影响本质上是固体不均匀分布导致的不均匀流动引起强度不同的局部对流传质，作用于反应物分布从而影响固体溶解。Liu 等[8]利用相关长度定量描述了三维多孔介质的结构非均质性，并模拟了结构中的固体溶解过程，结果表明，更大的相关长度（更好的连通性）增强了

基金项目：（国家自然科学基金（42141011））

均匀模式和虫洞模式。Zhang 等[9]在不同欧拉数的二维多孔介质中模拟了固体溶解过程，发现更大的欧拉数会导致更多的优势通道从而增强虫洞模式。矿物非均质性本质上是具有不同溶解速率的固体的不均匀分布影响了溶解过程的进行。Chen 等[10]模拟了由可溶矿物和不可溶矿物构成的矩形通道的固体溶解过程，结果表明，不溶解矿物会抑制溶质输运并减小溶解速率。Al-Khulaifi 等[11]通过实验研究了包含白云石和方解石的岩样中的溶解过程，发现溶解主要出现在方解石分布的区域，从而导致虫洞模式的出现。

本文利用格子玻尔兹曼方法（Lattice Boltzmann Method：LBM）模拟了具有矿物非均质性的三层结构中的固体溶解过程，并定性分析了动态溶解中的反应物分布，定量分析了结构孔隙率在垂直方向的变化、矿物比表面积变化和矿物的有效反应速率变化。在第一节中，基于 Voronoi 方法生成三层结构，并将三种矿物分别以分层形式和颗粒形式进行排布。在第二节中，简要介绍了包含流动、传质和固体演变的 LBM 方法。在第三节中，分析了三层结构的溶解过程并量化了矿物的溶解特点。在第四节中，总结了本文的主要结论。

1 三层非均质结构生成

1.1 三层结构生成

本文在大小为 320× 320× 32 的计算区域中生成了三维多孔结构，如图 1a 所示。该三维结构由三层多孔介质组成。对于三层多孔介质，首先在 *x-y* 切面上生成二维 Voronoi 结构[12]，如图 1b-1d，其中孔隙宽度为 8 个格子，取为结构的特征长度 l_c。三个二维 Voronoi 结构分别在 *z* 方向被拉伸至 10 个格子厚度，形成三个 2.5 维的多孔介质。然后，将三个 2.5 维结构在 *z* 方向堆积并用两层格子厚度为 1 的不溶解矿物盖板将其上下夹住，生成三维结构。在上述生成的结构的中心，由上方挖出一个半径为 20 格子、深度为 31 个格子的圆柱型注入通道。酸化流体沿着该通道在 *z* 方向注入并向四周流动，如图 1a 的黑色箭头标出。

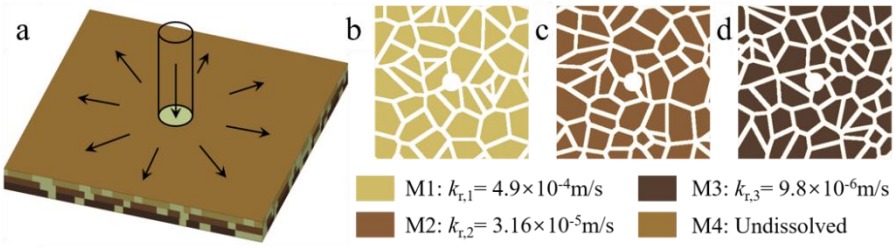


图 1 矿物分层排列结构 C1 示意图。（a）三维示意图。（b）第一层切面结构。（c）第二层切面结构。（d）第三层切面结构

1.2 矿物非均质性

本文选用三种溶解速率不同的矿物成分（M1、M2 和 M3）以引入矿物非均质性，三种矿物的溶解速率常数 k_r 分别为 4.9×10^{-4} m/s、3.16×10^{-5} m/s 和 9.8×10^{-6} m/s。第一，将三种矿物按顺序填充三层结构，即第一、二和三层分别填充 M1、M2 和 M3，形成溶解速率常数在注入方向递减的三维结构（C1），如图 1 所示。第二，将三种矿物按颗粒形式排布，给每一个 Voronoi 颗粒赋予一个 0 至 1 之间的随机值 *j*。当 $0<j\leq0.3333$、$0.3333<j\leq0.6666$ 和 $0.6666<j\leq1$，将颗粒分别以 M1、M2 和 M3 矿物填充，从而生成矿物

以颗粒形式混合的矿物非均质结构（C2），如图 2 所示。

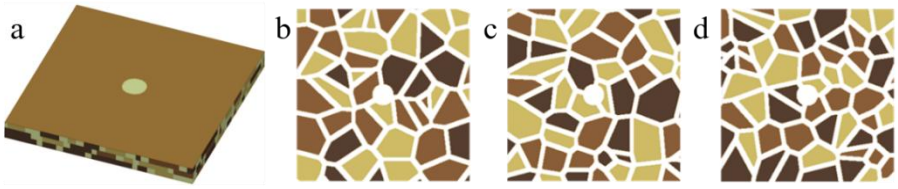


图 2 矿物颗粒混合排列结构 C2 示意图。（a）三维示意图。（b）第一层切面结构。（c）第二层切面结构。（d）第三层切面结构

2 格子玻尔兹曼方法

2.1 单相流动

本文模拟了三维多孔介质内的单相流动，其控制方程如式 1

$$\begin{aligned}&\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho\vec{u}\right)=0\\&\rho\frac{\partial\vec{u}}{\partial t}+\rho\left(\vec{u}\cdot\nabla\right)\vec{u}=-\nabla p+\nabla\cdot\left(\nabla\mu\vec{u}\right)\end{aligned}\tag{1}$$

通过三维十九方向（D3Q19）的标准格子玻尔兹曼模型[13, 14]模拟上述流动过程。第 i 个方向的密度分布函数为

$$f_i(\mathbf{x}+c_i\Delta t,t+\Delta t)-f_i(\mathbf{x},t)=-\frac{1}{\tau_v}\left(f_i(\mathbf{x},t)-f_i^{\mathrm{eq}}(\mathbf{x},t)\right)\tag{2}$$

其中，$f_i^{\mathrm{eq}}(\mathbf{x},t)$为位置 $\mathbf{x}$ 和时间 t 的平衡密度分布函数如式 3，c_i 是第 i 个方向的格子速度如式 4

$$f_i^{\mathrm{eq}}\left(\mathbf{x},t\right)=w_i\rho\left(1+3c_i\vec{u}+4.5(c_i\vec{u})^2-1.5\vec{u}\cdot\vec{u}\right)\tag{3}$$

$$c_i=\begin{cases}(0,0,0),i=0\\(\pm1,0,0),(0,\pm1,0),(0,0,\pm1),i=1,\cdots,6\\(\pm1,\pm1,0),(\pm1,0,\pm1),(0,\pm1,\pm1),i=7,\cdots,18\end{cases}\tag{4}$$

第 i 个方向的权重为

$$w_i=\begin{cases}1/3,i=0\\1/18,i=1,\cdots,6\\1/36,i=7,\cdots,18\end{cases}\tag{5}$$

粘度v与碰撞时间τ_v相关可由$v=c_s^2(\tau_v-0.5)\Delta t$ 计算，其中 c_s 为 LBM 的声速。流体的密度ρ和速度 $\vec{u}$ 采用式 6 计算

$$\rho=\sum_{i=0}^{18}f_i,\vec{u}=\sum_{i=0}^{18}c_i\cdot f_i\Big/\rho\tag{6}$$

2.2 反应传质和固体演变

反应输运过程包含反应物 $R_{(aq)}(H^+)$、生成物 $P_{(aq)}(Ca^{2+})$和三种矿物 $S_{m(s)}$(M1, M2 和 M3)。溶质输运由对流和扩散控制

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_{\mathrm{R}_{(\mathrm{aq})}}}{\partial t}+\left(\vec{u}\cdot\nabla\right)C_{\mathrm{R}_{(\mathrm{aq})}}&=D_{\mathrm{R}_{(\mathrm{aq})}}\Delta C_{\mathrm{R}_{(\mathrm{aq})}}\\ \frac{\partial C_{\mathrm{P}_{(\mathrm{aq})}}}{\partial t}+\left(\vec{u}\cdot\nabla\right)C_{\mathrm{P}_{(\mathrm{aq})}}&=D_{\mathrm{P}_{(\mathrm{aq})}}\Delta C_{\mathrm{P}_{(\mathrm{aq})}}\end{aligned} \tag{7}$$

其中，C 为溶质浓度，D 为扩散系数。反应物和矿物反应并产生生成物的过程

$$\mathrm{R}_{(\mathrm{aq})}+\mathrm{S}_{m(\mathrm{s})}\rightleftharpoons\mathrm{P}_{(\mathrm{aq})} \tag{8}$$

该溶解过程遵循一阶化学动力学模型

$$\begin{aligned}D_{\mathrm{R}_{(\mathrm{aq})}}\frac{\partial C_{\mathrm{R}_{(\mathrm{aq})}}}{\partial n}&=k_{\mathrm{r},m}\left(C_{\mathrm{R}_{(\mathrm{aq})}}-C_{\mathrm{P}_{(\mathrm{aq})}}/K_{\mathrm{eq},m}\right)\\ D_{\mathrm{P}_{(\mathrm{aq})}}\frac{\partial C_{\mathrm{P}_{(\mathrm{aq})}}}{\partial n}&=k_{\mathrm{r},m}\left(C_{\mathrm{R}_{(\mathrm{aq})}}-C_{\mathrm{P}_{(\mathrm{aq})}}/K_{\mathrm{eq},m}\right)\end{aligned} \tag{9}$$

其中，n 为固体表面的外法线方向，$k_{r,m}$ 和 $K_{eq,m}$ 分别为第 m 种矿物反应的反应速率常数和化学反应平衡常数。

在 LBM 中，采用三维七方向（D3Q7）格式[8]进行反应输运的模拟，第 i 个方向的浓度分布函数 $g_{i,k}$ 为

$$g_{i,k}\left(\mathbf{x}+c_i\Delta t,t+\Delta t\right)-g_{i,k}\left(\mathbf{x},t\right)=-\frac{1}{\tau_{g,k}}\left(g_{i,k}\left(\mathbf{x},t\right)-g_{i,k}^{\mathrm{eq}}\left(\mathbf{x},t\right)\right) \tag{10}$$

其中，$g_{i,k}^{eq}(\mathbf{x},t)$为第 k 个组分在位置 $\mathbf{x}$ 和时间 t 下的平衡分布函数

$$g_{i,k}^{\mathrm{eq}}=C_k\left(J_{i,k}+\frac{1}{2}c_i\cdot\vec{u}\right) \tag{11}$$

其中，$J_{i,k}$取值为

$$J_{i,k}=\begin{cases}J_{0,k} & ,i=0\\ \left(1-J_{0,k}\right)/6, & i=1,\cdots,6\end{cases} \tag{12}$$

第 k 个组分的扩散系数 D_k 由松弛时间$\tau_{g,k}$通过 $D_k=(\tau_{g,k}-0.5)(1-J_{0,k})/3$ 计算。

当固体溶解发生时，界面固体点上的第 m 种矿物的体积分数 $V_{m(s)}$由式 3 计算[15]，

$$V_{m(\mathrm{s})}\left(t+\Delta t\right)=V_{m(\mathrm{s})}\left(t\right)-AM_{(\mathrm{s})}k_{\mathrm{r},m}\left(C_{\mathrm{R}_{(\mathrm{aq})}}-C_{\mathrm{P}_{(\mathrm{aq})}}/K_{\mathrm{eq},m}\right)\Delta t \tag{13}$$

其中，A 为反应表面积，$M_{(s)}$为摩尔体积。三种矿物的 $V_{m(s)}$分别初始化为 1 并以不同的速率减小。当 $V_{m(s)}$减小至 0 时，固体格点被置换为空格点，并以四周 6 个格点的压力和溶质浓度的平均值初始化。

3 结果与讨论

在模拟该物理化学过程时，对于单相流动，圆柱通道的顶部进口采用垂直向下的速度 V_{inj} 为 0.01 的速度进口边界，四周流体格点上采用出口压力 p_{out} 为 1 的压力出口边界，固体均采用无滑移边界。对于反应输运模拟，进口采用反应物进口浓度 $C_{R,in}$ 为 1 的定浓度边界条件，四周流体格点上采用充分发展边界，固体表面按固体成分不同设置不同反应速率的固体反应边界。模拟时，首先注入不含反应物的流体并使区域内的流动达到稳态，之后，施加进口浓度边界，溶解过程开始。该模拟的 *Pe* 为 56，三种矿物的 *Da* 分别为 3.92、2.53×10^{-1} 和 7.84×10^{-2}。在结构孔隙率ϕ增加至其初始值的两倍的过程中，记录 *x-y* 切片的孔隙率ϕ_s的变化、矿物的比表面积和有效反应速率的变化。

3.1 矿物分层排列 C1 的影响

对于矿物分层排列的结构 C1 中的溶解过程，由于三层的矿物不同，可以预见，每层在 *x-y* 方向都会形成不同的溶解模式，并且在 *z* 方向相互影响。C1 溶解过程中 C_R 的分布如图 3 所示，其中三层结构内的浓度分布分别采用 *z* 为 6、16 和 26 表征。

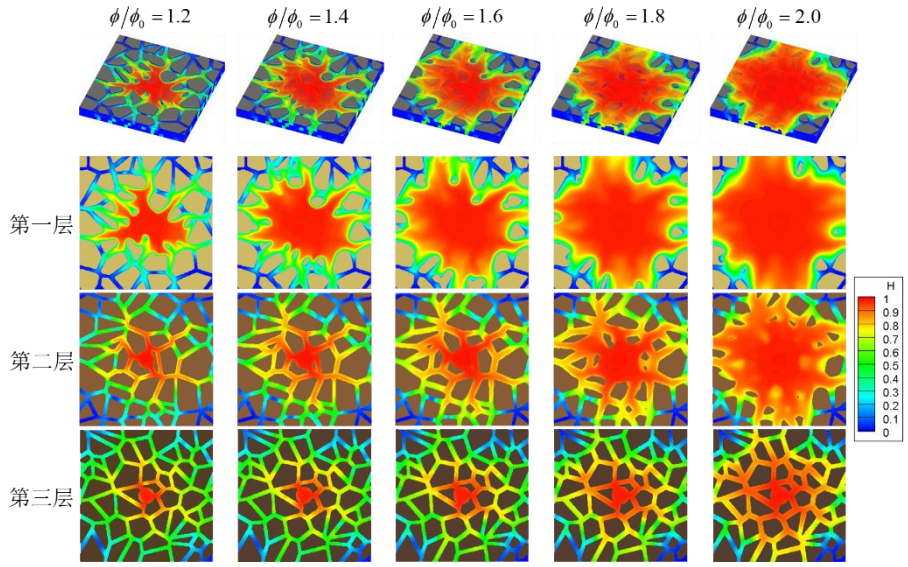


图 3 C1 结构内反应物的三维分布和三层切面上的分布

总体而言，由于每层的 *Da* 不同，三层中出现了三种不同的溶解模式。在第一层中，虫洞溶解出现，当ϕ/ϕ_0为 1.2 时，多条优势通道从中心伸向出口，这是由于这些通道中的对流强度高使得反应物充足，固体溶解多，当ϕ/ϕ_0增加到 1.4 时，优势通道相互合并形成一个相对紧凑的溶解前沿，如图 3。之后，溶解前沿不断远离入口，流动的截面积增大，流动速度减小，对流强度降低，因此，更为紧凑的溶解模式取代了虫洞模式，与 Xu 等[16]的结果一致。在第二层中，处于紧凑模式和均匀模式间的混合模式出现，如图 3。在溶解过程中，C_R 在靠近中心的区域极高，然而，在较低的反应速率作用下，没有形成虫洞模式。同时，未被消耗反应物被输运至远离入口的区域，引起缓慢的溶解。因此，固体溶解在整个区域中同时发生，其中，入口附近速率高，远离入口区域速率低，导致混合模式。在第三层中，由于极低的反应速率，反应物均匀地分布于整个区域，导致均匀溶解。注意，计算区域的四个边角处至中心的距离大于四条边界，因此 C_R 较低，且这些区域不在考虑范围内。进一步定量分析该结构的溶解过程，图 4 展示了 *x-y* 平面

的归一化孔隙率$\phi_s/\phi_{s,0}$在 z 方向的变化。由于三层矿物的反应速率不同，$\phi_s/\phi_{s,0}$的变化曲线在三层中分别呈现出多项式、二次式和膝折式的特点。此外，层与层间的连接处增加了矿物的暴露表面积，因此，在该区域内矿物的溶解被增强，从而导致较大的$\phi_s/\phi_{s,0}$，如图 4 中黑色虚线处所示，称其为层间增强效应。

进一步分析矿物分层排布对矿物溶解特性的影响，溶解模式会使矿物暴露表面积 A 以不同趋势变化，从而改变反应能够有效进行的面积，影响有效反应速率常数 k_e 和注入孔体积 PV，因此，对溶解过程中的 A/A_0、k_e 和 PV 进行统计，如式 14 计算。

$$k_e = \frac{\Delta V}{AM_{(s)}\Delta t}, \quad PV = \frac{Q_{R,in}}{\phi_0 HWL} \tag{14}$$

其中，ΔV 为Δt 时间内整场矿物体积分数的变化，$Q_{R,in}$ 为反应物的进口流量，H、W 和 L 分别为计算区域的 z、y 和 x 方向的长度。C1 溶解过程中，A/A_0、k_e 和 PV 的变化如图 5 所示。总的来看，因为 M1 和 M2 的溶解增加了层间连接处 M2 和 M3 的暴露表面积，M2 和 M3 的 A/A_0 先增加，而 M1 的 A/A_0 由于溶解不断减小，如图 5a。如图 5b 所示，三种矿物的 k_e 均低于 k_r，这是由于注入的反应物并没有被矿物溶解充分消耗，而是受限于溶解模式和有效反应面积[17]。对于 M1，$k_{e,M1}$ 初始时很大但之后减小，与 A/A_0 的变化趋势相符。当 A/A_0 减小时，有效的反应表面积减小，暴露的表面处在区域的角落处，使反应无法有效进行[18]。不过，对于 M2 和 M3，$k_{e,M2}$ 和 $k_{e,M3}$ 先增加并维持恒定。尽管，M2 和 M3 的 A/A_0 在初始的增加后不断减小，残余的表面均暴露在 C_R 较高的区域，能够进行有效的反应，从而维持稳定的 k_e。反应过程中，PV 以几乎恒定的速率增加，这是由于结构内的总体有效反应速率几乎相同。

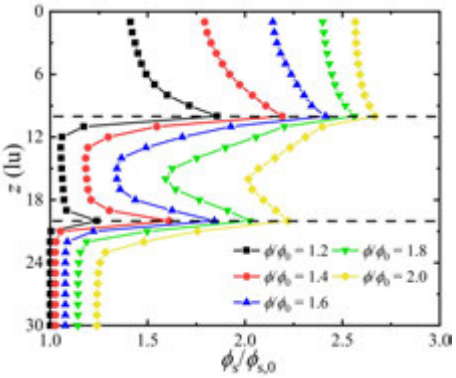


图 4 结构 C1 溶解过程中 x-y 切面孔隙率在 z 方向的变化

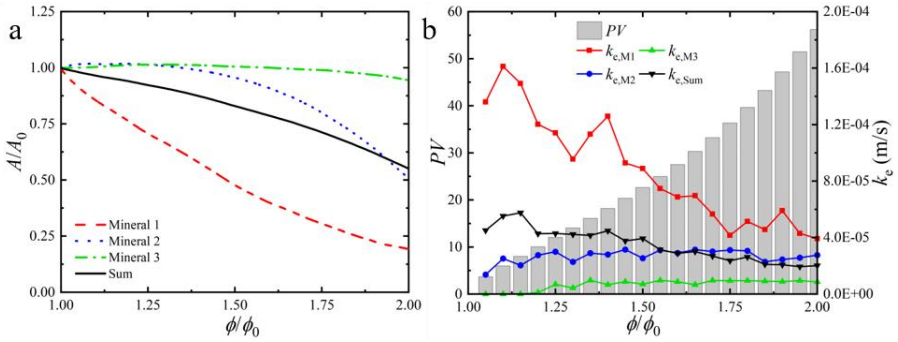


图 5 三种矿物溶解过程的反应参数变化。（a）比表面积变化。（b）有效反应速率和注入孔体积变化

3.2 矿物混合排列 C2 的影响

在 C2 中，溶解过程的 C_R 分布如图 6 所示，其中展示出两个主要的现象。第一，M2 和 M3 抑制了 M1 的溶解，即溶解速率慢或不溶解的矿物对溶解过程的屏蔽效应[10, 11]。对比图 6 中第三层由 G1 和 G2 标注的两个 M1 颗粒，二者距离中心的距离相同，但是溶解过程截然不同。当ϕ/ϕ_0 小于 1.4 时，G2 已经完全被高 C_R 的溶解前沿包围，发生较多的溶解，然而，G1 仍然处于一个低 C_R 的环境。只有当 G1 周围的颗粒被溶解后，高 C_R 的溶解前沿到达 G1，然后产生溶解。换言之，M2 和 M3 颗粒阻碍了反应物向 G1 的输运从而减缓了 G1 的溶解。第二，三层溶解的模式均由 M1 的分布主导。如图 6，溶解前沿均沿着 M1 分布的路径发展，完全地将 M1 颗粒溶解，将 M2 和 M3 残留。

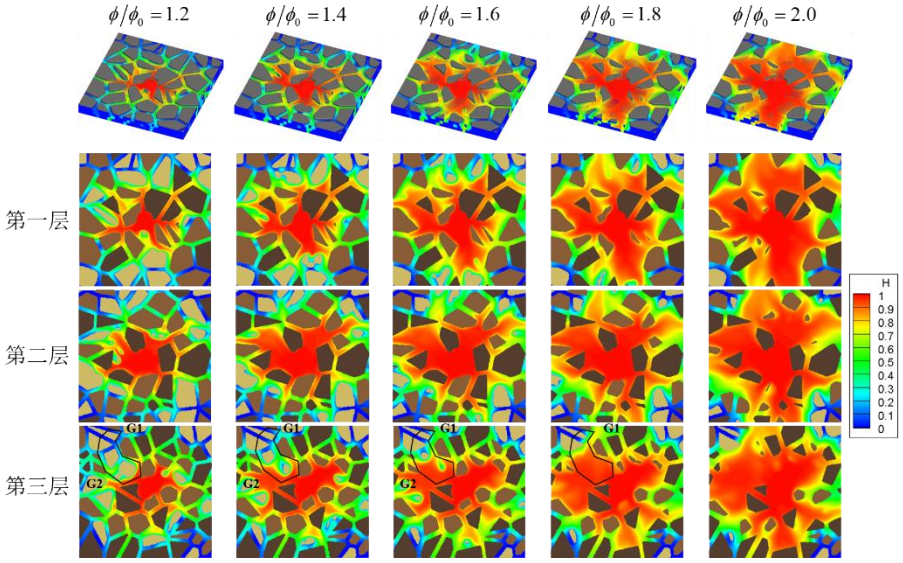
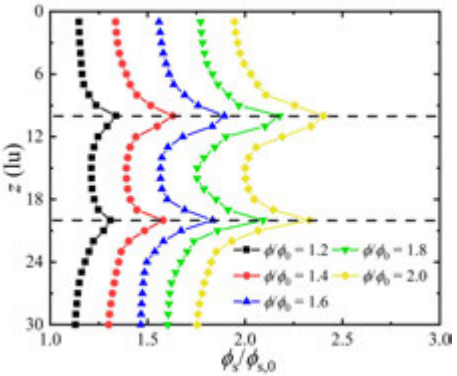


图 6 3 C2 结构内反应物的三维分布和三层切面上的分布

溶解过程中$\phi_s/\phi_{s,0}$ 的变化如图 7 所示，层间增强效应仍然十分显著。然而，与图 4 中 C1 的$\phi_s/\phi_{s,0}$ 变化相比，第一层和第三层的$\phi_s/\phi_{s,0}$ 呈现出膝折型，第二层呈现出二次型，这是由于 M1 在三层中均有分布，使 3 层的溶解模式相似。

在矿物混合排列的影响下，分析三种矿物的化学反应特征，A/A_0 的变化、k_e 和 PV 的变化如图 8 所示。将 C1 与 C2 对比，当矿物以颗粒形式混合排列时，M1 与 M3 的接



触将更多，因此，M1 的溶解会导致 M3 暴露更多的表面积，如图 5a 和图 8a 所示。对比 C1 和 C2 的 k_e 和 PV 的变化，如图 5b 和图 8b，发现两种矿物分布模式下，矿物的溶解特点基本相同，这是由于，M1 均按照颗粒的形式分布于整个计算域，溶解过程被其主导，呈现相似特点[11, 19, 20]。

图 7 结构 C1 溶解过程中 *x-y* 切面孔隙率在 *z* 方向的变化

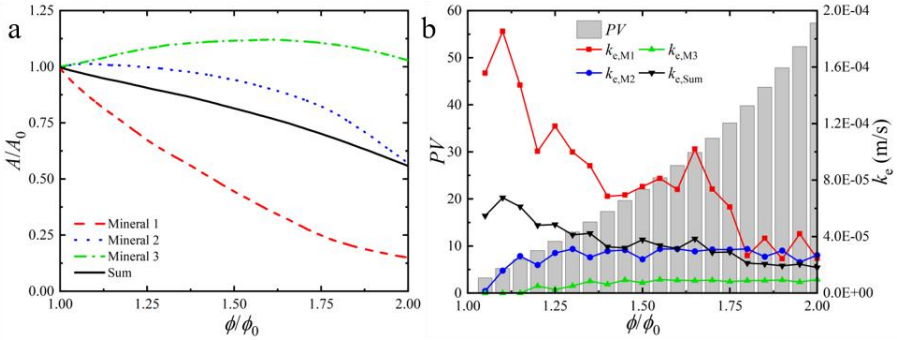


图 8 三种矿物溶解过程的反应参数变化。（a）比表面积变化。（b）有效反应速率和注入孔体积变化

4 结论

本文设计了包含结构非均质性和矿物非均质性的三层多孔结构，采用中心注入四周流出的方式注入酸化溶液，研究单相流动固体溶解过程的机理。利用三层不同 Voronoi 结构的堆叠引入结构非均质性，利用三种不同的反应速率常数的矿物填充固体引入矿物非均质性，还原地层岩样特征。利用格子玻尔兹曼方法，模拟结构中单相流动和固体溶解过程。结果表明，溶解速率快的矿物主导溶解过程的发展，溶解速率慢的矿物会抑制反应物输运并对矿物溶解产生屏蔽效应。矿物的非均质排列会使不同矿物间产生不同面积的接触，随着溶解的进行，溶解快的矿物暴露表面积不断减小，有效反应速率不断降低，消失的矿物增加了溶解慢的矿物的暴露表面积，使其有效反应速率维持波动状态。本文为孔隙尺度下非均质性对固体溶解的影响提供了详细的见解。

参考文献

1. Benson, S.M. and D.R. Cole, *CO2 sequestration in deep sedimentary formations.* Elements, 2008. **4**(5): p. 325-331.
2. Dai, Z., et al., *CO2 accounting and risk analysis for CO2 sequestration at enhanced oil recovery sites.* Environmental science & technology, 2016. **50**(14): p. 7546-7554.
3. Dai, Z., et al., *An integrated framework for optimizing CO2 sequestration and enhanced oil recovery.* Environmental Science & Technology Letters, 2014. **1**(1): p. 49-54.
4. Kump, L.R., S.L. Brantley, and M.A. Arthur, *Chemical weathering, atmospheric CO2, and climate.* 2000.
5. Cohen, A., et al., *Coupled dissolution-precipitation reactions as a potential method for mitigating contaminant transport in carbonate aquifers.* Advances in Water Resources, 2021. **157**: p. 104052.
6. Alhuraishawy, A.K., et al., *Mineral dissolution and fine migration effect on oil recovery factor by low-salinity water flooding in low-permeability sandstone reservoir.* Fuel, 2018. **220**: p. 898-907.
7. Wang, Z., et al., *Pore-scale study of mineral dissolution in heterogeneous structures and deep learning prediction of permeability.* Physics of Fluids, 2022. **34**(11).
8. Liu, M. and P. Mostaghimi, *Characterisation of reactive transport in pore-scale correlated porous media.* Chemical Engineering Science, 2017. **173**: p. 121-130.
9. Zhang, Y., F. Jiang, and T. Tsuji, *Influence of pore space heterogeneity on mineral dissolution and permeability evolution investigated using lattice Boltzmann method.* Chemical Engineering Science, 2022. **247**.
10. Chen, L., et al., *Pore-scale study of dissolution-induced changes in hydrologic properties of rocks with binary minerals.* Water Resources Research, 2014. **50**(12): p. 9343-9365.
11. Al-Khulaifi, Y., et al., *Pore-Scale Dissolution by CO2 Saturated Brine in a Multimineral Carbonate at Reservoir Conditions: Impact of Physical and Chemical Heterogeneity.* Water Resources Research, 2019. **55**(4): p. 3171-3193.
12. Wei, H., et al., *Pore-scale study of drainage processes in porous media with various structural heterogeneity.* International Communications in Heat and Mass Transfer, 2022. **132**.
13. He, Y.-L., et al., *Lattice Boltzmann methods for single-phase and solid-liquid phase-change heat transfer in porous media: A review.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019. **129**: p. 160-197.
14. Arns, C.H., et al., *Pore-scale characterization of carbonates using X-ray microtomography.* Spe Journal, 2005. **10**(04): p. 475-484.
15. Kang, Q., P.C. Lichtner, and D. Zhang, *Lattice Boltzmann pore-scale model for multicomponent reactive transport in porous media.* Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2006. **111**(B5).
16. Xu, L., et al., *Dissolution phase diagram in radial geometry.* Frontiers in Physics, 2020. **8**: p. 369.
17. Al-Khulaifi, Y., et al., *Reaction rates in chemically heterogeneous rock: Coupled impact of structure and flow properties studied by X-ray microtomography.* Environmental science & technology, 2017. **51**(7): p. 4108-4116.
18. Min, T., et al., *Changes in porosity, permeability and surface area during rock dissolution: effects of mineralogical heterogeneity.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016. **103**: p.

900-913.

19. Smith, M.M., et al., *Experiments and modeling of variably permeable carbonate reservoir samples in contact with CO2-acidified brines.* Energy Procedia, 2014. **63**: p. 3126-3137.

20. Ellis, B., et al., *Deterioration of a fractured carbonate caprock exposed to CO2-acidified brine flow.* Greenhouse Gases: Science and Technology, 2011. **1**(3): p. 248-260.

中国工程热物理学会 学科类别:氢能及其利用，传质学

学术会议论文 编号：233063

梯级多孔电极内液态水的传输机理研究

江涛[a]，牟新竹[b]，陈振乾[a,*]

（[a]东南大学能源与环境学院，南京 211816；[b]南京航空航天大学航天学院，南京 210016； ）

（Tel:13770838011，Email:*zqchen@seu.edu.cn*）

摘要：电极结构对质子交换膜燃料电池（PEMFC）系统中的传质过程具有重要影响。本研究重建了有序梯级多孔微孔层（MPL）和随机生成气体扩散层（GDL），形成了 MPL 的分级介孔和均匀微孔气液分离通道。基于格子玻尔兹曼方法（LBM），Shan-Chen 多组分多相伪势模型被用于有序梯级多孔结构中液态水的传输机制研究。随后，本文研究了不同工作条件下 GDL 中液态水的饱和度和 MPL 中的气体含量。结果表明，有序正梯度多孔结构可以有效地去除液态水并在适当的驱动压差和流速下保留更多的反应气体，而润湿性梯度设计难以平衡水去除效率和气体保留。因此，通过优化工作条件，有序正梯度 MPL 可以有效地优化 PEMFC 中的液态水循环，并提高 PEMFC 的电化学性能。

关键词：有序分级多孔结构，MPL，格子玻尔兹曼方法，水输运，饱和度

0 前言

近年来，氢能基质子交换膜燃料电池在氢能生产方面的进展使其成为最具前景的清洁能源技术，可以缓解能源短缺和环境污染危机[1]。然而，液态水的传输和分布影响燃料电池的性能[2-4]。一些研究表明，MPL 在水管理中起着非常重要的作用[5-7]。因此，改进 MPL 结构以优化燃料电池中液态水的分布是必要的。

在燃料电池中，水的生成发生在阴极侧的催化层中[8]。燃料电池中的水传输主要由阴极和阳极之间的电化学拖曳和反向扩散、电极内部的压力梯度和毛细作用驱动，最终通过气道中的液态水被移除[9,10]。理想的水平衡可以满足质子交换膜（PEM）的水合，而不会导致内部淹水和孔隙堵塞[11,12]。从燃料电池的组成角度来看，水管理的研究主要基于质子交换膜的厚度和化学组成的优化[13,14]、催化层的多孔性和厚度[15]、双极板的流场[16]以及 GDL 的多孔性和润湿性[17]。此外，一些研究表明，微

基金项目：国家自然科学基金资助项目（No. 52076040）

孔层的厚度、多孔性、孔径分布和润湿性的优化对燃料电池中的水管理起到了积极的作用[18-20]。然而，改进 MPL 层仍存在一些挑战。

近年来，MPL 的分级设计在湿润性和孔隙率方面引起了越来越多的关注[21]。MPL 的分级疏水结构可以在低湿度条件下保留 PEM 所需的液态水，并在高湿度条件下防止电极淹水[22]。在一些研究中，使用不同浓度的成孔剂和无溶剂涂覆技术形成级联孔结构，提高了液态水的排除能力[23-25]。上述分级多孔结构的孔分布和孔径分布是随机的，不利于进一步研究传输机制。因此，迫切需要提出一种可以有序精确调控的分层 MPL 结构。

与实验方法相比，诸如 VOF(Volume Of Fluid)、PNM(Pore Network Model)和 LBM(Lattice Boltzmann Method)等数值方法更容易实现过程可视化且成本较低[26]。这些方法在研究润湿性、孔隙率和压缩性对燃料电池性能的影响方面取得了一些显著的成果[27-29]。在某些研究中，基于 LBM 建立了介观模型以研究和改善燃料电池中液态水的输运和分布[30,31]。LBM 的优点可以总结为：并行计算的稳定性、复杂边界处理的简单性以及多组分流体界面自动跟踪的敏感性，非常适合当前有序梯度多孔结构中液态水输运机制的研究[32]。

本研究开发了三维多组分多相赝势 LB 模型，用于研究有序梯度多孔电极中液态水的动态过程，并进行验证。重构了具有随机碳纤维 GDL 的有序梯度多孔 MPL 模型，以评估 MPL 结构对液态水循环的影响，同时应用介孔和微孔的组合来全面分析液态水循环。基于上述模型，使用不同的驱动压差、入口速度和润湿性梯度来研究不同工作条件下液态水的输运机制。

1　计算方法

1.1 模型重构

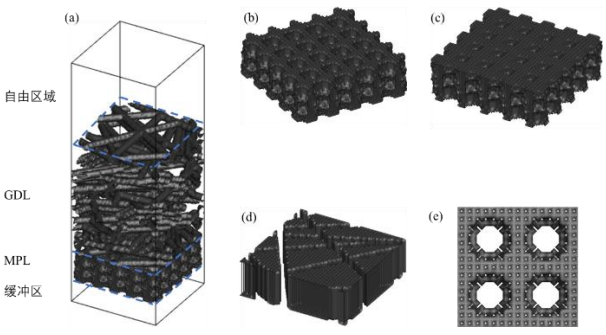


图 1 模型结构(a) 的 3D 表示，(b) 有序正梯度多孔 MPL，(c) 有序负梯度多孔 MPL 和(d) 裂纹 MPL。 (e) MPL 中介孔和微孔的分布。

如图 1(a)所示，计算域由缓冲区（36 μm）、MPL（44 μm）、GDL（190 μm）和自由区（150 μm）组成，整体尺寸为 140 μm×140 μm×400 μm。MPL 包括有序正梯度多孔 MPL、有序负梯度多孔 MPL 和裂纹 MPL（图 1(b)-(d)）。梯级多孔结构中不同梯度的孔径分别为 16、20 和 24。提出了 MPL 中介孔和微孔的结构（图 1(e)），以提高水管理性能并降低反应气体传输阻力。为了保证计算精度，对变量进行了严格控制。

1.2 多组分多相赝势 LB 模型

本研究采用的 LB 算法是单松弛时间的 D3Q19 模型。Shan-Chen 的多组分多相赝势模型被应用于真实地反映电极中液态水传输过程[32]。Shan-Chen 力主要由流体间力F_{int}^{i}以及流固之间力F_{s}^{i}组成。通过每个组分的赝势建立，可以计算流体相邻和次邻粒子产生的力，公式如下所示：

$$\Psi_i(\rho_i(x)) = \rho_0\left(1 - exp\left(-\frac{\rho_i(x)}{\rho_0}\right)\right) \tag{1}$$

赝势$\Psi_i(\rho_i(x))$代表有效密度，其中ρ_0设为 1。流体-流体间的力遵循公式（2）的形式：

$$F_{int}^{i} = -\Psi_i(\rho_i(x))\sum_{\bar{i}} G_{i\bar{i}}\Psi_{\bar{i}}(\rho_{\bar{i}}(x + \boldsymbol{e}_a\, dt))\boldsymbol{e}_a \tag{2}$$

其$G_{i\bar{i}}$是流体-流体力的强度系数。下标 i 和$\bar{i}$分别表示气体和液态水。流体-固体力也是基于赝势计算的，其形式如下：

$$F_{s}^{i} = -W_{i\bar{i}}\Psi_i(\rho_i(x))s(x + \boldsymbol{e}_a\, dt)\boldsymbol{e}_a \tag{3}$$

其中$W_{i\bar{i}}$是流体-固体力的强度系数。$s(x + \boldsymbol{e}_a\, dt)$的值用于确定晶格是孔隙还是固体（0 表示孔隙，1 表示固体）。各组分的总压力如下：

$$P(x) = \sum_i\left(c_s^2\rho_i(x) + \frac{c_s^2 dt}{2}\left(G_{i\bar{i}}\Psi_i(x)\Psi_{\bar{i}}(x)\right)\right) \tag{4}$$

其中，$c_s^2\rho_i(x)$是理想气体项，$\frac{c_s^2 dt}{2}\left(G_{i\bar{i}}\Psi_i(x)\Psi_{\bar{i}}(x)\right)$是非理想气体的项。

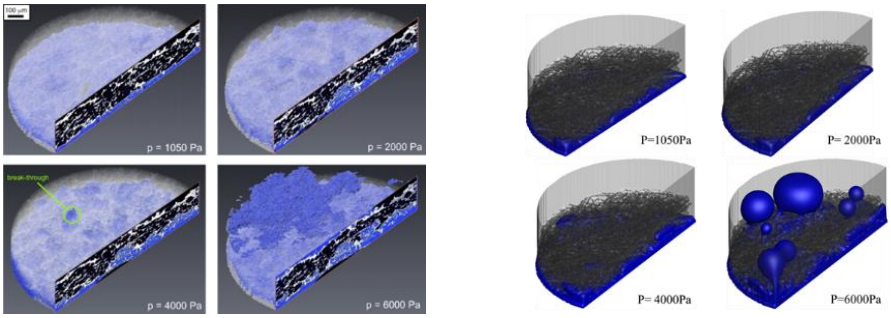
1.3 边界定义和单位转换

在底部的入口和顶部的出口应用压力边界。考虑到 GDL 的随机生成机制，其余四个壁面设置为对称边界。当考虑反应气体的对流影响时，在 Y 方向上的入口和出口设置速度边界和完全发展边界。与流体接触的固体壁被设置为无滑移边界，并采用反弹格式。

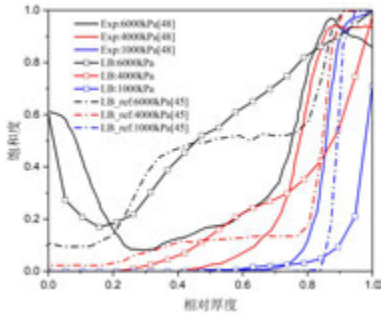
实际物理量与晶格单位量之间的转换直接关系到计算的准确性[34]。长度、时间和压力之间的转换关系分别为$C_l = 2\mu m$, $C_t = 1.44 \times 10^{-7} s$ 和 $C_P = 8.24 kPa$。

1.4 模型验证

作用强度$G_{i\bar{i}}$ 的正、负分别表示同组分内部的吸引力以及不同组分之间的斥力。$G_{i\bar{i}}$ 在不同速度方向上取值为 0 (a=0)，2g (a=1~6)和 g (a=7~18)。根据以往研究的方法[33]，建立了一个理想气泡悬浮模型来获得 g 的值，设定为 0.06。随后，根据文献[34]中的方法，通过拉普拉斯定律验证了模型。气泡内外的压差与气泡半径之间具有良好的线性关系。



(a) (b)



(c)

图 2 实验[34] (a)和 LB 模拟(b)的液态水分布进行对比。(c) 液态水的平均饱和度随相对厚度变化而变化。

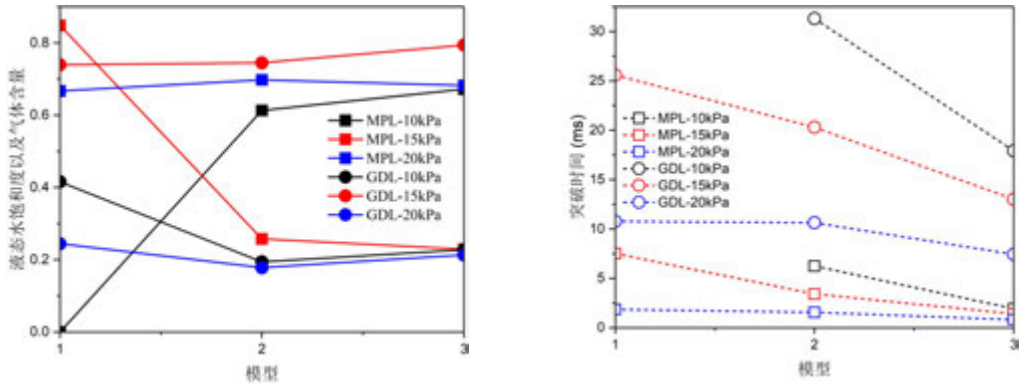
图 2(a)显示了实验[34]和图 2(b)中 LB 模拟的液态水分布对比结果，图 2(c)显示了液态水的平均饱和度随相对厚度变化的情况。如图 1(b)所示，模型构建和边界条件的方法与文献[32]一致。通过对比结果可以看出，在不同压差下液态水的分布具有很高的一致性。在图 2(c)中，不同压差下液态水随高度的变化表明，本文中的 LB 模型趋势更接近于实验[34]值，而非文献[32]中的 LB 模型。因此，本文中的 LB 模型的准确性得到验证

2　结果与讨论

计算的初始时刻，液态水浸没了整个缓冲区，该区域的初始密度为$\rho_1 = 1.0 \times 10^{-5}$和$\rho_2$=2.0。其他区域在初始时刻填充有反应性气体，并将密度设置为ρ_1=2.0 和$\rho_2 = 1.0 \times 10^{-5}$。

2.1 压力差

图 3(a)展示了基于不同压力差模型下的 GDL 中液态水饱和度（圆形点）和 MPL 中反应性气体含量（正方形点）。其中，黑色代表 10kPa 的压差，红色代表 15kPa 的压差，蓝色代表 20kPa 的压差。当压力差很小时，三个模型的 GDL 中液态水饱和度几乎相同。然而，当压力差增大时，有序梯度多孔模型对限制液态水流动的效果比裂纹模型更好。由 20 kPa 压力差驱动的裂纹 MPL 中液态水饱和度最终超过 0.8，这意味着反应性气体传输区域小于 0.2。此外，有序正梯度多孔模型中的气体含量在 15 kPa 时比有序负梯度多孔和裂纹模型高 122.2%和 72.3%，但是在 20 kPa 时，有序正梯度多孔模型中的气体含量趋于与裂纹模型相同。在 10 kPa 时，有序正梯度多孔模型中的液态水无法突破 MPL，因此无法进行比较



(a)　　(b)

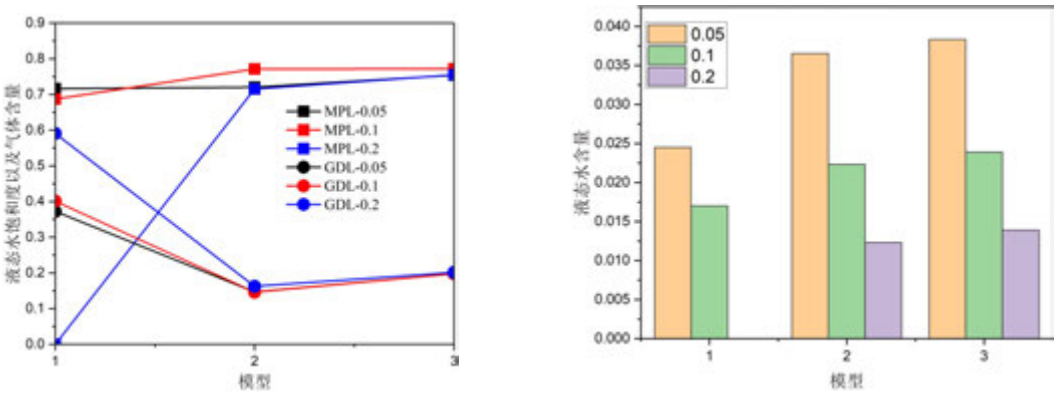
图 3 在 60 毫秒时，(a) 不同压差下 GDL 中液态水饱和度和 MPL 中反应气体含量。(b) 不同压差下液态水突破时间。

如图 3(b)所示，随着压力差的增加，破裂时间减少。此外，有序正梯度多孔结构的突破时间小于其他两种模型，但不同模型之间的突破时间差随着压力差的增加而变小。

总之，有序正梯度多孔 MPL 有助于调节电极内部的液态水和反应性气体输运阻力。

2.2 入口速度

进入阴极的反应性气体不仅用于电化学反应，还用于除去液态水。在本节中，基于 15kPa 的驱动压差，在 Y 轴方向设置了 0.05、0.1、0.2（晶格单位）的入口速度。



(a) (b)

图 4 在 60 毫秒时，(a)不同进口速度下 GDL 中液态水饱和度和 MPL 中反应气体含量。(b)自由区域中液态水的含量。

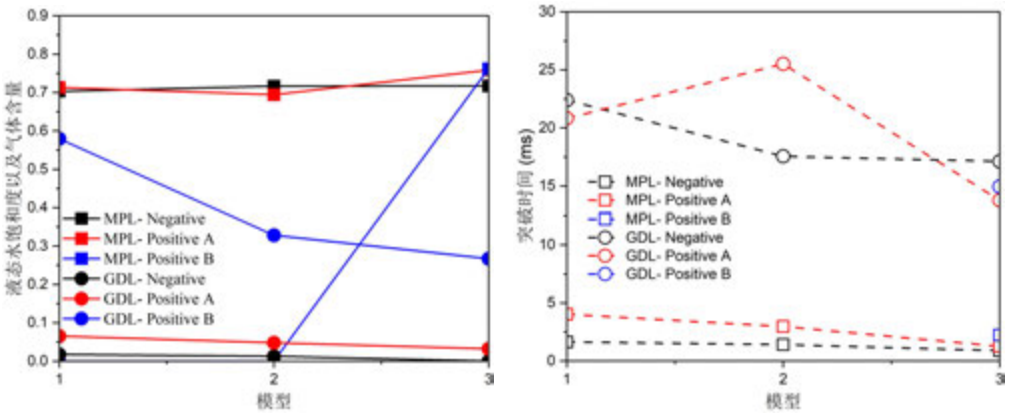
如图 4（a）所示，对于入口速度为 0.05（黑色）、0.1（红色）和 0.2（蓝色）的三个模型，在 GDL 中的液态水饱和度和 MPL 中反应气体含量被包括在内。从图中可以看出，有序正梯度多孔模型中的液态水饱和度较小，并且随着反应气体的入口速度变化很大，而其他两种模型的液态水饱和度仅在速度增加到 0.2 时才会下降。气体含量曲线显示，与裂缝模型相比，有序正梯度多孔模型中 MPL 内的气体含量分别增加了 76.5%（0.05）和 92.2%（0.1）。因此，通过采用适当的反应气体速度，有序正梯度多孔模型可以保留更多的反应气体，这有利于反应的发生。

如图 4（b）所示，将自由区域中的液态水含量应用于衡量反应气体除去液态水的效果。在有序正梯度多孔模型中，自由区域中液态水的保留率比裂缝模型分别降低了 36.0%和 28.9%（入口速度为 0.05 和 0.1），而有序负梯度多孔模型与裂缝模型的差异很小。因此，在反应气体的作用下，有序正梯度多孔模型可以有效地除去电极中的液态水。

2.3 润湿性梯度

在本节中，为了进行比较计算，设置了负梯度（110.4°，90°，78.6°），正梯度 A（78.6°，

90°，110.4°）和正梯度 B（90°，110.4°，123.4°）的润湿性梯度。计算模型的驱动压差为 15kPa，入口速度设置为 0.05。



(a) (b)

图 5 在 60 毫秒时，(a)不同润湿性梯度下 GDL 中液态水饱和度和 MPL 中反应气体含量。(b) 不同润湿性梯度下液态水突破时间

图 5(a)表示负极（黑色）、正极 A（红色）和正极 B（蓝色）下 GDL 中的液态水饱和度以及 MPL 中反应气体的含量。由于亲水层的毛细驱动作用，有序梯度多孔模型的突破时间缩短，而裂缝模型的毛细效应相对不显著，因为其特征尺寸较大。当 MPL 是正向润湿梯度时，正向梯度有序多孔模型的突破时间缩短，因为其亲水层的孔径较小，导致毛细驱动力更大。然而，当正向润湿梯度进一步增加时，有序多孔梯级中的液态水无法克服毛细阻力，因此 GDL 中的液态水饱和度变为零。通过比较 MPL 中的气体含量，可以看出级联的润湿性梯度使所有模型中 MPL 的气体含量降低。总之，当 MPL 中存在亲水层时，正向梯度有序多孔模型中液态水的传输效率相对提高，但气体保留减少

3 结论

本研究采用 LB 方法研究了有序梯度多孔电极内液态水传输机制。基于重构的 MPL 和 GDL 模型，研究了 MPL 结构对电极内液态水循环的影响。主要结论如下：

1)GDL 和 MPL 的组合模型有助于研究有序梯度多孔 MPL 对燃料电池的整体影响。介孔和微孔的组合为液态水和反应气体提供了分离通道。

2）通过拉普拉斯定律和文献中的可视化实验数据验证了三维多组分多相赝势 LB

模型的可靠性。

3）有序正向梯度多孔模型在压力较低时可以保留反应所需的液态水，并在压力较高时有效去除多余的水分。此外，该模型可以保留更多的气体传输通道，从而提高燃料电池的电化学性能。

4）反应气体可以有效地去除自由区域内的液态水。当流速为 0.05 和 0.1 时，进入有序正向梯度多孔模型的流体自由区域内的液态水含量比裂缝模型分别高出 76.5％（0.05）和 92.2％（0.1），MPL 中的反应气体含量分别比裂缝模型高出 36.0％（0.05）和 28.9％（0.1）。

5）当在 MPL 中设置润湿性梯度时，亲水层的存在增加了有序正向梯度多孔模型中液态水突破率，但降低了气体保留率。

致谢:

本研究得到了国家自然科学基金委员会的一般项目（52076040）的支持。

参考文献：

[1] Hodges, A.L. Hoang, G. Tsekouras, K. Wagner, C. Lee, G.F. Swiegers, G.G. Wallace, A high-performance capillary-fed electrolysis cell promises more cost-competitive renewable hydrogen, NAT COMMUN 13(1)(2022).

[2] Y. Sun, C. Bao, Z. Jiang, X. Zhang, T. Gao, A two-dimensional numerical study of liquid water breakthrough in gas diffusion layer based on phase field method, J POWER SOURCES 448(2020) 227352.

[3] S. Malhotra, S. Ghosh, Numerical investigation of drop dynamics in presence of wettability gradient inside a serpentine channel of proton exchange membrane fuel cell, INT J ENERG RES 44(8)(2020) 6964-6980.

[4] E. Tardy, F. Courtois, M. Chandesris, J.P. Poirot-Crouvezier, A. Morin, Y. Bultel, Investigation of liquid water heterogeneities in large area PEM fuel cells using a pseudo-3D multiphysics model, INT J HEAT MASS TRAN 145(2019) 118720.

[5] J. Zhou, S. Shukla, A. Putz, M. Secanell, Analysis of the role of the microporous layer in improving polymer electrolyte fuel cell performance, ELECTROCHIM ACTA 268(2018) 366-382.

[6] S. Shahgaldi, A. Ozden, X. Li, F. Hamdullahpur, A novel membrane electrode assembly design for proton exchange membrane fuel cells: Characterization and performance evaluation, ELECTROCHIM ACTA 299(2019) 809-819.

[7] Y. Tabe, Y. Aoyama, K. Kadowaki, K. Suzuki, T. Chikahisa, Impact of micro-porous layer on liquid water distribution at the catalyst layer interface and cell performance in a polymer electrolyte membrane fuel cell, J POWER SOURCES 287(2015) 422-430.

[8] Y. Chang, Y. Qin, Y. Yin, J. Zhang, X. Li, Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review, APPL ENERG 230(2018) 643-662.

[9] K. Jiao, X. Li, Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells, PROG ENERG COMBUST 37(3) (2011) 221-291.

[10] M. Gholizadeh, M. Ghazikhani, I. Khazaee, Effect of changing the water balance on electro-osmotic flow in an elliptical single proton exchange membrane fuel cell, ENERG CONVERS MANAGE 120 (2016) 44-50.

[11] J. Shen, L. Xu, H. Chang, Z. Tu, S.H. Chan, Partial flooding and its effect on the performance of a proton exchange membrane fuel cell, ENERG CONVERS MANAGE 207 (2020) 112537.

[12] A. Soopee, A.P. Sasmito, T. Shamim, Water droplet dynamics in a dead-end anode proton exchange membrane fuel cell, APPL ENERG 233-234(2019) 300-311.

[13] S. Vierrath, M. Breitwieser, M. Klingele, B. Britton, S. Holdcroft, R. Zengerle, S. Thiele, The reasons for the high power density of fuel cells fabricated with directly deposited membranes, J POWER SOURCES 326(2016) 170-175.

[14] A.B. Bose, X. Zhu, Design of stable and durable polymer electrolyte membrane fuel cells by embedding hydrophobic cage-structured material in cell components, FUEL 235(2019) 954-961.

[15] S. Komini Babu, D. Spernjak, R. Mukundan, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, H.T. Chung, G. Wu, A.J. Steinbach, S. Litster, R.L. Borup, P. Zelenay, Understanding water management in platinum group metal-free electrodes using neutron imaging, J POWER SOURCES 472(2020) 228442.

[16] J. Kim, G. Luo, C. Wang, Modeling two-phase flow in three-dimensional complex flow-fields of proton exchange membrane fuel cells, J POWER SOURCES 365(2017) 419-429.

[17] M. Li, Y. Li, Y. Qin, Y. Yin, J. Zhang, Z. Che, Water droplet detachment characteristics on surfaces of gas diffusion layers in PEMFCs, INT J HYDROGEN ENERG 47(18) (2022) 10341-10351.

[18] M. Afra, M. Nazari, M.H. Kayhani, M. Sharifpur, J.P. Meyer, 3D experimental visualization of water flooding in proton exchange membrane fuel cells, ENERGY 175(2019) 967-977.

[19] F.S. Nanadegani, E.N. Lay, B. Sunden, Effects of an MPL on water and thermal management in a PEMFC, INT J ENERG RES 43(1) (2019) 274-296.

[20] Y. Nagai, J. Eller, T. Hatanaka, S. Yamaguchi, S. Kato, A. Kato, F. Marone, H. Xu, F.N. Büchi, Improving water management in fuel cells through microporous layer modifications: Fast operando tomographic imaging of liquid water, J POWER SOURCES 435(2019) 226809.

[21] L. Xing, W. Shi, H. Su, Q. Xu, P.K. Das, B. Mao, K. Scott, Membrane electrode assemblies for PEM fuel cells: A review of functional graded design and optimization, ENERGY 177(2019) 445-464.

[22] F. Weng, C. Hsu, M. Su, Experimental study of micro-porous layers for PEMFC with gradient hydrophobicity under various humidity conditions, INT J HYDROGEN ENERG 36(21) (2011) 13708-13714.

[23] L. Chen, R. Lin, S. Tang, D. Zhong, Z. Hao, Structural design of gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cell at varying humidification, J POWER SOURCES 467(2020) 228355.

[24] L. Chen, R. Lin, X. Chen, Z. Hao, X. Diao, D. Froning, S. Tang, Microporous Layers with Different Decorative Patterns for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, ACS APPL MATER INTER 12(21) (2020) 24048-24058.

[25] W. Yoshimune, S. Kato, S. Yamaguchi, Y. Akimoto, A. Koiwai, H. Nakamura, Managing the Pore Morphologies of Microporous Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells with a Solvent-Free Coating Technique, ACS SUSTAIN CHEM ENG 9(23) (2021) 7922-7929.

[26] L. Chen, A. He, J. Zhao, Q. Kang, Z. Li, J. Carmeliet, N. Shikazono, W. Tao, Pore-scale modeling of complex transport phenomena in porous media, PROG ENERG COMBUST 88(2022) 100968.

[27] X. Zhou, L. Wu, Z. Niu, Z. Bao, X. Sun, Z. Liu, Y. Li, K. Jiao, Z. Liu, Q. Du, Effects of surface wettability on two-phase flow in the compressed gas diffusion layer microstructures, INT J HEAT MASS TRAN 151(2020) 119370.

[28] F. Li, W. Wu, S. Wang, Pore network simulations of liquid water and oxygen transport in gas diffusion layers with spatially variable wettability, J POWER SOURCES 506(2021) 230207.

[29] A.K.C. Wong, R. Banerjee, A. Bazylak, Tuning MPL Intrusion to Increase Oxygen Transport in Dry and Partially Saturated Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers, J ELECTROCHEM SOC 166(7)(2019) F3009-F3019.

[30] J. Yu, D. Froning, U. Reimer, W. Lehnert, Polytetrafluorethylene effects on liquid water flowing through the gas diffusion layer of polymer electrolyte membrane fuel cells, J POWER SOURCES 438(2019) 226975.

[31] Y. Hou, X. Li, Q. Du, K. Jiao, N. Zamel, Pore-Scale Investigation of the Effect of Micro-Porous Layer on Water Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell, J ELECTROCHEM SOC 167(14) (2020).

[32] H. Deng, Y. Hou, K. Jiao, Lattice Boltzmann simulation of liquid water transport inside and at interface of gas diffusion and micro-porous layers of PEM fuel cells, INT J HEAT MASS TRAN 140(2019) 1074-1090.

[33] L. Chen, H. Luan, Y. He, W. Tao, Pore-scale flow and mass transport in gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cell with interdigitated flow fields, INT J THERM SCI 51(2012) 132-144.

[34] R. Flückiger, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F.N. Büchi, Investigation of liquid water in gas diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells using X-ray tomographic microscopy, ELECTROCHIM ACTA 56(5) (2011) 2254-2262.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233067

纳米限域内 CO_2 水合物生成特性研究

王朋飞 1*，李银龙 1，龙昊 1，滕莹 2*，朱金龙 1，韩松柏 1，朱建波 2，谢和平 2

（1.南方科技大学 前沿与交叉科学研究院，广东 深圳 518055
2. 深圳大学 土木与交通工程学院，广东 深圳 518060）

（Tel:18840828457, Email: wangpf6@sustech.edu.cn）

摘要：碳捕集与封存是应对全球气候变化的关键技术。水合物法 CO_2 捕集具有低成本、低能耗的特点被认为是具有应用前景的 CO_2 分离捕集方法。本文研究了不同纳米限域（S9、S26、S77）条件下影响 CO_2 水合物生成的热力学和动力学因素，并通过热流曲线分析确定了限域相 CO_2 水合物的相位平衡温度比同压力下体相水合物低 10 K。水饱和度是影响 CO_2 捕集量的重要因素。本研究为利用含限域孔隙的纳米硅胶开展水合物法 CO_2 捕集提供了依据。

关键词： CO_2 捕集、气体水合物、热力学、动力学

1 前言

自工业革命以来，由于化石能源的过度使用，全球 CO_2 浓度从 280ppm 增长至 413ppm [1]。遏制全球变暖迫在眉睫，已有超过一百个国家和地区对碳中和目标做出承诺，并且许多国家和地区已经将达标时间和措施具体化[2, 3]。碳捕集与封存（Carbon capture and storage，CCS）具备大规模温室气体减排潜力，是未来全球应对气候变化的重要技术选择[4-6]，CO_2 捕集是 CCS 的关键环节。

水合物法 CO_2 捕集技术具有低成本、低能耗的特点被认为是极具应用前景的 CO_2 分离捕集方法，因而引起了广泛的关注[7]。水合物是在特定的温度和压力下，由客体分子（如 CH_4、CO_2 等气体分子）和水分子（作为主体分子）生成的笼型固体化合物。在标准条件下，每立方米水合物可以储存 160-180 立方米气体[8-13]。较高的储气密度、简单的物质组成和易于储存的固态形态，使水合物成为一种潜在的气体储存介质[14]。常见的气体水合物晶体结构类型包括 sI型、sII型和 sH 型[15]。sI型包含 2 个小笼子和 6 个大笼子；

基金项目：国家自然科学基金青年项目 52106092，深圳市基础研究重点项目 JCYJ20220818095605012

sII型包含 16 个小笼子和 8 个大笼子；sH 型包含 3 个小笼子、2 个中笼子和 1 个大笼子。水合物通常在气液界面处生成，但是水合物层的存在会阻碍气体和水之间的接触，反过来抑制水合物的进一步生成[16-18]。这也就导致了现阶段研究中 CO_2 水合物生成速度较慢且 CO_2 吸收密度较低，进而限制了水合物法 CO_2 捕集技术的商业化应用。

为了解决上述问题，多孔材料被应用到了水合物技术应用中[19]。碳纳米管是一种用于水合物技术应用的常见纳米多孔材料。孙艳等[20]探究了碳纳米管内水合物法 CO_2 捕集的效果，结果表明碳纳米管内空间无法利用，CO_2 的吸附量不高。盛淑美等[21]在生成水合物的混合气体体系中加入多壁碳纳米管,结果显示不同浓度的多壁碳纳米管的存在对混合气体水合物的相平衡曲线均没有影响,但能显著降低生成水合物所需要的诱导时间。Xia 等[10]也研究了 TBAB 和碳纳米管对 $CO_2/H_2/H_2O$ 水合物生成的影响。除了碳纳米管，硅胶颗粒也是一种常用的纳米多孔材料。硅胶是一种无定形和多孔形式的二氧化硅，由交替的硅和氧原子的不规则三维框架组成，具有纳米级孔隙。硅胶由于其多孔结构和高的比表面积，具有优良的吸附性。含有纳米孔隙的硅胶颗粒对水合物生成有明显的促进作用[22, 23]。然而，硅胶颗粒具有不同尺寸的纳米孔，纳米孔的限域效应对 CO_2 水合物生成的影响迄今尚未被研究。前人利用硅胶生成水合物来捕集 CO_2 的研究表明硅胶对 CO_2 捕集效果的影响不尽相同。Yu 等人[24]使用 30 nm 孔径的硅胶合成水合物实现 CO_2 捕集，结果证明硅胶中 CO_2 水合物生成的热力学条件较为温和，而体相 CO_2 水合物的生成热力学条件较为苛刻。Seo 等人[25]的研究表明，与体相水合物相比，100 nm 孔径硅胶内生成的水合物捕集 CO_2 量更高。其他研究结果也证实了硅胶对 CO_2 水合物生成具有积极影响[26-28]。然而，还有一些研究得出了相反的结论。Kang 等人[29]发现随着硅胶纳米孔径的减小，孔隙中的水活度减弱，CO_2 水合物相平衡受到抑制。此外，针对 6、30 和 100 纳米孔径硅胶中 CO_2 水合物生成动力学的研究表明[30]，硅胶中的水合物转化率接近于应用了机械搅拌后的水合物转化率，优于利用冰粉合成的水合物转化率，且纳米孔径尺寸对水合物转化率的影响可以忽略不计。Badu 等人[31]研究了 100 nm 孔径硅胶中的 CO_2 水合物转化率，发现在相同条件下，玻璃砂中水合物的转化率为 36%，而硅胶中的水合物转化

率为 13%，这意味着纳米限域不利于 CO_2 的捕获。

已有研究多集中在硅胶内水合物的生成特性，很少有人深入分析水合物生成的驱动力和表面活性剂的影响。纳米孔隙对 CO_2 水合物生成特性的影响还需要更为详细和系统的分析。此外，关于纳米孔隙尺寸对硅胶内水合物相平衡和动力学影响的研究并没有明确指出不同孔径硅胶的优缺点。同时根据前人的研究推测，针对不同孔径的硅胶，纳米限域内流体-孔隙和流体-流体之间的相互作用，可能会造成液相表现出异常的热力学、动力学和水力学特性[32]，会影响 CO_2 水合物的生成。因此，本文选用三种不同孔径的硅胶，系统研究了纳米限域作用下 CO_2 水合物的生成特性，以确定硅胶中最佳的纳米限域条件，从而实现水合物法 CO_2 捕集。该研究为利用利用含限域孔隙的纳米硅胶开展水合物法 CO_2 捕集提供了依据。

2 实验部分

2.1 实验材料和设备

纯度为99.99%的 CO_2 由华特有限公司提供。三种不同孔径的硅胶购自 Silicycle 公司，根据其孔径大小被命名为 S9、S26 和 S77。硅胶孔隙及颗粒大小特性见表 1。S77 的扫描电镜（SEM，JSM-7610F Plus）图像如图 1 所示，该颗粒含有大量的多孔结构。图 2（a）为高压差示扫描量热仪（DSC，S60 Setaram），通过测量 CO_2 水合物生成和分解过程中的热流（±0.1 mW）和温度（±0.2 K）来推断水合物相平衡和反应热。两个哈氏合金反应池（一个作为样品池，一个作为参比池，3.6 mL，0.1-60 MPa）被放置于量热仪内部。利用高精度注射泵（260D，Isco）注入 CO_2，并使用压力传感器（S-10，Wika）测量样品池内的压力，其精度为±0.25 %（范围：0-10.0 MPa）。图 2（b）为用来研究 CO_2 水合物动力学的实验系统。高压反应釜由 316 不锈钢制成，有效容积为 205mL。反应釜内配有两个热电阻（PT-100），用来测量硅胶和气体的温度，系统压力通过压力传感器测量。注入和流出反应釜的气体量通过流量计（mini CORI-FLOW, Bronkhorst High-Tech）测量。

表 1 三种类型的硅胶的孔隙和颗粒特性

硅胶	颗粒大小/μm	孔径大小/纳米	孔隙体积/$cm^3 \cdot g^{-1}$	BET 比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$
S9	57.4	9	0.78	305.66
S26	60.6	26	0.69	73.39
S77	55.6	77	0.15	30.64

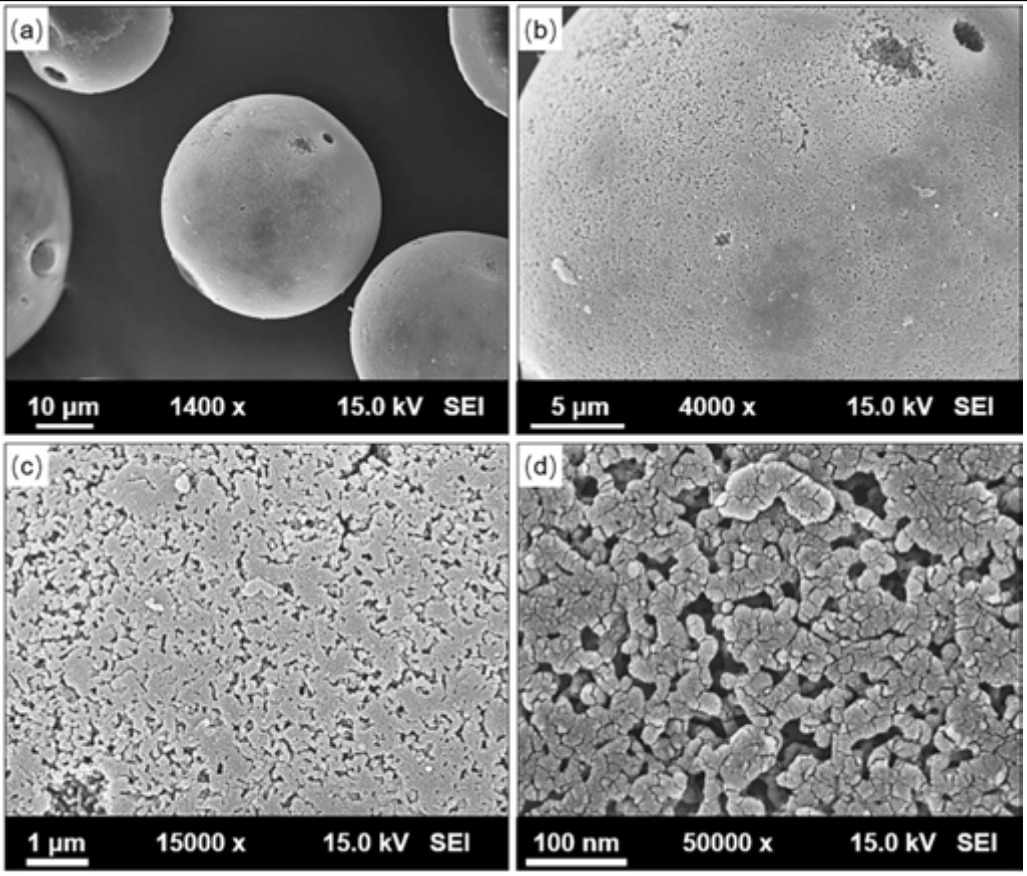


图 1. S77 扫描电子显微镜图像，放大倍数为（a）1400x，（b）4000x，（c）15000x，（d）50000x。

2.2 实验步骤

利用高压 DSC 测量 CO_2 水合物相平衡的实验步骤如下。首先根据孔隙体积制备三种完全水饱和的纳米硅胶材料，将 200 毫克水饱和硅胶加入到样品池中，并将样品池与注射泵连接，对系统进行抽真空处理。随后将 CO_2 注入到参比池，并保证温度压力条件在 293K 和 3.5MPa。接着将降温速率设置为 0.09 K/min，达到 268 K 后保持 8 小时，促

进 CO_2 水合物生成。最后，以 0.3K/min 的升温速率将温度升至 293K，实现 CO_2 水合物受热分解。通过分析水合物分解的吸热峰和压力曲线确认 CO_2 水合物生成的相平衡温度和压力，如图 3（a）所示。此外，额外开展了甲烷水合物生成分解实验，用以对比分析前人与本研究的结果。

利用高压反应釜开展 CO_2 水合物的生成和分解动力学实验，如图 2（b）所示。首先将含有 20 克水饱和硅胶的反应釜置入 298K 的恒温水浴中，然后将注气泵及水浴温度设定为 268K，将注气泵阀门打开使得反应釜内压力达到设定的水合物生成压力。待 CO_2 水合物生成后，打开出口阀门，将反应釜内压力降至大气压，促使水合物分解。实时记录实验过程的温度、压力和流量数据，用来分析 CO_2 水合物生成分解动力学特性，确定 CO_2 捕集量。

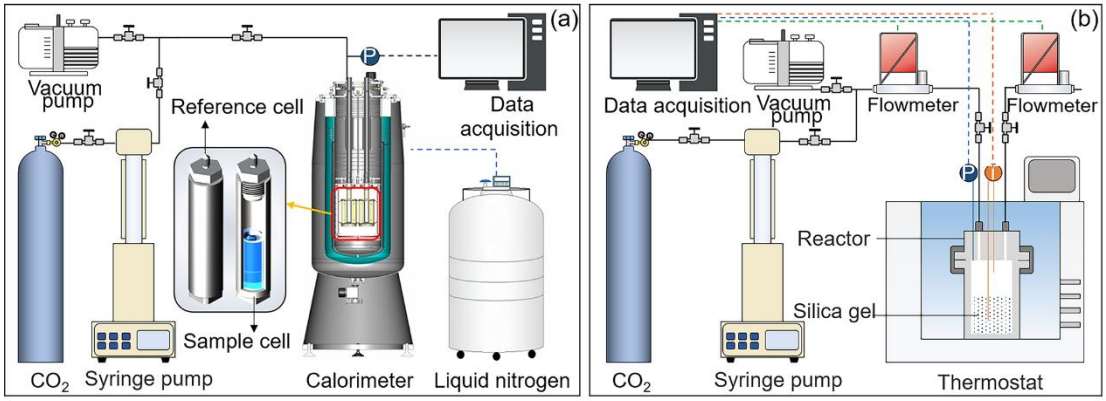


图 2.（a）高压 DSC 和（b）高压反应器的示意图

3 结果与讨论

3.1 纳米限域对 CO_2 水合物相平衡的影响

图 3（a）为 S9 中 CO_2 水合物生成分解过程的压力、温度及热流曲线；S9、S26 和 S77 的实验过程相似。最初压力设置为 3.5MPa，随着冷却过程压力下降。当温度达到 268K 时，压力保持稳定一段时间后系统内生成 CO_2 水合物。热流曲线中的放热峰证实了水合物的生成。此外，由于水合物生成消耗了大量的 CO_2，系统压力呈现明显下降。在升温过程中，水合物分解热流曲线上出现吸热峰。CO_2 水合物的相平衡条件可根据吸热峰的

外推起始点确定，外推起始点对应的压力被定义为相平衡压力。

分别在硅胶和纯水中开展了两次 CO_2 水合物生成分解实验（表 2）。由于两次实验结果基本相同，因此选取 Case1、3、5、7 中的 CO_2 水合物热流曲线进行比较分析，见图 3（b）。可以看出，S9、S26 和 S77 中 CO_2 水合物分解峰的形状是不同的。在 S26、S77 和纯水条件下，只有一个明显的吸热峰，这意味着硅胶中只存在一种水合物相。然而，S9 出现了两个吸热峰，分别表示限域相和体相水合物生成。图 3（c）为体相和限域相水合物的相平衡条件。S9、S26 和 S77 中 CO_2 水合物的相平衡条件均接近计算结果（图 3（c）中的虚线），但 S9 中限域相水合物的相平衡条件比体相水合物的相平衡条件更高。现有的研究表明，纳米颗粒孔隙限域会造成水的活性降低，从而导致水合物的生成温度较低、压力较高[33]。与体相水合物相比，形成限域相水合物所需的压力可通过 Gibbs-Thomson 方程[34]预测：

$$\frac{\Delta T(d)}{T_{bulk}} = -\frac{a\gamma_{hw}}{\rho_h L_h d} \tag{1}$$

其中$\Delta T（d）$为水合物相变温度随孔径 d 的降低量，T_{bulk} 是体相水合物相变温度，γ_{hw} 是液相-水合物界面上的比界面能，ρ_h 是水合物的密度，L_h 是水合物的潜热，a 是气体水合物颗粒表面曲率（圆柱形水合物颗粒 a=2，球形水合物颗粒 a=4）。

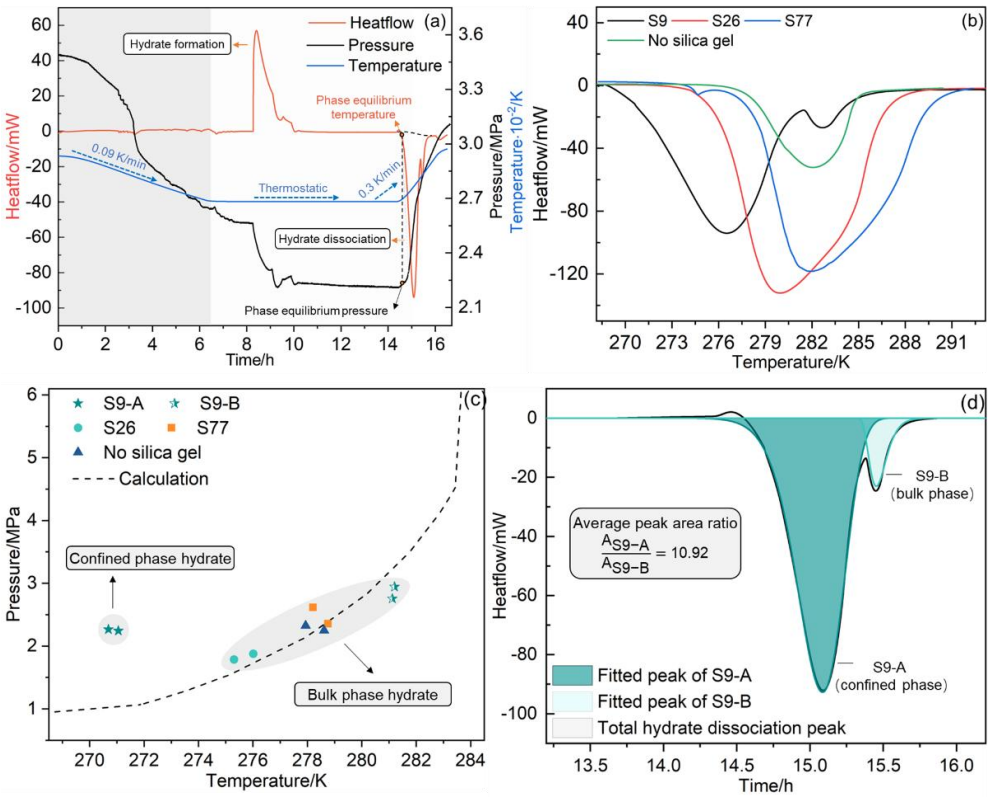


图 3.（a）S9 中 CO_2 水合物生成分解实验过程的压力、温度及热流曲线，（b）S9、S26 和 S77 热流曲线上的 CO_2 水合物分解峰比较，（c）三种硅胶中的 CO_2 水合物相平衡条件，（d）热流曲线上的限域相和体相 CO_2 水合物峰值

表 2 硅胶中二氧化碳水合物的分解热

Case	硅胶	P_{eq}[a] (MPa)	T_{eq}[b] (MPa)	H[c] (J/g)	$H_{Average}$ (J/g)
1	---	2.25	278.62	454.56	452.90
2	---	2.32	277.94	451.25	
3	S77	2.36	278.76	395.88	401.55
4	S77	2.62	278.21	402.86	
5	S26	1.88	276.02	401.53	
6	S26	1.78	275.31	405.92	
7	S9	2.76 (体相)	281.13(体相)	401.55[d] (体相)	285.81

		2.24(限域相)	271.05(限域相)	275.17[a](限域相)	(限域相)
		2.94 (体相)	281.21 (体相)	401.55[d] (体相)	
8	S9	2.27(限域相)	270.69(限域相)	296.43(限域相)	

[a]P_{eq} 是相平衡压力， [b]T_{eq} 是相平衡温度，[c]H 是水合物分解热， [d]是 S26 和 S77 分解热平均值。

前人的研究中已经分析了硅胶中 CO_2 水合物平衡条件，并指出在相同的温度下，随着孔径的减小，水合物相平衡压力增加[35, 36]。但硅胶中限域相和体相水合物共存的情况鲜有报道，而在金属有机框架中观察到了类似的现象[37]。Kim 等人[38]使用图形法研究了 MIL-53 中 CO_2 水合物的相平衡条件。结果显示，在水合物分解过程中，由于 MIL-53 的纳米限域效应，形成了两种不同的水合物相。一般来说，在给定的温度下，限域相水合物的平衡压力较高，因为纳米限域效应削弱了水的活性[39]。CO_2 生成 sI型水合物的晶格常数为 1.2 nm[15]。理论上生成 CO_2 水合物的最小孔隙直径为 3 nm，在该孔隙内生成的限域相水合物的相平衡温度比体相水合物低 13 K[36]。此外，生成限域相水合物的孔隙尺寸受材料影响。Uchida 等人[40]确定了不同材料中限域相甲烷水合物的最大孔隙尺寸，结果指出的高岭土中生成限域相甲烷水合物的最大孔径为1μm，硅砂为50μm。在本研究Case7和Case8中，限域相和体相水合物之间的平衡温度差异为 10.07 和 10.52 K，接近上述的理论差异值（13 K）。

表 2 列出了通过热流曲线分析得到的 CO_2 水合物分解热值，考虑到实验条件[41]，这些数据与其他研究报告的热值范围接近[42-44]。S77、S26 中体相水合物分解热相差不大，可以推断在硅胶孔隙中生成的体相水合物具有一致性。基于此，根据 S26 和 S77 中体相水合物的分解热计算 S9 中转化为体相水合物的水的质量。通过拟合将 S9 中的 CO_2 水合物分解峰被分割为两个峰（S9- A 和 S9-B），如图 3（d）所示。在 Case7 和 8 中，S9-A 和 S9-B 的平均峰面积比约为 10.92。可以通过方程（2）和（3）计算 S9 中限域相水合物的分解热（H_{conf}）。

$$H_{conf}=\frac{Q_{conf}}{m_{conf}} \tag{2}$$

$$m_{conf}=\frac{Q_{bulk}}{H_{bulk}} \tag{3}$$

其中，Q_{conf}和 Q_{bulk}分别是限域相和体相水合物分解释放总热量，可以通过对热流曲线积分和拟合获得；m_{conf}是转化为限域相水合物的水质量；H_{bulk}是体相水合物的分解热，在表 2 中显示为 S26 和 S77 的平均值。计算结果表明，S9 中限域相水合物的平均分解热为 285.81 J/g。此外，含有硅胶的水合物分解热低于纯 CO_2 水合物。硅胶的分解热降低导致 CO_2 水合物不太稳定。根据硅胶内 CO_2 水合物相平衡及分解热结果推断，9-26 nm 纳米限域孔径范围对 CO_2 水合物生成有不利影响。总体而言，从热力学角度考虑，26 和 77 nm 孔径硅胶比 9 nm 孔径硅胶在技术上更适用于水合物法 CO_2 捕集。

3.2 纳米限域对 CO_2 水合物生成动力学的影响

我们比较了三种孔隙尺寸的完全水饱和硅胶中 CO_2 水合物生成和分解过程，并研究了 CO_2 水合物的生成速率，如图 4（a-c）所示。观察到在 S26 和 S77 中的 CO_2 水合物生成动力学特性类似。在水合物生成阶段，每次注入 3g CO_2 气体。S9 的第一次到第四次注气期间，随着温度的降低，压力仅略微下降。此时没有生成 CO_2 水合物，因为尚未达到水合物生成压力。CO_2 的消耗主要取决于孔隙的物理吸附和在水中的溶解。第五次注入后压力达到 2.7 MPa，CO_2 水合物开始生成，压力降低。然而，S26 中 CO_2 水合物的生成机制不同。在 S26 中，第三次注气压力达到 1.0 MPa 时，CO_2 水合物便开始生成。随着第四次和第五次气体注入，CO_2 压力下降速度升高，表明水合物主要在后两次气体注入中生成。经过五次注入，CO_2 水合物几乎完全生成。

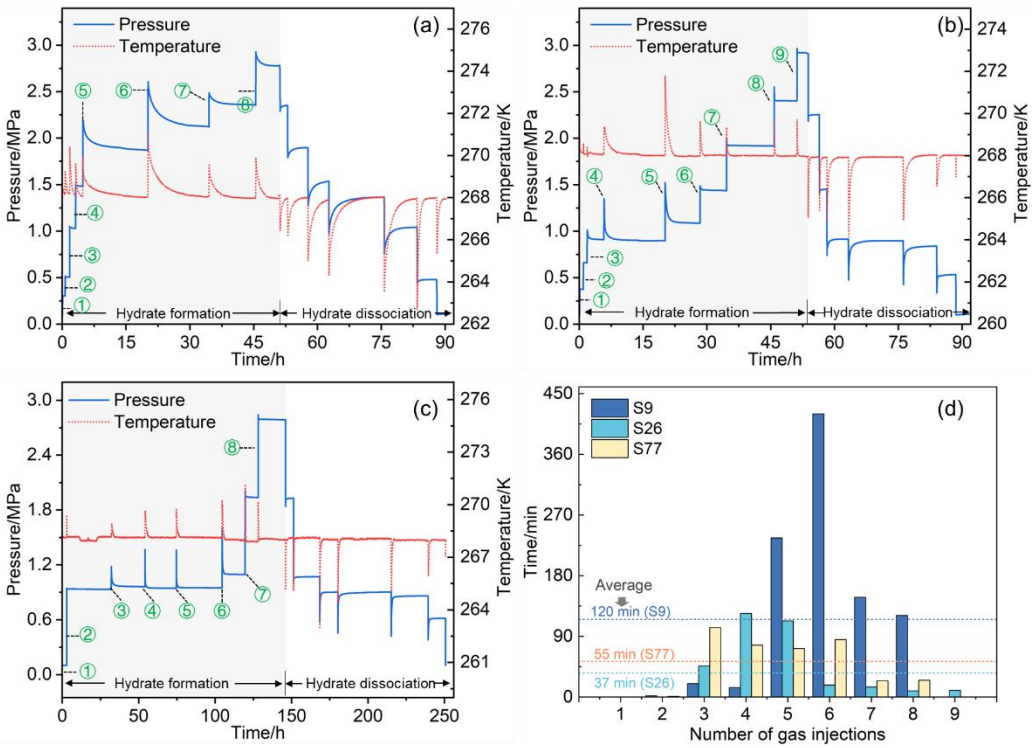


图 4.（a）S9 中 CO_2 水合物的生成分解过程温度压力曲线，（b）S26 中 CO_2 水合物的生成分解过程温度压力曲线，（c）S77 中 CO_2 水合物的生成分解过程温度压力曲线，（d）三种硅胶中水合物生成时间

除了对比了不同硅胶中水合物生成的起始压力，还比较了生成时间。CO_2 注入后，压力先达到最高，然后逐渐下降至稳定水平，压力到达稳定的时间被定义为生成时间。通过对压力曲线进行一阶微分来确定水合物生成时间。如图 4（d）所示，在三种硅胶中，水合物的生成时间先增加后减少。S9 中的平均 CO_2 水合物生成时间为 120 分钟，比 S26 和 S77 中的生成时间长 2-3.5 倍。尽管这三种硅胶都具有较大的比表面积，但 S9 中的强纳米限域效应造成了它比其他两种硅胶具有更长水合物生成时间。因此，从水合物生成动力学的角度来看，在 S26 和 S77 中生成 CO_2 水合物比在 S9 中更具优势。

3.3 不同硅胶中的 CO_2 捕集量及其影响因素

我们通过测量得到三种硅胶的水蒸气吸附和脱附曲线，如图 5（a）所示。S26 和 S77 的曲线类似，二者都没有表现出很强的水吸附能力，在 95%湿度下质量变化分别为 4.6%和 2.9%。相比之下， S9 表现出非常强的水吸附性能。当湿度低于 70%时，三种硅胶的质量变化接近，并且三条曲线的斜率几乎保持不变。然而，随着相对湿度的增加，S9 的质量变化急剧增加，表现出对水分子的强吸引力。由此推测，S9 内部的强纳米限域效应，使得更多的水被吸附在纳米孔隙中。S9 在 70%相对湿度下的最大质量变化比约为 7.8%，其强水吸附特性有助于孔隙中体相水合物的形成。受到弱孔吸附作用的水生成体相水合物，而受到强孔吸附的水生成限域相水合物。

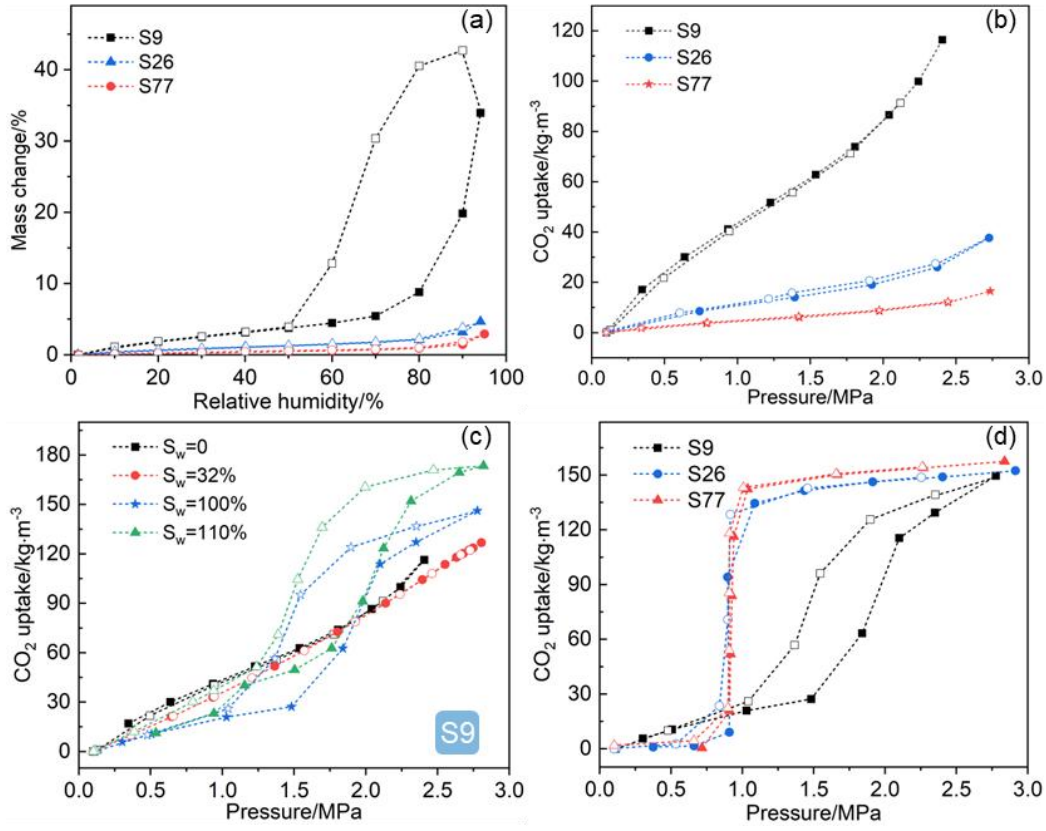


图 5.（a）298 K 干燥硅胶中的水蒸气吸附（实心符号）/脱附（空心符号）曲线；（b）268 K 干燥硅胶中 CO_2 吸附/脱附等温曲线；（c）在不同水含量的 S9 中 CO_2 吸附/脱附等温曲线，（d）在完全水饱和的 S9、S26 和 S77 中的 CO_2 吸附/脱附等温曲线

图 5（b）比较了干燥硅胶中的 CO_2 吸附能力。干燥 S9 硅胶的 CO_2 吸附量远高于 S26 和 S77，因为 S9 具有较大的孔体积和比表面积，由此也说明了干燥的 S9 对于 CO_2 捕集更有优势。为了进一步了解水含量对 CO_2 吸附特性的影响，利用 S9 开展了干燥、不饱和、饱和以及过饱和条件下的 CO_2 吸附实验，并绘制了吸附等温线曲线，如图 5（c）所示。干燥的 S9 和 S_w=32%的 S9 表现出相似的行为，但是 S_w=32%的 S9 的 CO_2 吸附量较低，说明水只占据了部分孔隙空间，并且孔隙中只形成了微小的水合物。此外，S_w=100%和 110%的 S9 的 CO_2 吸附曲线形状类似，都出现了激增现象。S_w=100%和 110%条件下增长分别开始于 1.5 和 1.8 MPa，这种差异源于质量传递，因为较高的水含量会减少气液接触面积。在 S_w=110%时，2.8 MPa 下 CO_2 吸附量高于 S_w=100%，因为较高的水含量下生成了大量的 CO_2 水合物。因此，可以得出，与干燥硅胶相比，完全饱和或过饱和的硅胶更有利于 CO_2 捕集。此外，图 5（d）显示了 S_w=100%的三种硅胶中的 CO_2 吸附量，表明三种硅胶在 2.8 MPa 下的 CO_2 吸附量接近。然而，在 S26 和 S77 的吸附曲线中还观察到两个激增现象，而在 S9 曲线中并没有类似的增长。曲线中的这种特征表明，在 S26 和 S77 中 CO_2 水合物生成速率比 S9 快。针对最终 CO_2 捕集量而言，S77 和 S26 仅略有优势。但是从水合物形成速率的角度来看，S77 和 S26 似乎比 S9 的优势更明显。

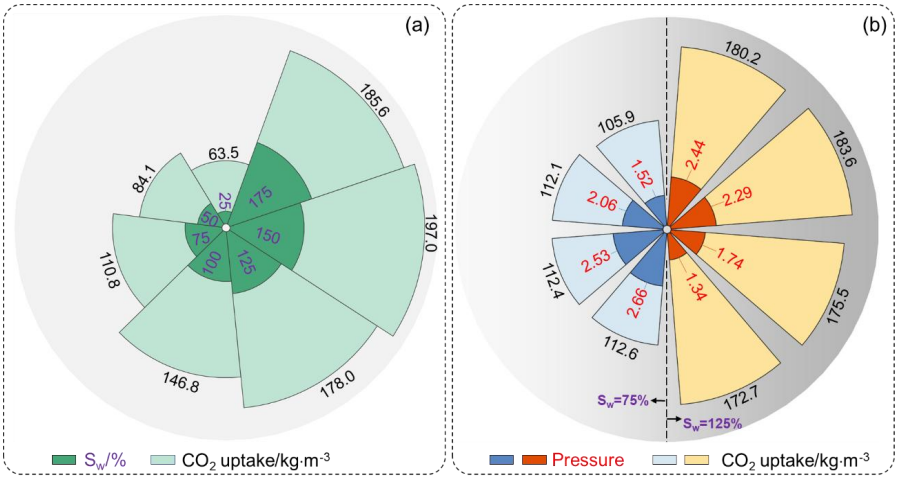


图 6.（a）在 268 K 和 3.0 MPa 条件下，水饱和度 S_w=25%至 175%范围内，S26 中 CO_2 吸附量变化，（b）在不同压力下的 S26 的 CO_2 吸附量

此外，本文还研究了水含量和压力对硅胶中水合物法 CO_2 捕集的影响。由于 S26 和 S77 的 CO_2 水合物生成特性类似，本节仅以 S26 为例进行介绍。根据图 6（a）所示，当 S_w 从 25%增加到 175%时，CO_2 吸附量急剧增加。然而，当 S_w>150%时，CO_2 吸附量呈下降趋势；这是因为当 S_w<100%时，相对较大的比表面积有助于将分布在硅胶孔隙中的水完全转化为 CO_2 水合物。当 S_w>100%时，颗粒间的比表面积仍然可增强水合物的生成。但颗粒间的比表面积随着水含量的增加而减小，阻碍了水合物的生成和 CO_2 捕集。此外，我们也研究了 S_w=75%和 125%情况下，压力对 CO_2 吸附量的影响，结果如图 7（b）所示。压力的增加可以促进水合物的生成。在该实验中，当压力从 1.52 MPa 增加到 2.66 MPa 时，S_w=75%时的 CO_2 吸附量在 105.9 至 112.6 kg/m^3 之间。相反，当压力从 1.34 MPa 增加到 2.44 MPa 时，S_w=125%时的 CO_2 吸附量在 172.7 至 183.6 kg/m^3 之间。这些结果表明，水含量对 CO_2 吸附的影响比压力变化明显。此外，图 8（a）比较了本研究与其他研究的 CO_2 吸附量，结果显示，本研究使用的硅胶相对于其他多孔介质材料更具优势。图 8（b）比较了不同 S_w 下水合物生成诱导时间，随着水含量的增加，诱导时间增加。

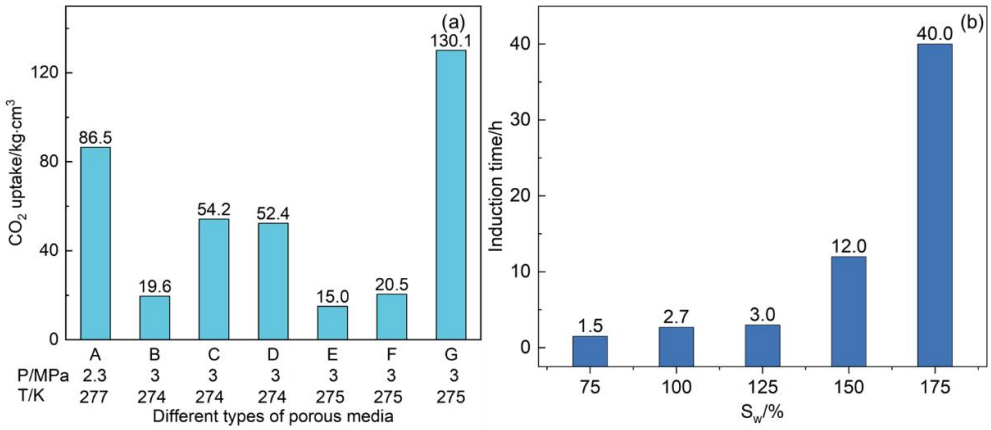


图 7.（a）不同多孔介质材料 CO_2 吸附量比较（A-硅砂，B-石英，C-浮石，D-烧结红土，E-沸石 5A，F-沸石 13X，G-本研究中的 S26）；（b）不同含水量下 CO_2 水合物生成诱导时间

3.4 纳米限域对 CO_2 水合物结构的影响

由于纳米限域对 CO_2 水合物生成热力学和动力学都有影响，因此评估纳米限域对水合物结构的影响至关重要。本研究利用 S9、S26 和 S77 硅胶在 3.0 MPa 和 268 K 条件下

生成 CO_2 水合物。在 223 K 温度条件下，利用 X 射线衍射仪（XRD）分析三组样品的水合物结构，结果如图 8（a）所示。这三种硅胶中同时存在 CO_2 水合物（COD:96-152-6863）和冰 Ih（COD:96-152-6863）。通过对 XRD 数据的精修，得到了这三种硅胶中 CO_2 水合物的晶胞参数。Takeya 等人研究了多孔介质中 CH_4 水合物的晶体结构[45]。发现亲水颗粒中的 CH_4 水合物晶胞参数比纯 CH_4 水合物的大，而疏水颗粒中的 CH_4 水合物晶胞参数比纯 CH_4 水合物的小。在本研究中，硅胶是亲水的，其中的 CO_2 水合物晶体结构尺寸也是各不相同。但结果并未显示出 CO_2 水合物晶胞参数在不同限域条件下的规律性。此外，将本研究得到的 CO_2 水合物晶胞参数与 Hansen 等人的研究结果进行了比较[46]，如图 8 所示。由于测试条件的不同，无法得出硅胶中 CO_2 水合物晶体尺寸比纯水合物小的结论。该结果为未来关于不同限域条件下 CO_2 水合物晶体特性的研究提供了参考。有趣的是，从 S9 的 XRD 结果中可以看出，纳米限域对冰 Ih 的形成产生了显著影响。冰 Ih 的峰（2θ= 22.9°、24.5°、26.0°、28.1°和 33.6°）与分裂峰（2θ = 23.3°、24.9°、26.4°、28.5°和 34.0°）合并。图 8（b）为强纳米限域和弱纳米限域效应下孔道表面的微观示意图，强纳米限域效应将水分子束缚在孔道表面，这部分水分子与孔道表面有强烈的相互作用，增加了水分子和 CO_2 分子之间生成水合物笼状结构的难度。由于水的强吸附作用，强纳米限域效应可能导致冰 Ih 的面间距参数减小，可从 XRD 结果中观察到。在弱纳米限域效应下，水分子更自由地与 CO_2 分子结合生成水合物。尽管强纳米限域效应下冰晶格特性变化不是本研究的重点，但这一现象值得未来进一步研究。

4 结论

水合物法 CO_2 捕集是减少 CO_2 排放的潜在技术。具有不同纳米限域条件的硅胶对水合物法 CO_2 捕集表现出不同的影响。在本研究中，我们分析了三种具有不同孔隙尺寸的硅胶中 CO_2 水合物生成特性。热流曲线结果指出，由于强纳米限域效应的存在，S9 中生成了体相和限域相水合物。相比之下，S26 和 S77 只生成了体相水合物。限域相水合物的相平衡温度比体相水合物低约 10 K，因此利用 S9 捕集 CO_2 不具优势。此外，S9 中 CO_2 水合物的生成速率较慢，而 S26 和 S77 中生成速率较快。S9 中的水合物生成时间比

S26 和 S77 中的长 2-3.5 倍。通过比较不同含水饱和度条件下的等温吸附曲线，观察到在过饱和条件下，干燥硅胶具有更强的 CO_2 捕集能力，而水饱和度对 CO_2 捕集量的影响超过了压力变化的作用。此外，XRD 的结果显示，纳米限域并没有影响 CO_2 水合物的晶体结构。通过以上研究，我们探讨了硅胶的纳米孔隙对 CO_2 水合物生成热力学和动力学特性以及 CO_2 捕集量的影响，确定了利用水合物生成增强 CO_2 捕集的硅胶类型。纳米多孔颗粒的表面特性对水合物法 CO_2 捕集的影响值得进一步研究，从而确定其他利于 CO_2 捕集的条件。综上所述，利用含纳米孔隙的硅胶开展水合物法 CO_2 捕集具有巨大的潜力。

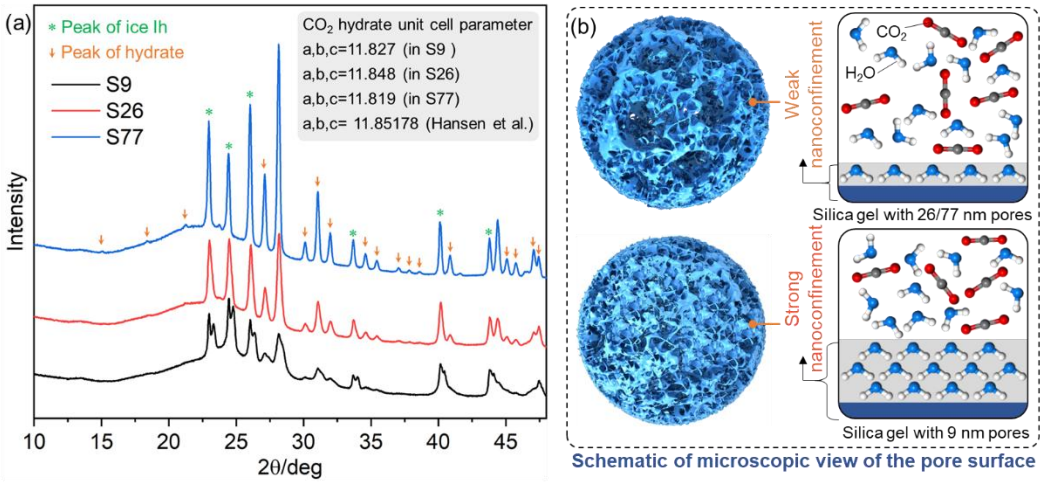


图 8.（a）S9、S26 和 S77 中 CO_2 水合物和冰 Ih 的 X 射线衍射谱。CO_2 水合物的晶胞参数与 Hansen 等人的研究结果进行了比较[46]，两者的样品制备条件几乎相同（268 K，3.0 MPa）；（b）强纳米限域和弱纳米限域效应下的孔道表面微观示意图

参考文献

[1] Zhang Chaoran. Absorption principle and techno-economic analysis of CO_2 absorption technologies: A review [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 657 (1): 012045.

[2] Wang Pengfei, Teng Ying, Zhao Yusheng, et al. Experimental Studies on Gas Hydrate-Based CO_2 Storage: State-of-the-Art and Future Research Directions [J]. Energy Technology, 2021, 9 (7): 2100004.

[3] Jiang Peng, Sonne Christian, You Siming. Dynamic Carbon-Neutrality Assessment Needed to Tackle the Impacts of Global Crises [J]. Environmental Science & Technology, 2022,

[4] Liu Shuyang, Li Hangyu, Zhang Kai, et al. Techno-economic Analysis of Using Carbon Capture and

Storage (CCS) in Decarbonizing China's Coal-Fired Power Plants [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 351 131384.

[5] Teng Ying, Jiang Lanlan, Liu Yu, et al. MRI Study on CO_2 Capillary Trap and Drainage Behavior in Sandstone Cores under Geological Storage Temperature and Pressure [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 119 678-87.

[6] Teng Ying, Wang Pengfei, Jiang Lanlan, et al. An Experimental Study of Density-Driven Convection of Fluid Pairs with Viscosity Contrast in Porous Media [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 152 119514.

[7] Zheng Junjie, Bhatnagar Krittika, Khurana Maninder, et al. Semiclathrate Based CO_2 Capture from Fuel Gas Mixture at Ambient Temperature: Effect of Concentrations of Tetra-N-Butylammonium Fluoride (TBAF) and Kinetic Additives [J]. Applied Energy, 2018, 217 377-89.

[8] Sloan Jr E. D. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates [J]. Nature, 2003, 426 (6964): 353-9.

[9] Zhang Yu, Li Xiaosen, Chen Zhaoyang, et al. Formation Behaviors of CO_2 Hydrate in Kaoline and Bentonite Clays with Partially Water Saturated [J]. Energy Procedia, 2017, 143 547-52.

[10] Xia Zhiming, Li Zeyu, Chen Zhaoyang, et al. $CO_2/H_2/H_2O$ Hydrate Formation with TBAB and Nanoporous Materials [J]. Energy Procedia, 2019, 158 5866-71.

[11] Yu Yisong, Zhang Qingzong, Li Xiaosen, et al. Kinetics, compositions and structures of carbon dioxide/hydrogen hydrate formation in the presence of cyclopentane [J]. Applied Energy, 2020, 265 114808.

[12] Xu Chungang, Li Xiaosen, Yan Kefeng, et al. Research progress in hydrate-based technologies and processes in China: A review [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27 (9): 1998-2013.

[13] Xu Chungang, Xie Wenjun, Chen Guoshu, et al. Study on the influencing factors of gas consumption in hydrate-based CO_2 separation in the presence of CP by Raman analysis [J]. Energy, 2020, 198 117316.

[14] Wang Pengfei, Li Kehan, Yang Jianyu, et al. Experimental and Theoretical Study on Dissociation Thermodynamics and Kinetics of Hydrogen-Propane Hydrate [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426 131279.

[15] Sloan E. Dendy, Jr., Koh Carolyn. Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition [J]. Crc Press, 2007,

[16] Li Gang, Wu Dan-Mei, Li Xiao-Sen, et al. Experimental measurement and mathematical model of permeability with methane hydrate in quartz sands [J]. Applied Energy, 2017, 202 282-92.

[17] Li Gang, Weng Yi-Fan, Li Xiao-Sen, et al. Studies on micromorphology and permeability of hydrate-bearing porous media [J]. Fuel, 2023, 334 126647.

[18] Sun Huiru, Chen Bingbing, Li Kehan, et al. Methane hydrate re-formation and blockage mechanism in a pore-level water-gas flow process [J]. Energy, 2023, 263 125851.

[19] Casco M. E., Silvestre-Albero J., Ramirez-Cuesta A. J., et al. Methane hydrate formation in confined

nanospace can surpass nature [J]. Nat Commun, 2015, 6 6432.

[20] 孙艳, 刘聪敏, 苏伟, et al. 水存在条件下 CO_2 在多壁碳纳米管上吸入平衡研究 [J]. 离子交换与吸附, 2008, 24 (06): 551-6.

Sun Yan, Liu Congmin, Su Wei, et al. Study on the absorption equilibrium of CO2 on multi-walled carbon nanotubes in the presence of water [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2008, 24 (06): 551-6.

[21] 盛淑美, 章冶, 李栋梁, et al. 多壁碳纳米管对 CH_4-CO_2-TBAB 水合物的促进作用 [J]. 天然气化工, 2019, 44 (01): 51-6.

Sheng Shumei, Zhang Ye, Li Dongliang, et al. Promotion of CH_4-CO_2-TBAB hydrate by multi-walled carbon nanotubes [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2019, 44 (01): 51-6.

[22] Cheng Zucheng, Zhao Yuechao, Liu Weiguo, et al. Kinetic analysis of nano-SiO_2 promoting methane hydrate formation in porous medium [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 79 103375.

[23] Azmi Nurulhuda, Suzana Yusup, Sabil Khalik. CO_2 sequestration on porous media with presence of water: A review [M]. 27th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2014). Kuala Lumpur, Malaysia. 2014.

[24] Seo Yu-Taek, Moudrakovski Igor L., Ripmeester John A., et al. Efficient Recovery of CO_2 from Flue Gas by Clathrate Hydrate Formation in Porous Silica Gels [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (7): 2315-9.

[25] Seo Yutaek, Kang Seong-Pil. Enhancing CO_2 separation for pre-combustion capture with hydrate formation in silica gel pore structure [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161 (1): 308-12.

[26] Dicharry Christophe, Duchateau Christophe, Asbaï Halim, et al. Carbon dioxide gas hydrate crystallization in porous silica gel particles partially saturated with a surfactant solution [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 98 88-97.

[27] Mekala Prathyusha, Busch Marc, Mech Deepjyoti, et al. Effect of silica sand size on the formation kinetics of CO_2 hydrate in porous media in the presence of pure water and seawater relevant for CO_2 sequestration [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014, 122 1-9.

[28] Yang Mingjun, Song Yongchen, Jiang Lanlan, et al. CO_2 hydrate formation characteristics in a water/brine-saturated silica gel [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (26): 10753-61.

[29] Kang Seong-Pil, Lee Jong-Won, Ryu Ho-Jung. Phase Behavior of Methane and Carbon Dioxide Hydrates in Meso-and Macro-Sized Porous Media [J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 274 (1): 68-72.

[30] Kang Seong-Pil, Seo Yutaek, Jang Wonho. Kinetics of Methane and Carbon Dioxide Hydrate Formation in Silica Gel Pores [J]. Energy & Fuels, 2009, 23 (7): 3711-5.

[31] Babu Ponnivalavan, Kumar Rajnish, Linga Praveen. Pre-combustion capture of carbon dioxide in a fixed bed reactor using the clathrate hydrate process [J]. Energy, 2013, 50 364-73.

[32] Alcoutlabi Mataz, McKenna Gregory B. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005, 17 (15): R461-R524.

[33] Goel Naval. In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current

knowledge and issues [J]. Journal of Petroleum Science, 2006, 51 (3–4): 169-84.

[34] Aladko Eugeny Ya, Dyadin Yury A., Fenelonov Vladimir B., et al. Dissociation Conditions of Methane Hydrate in Mesoporous Silica Gels in Wide Ranges of Pressure and Water Content [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108 (42): 16540-7.

[35] Seo Yongwon, Lee Huen, Uchida Tsutomu. Methane and Carbon Dioxide Hydrate Phase Behavior in Small Porous Silica Gels: Three-Phase Equilibrium Determination and Thermodynamic Modeling [J]. Langmuir, 2002, 18 (24): 9164-70.

[36] Uchida Tsutomu, Ebinuma Takao, Takeya Satoshi, et al. Effects of Pore Sizes on Dissociation Temperatures and Pressures of Methane, Carbon Dioxide, and Propane Hydrates in Porous Media [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106 (4): 820-6.

[37] Wang Pengfei, Teng Ying, Zhu Jinlong, et al. Review on the Synergistic Effect between Metal–Organic Frameworks and Gas Hydrates for CH_4 storage and CO_2 Separation Applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 167 112807.

[38] Kim Daeok, Ahn Yun-Ho, Lee Huen. Phase Equilibria of CO_2 and CH_4 Hydrates in Intergranular Meso/Macro Pores of MIL-53 Metal Organic Framework [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2015, 60 (7): 2178-85.

[39] Kim Daeok, Kim Dae Woo, Lim Hyung-Kyu, et al. Inhibited phase behavior of gas hydrates in graphene oxide: influences of surface and geometric constraints [J]. 2014, 16 (41): 22717-22.

[40] Uchida Tsutomu, Takeya Satoshi, Chuvilin Evgene M., et al. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2004, 109 (B5):

[41] Anderson Graydon K. Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the Clapeyron equation [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2004, 36 1119-27.

[42] A P. Skovborg, B P. Rasmussen. Comments on: hydrate dissociation enthalpy and guest size [J]. Fluid Phase Equilibria, 1994, 96 (18): 223-31.

[43] Sabil K. M., Witkamp G. J., Peters C. J. Estimations of enthalpies of dissociation of simple and mixed carbon dioxide hydrates from phase equilibrium data [J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 290 (1-2): 109-14.

[44] Kondori Javad, James Lesley, Zendehboudi Sohrab. Molecular Scale Modeling Approach to Evaluate Stability and Dissociation of Methane and Carbon Dioxide Hydrates [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 297 111503.

[45] Takeya Satoshi, Fujihisa Hiroshi, Gotoh Yoshito, et al. Methane Clathrate Hydrates Formed within Hydrophilic and Hydrophobic Media: Kinetics of Dissociation and Distortion of Host Structure [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117 (14): 7081-5.

[46] Hansen T. C., Falenty A., Kuhs W. F. Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10 K up to the stability limit [J]. 2016, 144 (5): 054301.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：14xxxx

仿鱼骨形超亲疏水图案的液滴输运特性

骆清怡，王长宏
（广东工业大学，广东广州 510006）
(Tel:18200992737, Email: wangchgdut@163.com)

摘要：均温板作为一种高相变潜热和高换热效率的散热器件被广泛用于电子器件热管理中，为了在相同体积内进一步提高传热效率和降低热阻，需要对汽腔进行设计和优选。本研究针对狭小空间内的散热问题，制备了一种超疏水-超亲水的仿鱼骨形楔形图案进行均温板冷凝端的液滴运输，最高可达到 27.2mm/s 的运输速度。通过正交实验和响应面分析对该图案的结构参数进行分析，得出主路楔形角对主路输运速度的敏感性最高，F 值为 55.5。而重合因子对支路 2 输运速度敏感性最高，为 47.5。

关键词：亲疏水 拉普拉斯压力差 定向运输

0 前言

目前，由于 GPT 带来的人工智能的发展，数据中心的建造数量日益剧增，服务器的尺度越来越小，散热问题成为芯片进一步微型化的巨大阻碍[1, 2]。针对狭小空间内的高能量密度传热问题，主要解决方案为水冷板[3]和均温板[4]。而均温板由于其良好的均温性、自驱动效果和高相变潜热而被广泛应用在电子器件散热中[5-7]。目前均温板的吸液芯主要为多孔材料和槽道，利用毛细力将液体从体积分数高的区域运输到体积分数低的区域[8]。而使用亲疏水图案提供的拉普拉斯压力差作为液滴运输的动力，可以根据图案设计进行液滴定向和定量运输，具有更高的可操作性[9, 10]。Zhu H[11]利用 P25 TiO2 纳米颗粒制备 6 种超亲水楔形图案进行雾水收集。Ji JW[12]设计了一种基于铝合金材料的几何梯度滑移表面(GGSS)实现定向自运动，也可以通过形貌梯度实现各种液滴的反重力自运动。Wang H[13]制备了一种新型的超疏水和超亲水铜表面，将滴状冷凝和膜状冷凝的优点结合在一起，使得相邻两个超亲水区域之间距离的减小可以增强冷凝性能，因为较短的距离可以促进微冷凝液的聚并和液滴的去除。Yang YJ[14]研究了低韦伯数下倾斜和顶角对液滴撞击楔形双亲表面后输运动力学的影响。在倾斜角度为 15 °时，楔形图案化双亲表面的阻力约为 19.8 μ N (0.26 mg)，得到了最大/平均速度与顶角的经验关系。Rossegger E[15]研究了水滴(2 μ L 液滴)在距离超过 20 mm 的光致聚合物表面的定向运动，直线式梯度在 14 mm 的距离内快速驱动水滴。Liu M[16]制备了由超亲水楔形区域和超疏水区域组成的图案化功能表面。对水滴在功能表面的定向滑动行为及其影响因素进行了实验和理论研究。目前学者们针对液滴去除或收集进行表面处理，但缺乏针对均温板冷凝板的输运特性进行亲疏水图案设计。

在本文中，针对均温板冷凝段的收集特性，设计了一种鱼骨形收集液滴的亲疏水图案，通过对主路楔形角、数量、重合因子、递增因子、支路楔形角和支路位置组合六个结构参数进行主路、支路 1 和支路 2 三个流道的正交设计，对运输速度的影响程度进行 54 组正交实验，并对结果进行响应面分析，得出各参数对液滴运动速度和形态的影响，最后计算出最佳的结构参数。

基金项目：国家自然科学基金项目（52176063），广州市黄埔区国际科技项目（2019GH02）。

1 亲疏水图案制备

1.1 表面处理

表面处理的基板选用紫铜片，直径 60mm，厚度 0.5mm。首先对紫铜片进行丙酮、乙醇和去离子水分别 15min 的超声清洗，以去除表面的污垢和有机物。清洗完晾干使用 20%的盐酸完全浸没 10min 以去除表面氧化层，降低接触热阻。使用无尘纸擦干表面后，使用旋涂机（Schwan Technology）进行 800r/min，30s 的超疏水涂层（纳罗可公司）旋涂。旋涂完毕后放到恒温加热台进行 80℃，20min 的烘干。此时得到的是超疏水表面的样品，使用激光印刻机将设计好的图案以 100r/min 的速度，100%的功率，50Hz 的频率进行激光到超疏水表面上。由于高能量激光不仅把超疏水涂层打掉露出金属基材，而且把铜基材高温烧灼成氧化铜并形成有规律的熔融微结构。此时得到超疏水-超亲水的二元表面样品。在图案区域内高温生成的氧化铜亲水，而熔融微结构进一步强化亲水效果，使得图案呈现 2.1°度的超亲水效果。超疏水部分覆盖了二氧化硅涂层，由于其表面连接不水解的甲基基团，因此呈现 151 度的超疏水效果，且滑动性较好，滑动角在 31°左右。

1.2 结构设计

均热板是一种利用相变进行高效热量转移的换热器件，其工作原理如图 1 所示。蒸发端中的工质吸热汽化成蒸汽上升到冷凝段，遇冷释放热量，冷凝成液滴后通过重力作用回流到蒸发端，周而复始进行热量交换。在本文中设计六变量三水平的正交实验，对主路楔形角(θ_m)、支路楔形角(θ_b)、楔形数量(x)、重合因子(φ_c)、递增因子(φ_i) 和支路位置(α)进行分析，如图 2 所示。

θ_m and θ_b 提供由拉普拉斯压力差形成的驱动力，θ越小，提供的驱动力在流动方向上越小；但θ越大，楔形占据的面积越大，不利于亲疏水交替工作。该驱动力使得液滴从楔形的窄端自发流动到宽端。X 是串联楔形的个数，由于φ_i的存在，串联数量越多，第一个楔形的尺寸越小，提供的第一个楔形驱动力更小。串联数量越少，单个楔形的宽度越大，最后一个楔形的宽端占据面积越大。φ_c是前一个楔形和后一个楔形的重合比例，主要影响针扎阻力的大小，φ_c越大，针扎阻力越小，但当它太大时，会导致下一个楔形的驱动力减少。针扎阻力是指由于尖锐凸起破坏液滴或液膜的表面张力，从而使得周边液膜高度较低，形成的阻力。φ_i是下一个楔形的比例大小，决定下一个楔形的驱动力，且当下一个楔形更大时，提供额外的驱动力能抵消前面阻力造成的动能消耗。α主要影响支路与主路汇合后，对主路造成的压损大小。由于液滴在主路不同位置的受力情况和速度不同，因此不同位置的支路汇合也会对液滴运输到最右端产生不同的影响。表 1 是对六种变量设计的三种水平，使用 Design expert 的 box behnken 正交法设计 54 组实验，并对其进行液滴运输特性的分析。

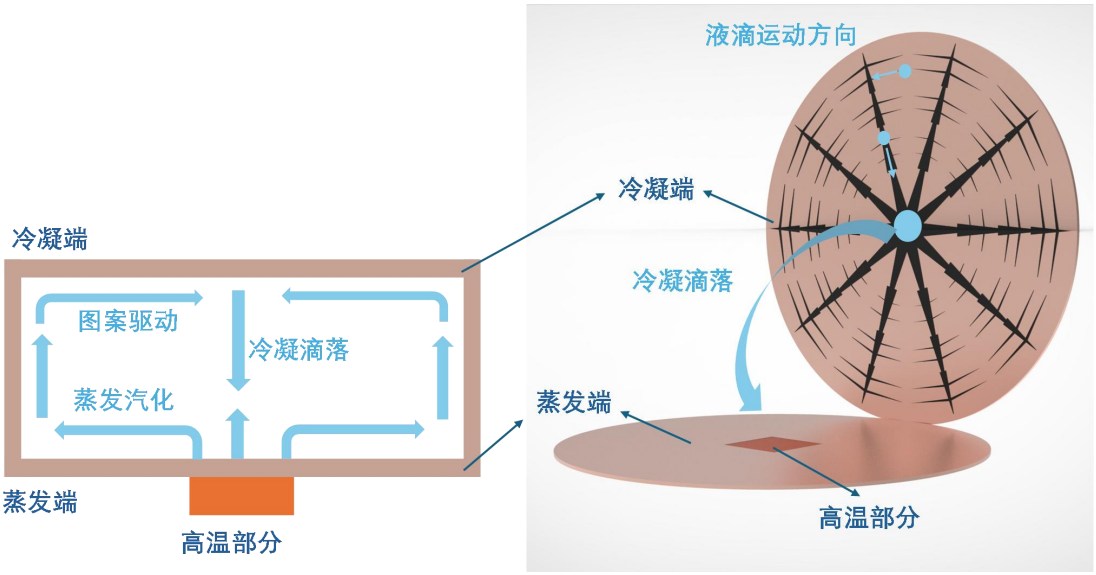


图 1 均热板工作原理

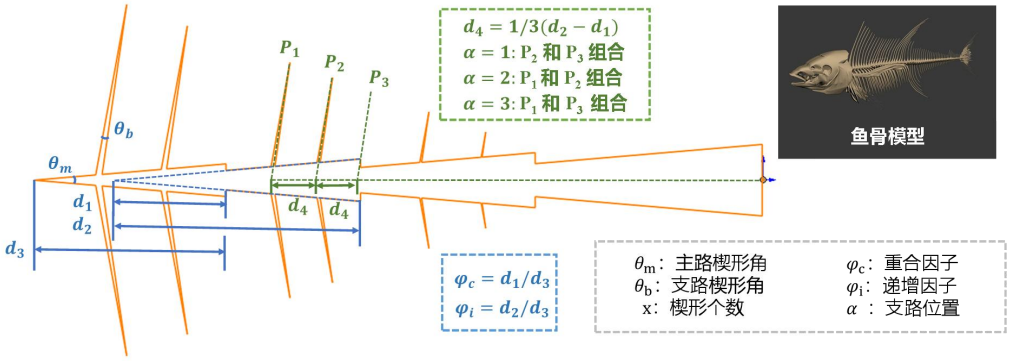


图 2 鱼骨形状亲疏水图案的结构参数

表 1 六因素三水平自变量设置

Case	A：θ_m	B：φ_c	C：x	D：φ_i	E：θ_b	F：α
Level 1	6	0.3	3	1.1	2	1
Level 2	10	0.45	4	1.3	3	2
Level 3	14	0.6	5	1.5	4	3

液滴每次的滴落量（0.14ml）由步进电机驱动注射泵决定，高速摄像机（POC.dimax HS4，German）配备微距摄像头，以 1/1000s 的速度拍摄，如图 3 所示。每个图案的主路，支路 1 和 2 分别进行记录，拍摄次数为 3-5 次以避免人工误差。每拍完一次就要对附着液滴的样品使用旋涂机进行 400r/min，10s 的旋转干燥，保证每次拍摄前样品的干燥程度一致。恒温台与室内恒温机确保实验在 25℃下进行，试验台使用前进行三方向的水平校正，液滴下落位置由激光对准器校正，确保每次滴落在图案的最左端。由于鱼骨形图案为轴对称结构，因此选用主路，支路 1，支路 2 的液滴运输时间进行分析。

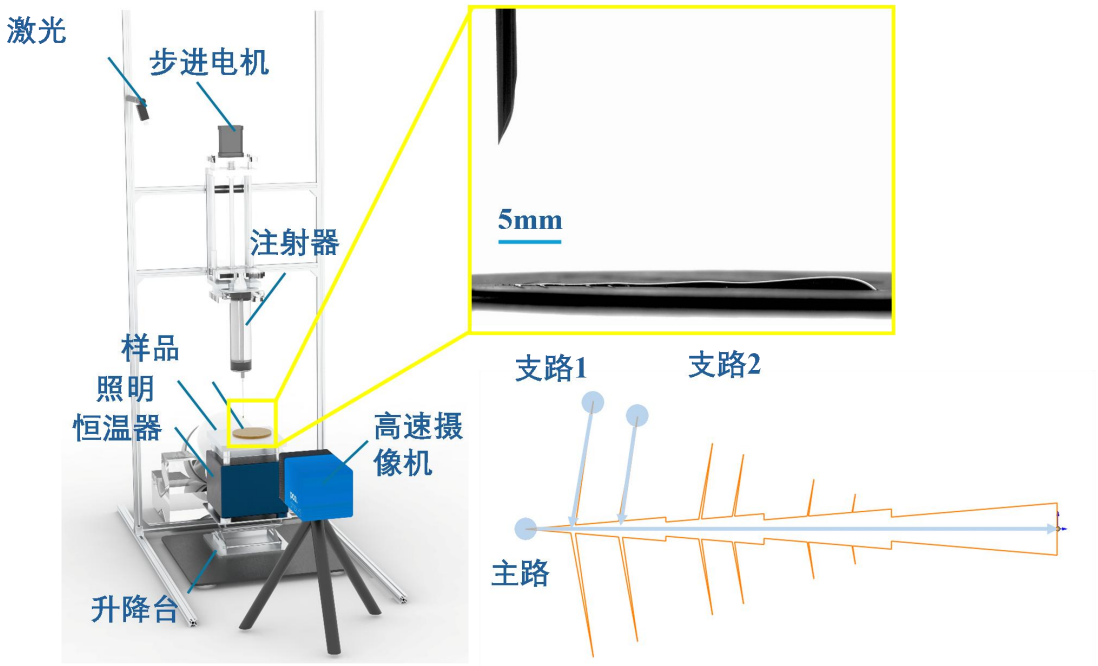


图 3 试验台示意图

2 正交结果分析

2.1 模型准确性分析

图 4a 是根据正态分布统计绘制的，当测试数据越接近直线，证明其越接近正态分布，这对于响应面分析是一个有效的模型。图 4b 是数据的残差分布图，可以看到数据点的残差接近对称分布并落在合理范围内，即数据误差与随机误差一致，进一步说明数据模型的可靠性。通过正交表的试验结果，对数据拟合得到主路时间的二次回归方程。该回归方程的 P 值为 0.0024＜0.05，证明模型是显著的。P 值用于判断回归模型的显著性，P 值越小证明模型越显著。模型拟合的 R^2 值为 0.8727，仅有 12.7%不能用模型解释，说明在目前条件下，模型可以用来预测鱼骨形楔形串联图案的流动时间，证明模型的有效性。主路速度拟合公式如式 6 所示。

$$SS = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2 \quad (1)$$

$$df = n - p \quad (2)$$

$$MS = SS/df \quad (3)$$

$$F = \frac{MS_{(modle)}}{MS_{(residual)}} \quad (4)$$

$$R^2 = 1 - [\frac{SS_{residual}}{SS_{residual} - SS_{model}}] \quad (5)$$

$$Y = 14.98 + 6.57A + 6.14B - 3.71C - 0.5602D - 2.43E + 0.2234F + 2.18AB + 0.1193AC - 2.48AD - 1.28AE - 1.01AF + 0.9823BC + 1.51BD + 0.7193BE + 0.4034BF + 1.35CD + 3.29CE + 0.2797CF - 0.8337DE + 1.67DF - 0.0341EF - 4.22A^2 - 1.49B^2 + C^2 + 0.9176D^2 \pm 2.13E^2 + 0.0346F^2 \quad (6)$$

其中，SS（$Sum\ of\ the\ squared$）是总体平均值和样本之间的平均差之和，df（$Degrees\ of\ Freedom$）是用于计算样品的平方和的估计参数的个数。MS（$Mean\ Square$）平方和除以自由度，也称方差。F 值是测试比较样本的均方值与残差均方值。P 值是(p-value)原假设为真时看到观测值 F 值的概率(不存在因子效应)。小概率值要求拒绝原假设。概率等于 F 分布曲线下方超出观测 F 值的积分。

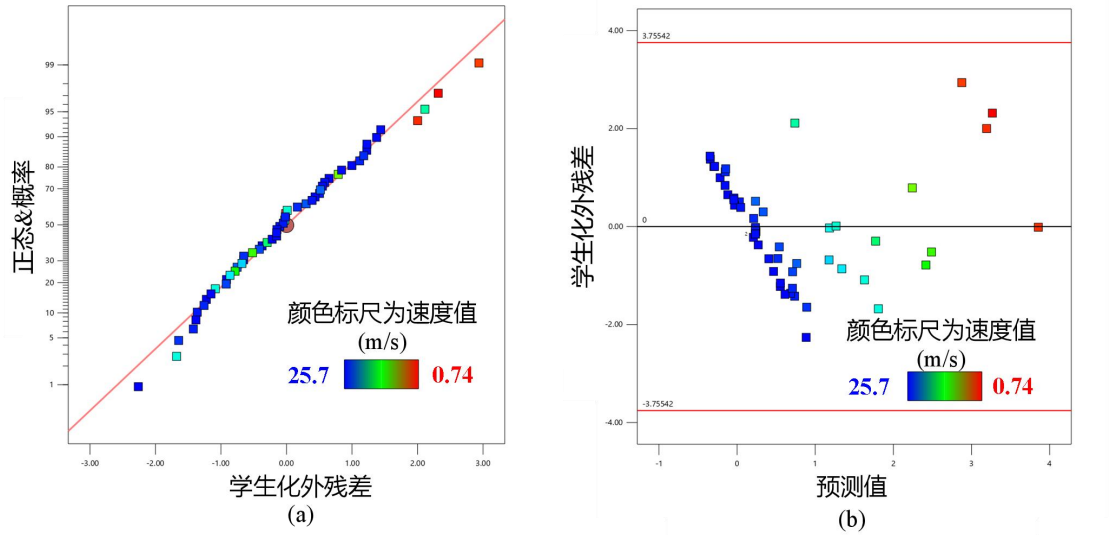


图 4 (a) 残差的正态图 (b) 残差和预测值

2.2 对结构参数进行响应面分析

对 54 个正交图案设计进行三条支路共 162 次实验，每次实验重复 3-5 次以减少误差，最后取平均值。对应实验结果如图 5a 散点图所示，可以看到最高速度可达 27.2mm/s。试验台所测得的速度值均匀分布，证明 box hehnken 正交设计法较为合理。模型中 F 值为六个结构参数对运输速度的敏感性程度。主路输运速度中对主路楔形角最敏感， F 值为 55.5。而重合度因子是对分支 2 输运速度最敏感，F 值为 47.5。而支路楔形角在支路 2 中的敏感性比主路和支路高，其 F 值为 37.4。

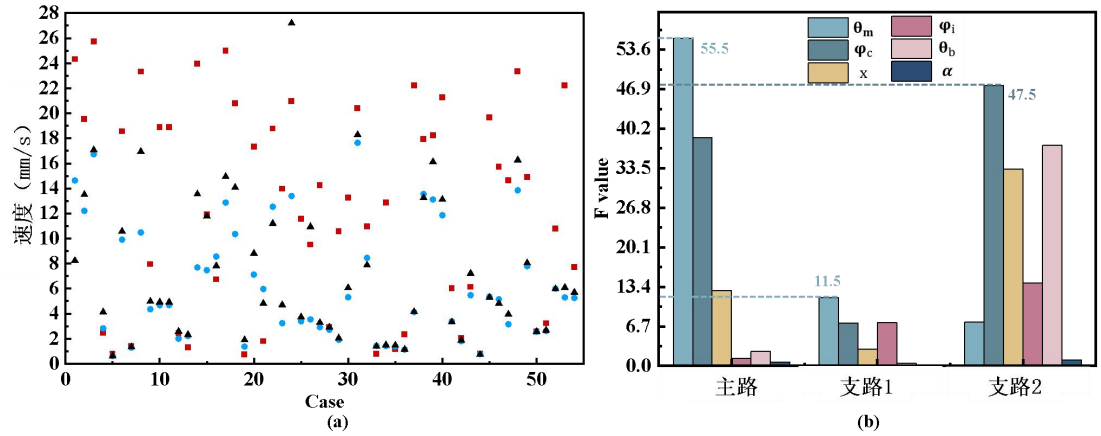


图 5（a）54 个正交设计的速度值（b）三个流道的六个结构参数的 F 值

2.2.1 主路主要结构参数对主路速度的影响

图 6 和 7 是各因素交互对液滴运输到最右端时速度产生的影响。曲面越陡峭，曲面投影的等高线越密集，证明双因素之间交互作用越明显。图 6a 是主路楔形角和串联个数和交互作用，是主路的主要参数。随着主路楔形角增大，串联数量对运输速度的影响在减少；同样在数量减少时，主路楔形角的影响也在减少。但主路楔形角的减少程度更大，证明在主路中，主路楔形角的影响比串联数量更大。图 6b 是重合因子和递增因子交互影响的响应面分析，这是串联楔形变化的主要因素。重合因子的变化对递增因子几乎没有影响，相反递增因子的变化对重合因子的影响剧烈。

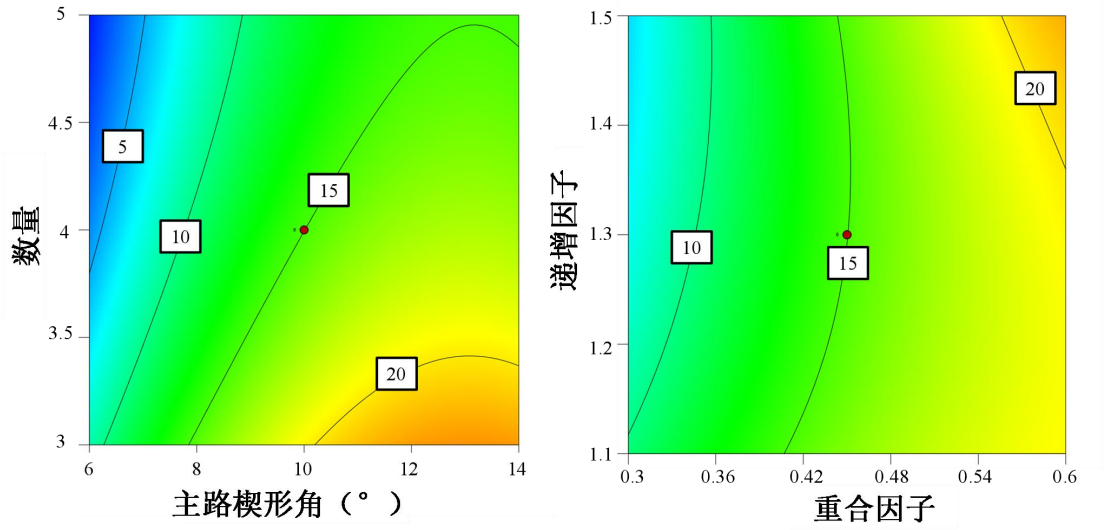


图 6 (a)主路角度和主路数量的交互作用，(b)重合度因子和增量因子对主路时间的影响

2.2.2 支路主要参数对主路运输速度的影响

图 7a 是支路主要参数支路位置和支路角度对运输速度的影响。在支路楔形角较大的时候，曲线呈现先增后减的趋势，说明支路组合 2 的运输阻力较小，这是由于组合 1 和 3 都有一条支路处于串联的交界处，该支路运输到主路的液滴几乎没有受到主路拉普拉斯压力差的驱动力，仅靠毛细力和表面张力差通过交界处，因此速度较低。而支路楔形角的影响与主路楔形角的影响类似，运输时间随着楔形角的增大而减少。图 7b 是影响最大的两个因素主路楔形角和重合因子。响应面在中间形成凹面，证明主路楔形角和重合因子的相互影响存在最优值。当楔形角为 6-8°时，重合因子对楔形角的交互作用最明显，这证明在 6-8°时重合因子的影响较大。而在楔形角接近 14°时，重合因子增大反而对运输效果有负面影响。这是由于在较大的楔形角下，高重合因子导致串联的楔形宽度较大。而液滴两侧固液接触面曲率差较少，导致拉普拉斯压力差驱动力变小。

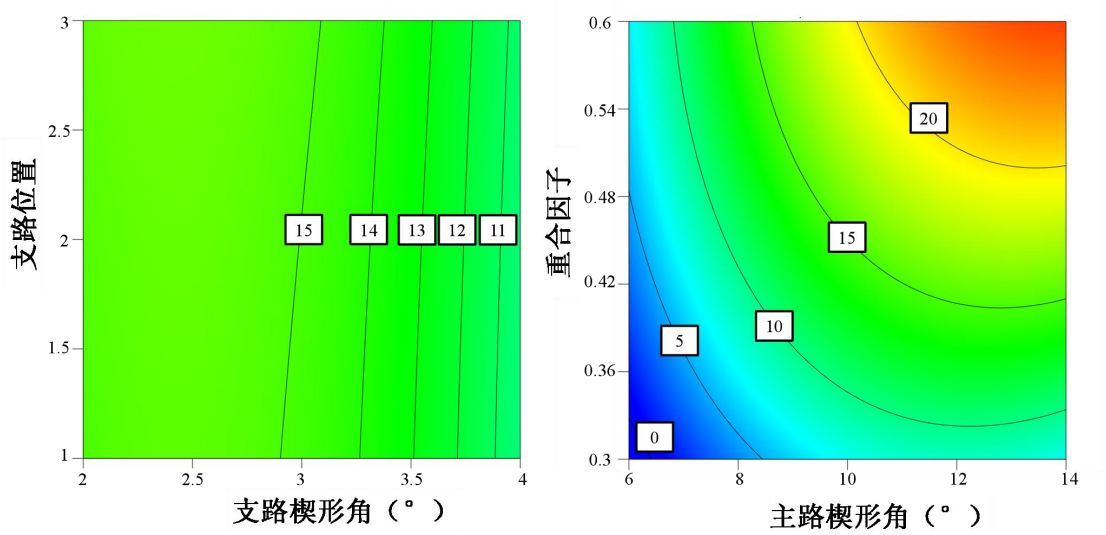


图 7 (a)支路位置与支路角度的交互作用(b)主路角度与重合度因子对主路速度的交互作用

2.2.3 支路主要参数对支路运输速度的影响

图 8 对支路 1 和支路 2 在支路位置和支路角度的交互影响进行讨论。对比图 7a，支路位置和角度的交互作用对支路的运输时间影响明显更大，且对支路 2 运输时间影响最大。由图 8b 可以看出，支路 2 处于串联交接处时，运输时间对支路夹角的变化更加敏感。最终通过正交实验的优选后，得到运输速度最大的最佳结构参数为，主路楔形角为 12.7°，重合因子为 0.37，楔形数量为 4，递增因子为 1.4，支路楔形角为 2°，支路位置组合为 2。

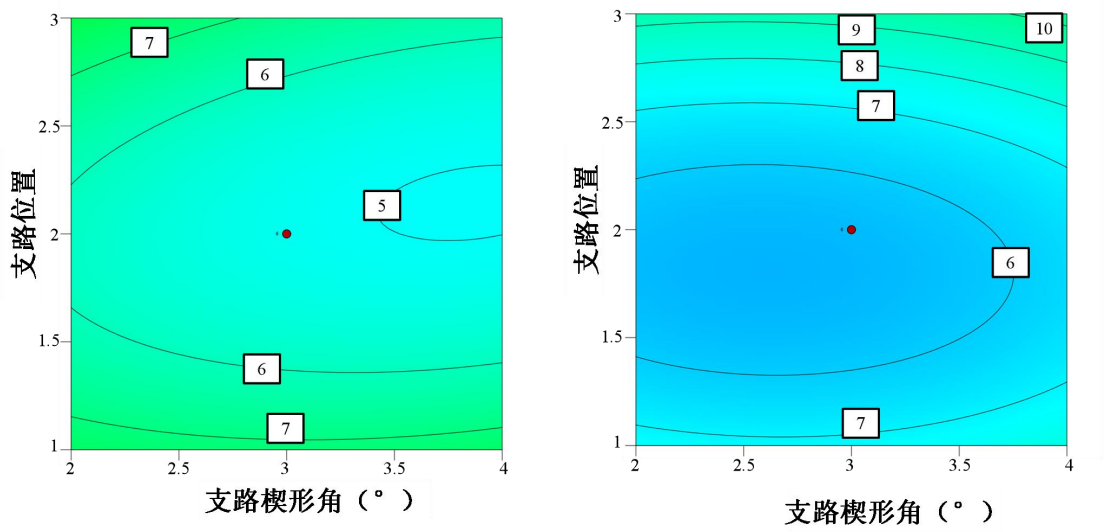


图 8 支路位置和支路角度对(a)支路 1 和(b)支路 2 的交互影响。

3 结论

针对液滴收集的问题设计出一种仿鱼骨形亲疏水自运输图案，并对图案进行受力分析。通过受力得出影响液滴液滴运动重要的六个结构参数（θ_m，φ_c，x，φ_i，θ_b，α）。并对六个自变量进行三条流道（主路，支路 1,支路 2）的运输速度的影响程度进行 54 组正交实验，并对结果进行响应面分析，得出以下结论：

（1） 利用表面超疏水涂层和激光烧灼可以形成精确的超疏水-超亲水的二元表面，超

疏水角为 131.5°，超亲水角为 2.1°。

（2） 对于运输时间而言，主路楔形角和重合因子都为负相关变化，数量、递增因子、支路楔形角和支路位置组合呈负相关关系。主路楔形角对主路输运速度的敏感性最高，F 值为 55.5。而重合因子对支路 2 输运速度敏感性最高，为 47.5。

（3） 在对三条流道进行六个结构参数进行液滴运输速度的响应面分析后，得出结构参数的最优值，分别为主路楔形角 12.1°，重合因子为 0.6，数量为 4 个，递增因子为 1.1，支路楔形角为 2.9，支路位置组合为 1。

参考文献

[1] Luo Q, Wang C, Wu C. Study on heat transfer performance of immersion system based on SiC/white mineral oil composite nanofluids[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2023, 187: 108203.

[2] Luo Q, Wang C, Wen H, Liu L. Research and optimization of thermophysical properties of sic oil-based nanofluids for data center immersion cooling[J]. International Communications In Heat And Mass Transfer, 2022, 131.

[3] Wen H, Liang Z, Luo Q, Wu C, Wang C. Heat transfer performance study of microchannel heat sink with composite secondary channels[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2023, 143.

[4] Wang H, Bai P, Cai R, Luo Y, Chen X, Li S, et al. A hybrid vapor chamber heat sink incorporating a vapor chamber and liquid cooling channel with outstanding thermal performance and hydraulic characteristics[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 244: 114499.

[5] Zhou F, Zhou GH, Zhou JZ, Huai XL, Jiang YW, Huang Q. Thermal performance evaluation of a novel ultra-thin vapor chamber with Laval-like nozzle composite wick under different air cooling conditions[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2022, 31.

[6] Xu Z-J, Luo M-S, Wang Q-H, Zhao H, Wang Y-J, Deng D-X. Shape optimization of composite porous vapor chamber with radial grooves: A study on the minimization of maximum pressure drop[J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 201: 117735.

[7] Wang QH, Wu ZH, Xu ZJ, Fang XL, Zhao H, Wang YJ, et al. Optimization of the coupling groove parameters of composite porous vapor chamber[J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 205.

[8] Li D, Huang Z, Liao X, Zu S, Jian Q. Heat and mass transfer characteristics of ultra-thin flat heat pipe with different liquid filling rates[J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 199: 117588.

[9] Damoulakis G, Megaridis CM. Wick-free paradigm for high-performance vapor-chamber heat spreaders[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 253.

[10] Yang YC, Li J, Wang HZ, Liao D, Qiu HH. Microstructured wettability pattern for enhancing thermal performance in an ultrathin vapor chamber[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2021, 25.

[11] Zhu H, Cai S, Zhou J, Li SQ, Wang DW, Zhu J, et al. Integration of water collection and purification on cactus- and beetle-inspired eco-friendly superwettable materials[J]. Water Research, 2021, 206.

[12] Ji JW, Jiao YL, Song QR, Zhang Y, Liu XJ, Liu K. Bioinspired Geometry-Gradient Metal Slippery Surface by One-Step Laser Ablation for Continuous Liquid Directional Self-Transport[J]. Langmuir, 2021, 37(17): 5436-5444.

[13] Wang H, Nguyen Q, Kwon JW, Ma H. Condensation and Wetting Behavior on Hybrid Supersuperhydrophobic and Superhydrophilic Copper Surfaces[J]. Journal of Heat Transfer, 2020, 142(4).

[14] Yang YJ, Wu Z, Chen XQ, Huang Y, Wu BR, Falkman P, et al. Transportationdynamics of droplet impact on the wedge-patterned biphilic surface[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2020, 113.
[15] Rossegger E, Nees D, Turisser S, Radl S, Griesser T, Schlogl S. Photo-switching of surface wettability on micropatterned photopolymers for fast transportationof water droplets over a long-distance[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(18): 3125-3135.
[16] Liu M, Yao Y, Li J, Peng Z, Chen S. Directional Sliding Behavior of a Water Droplet on a Wedge-Shape Patterned Functional Surface[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2020, 124(31): 6905-6912.

中国工程热物理学会 传热传质
学术会议论文 编号：921

咸水层 CO_2 封存过程流体运移模拟研究进展综述

杨明军，纪翔，陈婧，陈兵兵*，宋永臣
（大连理工大学，大连 116024）
(18766232998,2549863002@qq.com)

摘要： CO_2 咸水层封存是减少大气温室气体含量，实现碳中和碳达峰目标重要的负碳技术及关键举措，目前国内外已成功实现了工程应用。CO_2 咸水层封存是将 CO_2 注入合适的地质构造内，其中咸水层内 CO_2 迁移位置的准确预测是确保长期稳定封存的重中之重。本文主要综述了 CO_2 咸水层封存模拟预测技术，首先阐明了 CO_2 一级捕获和二级捕获机制及多物理场耦合关系。然后，总结了不同 CO_2 注入时期咸水层封存模型，并简化了 CO_2 驱替咸水的两相流解析解。最后，对比了大尺度 CO_2 咸水层封存模拟器 TOUGH 和 COMSOL 间的差异及适用条件，为实现 CO_2 规模化、高效封存提供指导。

关键词： CO_2 咸水层封存 CO_2-咸水两相流 捕获机制 模拟器

0 前言

CO_2 咸水层封存作为储存潜力最大的一种地质封存方式，能够有效的减排 CO_2，缓解温室效应带来的全球变暖问题[1]，咸水层 CO_2 封存是将 CO_2 注入合适的地质构造内，通过结构和构造、残留气体、溶解性和矿物捕获，实现 CO_2 长时稳定封存的过程，2011 年，10 万吨级 CO_2 被注入鄂尔多斯盆地地下 1500-2500 米之间的咸水层。咸水层 CO_2 封存过程涉及流体静力学、流体动力学、地质物理和化学反应。从纳米到宏观的空间和时间多尺度研究是确保 CO_2 咸水层高效封存方案制定的关键。然而，目前无法实现针对所有尺度的 CO_2 咸水层封存实验研究，尤其是大尺度的工程试验研究，导致 CO_2 封存储层内复杂物理特性很难通过试验得到还原，且耗资巨大。数值模拟作为一种快速筛选、评估和预测技术，可实现微-介-宏多尺度 CO_2 咸水层封存预测和评估，为 CO_2 咸水层封存策略提供了一种很有前途的途径，相关技术发展势在必行。

综上所述，CO_2 咸水层封存涉及的时间尺度广，但是大部分 CO_2 通过 CO_2 注入期和注入结束后稳定期的时间段被封存在地下，所以本文首先简要讨论 CO_2 咸水层封存的基本捕集机制，然后针对 CO_2 注入期和注入结束后稳定期的时间段，综述 CO_2 驱替咸水的两相流解析解以及利用不同数值模拟器（主要针对专门的 CO_2 咸水层封存模拟器 TOUGH 和多物理场耦合模拟器 COMSOL）的数值解。

1 CO_2 咸水层封存机理

CO_2 在咸水层的捕获机理可以分为结构和构造捕获、残留气体捕获、溶解性捕获以及矿物捕获，了解不同捕获机制涉及的多物理场耦合关系，对于实现 CO_2 咸水层安全封存具有重要意义。

1.1 CO_2 咸水层封存方式分类

hhaodiCO_2 在咸水层的捕获机理主要有以下几种:结构和构造捕获、残留气体捕获、溶解性捕获和矿物捕获。其中结构和构造捕获是指通过不透水的盖层使 CO_2 无法逃逸，

***基金项目：中国国家自然科学基金(52206076，U19B2005)、中国博士后科学基金(2022M720022)、中央高校基本科研业务费（DUT21ZD103）和中国科学院天然气水合物重点实验室开放基金（E229kf14）**

这也是 CO_2 被注入到咸水层中后的初级封存机制，一段时间后，二级捕获机制(如残余气体捕获机制、溶解捕获机制、矿物捕获机制等)开始运作，实现对 CO_2 的继续封闭[2]。二级捕获机制对于提高 CO_2 的存储量没有较大的促进，但是在增加 CO_2 的存储安全性方面具有十分重要的作用。

在大规模 CO_2 咸水层封存工程中，大量的 CO_2 注入到地下之后，可能通过地层中存在的可导性通道（如导水性断层、废弃井）逃逸，造成泄漏，还可能导致大范围的地层压力提升和咸水取代，进而对环境造成影响。模拟研究是预测大规模 CO_2 咸水层封存工程中 CO_2 运移及地层压力提升的重要手段。

图 1 CO_2 咸水层封存方式[3]

Figure1 Sealing method of carbon dioxide saline water layer

1.2 CO_2 咸水层封存过程的多物理场耦合过程

CO_2 咸水层封存方式分为一级捕获和二级捕获，针对不同方式的模拟研究，其多物理场耦合过程分析直观重要。因此，本小节系统分析了不同封存方式的物理场耦合过程。

1.2.1 一级捕获相关物理场耦合过程

CO_2 咸水层封存是温度-渗流-力学-化学（HTMC）耦合过程，在超临界 CO_2 最初注入咸水层时，CO_2 地质捕获机制主要为一级捕获，即结构和构造捕获，此过程涉及到相关的物理场包括应力场、温度场和流场，3 个物理场的耦合关系如下所述：超临界 CO_2 注入地层引起注入区域孔隙压力增大，影响注入区域岩体的有效应力，改变应力场；反之，应力场的改变会对岩体孔隙率、渗透率以及毛管压力产生影响，进而影响 CO_2 的注入和运移。另外，注入 CO_2 的温度与周围地层温度并不一致，导致注入区域温度场的改变，温度场的改变会产生两方面的影响：①改变流体的密度、黏度，影响 CO_2 的注入和运移；②作为一种温度荷载直接改变岩体的应力状态。

1.2.2 二级捕获相关物理场耦合过程

随着超临界 CO_2 注入过程的停止，封存时间的延长，二级捕获机制开始发挥作用，此时涉及到的物理场包括应力场、化学场和温度场。物理场的耦合关系如下所述：CO_2、水和岩石三者之间发生化学反应，导致岩石中相应的矿物发生溶解或沉淀，从而改变流体的渗透路径以及岩体的物理性质，间接地对渗流场和应力场产生影响；同时，化学反应过程涉及到吸热和放热过程，因而水岩作用亦会对温度场产生影响。反过来，温度场和渗流场的改变对化学反应的速率和方向产生影响，改变 CO_2-水-岩石之间水岩作用的进程。

由此可见，CO_2 咸水层封存是一个复杂的温度-渗流-力学-化学多场相互作用的过程，这一过程包含了热量的转移、多相流体的渗流、力学响应、化学物质的反应和运输等[4]。

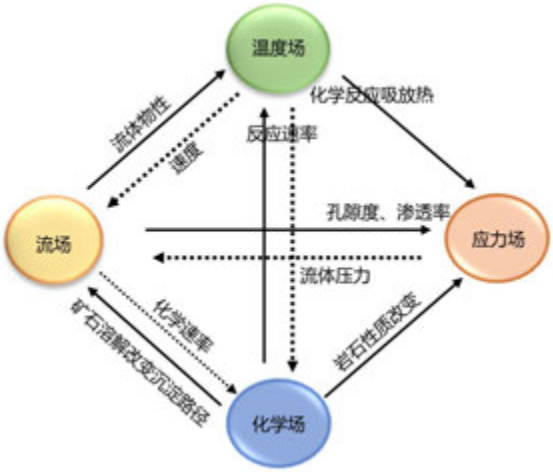


图 2 CO_2 咸水层封存多物理场耦合关系图[4]

Figure2 multiple physical fields coupling relationship during the sequestration of carbon dioxide

2 CO_2 不同注入时期咸水层封存模型研究

CO_2 咸水层封存根据时间尺度分为一级捕获和二级捕获，其具体时间大小为[5]：$T_{结构和构造捕获}<<T_{残留气体捕获}<<T_{溶解性捕获}<<T_{矿物捕获}$，其中注入的 CO_2 有主要是通过 CO_2 注入期的结构、构造捕获以及 CO_2 注入结束后稳定期的残余气体捕获方式实现封存，因此研究不同时期 CO_2 在储层中的迁移规律对 CO_2 咸水层封存工程实践具有重要意义。

在对 CO_2 注入期和注入结束后稳定期模拟研究中，模型涉及到的物理场简化为流场、温度场和应力场，本文主要讨论此时期 CO_2 和咸水两相流理论分析，涉及温度场和流场。

2.1 CO_2 注入期两相流理论分析解

在 CO_2 注入期，注入流速高，地下水流动可以被忽略。影响此时期 CO_2 迁移主要可分为注入 CO_2 的性质，如粘性力，CO_2 在咸水中的溶解度；CO_2-岩石相互作用，如毛细压力；多孔介质本身特性，如渗透率和孔隙度；CO_2 注入的速率和压力。

考虑注入 CO_2 的性质，1990 年，Blunt M 等人[6]考虑粘性力与毛细压力对流体驱替影响，在两相流体不混溶，侵入流体不润湿，流体在孔隙中的流动是泊肃叶流动，恒定流速注入驱替流体的假设下，通过对微观尺度（孔隙）上两相流体的驱替参数的平均得出宏观孔隙中两相流的控制方程：

$$\frac{\partial s}{\partial t}+\nabla\cdot\left[\frac{\lambda_i(\mathrm{s})\mathrm{Q}_0}{2\pi(\lambda_d(\mathrm{s})+\lambda_i(\mathrm{s}))\mathrm{r}}-K\frac{\lambda_i(\mathrm{s})\lambda_d(\mathrm{s})}{\lambda_d(\mathrm{s})+\lambda_i(\mathrm{s})}\nabla P_c(\mathrm{s})\right]=0$$

$$\frac{\partial s}{\partial t}+\nabla\cdot\left[\frac{\lambda_i(s)\,Q_0}{2\pi(\lambda_d(s)+\lambda_i(s))r}-K\frac{\lambda_i(s)\,\lambda_d(s)}{\lambda_d(s)+\lambda_i(s)}\nabla P_c(s)\right]=0$$

其中$P_c(s)$为毛细压力，$P_c=-2\gamma\cos\theta/r$为孔隙中毛细管压力的表达式，γ是表面张力，非润湿流体的接触角$\theta=180°$； S 是流体的饱和度，相迁移率的表达式为$\lambda_\alpha=k_{r,\alpha}/\mu_\alpha[LTM^{-1}]$，是流体饱和度的函数；下标注 i 表示注入流体，d 表示被驱替流体。2006 年，Nordbotten J M 等人[7]，基于垂直方向平衡，忽略毛细管压力，CO_2 恒定速率注入的假设下，分别讨论了 CO_2 和咸水是否相容的情况，对于 CO_2 和咸水不相容的情况（假定咸水残余饱和度在 CO_2 入侵前沿后为定值），得出 CO_2 驱替咸水未知界面位置 h（r,t）的方程，其中的 CO_2 羽流迁移位置示意图见图 3a)：

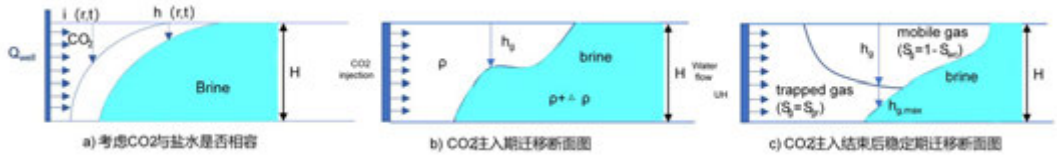


图 3 不同情况下 CO_2 羽流迁移位置图[7, 8]

Figure3 the migration of CO_2 plume in different injection periods

$$\frac{\partial h}{\partial t}=\frac{\Delta\rho g k\lambda_w}{\varphi(1-S_{res})r}\frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{\lambda_c h(H-h)r}{\lambda_c h+\lambda_w(H-h)}\frac{\partial h}{\partial r}+\frac{Q_{well}(H-h)}{2\pi(\lambda_c h+\lambda_w(H-h))}\frac{1}{\Delta\rho g k}\right]$$

h 是指 CO_2 渗流距离地层表面的垂直距离，$\Delta\rho$是指咸水和 CO_2 的密度差，k 是指水平方向的渗透率，$\lambda_\alpha=k_{r,\alpha}/\mu_\alpha[LTM^{-1}]$是指相迁移率是水平渗透率与流体粘度的比值，其中下标 w 是指咸水，C 是指 CO_2 流体，H 是指地层深度，Q_{well}是指 CO_2 恒定的体积注入速率，φ是指孔隙度，S_{res} 是咸水残余饱和度（即填充有残余咸水的孔隙空间的分数），r 是距离井的水平距离。当考虑 CO_2 和咸水的相溶的情况下，这时 CO_2 和咸水的两相流可以描述为 2 个分界面（i(r,t)和 h(r,t)）、3 个区域（干 CO_2 区域，湿 CO_2 区域即 CO_2 和咸水混合区域、纯咸水区域）描述此时两相流的质量守恒方程可以写成：

$$Q_c+Q_{cw}+Q_w=Q_{well}$$

代入达西定律得到：

$$(-2\pi rik\frac{k_{r,c}}{\mu_c}\frac{\partial p_c}{\partial r})+(-2\pi r(h-i)k\frac{k_{r,cw}}{\mu_{cw}}\frac{\partial p_{cw}}{\partial r})+(-2\pi r(H-h)k\frac{k_{r,w}}{\mu_w}\frac{\partial p_w}{\partial r})=Q_{well}$$

下标 *w* 表示水，*c* 表示干 CO_2，*cw* 表示湿 CO_2。

考虑 CO_2-岩石相互作用时：2011 年，Nordbotten J M 等人[9]，在 CO_2 是非润湿相，咸水是润湿相且两者不相容，流体是不可压缩流体的假设下，讨论毛细压力的影响，认为毛细压力与相对渗透率都是非润湿相 CO_2 饱和度的延迟函数，在能量守恒，达西定律，相对渗透率和毛细压力函数的联合控制下，通过边界条件，得到不相混溶的流体流动解析解。

考虑多孔介质本身的特性的影响，2001 年，Karsten Pruess 等人[10]考虑盐沉积问题，析出的晶体盐通过改变孔隙度使渗透率降低，CO_2 在咸水的溶解性通过扩展的亨利定律表示。2001 年，Saripalli P 等人[11]考虑渗透性、孔隙率、注入速率和压力对最终 CO_2 分布的影响。CO_2 在水中的溶解，若满足：$h_b\geq\frac{2\sigma}{\Delta\rho g d}$，$CO_2$ 气泡可能通过该层泄露，h_b 为临近盖层的 CO_2 气泡厚度，$\Delta\rho$为咸水和 CO_2 的密度差，σ为 CO_2 和咸水的表面张力。

此外，除上述所述的主要影响因素外，注入井的位置也会对 CO_2 在咸水中的运移产生影响。2004 年，Nordbotten J M 等人[12]考虑 CO_2 注入井的位置，在忽略毛细管压力，不考虑 CO_2 和咸水的密度差，且 CO_2 和咸水是由尖锐界面分离的假设下，建立了如下方程：

$$-kB\nabla\cdot(\lambda\nabla\overline{p})=Q_{well}\delta(x-x_{well})$$

其中 k 为常数固有渗透率，B 为地层厚度，λ是总迁移率，$\overline{p}$是控制复合流体流动的垂直平均压力，δ表示面积 Diracδ函数，X_{well} 表示注入井的（x，y）位置。基于能量最小的原则（即让井底压力尽量小的情况下，同时有一定的 CO_2 体积注入量）通过体积守恒的约束条件和逐渐逼近法解出 CO_2 羽流的厚度 b 作为径向距离 r 的函数：

$$\frac{b(r,t)}{B}=\frac{1}{\lambda_c-\lambda_w}\left[\sqrt{\frac{\lambda_c\lambda_w v(t)}{\varphi\pi Br^2}}-\lambda_w\right]$$

其中φ表示的是孔隙度，如果考虑 CO_2 和咸水的密度差，则使 CO_2 注入到咸水中所做的功除了克服井底与地层表面的压力差$Q_{well}(p(r_{well},t)-p_{init})$之外，还需要做由 CO_2 羽

流和咸水的密度差异引起的额外功$\Delta E_p = \frac{Q_{well}}{V(t)}\int_0^B \varphi\Delta\rho g\pi b[r(b)]^2 db$。

此方程还被用于得出废弃井 CO_2 泄露的半解析解[13]。该解决方案预测注入 CO_2 羽流的范围，得到废弃井的泄漏率，估计了流体泄漏到上覆含水层中的 CO_2 羽流范围。

2.2 CO_2 注入结束后稳定期两相流理论分析解

稳定期间内，CO_2 在咸水中的流动相对变慢，地下水流动速度以及毛细压力和溶解作用明显，模拟研究过程需加以考虑。

考虑溶解作用，Gasda S E [14]对注入结束后稳定期，以毛细捕获和对流扩散作用影响的溶解性捕获主导的 CO_2 封存过程进行数值分析，其中对流扩散作用影响的溶解性捕获是通过溶解速率来体现的。CO_2-咸水系统可分成 CO_2 自由流动区、残余 CO_2 区和纯咸水流动区域，基于 CO_2 不可压缩，垂直区域是平衡状态（水平维度远大于垂直维度），由体积守恒（其中考虑了由对流混合导致的溶解）、达西定律及垂直静水压力的分布得到不同区域坐标函数。除考虑溶解作用的影响，地下水流速度也会对 CO_2 在咸水中的运移产生影响，Juanes R 等人[5, 8]考虑注入结束后，羽流不同形状对羽流后续迁移的影响，并且考虑了区域地下水流动的影响和由于 CO_2 的捕获导致的水的流动性的降低的情况，模型假设介质只存在充满咸水（水饱和度 S_w=1）或者充满咸水和 CO_2 这 2 种情况；垂直水压力分布满足静水压力分布，超临界 CO_2 密度和粘度是恒定的，把 CO_2 地下流动分成了三个区域，1.纯咸水流动区域；2.流动气体+不流动水，即 CO_2 自由流动区；3.被固定 CO_2 和自由流动地下水，即 CO_2 被捕获区域，忽略三个区域的界面的压力，在注入期间，因为 CO_2 注入的高流速，可以忽略地下水流动的影响，分别给出 CO_2 注入期和注入结束后稳定期 CO_2 质量守恒定律，与之相对应的 CO_2 迁移位置示意图如图 3b)和图 3c)所示，其中注入期质量守恒表达式为：

$$\phi\ （1-S_{wc}）\partial_t h_g + \partial_x(f_g Q - k\Delta\rho gH\overline{\lambda_g}(1-f_g)\partial_x h_g) = 0$$

注入结束后质量守恒表达式为：

$$\phi R\partial_t h_g + \partial_x(f_g U H - k\Delta\rho gH\overline{\lambda_g}(1-f_g)\partial_x h_g) = 0$$

公式中ϕ代表孔隙度，U 代表地下水流的速度，K 代表渗透率，$\overline{\lambda_g}$（气体迁移率），$\overline{\lambda_w}$（咸水迁移率），f_g 和 R 的表达式如下所示：

$$\overline{\lambda_g} = \frac{K^*_{rg}}{\mu_g}\frac{h_g}{H};\ \overline{\lambda_w} = \frac{1}{\mu_w}\frac{H-h_g}{H};\ f_g = \frac{\overline{\lambda_g}}{\overline{\lambda_g}+\overline{\lambda_w}}\ ;$$

$drainage: R = 1 - S_{wc}(if\partial_t h_g > 0)$；$imbition: R = 1 - S_{wc} - S_{gr}(if\partial_t h_g < 0)$。

值得一提的是，达西定律中咸水和 CO_2 气体的相对渗透率与咸水饱和度关系在不同的阶段（CO_2 注入期和注入结束后稳定期）呈现不同的曲线形式。

表 1 CO_2 注入不同时期咸水层封存模型研究

Table 1 different CO_2 sequestration model during the injection periods

作者	时间	研究时间阶段	研究假设	研究主要问题
Blunt M[6]	1990	注入期	流体不可压缩；两相流体不混溶；CO_2 不润湿	粘性力、毛细压力对流体驱替影响
Karste[10]	2001	注入期	两相流体相溶	盐沉积
Saripalli P[11]	2001	注入期	两相流体相溶	CO_2 分布影响因素；CO_2 逃逸的可能性

Nordbotten J M[12]	2004	注入期	忽略毛细管压力；尖锐界面假设；不考虑 CO_2、咸水密度差	CO_2 注入井的位置
Nordbotten J M[7]	2006	注入期	垂直压力满足静水压力分布；忽略毛细压力	CO_2 和咸水相溶性两相流的界面位置影响
Nordbotten J M[9]	2011	注入期	流体不可压缩；两相流体不混溶；CO_2 不润湿	毛细压力的影响
Gasda S E[14]	2011	稳定期	流体不可压缩；垂直压力满足静水压力分布	溶解捕获对 CO_2 地质封存的影响
Juanes R[8]	2008	稳定期	流体不可压缩；垂直压力满足静水压力分布	CO_2 迁移影响因素

3 软件模拟分析

CO_2 咸水层封存模拟器主要分为专门针对地下水流动的模拟器（如 TOUGH）以及多物理场耦合模拟器（如 COMSOL）。利用模拟器软件对大尺度 CO_2 地下迁移位置进行预测是进行实际工程前的必要准备。

3.1 CO_2 咸水层封存 TOUGH 软件模拟

TOUGH 软件用来模拟多维孔隙介质中等温、非等温条件下的多项、多组分、非等温流体和热量运移过程，可以从不同尺度对 CO_2 咸水层封存进行模拟，常见的有孔隙尺度、岩心尺度和场地尺度。

岩心尺度可以很好的将模拟与实验相结合，2015 年，王大勇[15]利用 TOUGH2 模拟非均质岩芯 CO_2、咸水两相流，岩石的非均质性体现在孔隙度，渗透率，和毛细压力上，根据能量守恒、质量守恒、达西定律，通过已知的平均孔隙度、渗透率，对实验结果的拟合，得出毛细管压力、孔隙度和水饱和度的关系。2017 年，李等人[16]利用 TOUGH 软件模拟相对渗透率，渗透率，毛细管力的非均质性对 CO_2 饱和度分布的影响，根据 Corey 模型建立相对渗透率随水相饱和度和气相饱和度变化的关系，根据 van Genuchten 方程计算毛细管力随水相饱和度以及毛细管入口压力的变化，结果发现渗透率、相对渗透率和毛细管力等都会影响 CO_2-咸水系统中 CO_2 的局部封存和运移路径，但相对于渗透率、毛细管力，相对渗透率的非均质性的影响可以被合理忽略。

实地模拟可以在较长时间尺度上预测 CO_2 迁移路径，是研究 CO_2 咸水层封存的重要方式。1995 年，Weir G J 等人[17]利用 TOUGH2 软件模拟向 3km 深的含水层注入 100kg/s 的 CO_2，模拟注入时间为 10 年，模型包括深度为 3 公里、厚度 100 米的下层含水层。中间厚度 10 米的盖层和上层延伸至地表的含水层。其中 CO_2 的状态方程利用 Redlich-Kwong 方程，文章同时给出 CO_2 逸度、焓、CO_2 在水中的溶解度的计算公式。2001 年，Xu T 等人[18]利用 TOUGHREACT 软件，分析 CO_2 运移和盐沉析情况，得出注入过程中井周围有少量盐沉淀，分析残留气体捕获和溶解捕获的时间尺度，得到在注入结束后 5000 年时，CO_2 溶解量增加到 54%，剩余部分 CO_2 主要以残余气体被捕获。2012 年，赵等人[19]利用 560 个钻孔数据建立三肇凹陷地质结构三维模型，实测岩石矿物组分及地层水化学数据建立了松辽盆地中姚家组地层 CO_2 封存的地球化学模型，利用 TOUGH 软件研究大规模 CO_2 封存条件下的流体运移及地层压力提升情况。

3.2 CO_2 咸水层封存多物理场耦合仿真 COMSOL 软件模拟

COMSOL 作为多物理场耦合模拟器，不仅可以模拟 CO_2 在咸水层中运移，还可以预测 CO_2 注入引起的地层压力提高，但目前利用 COMSOL 研究 CO_2 咸水层封存的实例较少，是未来数值模拟 CO_2 咸水层的发展方向。

2008 年，Houdu E X 等人[20]利用 COMSOL 软件，考虑毛细压力的情况下，给出 CO_2

注入井周围的水饱和度和水的流动方向。同时为使双相流模型封闭，湿润相有效饱和度和毛细压力的关系应用 Van Genuchten 模型，湿润相的有效饱和度和相对渗透率利用 Y.Mualem 模型。2009 年，Farajzadeh R 等人[21]利用 COMSOL，采用有限体积法对 CO_2 咸水层封存模型方程进行数值求解，采用 CO_2 与水界面无毛细效应的假设，发现 CO_2 溶解导致液体相密度增加，进而发生自然对流现象。2019 年，余等[22]利用 COMSOL 模拟多孔介质两相驱替流动，详细讨论毛细管数、流体粘度比及固体壁面润湿性对 CO_2、咸水两相流动的影响规律。

表 2 CO_2 咸水层封存相关问题软件模拟研究

Table 2 software simulation of carbon dioxide salt water layer storage

作者	年份	软件	研究主要问题
Weir J[17]	1995	TOUGH2	向 3km 深含水层注入 CO_2
Xu T[18]	2001	TOUGHREACT	CO_2 运移和盐沉析情况、CO_2 残留气捕获和溶解捕获的时间尺度
赵锐锐[19]	2012	TOUGH	松辽盆地中姚家组地层流体运移
王大勇[15]	2015	TOUGH2	非均质岩芯 CO_2、咸水两相流
李文强[16]	2017	TOUGH	渗透率、毛细管力等对 CO_2 饱和度分布影响
Houdu X[20]	2008	COMSOL	CO_2 注入井周围的水饱和度和水的流动方向
Farajzadeh R[21]	2009	COMSOL	自然对流对 CO_2 咸水层封存的影响
余峰[22]	2019	COMSOL	毛细管数、流体粘度比、固体壁面润湿性对 CO_2，咸水两相流动的影响规律。

4 结　论

CO_2 咸水层封存作为一种应用潜力巨大的负碳技术，探明深部咸水层 CO_2 迁移规律具有重要意义。本文主要总结了咸水层碳封存过程 CO_2-咸水两相流动模拟研究进展，主要结论如下：

首先，CO_2 咸水层封存根据时间尺度可以分为一级捕获和二级捕获，涉及的物理场包括流场、温度场、应力场和化学场，由于注入条件和时间尺度的差异，在模拟研究中化学场和应力场的影响在模拟研究中可以简化忽略。

其次，注入的 CO_2 主要通过结构、构造捕获（一级捕获）和残余气体捕获（二级捕获）实现高效封存。相对应的时间尺度上，封存过程可分为 CO_2 注入期和注入结束后稳定期。CO_2 注入期内，由于注入流速高，毛细压力、地下水流动以及 CO_2 在咸水中的溶解作用可以被忽略。稳定期间内，CO_2 在咸水层中的流动相对变慢，此时地下水流动速度、毛细压力和溶解作用明显影响 CO_2 封存过程，模拟研究时需加以考虑。

最后，对于大尺度 CO_2 咸水层封存模拟器，主要分为专门针对地下水流动的模拟器，代表为 TOUGH；多物理场耦合模拟软件，代表为 COMSOL。对模拟器进行不断的优化有利于减少注入 CO_2 的泄露，对实现大尺度 CO_2 规模化、高效封存具有重要意义。

参考文献

[1] BENSON S M, ORR F M. Carbon Dioxide Capture and Storage [J]. MRS Bulletin, 2008, 33(4): 303-5.

[2] 赵明龙. 多孔介质中 CO_2 与水两相运移的数值模拟研究 [D]; 大连理工大学, 2013.

ZHAO Ming-Long Numerical simulation of CO_2 and water two-phase transport in porous media [D]; Dalian University of Technology,2013.

[3] AJAYI T, GOMES J S, BERA A. A review of CO_2 storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches [J]. Petroleum Science, 2019, 16(5): 1028-63.

[4] 李小春, 袁维, 白冰. CO_2 地质封存力学问题的数值模拟方法综述 [J]. 岩土力学, 2016, 37(06): 1762-72.

LI Xiao-Chun,Yuan Wei,Bai Bing. A Review of Numerical Simulation Methods for CO_2 Geological Storage Mechanics [J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(06): 1762-72.

[5] JUANES R, MACMINN C, SZULCZEWSKI M. The Footprint of the CO_2 Plume during Carbon Dioxide Storage in Saline Aquifers: Storage Efficiency for Capillary Trapping at the Basin Scale [J]. Transport in Porous Media, 2009, 82(19-30.

[6] BLUNT M, KING P. Relative permeabilities from two- and three-dimensional pore-scale network modelling [J]. Transport in Porous Media, 1991, 6(4): 407-33.

[7] NORDBOTTEN J M, CELIA M A. Similarity solutions for fluid injection into confined aquifers [J]. Journal of Fluid Mechanics, 2006, 561(307 - 27.

[8] JUANES R, MACMINN C. Upscaling of Capillary Trapping Under Gravity Override: Application to CO_2 Sequestration in Aquifers [J]. 2008,

[9] NORDBOTTEN J M, DAHLE H K. Impact of the capillary fringe in vertically integrated models for CO_2 storage [J]. Water Resources Research, 2011, 47(

[10] PRUESS K, WU Y-S. A New Semi-Analytical Method for Numerical Simulation of Fluid and Heat Flow in Fractured Reservoirs [J]. SPE Advanced Technology Series, 2013, 1(63-72.

[11] SARIPALLI P, MCGRAIL P. Semi-analytical approaches to modeling deep well injection of CO_2 for geological sequestration [J]. Energy Conversion and Management, 2002, 43(2): 185-98.

[12] NORDBOTTEN J M, CELIA M A, BACHU S. Injection and Storage of CO_2 in Deep Saline Aquifers: Analytical Solution for CO_2 Plume Evolution During Injection [J]. Transport in Porous Media, 2005, 58(339-60.

[13] NORDBOTTEN J M, CELIA M A, BACHU S, et al. Semianalytical Solution for CO_2 Leakage through an Abandoned Well [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(2): 602-11.

[14] GASDA S E, NORDBOTTEN J M, CELIA M A. Vertically averaged approaches for CO_2 migration with solubility trapping [J]. Water Resources Research, 2011, 47(

[15] WANG D, QIAO J, ZHOU H, et al. Numerical Analysis of CO_2 and Water Displacement in Natural Rock Cores Based on a Fully Heterogeneous Model [J]. Journal of Hydrologic Engineering, 2016, 21(04015070.

[16] 李文强. 多孔介质内 CO_2 局部封存机制数值模拟研究 [D]; 大连理工大学, 2017.

Li Wen-Qiang. Numerical Simulation Study on Local CO_2 Storage Mechanism in Porous Media [D]; Dalian University of Technology, 2017.

[17] WEIR G J, WHITE S P, KISSLING W M. Reservoir storage and containment of greenhouse gases [J]. Energy Conversion and Management, 1995, 36(6): 531-4.

[18] XU T, APPS J A, PRUESS K. Analysis of mineral trapping for CO_2 disposal in deep aquifers [J]. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001,

[19] 赵锐锐. 陆相异常压力沉积盆地 CO_2 封存机理及大尺度 CO_2 封存影响研究 [D]; 中国地质大学, 2012.

Zhao Rui-Rui. Research on the Mechanism of CO_2 Storage and the Impact of Large Scale CO_2 Storage in Terrestrial Abnormal Pressure Sedimentary Basins [D]; China University of Geosciences, 2012.

[20] HOUDU E, POUPARD O, MEYER V. Supercritical CO_2 Leakage Modelling for Well Integrity in Geological Storage Project, F, 2008 [C].

[21] FARAJZADEH R, ZITHA P, BRUINING J. Enhanced Mass Transfer of CO_2 into Water: Experiment and Modeling [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009,

[22] 余峰. 复杂多孔介质内 CO_2/盐水多相流动 LBM 数值模拟研究 [D]; 大连理工大学, 2018.

Yu Feng. LBM Numerical Simulation of CO_2/Brine Multiphase Flow in Complex Porous Media [D]; Dalian University of Technology, 2018.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233081

溶液补给条件下盐析行为实验研究

王哲[1]，陈水宣[1]，袁和平[1]，洪昭斌[1]，胥蕊娜[2]，姜培学[2]，何堤[1*]
（福建省绿色智能清洗技术与装备重点实验室，厦门理工学院机械与汽车工程学院，厦门 361024
热科学与动力工程教育部重点实验室，清华大学能源与动力工程系，北京 100084）
（Tel:15810296366， Email:hed20@xmut.edu.cn）

摘要： CO_2 咸水层地质封存过程中引发的盐析问题已经对现有 CO_2 地质封存项目带来危害。已有学者对于盐析问题开展了大量研究。然而，实际地层条件下含有大量溶液补给，大多数实验室研究忽略了溶液补给边界条件对盐析行为的影响。本文通过设计含溶液补给的微观模型开展了溶液补给边界条件对盐析行为的孔隙尺度实验研究。研究发现在无补充溶液条件时盐以树突状在空间分散析出，盐析后渗透率降低不大。含补充溶液条件下，CO_2 注入速率较低时，盐能够在进口以簇状结构析出扩张，当扩张一定程度后，形成盐的动态稳定状态。增大 CO_2 的注入速率可以防止盐在进口端聚集，而是在主流区域两侧和出口形成 U 型带状盐。含补充溶液条件下由于孔隙率的大幅下降以及湿盐的形成，导致渗透率减小严重。

关键词： CO_2，盐析，补充溶液，流速，渗透率。

0 前言

在“双碳”背景下，CO_2 咸水层地质封存技术被认为是重要的托底技术之一[1-3]。CO_2 注入之前，咸水层中的孔隙体积被一定浓度的溶液占据，并且其盐溶液浓度较大，例如 Snøhvit 储层中盐溶液浓度为 14%[4]，Ketzin 储层中盐溶液浓度为 220 g/L[5]，而 SaskPower’s Boundary Dam Integrated 储层中的盐溶液浓度甚至高达 330 g/L[6]。干燥 CO_2 注入后会发生“干化”效应，固相盐从溶液中析出堵塞孔隙，从而损害储层注入性。该现象在实际封存项目中获得了证实，并已经对现有 CO_2 地质封存项目带来危害[5-7]。对于 Quest CCS 项目，在 2015 年项目正式运行开始，由于盐析导致注入性持续下降，面临弃井的威胁，该项目于 2020 年 7 月进行了注水修复，但仅恢复了部分注入能力[7]。

盐析问题极大影响注入井的寿命和商业封存项目的顺利进行，因此也吸引了大量实验室的研究。实验室研究主要分为岩芯尺度和孔隙尺度研究。岩芯尺度实验一般采用核磁共振（MR）[8] 和电子计算机断层扫描（CT）[9-10] 来表征孔隙中溶液和盐的位置，并用压差表测量渗透率的变化，盐的析出导致渗透率的下降已成为共识[11-12]。孔隙尺度采用显微镜和相机直接观察孔隙中盐的生长过程[13-14]，盐的生长形态主要分为溶液内部生长的大晶体结构和 CO_2 中生长的多晶结构[15-16]。何堤等人通过孔隙尺度研究发现提高 CO_2

基金项目：福建省自然科学基金项目-青年项目(2021J05261)，厦门理工学院科学技术研究项目（YKJ21001R）

注入速率、增大接触角以及增强多孔结构的非均质性可以极大缓解盐在进口的局部聚集，从而减小盐析对注入性的影响[15, 17-18]。实验室的大量研究已获得了如下盐析过程和机理[19]：1）CO_2注入驱替盐溶液；2）水分蒸发进入溶解于CO_2中；3）溶液达到过饱和导致盐的析出；4）毛细力作用下导致溶液向干燥区回流；5）溶液浓度梯度作用下溶质的扩散；6）盐表面的自我增强效应；7）重力覆盖效应等。尽管对于盐析问题开展了大量研究并揭示了上述相关机理，需要指出的是，大多数实验室研究没有考虑溶液补给的边界条件影响。在实际地下储层条件中，在CO_2波及区域外面，还有无限量的地层溶液，其将为盐的析出提供溶质的补给。例如在Quest CCS项目关井一段时间再注入CO_2，发现注入性急剧下降，推测由于关井操作导致周边溶液反流到注入井附近，并析出大量的盐堵塞了注入井[7]。因此，忽略溶液的补给可能将严重低估盐析对注入性的影响。有极少数学者关注了地层溶液补给对盐析行为的影响，Todorovic等人[20]开展了含溶液补给的岩芯尺度实验研究，研究发现盐会在靠近含补充溶液的区域聚集，两次实验渗透率分别减小了99%和96%，遗憾的是没有和无补充溶液的工况对比。Roels等人[21]研究发现和无溶液补给的工况对比，溶液补给可以使多孔介质保持润湿来延缓注入性的损害，但是溶液的持续补充最终还是使渗透率急剧减小。然而，Berntsen等人[19]的实验研究却得到不一样的结论，他们在长达九天含补充溶液的实验过程中没有观察到明显的压力增长，表明CO_2的流动路径没有明显堵塞。从以上可以发现，现有对含补充溶液对盐析行为的研究均为岩芯尺度实验研究，难以观察到盐在多孔介质内部的生长过程，并且补充溶液对盐析行为的影响规律还没有达到共识，特别是补充溶液对盐析的生长机理还不清楚。因此，本文通过设计含补充溶液的微观模型来研究有无补充溶液对盐析行为的影响，通过孔隙尺度实验直接观察盐在内部的生长过程，探究含补充溶液条件下盐的生长机理以及对注入性的影响规律。

1 实验系统和方法

1.1 实验系统及微流控芯片

设计的实验系统如图1(a)所示，该实验台由携带减压阀的商业CO_2气瓶（CO_2纯度为99.95%）将CO_2通入一个稳压容器，两者由一个电磁阀连接，保证稳压容器中的压力稳定，电磁阀由PLC（三菱FX3U）控制，根据稳压容器中的压力变化控制电磁阀的开合，保证稳压容器中压力的稳定。稳压容器与质量流量控制器(Sevenstar D07-11C)通过管路连接，中间连接一个直通过滤器，用于进一步过滤CO_2保证CO_2纯度与平缓输入CO_2的压力波动。质量流量控制器能够对注入微流控芯片的CO_2的流量精准调节。CO_2通过质量流量控制器后注入实验芯片。为保证流量控制器两端压差保持在仪器要求范围内(0.2-0.8MPa)，将压差传感器连接在流量控制器两端，将压差数据传入PLC时刻监控两端压差，PLC通过分析压差数据控制电磁阀的开启和关闭，实现对稳压容器中压力进行调节。将压差传感器（EJA110E）与实验芯片进口段与出口段相连，能够获得实验过程中芯片内部的压差变化数据。

实验工况达到实验温度需配备加热恒温系统，实验段芯片放置在恒温箱中，顶部视窗由有机玻璃加工而成，具有良好的透光率。箱体由耐高温EPP材料组成，具有良好的保温效果。恒温箱采用空气加热，通过在箱内的加热装置进行温度的精确控制，加热装

置由铸铝加热板、PID 温控仪结合温度传感器（PT100）组成，搭配实现温度控制，在箱体内通过风扇使箱内温度均衡。实验过程中为获取完成视野以及快速成像，采用数字工业显微镜(AOSVI A0-3M180-5870T)结合高倍镜头（搭配相机最大可获得 700 倍电子放大倍率），每隔数秒内自动拍摄照片，为在实验过程中拍摄溶液变化图像与盐析变化图像，采用双光照系统进行定时切换照射，双光照系统为环形 LED 灯与外同轴光，使用 PLC 进行定时切换控制。实验过程中为了模拟补充溶液侵入芯片，通过可编程微流量注射泵(LSP01-1A)将补充溶液与芯片补充溶液侧入口连接，精准调节补充溶液注入速率。

微观模型图案是由玻璃基底采用湿法刻蚀而成，并和相同大小的玻璃并盖板键合成封闭的二维多孔结构通道。刻蚀图案的基本单元是由真实的岩芯通过 SEM 扫描得到，通过阵列基本单元的方法得到的多孔区域面积为 20mm×20mm 的刻蚀图案区域（如图 1b 所示），在图案两侧设计树形补充溶液通道，模拟溶液补充，两侧树形补充溶液通道设计为三层结构（如图 1b 所示）。微观模型刻蚀的深度为 45μm，整个刻蚀区域的孔隙率为~0.4，孔隙体积为~7.04μL，CO_2 和盐溶液的接触角为~66°。

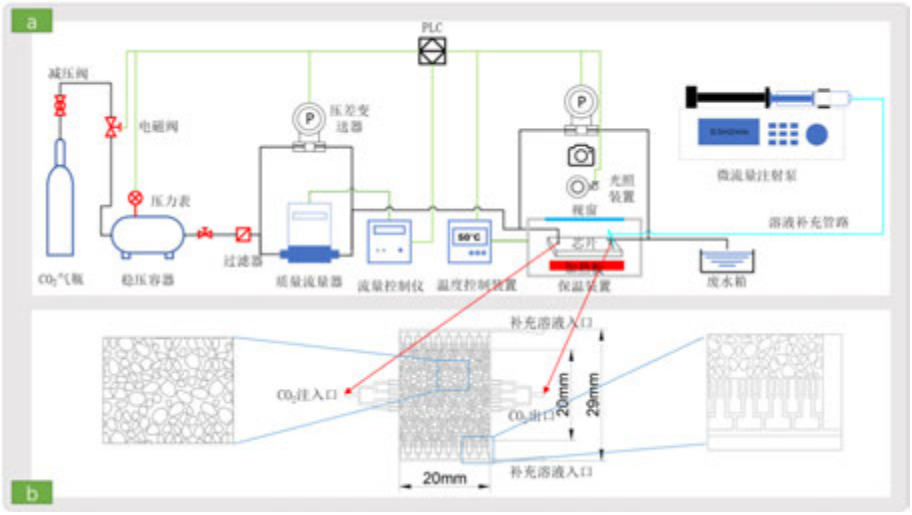


图 1 实验系统示意图

1.2 实验流程和工况

使用高纯的氯化钠和去离子水配制质量分数为 20%的氯化钠溶液，在实验前为防止空气残余在芯片中，首先注入大量 CO_2 对空气进行置换，然后将氯化钠溶液沿补充溶液入口注入至少 100 倍孔隙体积的氯化钠溶液驱替和溶解芯片内的 CO_2，直到氯化钠溶液完全饱和了芯片孔隙体积。将饱和好溶液的芯片水平装载到恒温箱中的夹具中。将数字显微镜放置在可垂直向下的可调节支架上，并进行焦距调整，确保将芯片区域维持在视野中，以便于图像捕捉，并将外同轴光与环形灯重叠置于保温箱视窗上，进行定时切换拍摄，记录实验过程中溶液饱和度的变化与盐的饱和度的变化。等到恒温箱系统温度达到 50° C 后，开启注入指定流量的 CO_2，开始实验。

本文设计了若干不同的 CO_2 注入速率和补充溶液注入速率组合，即三种 CO_2 注入速率（0. 5mL/min, 2mL/min 和 4mL/min）和两种补充溶液注入速率（0uL/min 和 15uL/min）。根据流体流速和实验条件，可以计算出对应 CO_2 驱替毛细数（$Ca=\mu V/\sigma$）和补充溶液毛

细数如表 1 所示。CO_2 毛细数的量级和之前的研究相当[15]，因此本文设计的 CO_2 注入速率符合实际注入井附近的流动状态。这六种具体的实验工况如表 1 所示。相机设置成每隔几秒钟拍摄一张来记录不同蒸发时间芯片内盐析状态，直到芯片中的溶液完全被蒸发或芯片内盐析现象稳定。当系统降压至常压后，通过注入不同 CO_2 流量来测量盐析后的渗透率。通过高分辨率的显微镜观测芯片盐析完全后的盐分布和形态。

本实验使用双光照系统对实验过程进行连续拍照，对图像在两种光照条件下进行不同的图像处理。图像使用 Opencv c++进行处理。在环形光照条件下，对图像进行灰度处理后进行阈值分割，阈值划分算法采用 OTSU，能够有效的划分芯片结构与盐。随后对阈值化后的二值图进行开运算，获得图像中盐的区域。由于盐在孔隙中在三维空间中生长，二维图像处理的的方法无法获得深度方向上的盐析量，并且盐属于多孔结构，因此该方法计算处理的盐析量可能比实际的偏大。然而。该方法虽然无法精准计算实验过程中的盐析量，但可以计算出在整个实验过程中盐的饱和度变化，并能够标记出盐的析出区域。在外同轴光光照条件下，对图像处理方式于环形光类似，但由于在外轴光光照条件下，所捕捉的图像对溶液区域更加敏感，因此在进行阈值划分时可以只保留溶液区域去除盐的区域，可以有效计算溶液饱和度的变化。

表 1 实验工况列表

系列	工况	补充溶液 μL/min	CO_2 注入速率 mL/min
L	L-0	0	0.5 ($Ca = 5.11 \times 10^{-6}$)
	L-1	15($Ca = 7.6 \times 10^{-6}$)	
M	M-0	0	2 ($Ca = 2.04 \times 10^{-5}$)
	M-1	15($Ca = 7.6 \times 10^{-6}$)	
H	H-0	0	4 ($Ca = 4.08 \times 10^{-5}$)
	H-1	15($Ca = 7.6 \times 10^{-6}$)	

2 实验结果与分析

2.1 无补充溶液

图 2(a)为无补充溶液条件下残余溶液饱和度和盐饱和度的变化，从图中可以看到，三种流速条件下，残余溶液饱和度变化规律具有一致性，整个过程可以分成两个阶段，第一阶段为蒸发的恒定速率期（CRP），第二阶段为蒸发的下降速率区（FRP）。在恒定速率阶段，蒸发速率较大，如图 2(b)所示，可以看到残余溶液线性下降，说明蒸发速率恒定，并且蒸发速率（斜率）随着 CO_2 注入速率的增大而增大。图 3(a~c)为三种流速工况下恒定速率阶段结束时残余溶液和盐的分布结果，从图中可以看到，在恒定速率期主要蒸发的是中间主流区域内的溶液，三种工况在恒定速率期都蒸发了超过 60%残余溶液，该比例远大于其他学者的数据[14, 22-23]。CO_2 干燥气体可以直接进入多孔介质内部，增强了对流传质效应，因此大大提高了恒定速率期的蒸发量。在盐的析出前沿达到出口处时，如图中红色方框所示，此为恒定蒸发速率阶段结束的标志。在此后开始转入蒸发的下降速率阶段。在下降速率区虽然时间更大，但是却只蒸发了剩余的少部分残余溶液，从残

余溶液的照片中可以发现，在该阶段主要蒸发的是芯片两侧的溶液，如图 3(a~c)蓝色方框标记所示，远离 CO_2 的主流通道，对流传质减弱，扩散传质增强，但是从如图 2(c)可以看到，该阶段和经典的下降速率区不同，其和时间开根号的关系不是严格的直线关系[22]。说明该阶段不是完全的扩散传质作用，还有对流传质的作用。可以推测，在蒸发的恒定速率阶段，干燥的 CO_2 在离开出口前，可以通过主流区域的残余溶液蒸发到达蒸汽的饱和状态，因此蒸发速率可以保持最大并速率恒定，而进入蒸发的下降速率阶段，主流区域的溶液基本被蒸干，大部分水蒸气需要通过两侧的溶液蒸发并扩散到主流区域，因此 CO_2 无法达到蒸汽的饱和状态，因此蒸发速率下降。

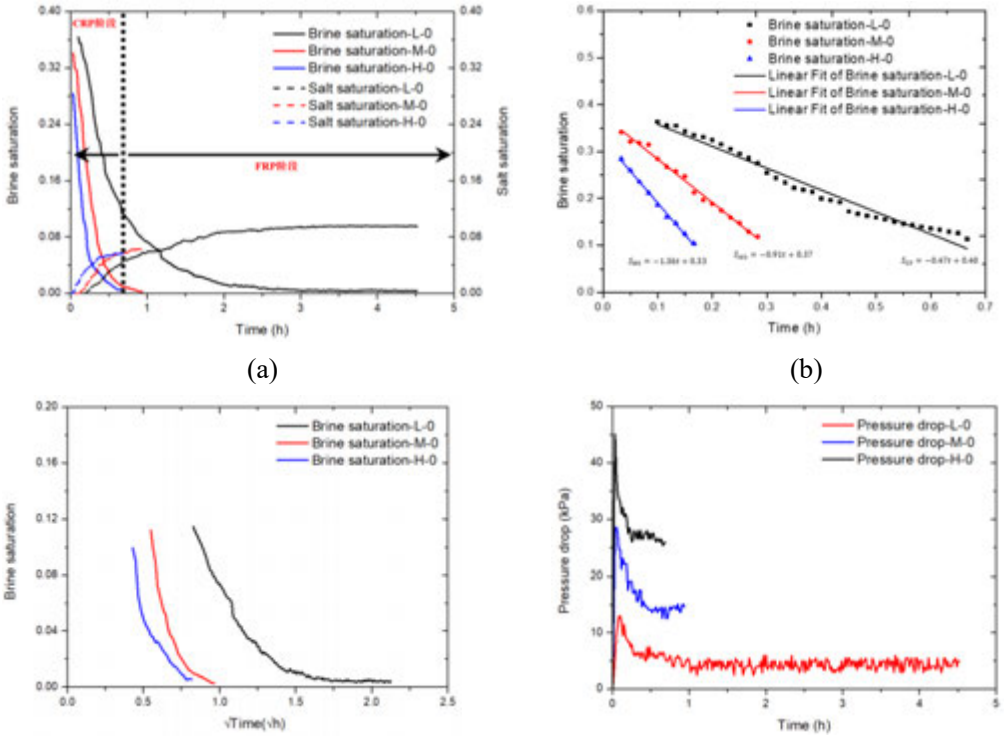


图 2 无补充溶液条件下：(a)残余溶液饱和度和盐饱和度的变化;(b)CRP 阶段残余溶液变化；(c)FRP 阶段残余溶液变化；(d)压降变化

三种流速条件下，盐饱和度的变化规律一致，如图 2(a)所示，CO_2 注入开始，盐饱和度为 0，并维持一段时间后盐开始析出（由于图片处理误差的存在，定盐饱和度达到 1%为盐开始析出），不同注入速率下盐析出的时间不一样，L-0 工况下盐开始析出的时间为 0.3h，M-0 工况下盐开始析出的时间为 0.16 h, H-0 工况下盐开始析出的时间为 0.07 h，盐开始析出的时间随着注入速率的增大而减小，这是由于增大 CO_2 注入速率，水分蒸发速率增大，溶液更快达到过饱和析出。进入盐的析出阶段后，盐的饱和度变化规律和残余溶液饱和度变化规律相似，也分为盐的生长恒定速率和下降速率区，最终残余溶液耗尽，盐停止析出。从图中还可以看到，随着 CO_2 注入速率的增大，最终盐的饱和度减小，这是由于 CO_2 注入速率，可以增大驱替效率，从而减小残余溶液饱和度，从图 2(a)

可以看到，初始残余溶液饱和度随着 CO_2 注入速率的增大而减小。从图 2(d)可以看到，压差的变化规律一致，在驱替突破溶液后压降开始下降并逐渐稳定，盐的生长，对压降的影响不大。尽管盐的析出占据了一定的孔隙体积，阻碍了 CO_2 的部分流动通道，但是一方面盐在空间中较为均匀的析出，从而使得 CO_2 的流动通道较为顺畅，另一方面，随着水分的不断蒸发，残余溶液的饱和度不断减小，其为 CO_2 留出更多的流动通道，从而弥补了盐析出占据孔隙体积的影响。

图 3(d~f)为无补充溶液时不同 CO_2 注入速率下盐析最终实验结果，从图中可以看到，三种注入速率条件下盐均以树突状结构析出，并在空间中较为均匀分布，其中 CO_2 注入速率最低时，如图 3(d)所示，盐在进口和主流区域聚集较多，这是因为流速较低时，溶液回流到进口端析出聚集，CO_2 注入速率增大，如图 3(e)和(f)所示，盐在进口处析出较少，而是在空间中更为均匀的分布。以上现象和我们之前高压条件中性润湿的实验结果一致 [15]，本文低压条件下的毛细数和高压条件下毛细数相近，因此，可以推测出压力对盐析的影响归因于毛细数对盐析的影响，压力的高低可以改变流体的黏性和界面张力，从而影响盐析的空间分布。

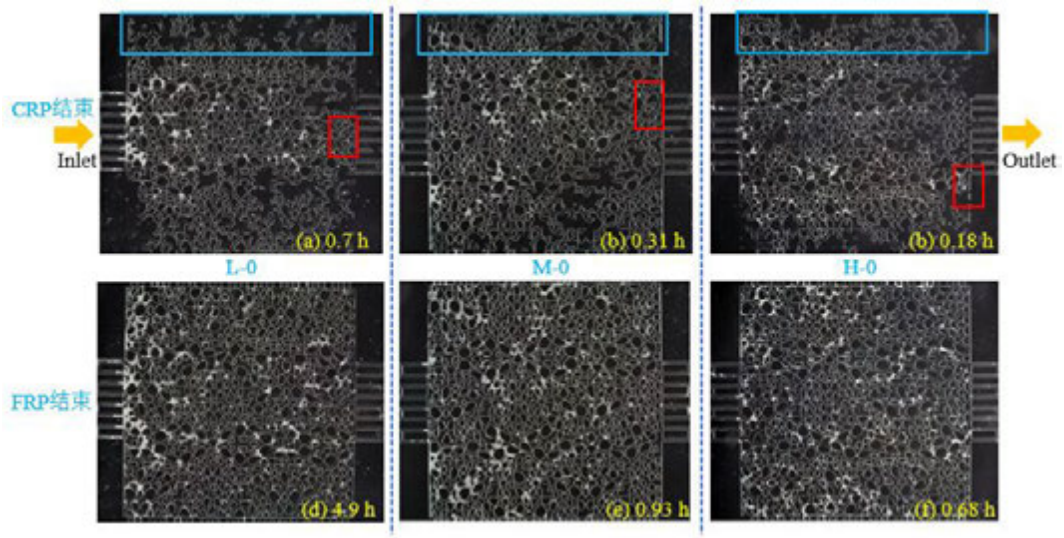


图 3 (a~c)CRP 阶段结束时残余溶液和盐的分布; (d~f) FRP 阶段结束时残余溶液和盐的分布

2. 2 含补充溶液

2.2.1 L-1

图 4 为 L-1 工况条件下压降和盐饱和度的变化过程，该工况下从两侧的补充溶液流量为 15 μL/min。从图中可以看到，在 1.15h 前，盐饱和度逐渐增大，但是压降的增加幅度较缓，如图 4(a)的盐析照片可以看到，一方面，盐只堵塞了部分进口通道，另外一方面，析出的盐主要为干盐，因此对压降的影响没有很大。在 1.15 h 时，由于补充溶液的影响，大量补充溶液浸入到干盐中形成了大面积的湿盐，并溶解了部分盐（如图 4(a)和(b)所示）。被溶液反侵的盐不会完全被溶解，因此会形成盐和溶液共存的状态，这边把这种状态的盐定义为湿盐。盐的析出前沿被补充溶液反侵形成的湿盐，盐的微观结构还

是多孔结构，但其孔隙尺度比微观模型的通道尺度小很多，溶液反侵到盐后会吸入盐的多孔结构中，形成固（盐）-液（溶液）-气（CO_2）的三相混合的状态，通过相机拍摄出来的颜色为灰色，和完全干燥的盐（定义为干盐）有显著区别，其颜色为洁白色。在湿盐中，由于其微小的孔隙结构中存在溶液，会形成较大的毛细压力，CO_2 难以从湿盐中通过由于湿盐的形成导致盐多孔结构内毛细压力阻力的形成，因此造成压降的急剧增大。之后由于补充溶液的持续冲刷，图 4(a)中蓝色标记的盐不断溶解，3h 后的盐的分布如图 4(c)所示。大流量的补充溶液不断往进口补充，给盐的生长提供充足的溶质补充。因此进口出的盐不断以簇状形式生长和扩张，最终进口出的通道全部被析出的盐占据，如图 4（d）所示，这也导致了压降的持续增大到 430kPa。在实验的后期，盐的饱和度和分布基本稳定，只聚集在进口区域，而停止往外扩张。图 5(a)位图 4(d)中红色矩形的局部放大图，从图 5(a)中可以看到，由于大流量溶液条件下，盐的蒸发前沿均形成了湿盐，这也因此解释了尽管析出的盐的饱和度较低，但是其压降较大的原因，一方面是析出的盐基本堵塞了全部进口通道，另一方面盐的析出前沿全部形成湿盐，从图 5(b,c)的蓝色方框和 5(d,e)的蓝色方框对比图可以发现，在湿盐区域，多孔介质内充满盐溶液，CO_2 需要突破其毛细压力才能通过该湿盐区域，因此额外增加了巨大阻力。可以看到由于盐的析出前沿全部形成湿盐，并且这些湿盐有充足的补充溶液冲刷，因此在湿盐出的溶液难以形成过饱和溶液，从而导致盐的停止生长。这和图 5 中小补充溶液条件下现象完全不同，在小补充溶液条件下，一方面，由于补充溶液流量较小，不会频繁冲刷析出前沿，一方面，盐的析出前沿有干盐的存在，其可以不断带走湿盐区域的水分，因此湿盐中的溶液可以不断达到过饱和从而持续长大扩张。因此在大补充溶液条件下，溶液的频繁冲刷析出前沿导致盐停止长大扩张。

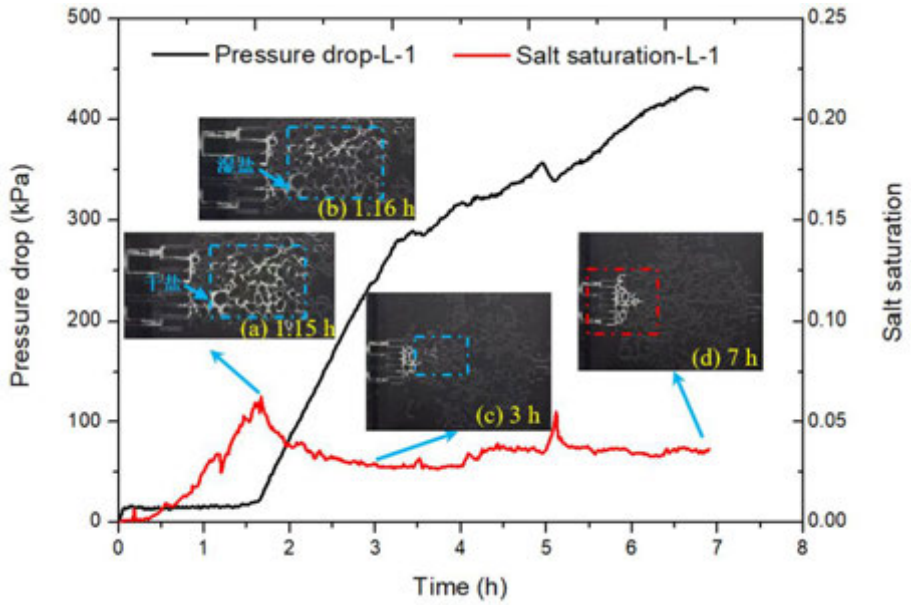


图 4 L-1 工况条件下压降和盐饱和度的变化

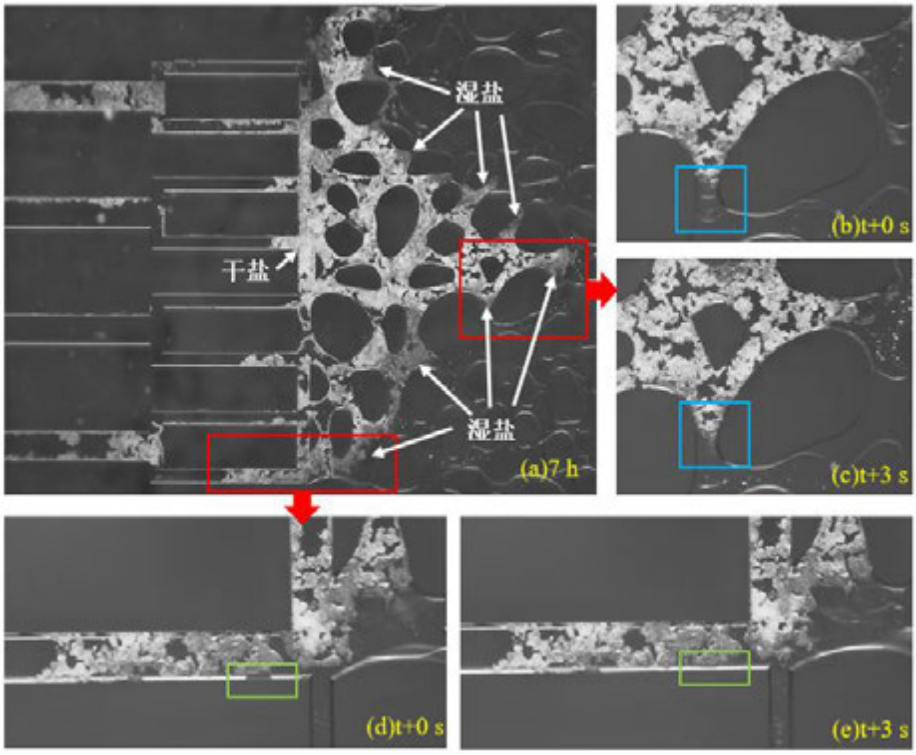


图 5 大补充溶液条件下盐的停止生长稳定机制（L-1 工况）

2.2.2 M-1

图 6 为 M-1 工况条件下压降和盐饱和度的变化过程，该工况和 L-1 工况对比 CO_2 注入速率增大 4 倍，两侧的补充溶液流量保持不变为 15 μL/min。从图中可以看到，整体盐的析出规律和 L-1 工况相似，也经历了盐饱和度的剧烈波动，如图 6(a)和(b)所示，从而形成湿盐，压降急剧增大。 之后盐在持续增大（如图 6（c）所示），和 L-1 工况不同的是，M-1 工况下，盐能够向外生长扩张的范围增大，最终稳定的盐饱和度达到 0.17，远大于 L-1 工况下稳定的盐饱和度（0.04）。这是因为 CO_2 注入速率增大，一方面，CO_2 的毛细数增大，更能抗衡补充溶液反侵的影响，减小溶液侵入干盐的频率，另一方面，增大 CO_2 注入速率增大，蒸发速率将大大增大（如图 2（b）所示），其能够携带湿盐中的水分增强，使其更容易达到过饱和促使盐的生长扩张。而盐饱和度扩张不断，盐的蒸发前沿范围增大，导致平均 CO_2 注入速率降低，到一定范围后（如图 6(d)所示），反侵溶液重新占据优势，使得盐停止生长扩张。

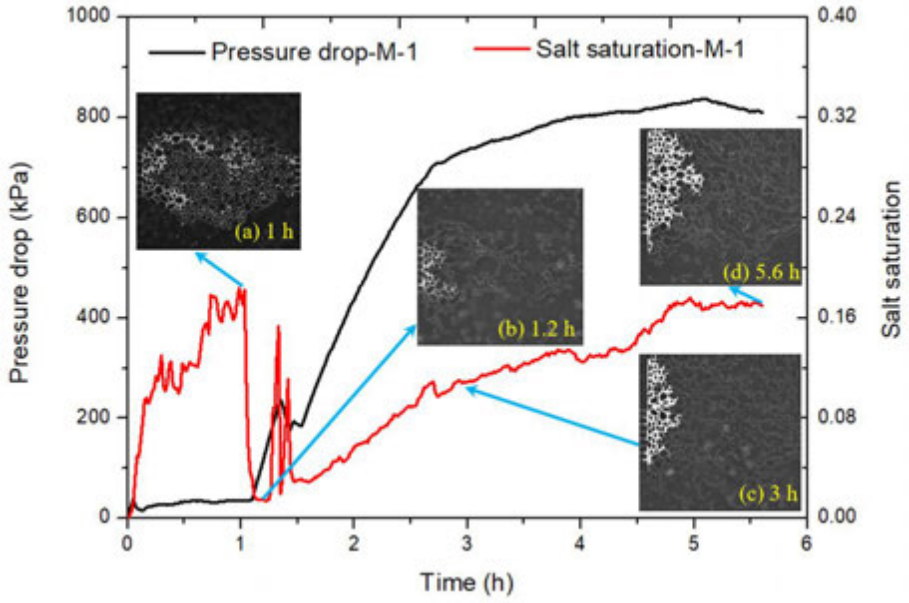


图 6 M-1 工况条件下压降和盐饱和度的变化

2.2.3 H-1

图 7 为 H-1 工况条件下压降和盐饱和度的变化过程，该工况和 M-1 工况对比 CO_2 注入速率增大 2 倍，两侧的补充溶液流量保持不变为 15 μL/min。从图中可以看到，整体盐的析出规律和 M-1 工况完全不同。盐析出初期（如图 7(a)所示），盐在微观模型的主流区域分散析出。而在进口区域，始终没有盐的成簇状聚集生长，这是由于毛细数（CO_2 注入速率）的增大，阻止了补充溶液往进口流动，没有溶液补充条件下，盐在进口无法生长。而补充溶液只能在微观模型两侧侵入补充溶液，如图 7（b）蓝色方框标记所示，这促使盐在微观模型两侧聚集生长。在出口处，如图 7(c),由于补充溶液的反复冲刷作用，形成了 V 型的盐析带，并在盐的析出前沿形成湿盐。V 型盐析带和微观模型两侧的盐形成一个 U 型盐带，阻碍 CO_2 流动，导致压降最终升高到 180kPa 左右。由于溶液的反复侵入造成 V 型盐带的盐反复析出和溶解，因此造成了后期压降的反复波动。但对比 M-1 最终的压降（800kPa 左右），H-1 的压降小很多，这是由于在高 CO_2 条件下，阻止了盐在进口区域生长聚集（如图 7(c)蓝色方框标记所示），因此最多对压降的影响较小。

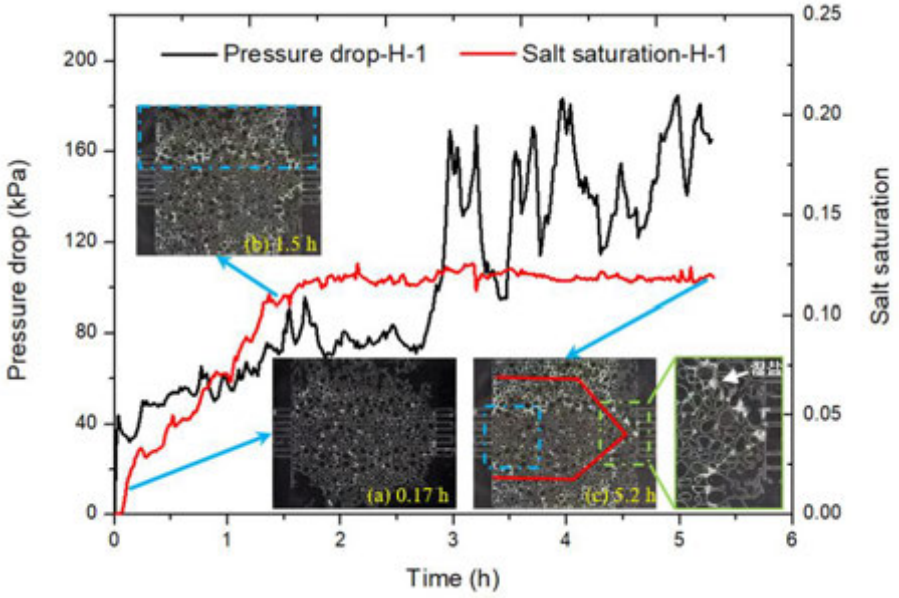


图 7 H-1 工况条件下压降和盐饱和度的变化

2.3 盐析对渗透率的影响

图 8 为各工况条件下孔隙率-渗透率变化以及最终盐析分布的对比图，从图中可以看到，在无补充溶液时，盐析后孔隙率，但是降低幅度不大，由于微观模型为中性润湿性，残余溶液难以通过液膜回流形成簇状盐结构，因此盐主要以树突状在空间中分散分布[15]，导致析出的盐对渗透率影响较小，即使流速最小的 L-0 工况盐析后的渗透率仅降低到初始渗透率的 0.66。在含补充溶液时，虽然难以通过液膜回流的形式补充盐溶质，但是两侧的溶液可以在压力的驱动下侵入盐的析出前沿析出湿盐，给盐的生长提供充足的源项，因此盐能够以簇状的形式不断生长扩张（如图 8（d~f）所示），导致孔隙率显著降低（如图 8（e 和 f）所示）。孔隙率降低最严重的是 M-1 工况，析出的盐占据了 20%的孔隙体积，导致盐析后的渗透率急剧减小到初始渗透率的 0.0014。虽然 L-1 盐析后的孔隙率变化较小，甚至其盐析后的孔隙率比 L-0 工况的孔隙率大，但是 L-1 工况盐析后的渗透率却严重减小到初始渗透率的 0.007，这是因为析出的盐在局部聚集，更重要的是在析出的前沿形成湿盐，巨大的毛细压力阻碍了 CO_2 的通过。即使是较大 CO_2 注入速率条件下（H-1）,盐也能够在主流区域的外面簇状生长形成 U 型带状盐，并使得渗透率减小到初始渗透率的 0.141。因此，可以看到，在补充溶液的作用下，即使是中性润湿条件，盐也可以以簇状的形式生长扩张，并且在析出的前沿形成湿盐，导致含补充溶液条件下的渗透率减小严重。

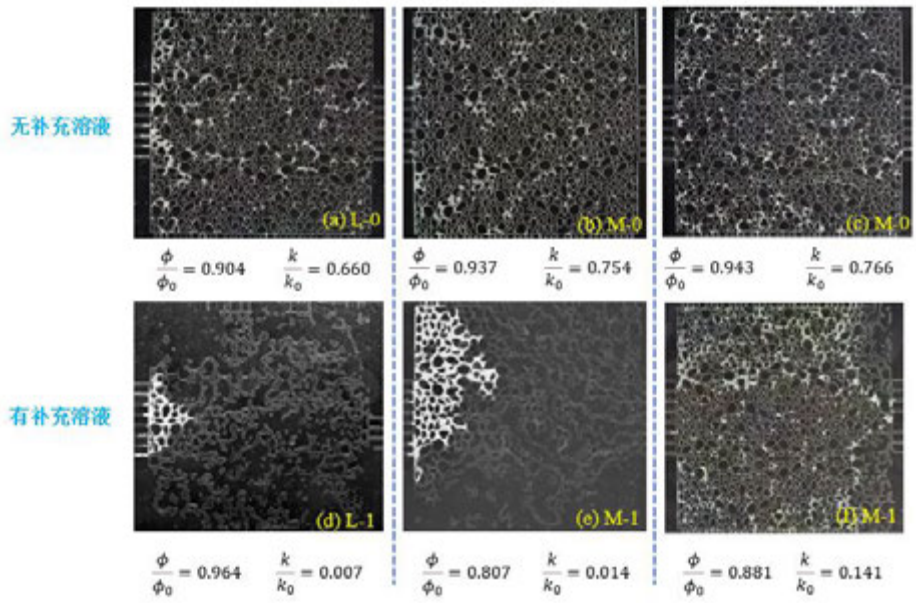


图 8 各工况条件下孔隙率和渗透率的变化

4 结　论

本文在孔隙尺度下研究了含补充溶液条件盐的析出影响规律，研究发现，在无补充溶液条件时水分的蒸发分为两个阶段，即蒸发的恒速阶段和降速阶段，在恒速阶段通过对流传质蒸发主流区域的大部分溶液，并且盐快速析出，在降速阶段对流和扩散作用并存蒸发主流区域两侧的盐，盐析出速率变缓。含补充溶液条件下，CO_2 注入速率较低时，盐能够在进口以簇状结构析出扩张，其生长的机理主要是在析出前沿反复交替形成湿盐，提高充足溶质往外生长。当扩张一定程度后，盐的析出前沿全部形成湿盐难以达到过饱和状态，形成盐的动态稳定状态。增大 CO_2 的注入速率可以防止盐在进口端聚集，而是在主流区域两侧和出口形成 U 型带状盐。含补充溶液条件下由于孔隙率的大幅下降以及湿盐的形成，导致渗透率减小严重。

参考文献

1. Cui, G.; Hu, Z.; Ning, F.; Jiang, S.; Wang, R., A review of salt precipitation during CO_2 injection into saline aquifers and its potential impact on carbon sequestration projects in China. *Fuel* **2023,** *334*, 126615.

2. 胥蕊娜; 吉天成; 陆韬杰; 姜培学, CO_2 地质封存与增产油 / 气 / 热利用技术中 关键热质传递问题研究进. *清华大学学报 （自然科学版）* **2022,** *62* (4), 634-654.

3. 蔡博峰; 李琦; 张贤 *中国 CO_2 捕集利用与封存 (CCUS) 年度报告 (2021)*; 生态环境部环境规划院 ，中国科学院武汉岩土力学研究所，中国 21 世纪议程管理中心: 2021.

4. Grude, S.; Landro, M.; Dvorkin, J., Pressure effects caused by CO_2 injection in the Tubaen Fm., the Snohvit field. *Int J Greenh Gas Con* **2014,** *27*, 178-187.

5. Baumann, G.; Henninges, J.; De Lucia, M., Monitoring of saturation changes and salt precipitation during CO_2 injection using pulsed neutron-gamma logging at the Ketzin pilot site. *Int J Greenh Gas Con* **2014,** *28*, 134-146.

6. Talman, S.; Shokri, A. R.; Chalaturnyk, R.; Nickel, E., Salt Precipitation at an Active CO_2 Injection Site. In *Aquistore Annual Meeting*, 2019.

7. Smith*, N.; Boone, P.; Oguntimehin, A.; Essen, G. v.; Guo, R.; Reynolds, M. A.; Friesen, L.; Cano, M.-C.; O'Brien, S., Quest CCS facility: Halite damage and injectivity remediation in CO_2 injection wells. In *15th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-15*, Abu Dhabi, UAE, 2021.

8. Wang, Y., Mackie, E., Rohan, J., Luce, T., Knabe, R., & Appel, M. , Experimental study on halite precipitation during CO_2 sequestration. In *International Symposium of the Society of Core Analysts* Noordwijk, The Netherlands, 2009; pp 27-30.

9. Roels, S. M.; Ott, H.; Zitha, P. U., mu-CT analysis and numerical simulation of drying effects of CO_2 injection into brine-saturated porous media. *Int J Greenh Gas Con* **2014,** *27*, 146-154.

10. Akindipe, D.; Saraji, S.; Piri, M., Salt precipitation in carbonates during supercritical CO_2 injection: A pore-scale experimental investigation of the effects of wettability and heterogeneity. *Int J Greenh Gas Con* **2022,** *121*.

11. Ott, H.; Snippe, J.; de Kloe, K., Salt precipitation due to supercritical gas injection: II. Capillary transport in multi porosity rocks. *Int J Greenh Gas Con* **2021,** *105*.

12. Tang, Y.; Yang, R. Z.; Du, Z. M.; Zeng, F. H., Experimental Study of Formation Damage Caused by Complete Water Vaporization and Salt Precipitation in Sandstone Reservoirs. *Transport Porous Med* **2015,** *107* (1), 205-218.

13. Hu, X.; Wang, J.; Zhang, L.; Xiong, H.; Wang, Z.; Duan, H.; Yao, J.; Sun, H.; Zhang, L.; Song, W.; Zhong, J., Direct Visualization of Nanoscale Salt Precipitation and Dissolution Dynamics during CO_2 Injection. *Energies* **2022,** *15* (24), 9567.

14. Wu, R.; Chen, F., Interplay between salt precipitation, corner liquid film flow, and gas–liquid displacement during evaporation in microfluidic pore networks. *Journal of Applied Physics* **2023,** *133* (7).

15. He, D.; Jiang, P.-X.; Xu, R., Pore-Scale Experimental Investigation of the Supercritical CO_2 Injection Rate and the Surface Wettability on Salt Precipitation. *Environmental Science & Technology* **2019,** *53* (24), 14744-14751.

16. Miri, R.; van Noort, R.; Aagaard, P.; Hellevang, H., New insights on the physics of salt precipitation during injection of CO_2 into saline aquifers. *Int J Greenh Gas Con* **2015,** *43*, 10-21.

17. He, D.; Jiang, P.; Xu, R., The influence of heterogeneous structure on salt precipitation during CO_2 geological storage. *Advances in Geo-Energy Research* **2023,** *7* (3), 189-198.

18. He, D.; Xu, R.; Ji, T.; Jiang, P., Experimental investigation of the mechanism of salt precipitation in the fracture during CO_2 geological sequestration. *Int J Greenh Gas Con* **2022,** *118*, 103693.

19. Berntsen, A.; Todorovic, J.; Raphaug, M.; Torsaeter, M.; Panduro, E. A. C.; Gawel, K., Salt clogging during supercritical CO_2 injection into a downscaled borehole model. *Int J Greenh Gas Con* **2019,** *86*, 201-210.

20. Todorovic, J.; Raphaug, M.; Oia, T. M.; Grimstad, A.-A.; Cerasi, P., The Effect of Brine Supply on CO_2 Injectivity Impairment Due to Salt Precipitation. In *14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference*, Melbourne, 2018.

21. Roels, S. M.; El Chatib, N.; Nicolaides, C.; Zitha, P. L. J., Capillary-Driven Transport of Dissolved Salt to the Drying Zone During CO_2 Injection in Homogeneous and Layered Porous Media. *Transport Porous Med* **2016,** *111* (2), 411-424.

22. Rufai, A.; Crawshaw, J., Effect of Wettability Changes on Evaporation Rate and the Permeability Impairment due to Salt Deposition. *Acs Earth Space Chem* **2018,** *2* (4), 320-329.

23. Nachshon, U.; Weisbrod, N.; Dragila, M. I.; Grader, A., Combined evaporation and salt precipitation in homogeneous and heterogeneous porous media. *Water Resour Res* **2011,** *47* (3).

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：14xxxx

新型 3D 阶梯波浪形流场 PEMFC 的稳态和瞬态实验研究

龙礼文[1,2]，文旭[1,2]，周裕恒[1,2]，潘定昌[1,2]，朱熙[1,2]，万忠民[1,2]
(1. 湖南理工学院机械工程学院，岳阳 414006；
2. 湖南理工学院新能源研究所，岳阳 414006)
(Tel: 13337205180, Email: zhongminwan@hotmail.com)

摘要：质子交换膜燃料电池（PEMFC）的在实际应用中会经常遇到工况复杂和变化的情况，在动态负载条件下运行时其性能受到很大影响。为了正确理解 PEMFC 在动态负载条件下的输出性能。本文实验研究了不同的操作温度和气体相对湿度对 PEMFC 稳态和动态响应性能的影响。稳态实验结果表明，当燃料电池工作温度为 80℃，阴极化学计量流量比为 2.0，阳极化学计量流量比为 1.5，阳极相对湿度为 100%，阴极相对湿度为 100%时，三维阶梯波浪形流场的最大输出功率密度比平行流场提升了 30.91%。瞬态实验结果表明，在膜含水量的作用下，欧姆损失的变化是导致输出电压发生下冲或过冲的重要原因。随着步进电流的增大，过冲和下冲幅值增大。过冲和下冲幅值随着步进电流的增大而增大。此外，燃料电池的过冲和下冲幅值随着阳极/阴极相对湿度的增加而减小。

关键词：PEMFC，欧姆损耗，瞬态特性，过冲、下冲

Steady-state and transient experimental study of a novel 3D stepped wavy flow field in PEMFC

Long Liwen[1,2], Wen Xu[1,2], Zhou Yuheng[1,2], Pan Dingchang[1,2], Zhu Xi[1,2], Wan Zhongmin[1,2]
(1. College of Mechanical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006;
2. New Energy Research Institute, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006)
(Tel: 13337205180, Email: zhongminwan@hotmail.com)

Abstract： In the practical application of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), load-varying conditions are frequently encountered. When operating under load-varying conditions, its performance can be greatly affected. In order to properly understand the performance of PEMFC under load-varying conditions. In this paper, the effects of different operating temperatures and gas relative humidity on the steady-state and load-varying conditions of PEMFCs are experimentally investigated. The steady-state experimental results show that the maximum output power densities of the three-dimensional stepped wavy flow field increase by 30.91% compared with parallel flow field when fuel cell operating temperature is 80°C, the cathode stoichiometry flow ratio is 2.0, the anode stoichiometry flow ratio is 1.5, the anode relative humidity is 100% and the cathode relative humidity is 100%. The transient experimental results show that the change in ohmic loss under the effect of membrane water content is an important cause of output voltage downshoot or overshoot. The undershoots and overshoots amplitude increases with the increases of step-current. In addition, the overshoots and downshoots amplitude of fuel cell decreases with increases of the anode/cathode relative humidity.

Keywords: PEMFC, ohmic loss, transient characteristics, overshoot, undershoot

基金项目：国家自然科学基金（51976055，52276184），国家重点研发计划（2022YFB4003703）。

0 前言

质子交换膜燃料电池（PEMFC）因其高可靠性、高能量密度和绿色环保等优点，在无人机[1-2]、分布式发电系统[3-4]、便携式设备[5-6]和航空领域[7-8]中得到了广泛应用[8-11]。双极板内部气体流场的设计是影响燃料电池性能的重要方面之一[12-13]。大量研究表明，适当的流场设计可以有效地改善注水和反应物分布不均匀等问题。

到目前为止，许多学者已经对流场进行了设计和数值研究，如仿生流场[14-15]、蜂窝流场[16]、三维细网格流场[17-18]和倾斜挡板流场[19-20]。Wang 等[20]设计了一种新型的点阵式倾斜挡板流场板。模拟结果表明，与平行流场和蛇形流场相比，新型流场可以通过增强反应物的传输来实现高输出性能。Kuo 等[21]研究了一种新型波状通道的性能特征。数值结果表明，波状表面增强了反应气体的传输，产生了更均匀的温度分布，从而产生了更高的输出电流密度。

许多学者也对流场进行了实验研究，如蛇形流场[22-23]、叉指形流场[24-25]、波浪形平行流场[26, 27]和金属泡沫流场[28, 29]。Bozorgnezhad 等[30]对单一蛇形透明 PEMFC 的水管理进行了实验研究。结果表明，阴极化学计量比阳极化学计量对水管理和电池性能的影响更大。Wang 等[31]实验研究了挡板布置对 PEMFC 性能的影响。结果表明，与传统的平行流场和平行梯形挡板流场相比，交错梯形挡板流场的最大净功率分别提高了 6.39%和 2.54%。

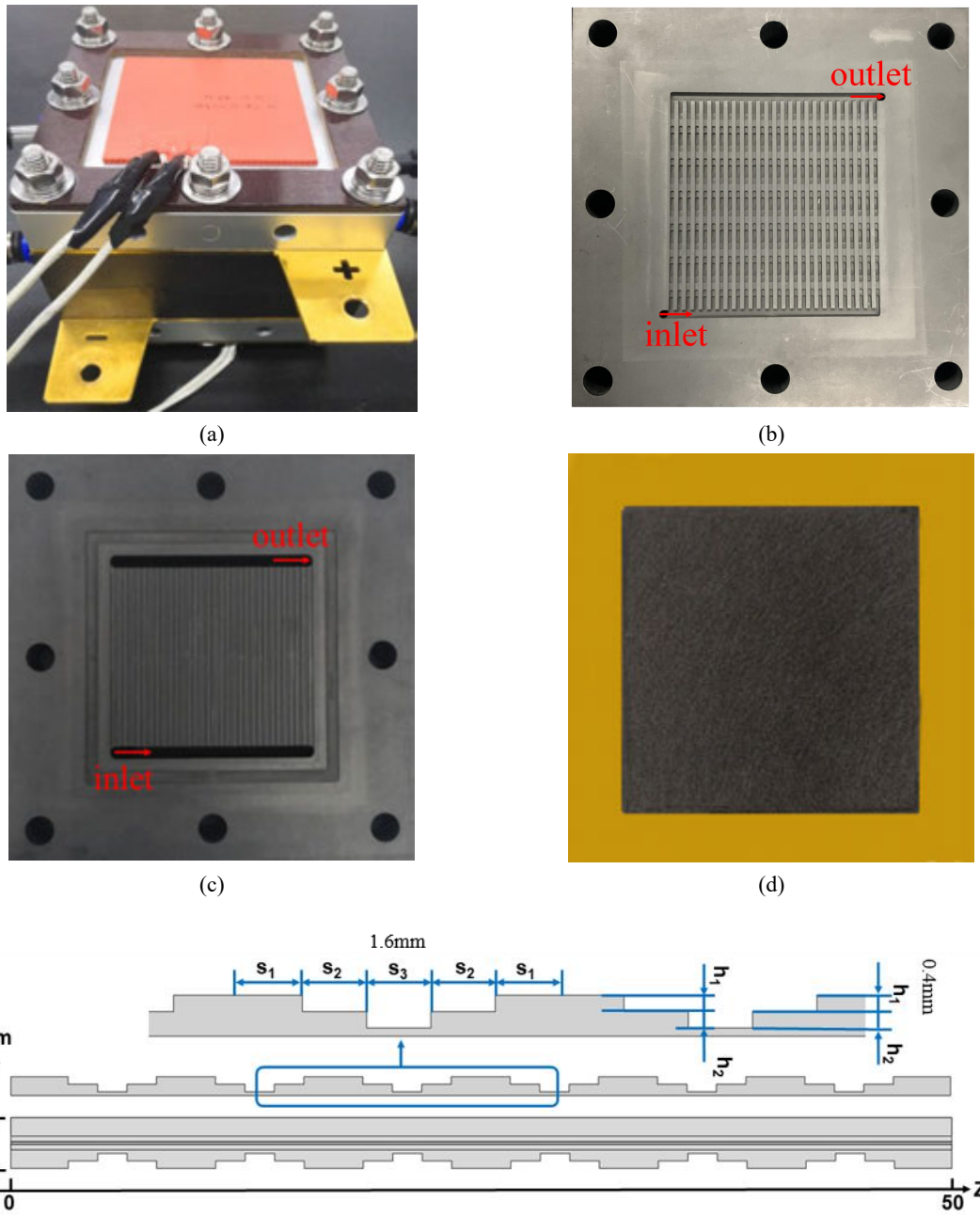
此外，不同的研究人员还研究了流场的瞬态特性，以验证燃料电池的可靠性和耐久性。Yan 等[32]实验研究了 PEMFC 在不同操作条件和负载变化下的动态性能。实验结果表明，阴极湿度的降低对燃料电池的动态性能有不利影响。当工作压力增加时，燃料电池的动态性能得到改善。Huang 等[33]分析了 PEMFC 在不同运行条件下的瞬态响应。实验结果表明，膜的脱水会导致动态性能的较大差异。

总之，以前的研究工作主要集中在稳态条件下流场的设计和优化，而考虑负载变化条件的研究较少。事实上，PEMFC 在大功率[34]、车辆功率[35]和便携式功率[36]应用中的实际运行经常会遇到突然的负载变化。然而，关于三维流场燃料电池瞬态响应特性的实验研究很少。因此，在载荷变化下的三维流场研究中存在许多空白。本文通过实验研究了相对湿度、工作温度和进气化学计量比对阶梯波三维流场 PEMFC 稳态性能和动态响应特性的影响。实验数据为阶梯波三维流场在 PEMFC 中的实际应用提供了理论依据。

1. 实验材料及方法

1.1 阶梯波浪形三维流场及单电池装配

PEMFC 由端板、集电极、垫片、膜电极组件(MEA)组成，如图 1（a）所示。阴/阳极流场板采用石墨材料制成，阳极流场形状为传统平行流场，阴极流场形状为传统平行流场（CPFF）或阶梯波浪形三维流场(SWFF)，如图 1（b）-（c）所示。流场有效面积为 25cm^2,与实验中 MEA 的有效面积一致。本研究使用的 MEA 来自武汉理工大学(N211，杜邦，美国)，有效面积为 5 cm × 5 cm (25 cm^2), 如图 1（d）所示。图 1（e）为阶梯波浪形三维流场的结构示意图。其中 $s_1=s_2=s_3=1.6$mm，$h_1=h_2=0.4$mm。

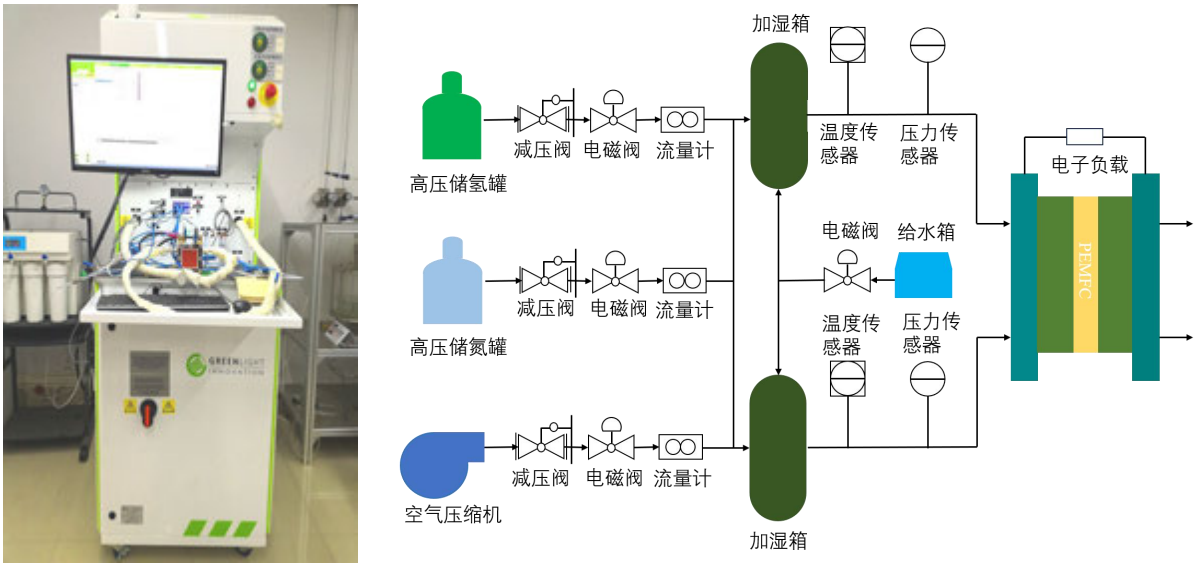


(a) (b) (c) (d) (e)

图 1 (a) 单电池; (b) 阶梯波浪形三维流场双极板; (c) 传统平行流场双极板; (d) MEA; (e) 阶梯波浪形三维流场的结构示意图

1. 2 实验程序

实验前，将组装好的 PEMFC 与 G60 测试平台连接，并检查 PEMFC 的气密性，确保 PEMFC 在测试过程中能安全的运行，如图 2 所式。紧接着，利用 N_2 对 PEMFC 的进行吹扫，吹扫时间为 3 min，以保证在正式实验测试前 PEMFC 内无残留空气。在操作温度为 80℃、阴极相对湿度为 100%、阳极相对湿度为 100%、阴极化学计量比为 1.5、阳极化学计量比 2.0 和操作压力为 1atm 下对 PEMFC 进行性能激活。最后，设置合适的运行条件对 PEMFC 进行实验测试，记录数据。瞬态研究的加载时间为 1s。每次运行的测试时间大约为 30 分钟。基本试验条件如表 1 所示。



(a) (b)

图 2 G60 单电池测试平台和原理图

表 1 实验操作条件

操作条件	数值
操作温度(℃)	50/60/70/80/90
阳极相对湿度(%)	0/50/100
阴极相对湿度(%)	0/50/100
阳极化学计量比	1.5
阴极化学计量比	2.0
操作压力(atm)	1

2 结果与讨论

2.1 仿真结果

如图 1 所示，阶梯波浪形流场比平行流场具体更高的输出性能。这表明阶梯结构设计有利于提高燃料电池的输出性能。

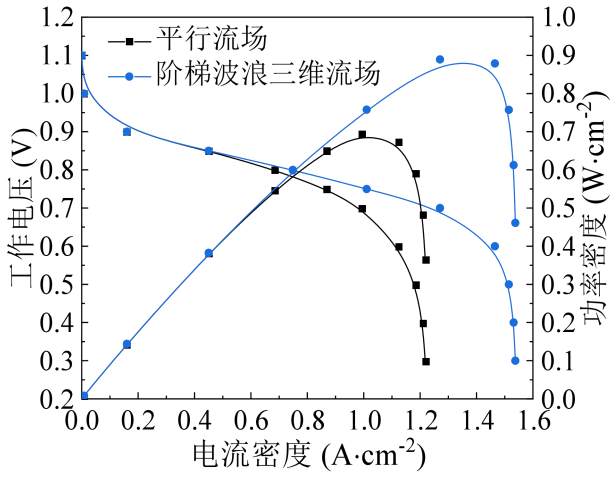


图 1 极化曲线

2.2 稳态研究

影响 PEMFC 性能的主要参数有反应气体的湿度、流速、压力和电池的温度等。下面分析了操

作温度和相对湿度对 CPFF 和 SWFF 性T_{cell}能的影响。

2.1.1 操作温度的影响

本节研究电池操作温度(T_{cell})对 CPFF 和 WSFF 性能的影响，其他参数设置为阳极相对湿度(RH_a)为 100%，阴极相对湿度(RH_c)为 100%，阳极化学计量比(λ_a)为 1.5 和阴极化学计量比(λ_c)为 2.0。

电池温度的变化对电池的输运现象和电化学动力学都有影响。如图 3（a）所示，当T_{cell}从 50℃升高到 80℃时，电池性能逐渐提高。性能提高可以解释为在更高的温度下气体扩散率和膜电导率的增加。当T_{cell}从 70℃升高到 80℃时，电池性能的改善幅度很小。而当T_{cell}从 80℃升高到 90℃时，电池的性能开始下降。这是因为T_{cell}在 80℃以上时，膜迅速脱水，从而使质子电导率减弱，电阻增加，性能下降。当T_{cell}低于 70℃时，催化剂活性较低，不能促进电化学反应的增加。此外，在低电流密度下，由于反应物的扩散受限，电子和离子的转移速率变慢，导致反应速率下降。从而导致燃料电池的出现性能相对较差[37]。如图 3 (b)所示，SWFF 的性能优于 CPFF。这可以解释为阶梯波浪形结构会导致局部反应物浓度的增加。因此，从通道区域到电池内部的局部反应物浓度梯度增加，反应物供给增加，电化学反应加速。当T_{cell}=80℃时，SWFF 的最大功率密度比 CPFF 提升了 30.91%。

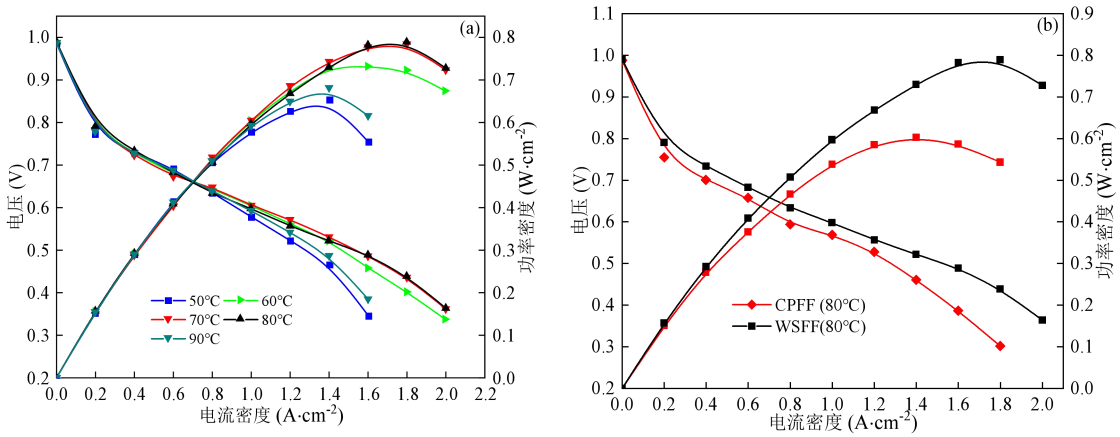


图 3 (a) 不同T_{cell}对 SWFF 性能的影响；(b) T_{cell}对 CPFF 和 SWFF 性能的影响

2.1.2 相对湿度的影响

如上所述，质子传导率与膜水含量密切相关。第一，质子交换膜良好的润湿使电池具有更好输出性能。第二，电池内部水淹会阻碍反应气体的传输。本节研究RH_a和RH_c对电池性能的影响，其他参数设置为T_{cell}=80℃、λ_a=1.5 和λ_c=2.0。

(1)阳极加湿效果

本节研究RH_a对电池性能的影响，RH_c=100%。如图 4 所示，当RH_a=0 时，燃料电池的性能最差，随着RH_a的增加，电池的性能增大。当RH_a=0 时，电池性能最低。这是因为当电池使用完全干燥的氢气时，在低电流密度阶段，水主要是从阴极侧向阳极侧扩散，但阴极侧产生的水不足以满足阳极侧。在高电流密度阶段，阳极侧的膜会遇到脱水，因为更多的水由于电渗阻力而移动到阴极侧，膜通过反向扩散机制达到水化要求[38]。因此在这两个阶段，膜的水化程度很差，膜的电导率最低，故电池性能最差。当RH_a=50%或RH_a=100%时，阳极侧膜的水化条件得到改善，从而加强了质子传导作用，提升了电池的性能。此外，RH_a=100%比RH_a=50%更有助于促进膜中的水分平衡。

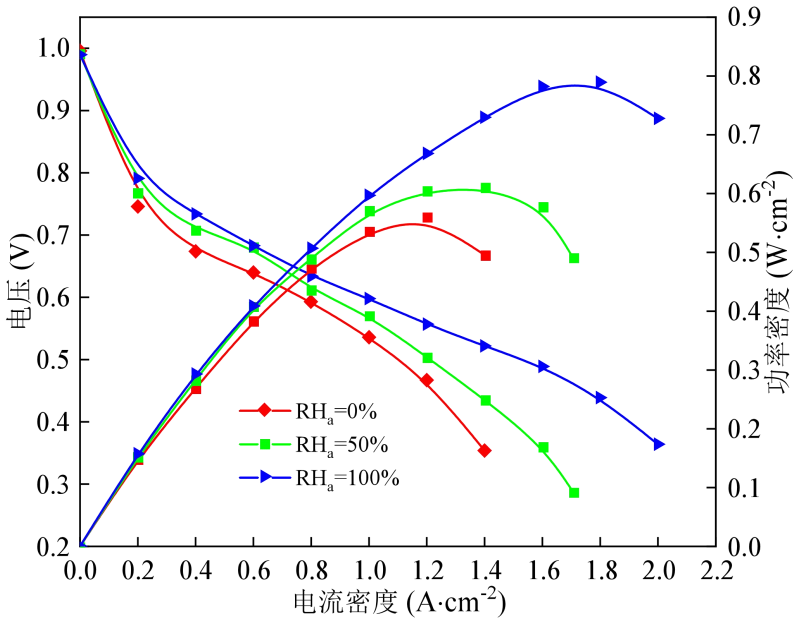


图 4 不同RH_a对 SWFF 的影响

(2)阴极加湿效果

本节研究RH_c对电池性能的影响，RH_a=100%。如图 5 (a)所示，当RH_c=0 时，燃料电池的性能最差，随着RH_c的增加，电池的性能先增大后减小。当RH_c=0 时，电池性能最低。这是因为在低电流密度阶段，电渗透阻力和电化学反应产生的水不足以使膜保持良好的湿润，从而导致膜脱水和电池性能下降。在高电流密度阶段，通过电渗透阻力机制，从阳极侧移入阴极侧的水量迅速增加，但脱水问题仍然存在。当RH_c=100%时，因为电渗透阻力机制，从阳极侧扩散到阴极侧的水量迅速增加，阴极侧由于反应产生的水和加湿气流的水过多而发生水淹，氧的转移被多孔介质中的液态水所阻挡，从而使氧的浓度在催化剂的活性表面区域下降，导致严重的浓度损失，性能略微下降。当RH_c=50%时，燃料电池实现了最佳性能。

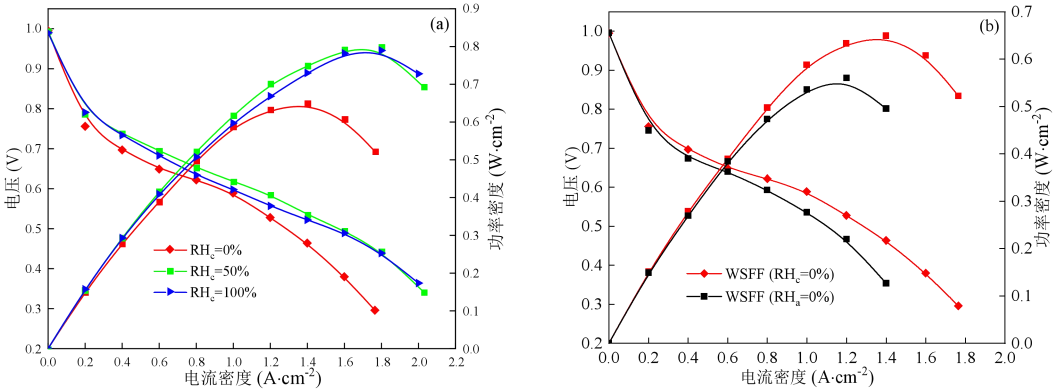


图 5 (a) 不同RH_c对 SWFF 性能的影响； (b) RH_c和RH_a对 SWFF 的影响

如图 5 (b)所示，当RH_a=100%，RH_c=0 时，电池的性能比RH_c=100%，RH_a=0 时要好。因此可知，阳极加湿是比阴极加湿对电池性能影响更大。这是因为，在高电流密度阶段，电渗阻力从阳极传输到阴极的水超过了从阴极反向扩散到阳极的水。因此，导致膜脱水和性能下降。此外，低湿度空气会通过降低来自阴极侧的反向扩散速率，从而加剧了膜的脱水。通过增加阳极侧的湿度可以缓解膜的脱水，从而使电池获得更好的性能。这不意味着阴极侧的加湿不重要，只是相对阳极加湿来说，阴极加湿对电池的影响没有阳极加湿的大。当RH_a=100%，RH_c=0%时，电池的性能最好。

2.2 瞬态研究

本节实验研究了不同操作条件和不同步进电流对阶梯波浪形三维流场 PEMFC 动态性能的影响，并对其动态性能及其机理进行了探讨。

2.2.1 欧姆损耗对瞬态性能的影响

离子电荷的输运比电子电荷的输运更难，因此 PEMFC 的欧姆损失主要来源于质子的输运过程。其中欧姆损失表示为[33]:

$$\eta_{ohm} = \frac{\mathrm{J}}{\sigma_{mem}} \tag{1}$$

膜的质子电导率可表示为[39]：

$$\sigma_{mem} = (0.519\lambda - 0.326)\exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \tag{2}$$

其中，λ是电解液的含水量，T是电池工作温度，σ_{mem}是膜的电导率，η_{ohm}是欧姆过电位，J是工作电流密度。

图 6 显示了欧姆损失与含水量的关系。可以看出，欧姆损失对含水量非常敏感。当工作电流为 0.4A/cm^2 时，含水率从 2 增加到 14 时[40]，欧姆损失从 0.31 V 下降到 0.03 V。此外，在温度不变的情况下，欧姆损失随着工作电流的增大而增大。从 Pei 等[40]人的研究成果可知，当工作电流从低电流阶跃到高电流时。电流发生阶跃时刻，膜含水量保持不变；电流发生阶跃后，由于电渗透阻力，膜中的含水量在短时间内略有下降，然后随着反应产生的水的积累而逐渐增加，直至达到平衡。在电解液含水量的作用下，欧姆损失在达到最高值后开始逐渐减小，从而导致输出电压下冲。同理可知，当工作电流从高电流阶跃到低电流时，将导致输出电压过冲。

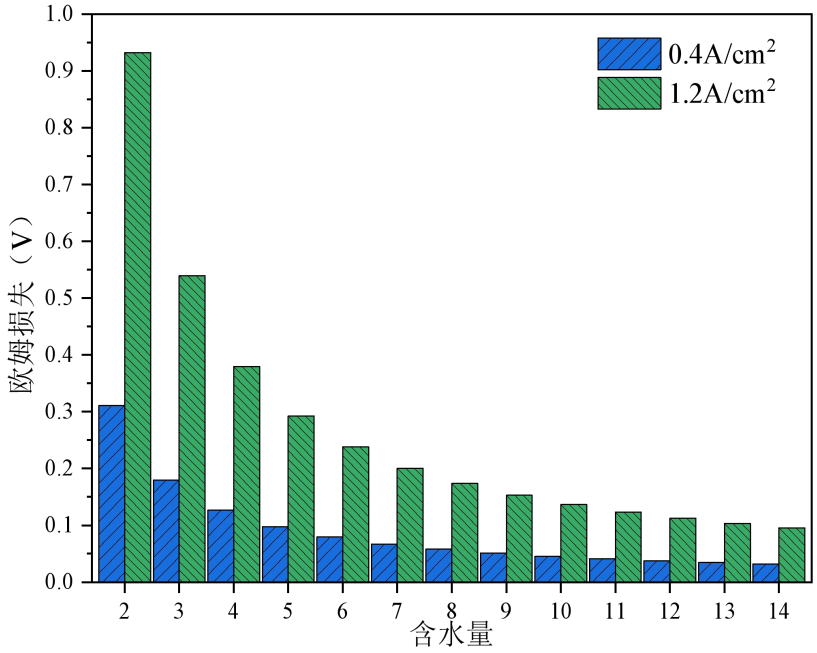


图 6 0.4 和 1.2 A/cm^2 时的欧姆损失与含水量的关系

2.2.2 步进电流对电池瞬态性能的影响

图 7 显示了不同步进电流下燃料电池电压响应曲线。加载幅度分别为 10A~15A、10A~20A、10A~25A、10A~30A、10A~35A、10A~40A、10A~45A、以及 10A~50A。操作参数设置为T_{cell}=80℃、RH_a=100%、RH_c=100%、λ_a=1.5 和λ_c=2。此外，将最小电压与稳态电压之间的差值定义为下冲幅值；

将稳态电压与最大电压之间的差值定义为过冲幅值。

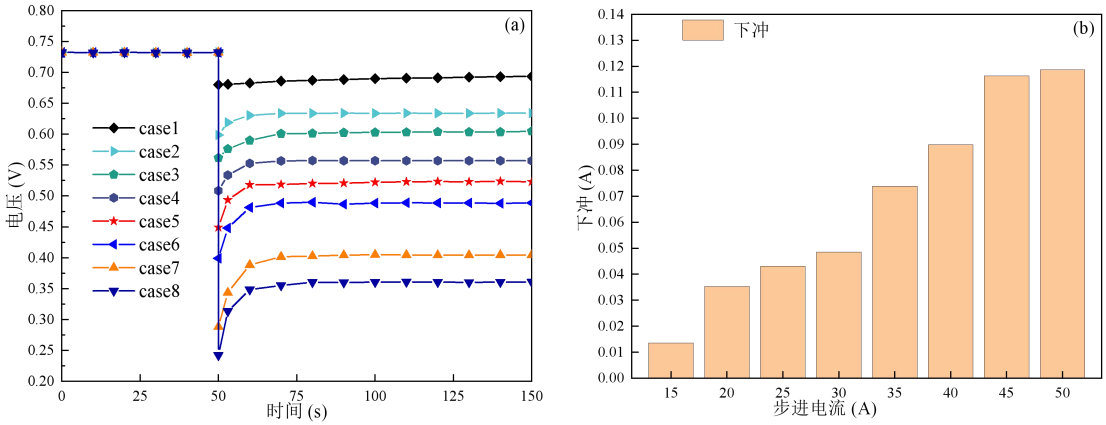


图 7 (a) 不同步进电流的电压响应曲线；(b) 下冲幅值

如图 7 所示，当 t = 50s 时负载发生变化后，电压突然下降到最小值。经过最小值点后，电压逐渐升高，然后接近稳态值。这是由于负荷增加后，由于电渗透阻力的作用，膜含水量在短时间内略有下降，然后随着反应产生的水的积累逐渐增加，直至达到平衡。在膜含水量的影响下，欧姆损失在达到最大值后开始逐渐减小，最后达到平衡。此外，电池温度不变时，膜含水量越少，电解质的电导率越低，欧姆损失越高。当步进电流从 15A 增加到 50A 时，电压下冲幅值从 0.0135 V 逐渐增加到 0.1187 V。从 Zhang 等人的研究结果可知[41]，在负荷变化前，膜含水量与步进电流呈负相关关系，步进电流越大，流道内气体流速越快，膜含水量越低。膜含水量越低，欧姆损失越大。从而造成输出电压出现更大的下冲幅值。同时，加载幅度越大，电池达到稳定的时间越长。

2.2.3 相对湿度对电池瞬态性能的影响

湿度是影响 PEMFC 动态响应性能的关键因素。一旦内部湿度过低，电解液输送质子的能力就会显著降低。相比之下，凝结形成的液态水会堵塞多孔介质的孔隙，在极高的湿度下造成水淹断层。合适的加湿条件是 PEMFC 正常运行的重要保证。

(1)阴极湿度对电池瞬态性能的影响

图 8 给出了不同RH_c下的电压响应曲线。加载幅度分别为 10A~20A~10A 以及 10A~30A~10A。其他操作参数设置为T_{cell}=80℃、RH_a=100%、λ_a=1.5 和λ_c=2.0。此外，case1: RH_c=0% (10A-20A-10A)、case2: RH_c =0% (10A-30A-10A) 、 case3: RH_c =50% (10A-20A-10A) 、 case4: RH_c =50% (10A-30A-10A)、 case5: RH_c=100% (10A-20A-10A)和 case6: RH_c=100% (10A-30A-10A)。

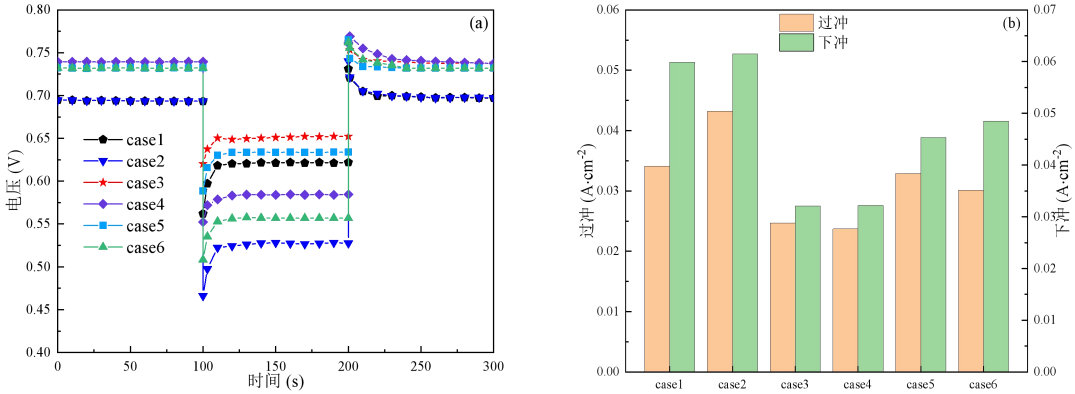


图 8 (a) 阴极湿度对不同步进电流变化的瞬态响应曲线；(b) 过冲和下冲幅值

由图 8 可知，当RH_c=50%时，电压的动态响应性能最好；RH_c=100%时，电压响应性能较差，出现明显电压下冲；RH_c=0%时时，电池动态响应性能最差，下冲幅度远高于其他两种工况，电压达到新稳态所需时间也更长。此外，随着加载幅度变大，电池的动态性能变差。这是因为相对湿度

越大，平衡含水量越高。当RH_c=0%时，膜在负荷变化前干燥，膜含水量最低。因此，负载变化后，更多的生成水留在电解液内，膜含水量上升幅度最大，达到新的平衡状态需要的时间最长。随着RH_c的增加，膜在负荷变化前的润湿程度增加。同时，膜含水量增加幅度减小。另一方面，当RH_c=100%时，膜含水量在负载变化前已接近饱和，多余的溶解水会阻碍反应气体的传输，因此，在RH_c=100%的情况下性能低于RH_c=50%的情况。在膜含水量的影响下，输出电压的稳态值、下冲和过冲幅值、过渡时间随着RH_c的增加而减小，但过度加湿也会导致电池的动态性能下降[41]。

(2)阳极湿度对电池瞬态性能的影响

图 9 给出了不同RH_a下的电压响应曲线。加载幅度分别为 10A~20A~10A 以及 10A~30A~10A。其他操作参数设置为T_{cell}=80℃、RH_c=100%、λ_a=1.5 和λ_c=2.0。此外，case1: RH_a=0% (10A-20A-10A)、case2: RH_a =0% (10A-30A-10A) 、 case3: RH_a =50% (10A-20A-10A) 、 case4: RH_a =50% (10A-30A-10A)、case5: RH_a=100% (10A-20A-10A)和 case6: RH_a=100%(10A-30A-10A)。

如图 9 所示，当RH_a从 0%增加到 100%时，步进电流从 10A-20A-10A 时，电压下冲幅值从 0.0619V 减小到 0.0453V,电压过冲幅值从 0.0384V 减小到 0.0329V;步进电流从 10A-30A-10A 时,电压下冲幅值从 0.0696V 减小到 0.0485V；电压过冲幅值从 0.0496 减小到 0.0301V。这是因为RH_a越大，平衡含水量越高。当RH_a=0%时，膜在负荷变化前是干燥的，膜含水量有较大的提高空间。因此，负载变化后，更多的生成水留在电解液内部，膜含水量上升最多，达到新的平衡状态所需时间最长。随着RH_a的增加，负载变化前膜的润湿程度增加。同时，膜含水率的增幅随时间的增加而减小。另一方面，当RH_a=100%时，膜含水量在负载变化前已接近饱和，多余的溶解水通过解吸过程迅速转化为水蒸气，因此负载变化后膜含水量变化不大，可在短时间内恢复平衡。综述所述，当阳极和阴极的相对湿度都较低时，膜电阻的值最大，从而产生最明显的下冲或过冲。随着气体湿度的增加，由于膜电阻的减小，下冲或过冲幅值明显减小[42]。

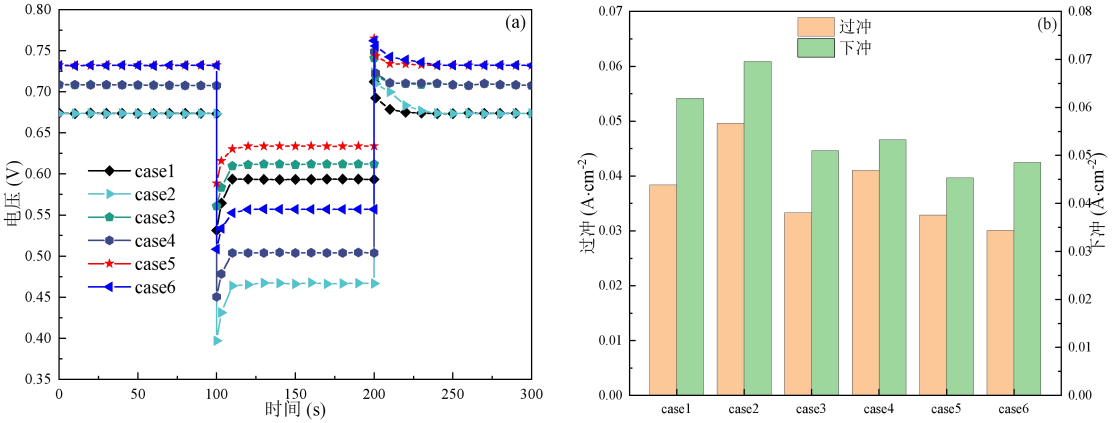


图 9 (a) 阳极湿度对不同步进电流变化的电压响应曲线；(b) 过冲和下冲幅值

3 结　论

本章实验研究了不同操作温度和气体相对湿度对阶梯波浪形三维流场的稳态和动态响应性能影响。主要结论如下：

(1)当电池操作温度为 80℃、阳极化学计量流量比为 1.5、阴极化学计量流量比为 2.0、阳极相对湿度为 100%和阴极相对湿度为 100%时，SWFF 的最大功率密度比 CPFF 提升了 30.91%。

(2)电池的性能随着操作温度的升高而得到改善，当电池工作温度在 80℃以上时，电池性能开始下降。当阳极加湿为 100%，阴极加湿为 50%时，电池的性能最好。

(3)在膜含水量的作用下，欧姆损失的变化是导致输出电压发生下冲或过冲的重要原因。

(4)随着步进电流的增大，过冲和下冲幅值增大。电池的瞬态性能随着相对湿度增大而得到改善，在阴极100%增湿情况下电池的响应性能变差。

参考文献

[1] Gadalla M, Zafar S. Analysis of a hydrogen fuel cell-PV power system for small UAV. International Journal of Hydrogen Energy, 2016,41(15):6422-6432.

[2] Okumus E, Boyaci San F G, Okur O, et al. Development of boron-based hydrogen and fuel cell system for small unmanned aerial vehicle. International Journal of Hydrogen Energy, 2017,42(4):2691-2697.

[3] Awin Y, Dukhan N. Experimental performance assessment of metal-foam flow fields for proton exchange membrane fuel cells. Applied Energy, 2019,252:113458.

[4] Chen B, Tu Z, Chan S H. Performance degradation and recovery characteristics during gas purging in a proton exchange membrane fuel cell with a dead-ended anode. Applied Thermal Engineering, 2018,129:968-978.

[5] Si C, Wang X, Yan W, et al. A Comprehensive Review on Measurement and Correlation Development of Capillary Pressure for Two-Phase Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Journal of Chemistry, 2015,2015:1-17.

[6] Velisala V, Pullagura G, Yarramsetty N, et al. Three-Dimensional CFD Modeling of Serpentine Flow Field Configurations for PEM Fuel Cell Performance. Arabian Journal for Science and Engineering, 2021,46(12):11687-11700.

[7] Barroso J, Renau J, Lozano A, et al. Experimental determination of the heat transfer coefficient for the optimal design of the cooling system of a PEM fuel cell placed inside the fuselage of an UAV. Applied Thermal Engineering, 2015,89:1-10.

[8] Shen J, Tu Z, Chan S H. Performance enhancement in a proton exchange membrane fuel cell with a novel 3D flow field. Applied Thermal Engineering, 2020,164:114464.

[9] Chen W H, Tsai Z L, Chang M H, et al. Flow field simulation and pressure drop modeling by a porous medium in PEM fuel cells. International Journal of Energy Research, 2022,46(1):163-177.

[10] Zhong D, Lin R, Han L, et al. Mechanism analysis of the effect of different gas manifold positions on proton exchange membrane fuel cell cold start performance. International Journal of Energy Research, 2021,45(9):13429-13441.

[11] Huang H, Liu M, Li X, et al. Numerical simulation and visualization study of a new tapered-slope serpentine flow field in proton exchange membrane fuel cell. Energy, 2022,246:123406.

[12] Qiu D, Peng L, Yi P, et al. Flow channel design for metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells: Experiments. Energy Conversion and Management, 2018,174:814-823.

[13] Manso A P, Marzo F F, Barranco J, et al. Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review. International Journal of Hydrogen Energy, 2012,37(20):15256-15287.

[14] Ozden A, Ercelik M, Ouellette D, et al. Designing, modeling and performance investigation of bio-inspired flow field based DMFCs. International Journal of Hydrogen Energy, 2017,42(33):21546-21558.

[15] Dong J, Liu S, Liu S. Numerical investigation of novel bio-inspired flow field design scheme for PEM fuel cell. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2020,12(4):44303.

[16] Atyabi S A, Afshari E. Three-dimensional multiphase model of proton exchange membrane fuel cell with honeycomb flow field at the cathode side. Journal of Cleaner Production, 2019,214:738-748.

[17] Bao Z, Niu Z, Jiao K. Analysis of single- and two-phase flow characteristics of 3-D fine mesh flow field of proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources, 2019,438:226995.

[18] Zhang G, Xie B, Bao Z, et al. Multi-phase simulation of proton exchange membrane fuel cell with 3D fine mesh flow field. International Journal of Energy Research, 2018,42(15):4697-4709.

[19] Wang B, Chen W, Pan F, et al. A dot matrix and sloping baffle cathode flow field of proton exchange membrane fuel cell. Journal of Power Sources, 2019,434:226741.

[20] Yin Y, Wang X, Zhang J, et al. Influence of sloping baffle plates on the mass transport and performance of PEMFC.

International Journal of Energy Research, 2019,43(7):2643-2655.

[21] Kuo J, Yen T, Chen C O. Three-dimensional numerical analysis of PEM fuel cells with straight and wave-like gas flow fields channels. Journal of Power Sources, 2008,177(1):96-103.

[22] Adari M P, Lavanya P, Hara Gopal P, et al. Experimental Investigation of Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Using Different Serpentine Flow Channels. Materials Science Forum, 2019,969:461-465.

[23] Zhang X, Higier A, Zhang X, et al. Experimental Studies of Effect of Land Width in PEM Fuel Cells with Serpentine Flow Field and Carbon Cloth. Energies, 2019,12(3):471.

[24] Tajiri K, Karani J, Shrivastava U N. Experimental Study of Oxygen Transport Mechanisms in PEMFC Interdigitated Flow Field. Journal of the Electrochemical Society, 2018,165(16):F1385-F1391.

[25] Ku H, Wu H. Influences of operational factors on proton exchange membrane fuel cell performance with modified interdigitated flow field design. Journal of Power Sources, 2013,232:199-208.

[26] Li Z, Wang S, Yao S, et al. Experimental and numerical study on improvement performance by wave parallel flow field in a proton exchange membrane fuel cell. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022,45:90-102.

[27] Li S, Wei R, Shen Q, et al. Performance improvement of proton exchange membrane fuel cells with wavy flow channels: An experimental study. International Journal of Energy Research, 2022,46(13):18511-18517.

[28] Chen X, Yang C, Sun Y, et al. Water management and structure optimization study of nickel metal foam as flow distributors in proton exchange membrane fuel cell. Applied Energy, 2022,309:118448.

[29] Wan Z, Sun Y, Yang C, et al. Experimental performance investigation on the arrangement of metal foam as flow distributors in proton exchange membrane fuel cell. Energy Conversion and Management, 2021,231:113846.

[30] Bozorgnezhad A, Shams M, Kanani H, et al. The experimental study of water management in the cathode channel of single-serpentine transparent proton exchange membrane fuel cell by direct visualization. International Journal of Hydrogen Energy, 2015,40(6):2808-2832.

[31] Wang X, Qin Y, Wu S, et al. Numerical and experimental investigation of baffle plate arrangement on proton exchange membrane fuel cell performance. Journal of Power Sources, 2020,457:228034.

[32] Yan Q, Toghiani H, Causey H. Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes. Journal of Power Sources, 2006,161(1):492-502.

[33] Huang Z, Shen J, Chan S H, et al. Transient response of performance in a proton exchange membrane fuel cell under dynamic loading. Energy Conversion and Management, 2020,226:113492.

[34] Li W, Zhang Q, Wang C, et al. Experimental and numerical analysis of a three-dimensional flow field for PEMFCs. Applied Energy, 2017,195:278-288.

[35] Yin C, Song Y, Liu M, et al. Investigation of proton exchange membrane fuel cell stack with inversely phased wavy flow field design. Applied Energy, 2022,305:117893.

[36] Ashorynejad H R, Javaherdeh K, Van den Akker H E A. The effect of pulsating pressure on the performance of a PEM fuel cell with a wavy cathode surface. International Journal of Hydrogen Energy, 2016,41(32):14239-14251.

[37] Kellegöz M, Ozkan I. An experimental study on the performance of proton exchange membrane fuel cell[J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2016, 18.

[38] Yan Q, Toghiani H, Causey H. Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(1): 492-502.

[39] Loo K H, Wong K H, Tan S C, et al. Characterization of the dynamic response of proton exchange membrane fuel cells – A numerical study. International Journal of Hydrogen Energy, 2010,35(21):11861-11877.

[40] Pei F, Chen F. Transient response research on proton exchange membrane fuel cells based on a fully validated dynamic multi‐phase model. International Journal of Energy Research, 2022,46(2):1108-1125.

[41] Zhang Z, Jia L, He H, et al. Modeling dynamic behaviors of a single cell proton exchange membrane fuel cell under different operating conditions[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2010, 41(6): 689-698.

[42] Verma A, Pitchumani R. Effects of operating parameters on the transient response of proton exchange membrane fuel cells subject to load changes[J]. International journal of hydrogen energy, 2014, 39(33): 19024-19038.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233088

$CaCl_2$@MOF-808 制备及其水蒸气吸附特性

李鑫[1,2]，丁玉栋*,[1,2]，陈飞[1,2]，朱恂[1,2]，王宏[1,2]，廖强[1,2]
（重庆大学工程热物理研究所，重庆市 400030）
（Tel：18485822542，Email：969775537@qq.com）

摘要：传统干燥剂氯化钙等虽然具有良好的水蒸气吸附能力，但是液解问题将导致设备腐蚀以及吸附能力下降。本文采用浸渍法制备了 $CaCl_2$@MOF-808 多孔介质复合吸附剂。通过 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、物理吸附仪等对 MOF-808 及 $CaCl_2$@MOF-808 的性能进行研究，结果表明 $CaCl_2$@MOF-808 复合吸附材料用于干燥过程潜力较大，循环稳定性好。研究具有较好的工程应用价值。

关键词：$CaCl_2$@MOF-808；水蒸气；吸附动力学；二氧化碳

0 前言

随着全民健康意识增强，人们对富含维生素、矿物质、膳食纤维和氨基酸等营养物质的果蔬的需求越来越高。近年来我国果蔬产量逐年增高，2022 年，水果产量高达 31296.24 万吨，蔬菜产量更是达到 79997.22 万吨。新鲜果蔬含水量高（>80%），易腐烂，每年造成的损失高达 40%-50%[1-3]。干燥是常用于保存果蔬的一种实用方法。干燥能耗占全世界工业耗能的 10%-15%[4]，而农产品干燥加工约占干燥行业能耗的 12%[5, 6]。当前常见的热风干燥、微波干燥、真空冷冻干燥等技术，由于干燥时间长、能耗高、噪音大等问题而限制其应用。新兴技术的出现（如渗透、超声等）虽然降低干燥耗能，但是会在一定程度上影响果蔬干燥品质[7, 8]。干燥过程中保证产品的质量、营养物质和安全是十分必要的。增加惰性气体含量，降低氧含量，甚至有选择性提高 CO_2 含量都可以在一定程度上促进果蔬干燥。例如，CO_2 气氛干燥木瓜、番石榴可提高维生素 C 的保留量[9]。基于吸附除湿的干燥剂由于不需要机械设备辅助和外界能源消耗，依靠材料自身对室内环境湿度感应进行水蒸气的吸附-解吸来完成湿度调节，而受到广泛关注。设计满足对水蒸气具有选择吸附性，不吸附 CO_2 或者不影响水蒸气的吸附效果的干燥剂极为重要。

常见的化学吸附剂，如氯化钙、氯化锂等，虽然具有良好的水吸附能力，但是在吸湿过程中存在液解现象，循环稳定性差，同时还会引起设备腐蚀。大多数经典固体物理吸附剂（如硅胶、沸石等）由于再生温度较高（T_{re}>100 ℃）也逐渐被取代。近年来兴起的新型多孔材料金属有机骨架材料（Mental-organic frameworks）具有丰富的孔道结构、超高的比表面积以及良好热稳定性和化学稳定性，在气体干燥、湿度调控等领域[10-13]具有很好的应用前景。其中 Zr-MOF-808 具有高比表面积，高水稳定性，低温高湿环境下

基金项目：国家自然科学基金创新研究群体项目（52021004）

水蒸气吸附量达 0.744 $g \cdot g^{-1}$[14]。将化学吸附剂与金属有机骨架材料相结合获得一种既具有高吸附剂性能又具备良好稳定性的多孔介质复合吸附剂是促进干燥剂发展的有效途径。

1 实验材料和方法

1.1 材料与仪器

甲醇，≥99.5%；乙醇，99.7%；N,N-二甲基甲酰胺，≥99.5%，成都市科隆化学品有限公司；六水氯化钙，98%，上海鸿浩生物医药科技有限公司；氯化锆，98%，麦克林；1,3,5-均苯甲酸，98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；甲酸，98%，上海迈瑞尔化学技术有限公司；N_2，99.5%，CO_2，99.5%重庆瑞科气体有限公司。

微波化学反应器 FCMCR-3S，巩义市科瑞仪器有限公司；电子天平 CP513，奥豪斯仪器(常州)有限公司；离心机 GL-21M，长沙湘仪离心机仪器有限公司；干燥箱 HZK27BK，重庆汉瞻仪器有限公司。

1.2 $CaCl_2$@MOF-808 制备

本文采用微波辅助溶剂热法制备 MOF-808[15]，采取浸渍法[16, 17]对 MOF-808 进行掺杂氯化钙改性，制备过程如图 1 所示。将 400 mg 的 MOF-808 分散到 600 $mg \cdot mL^{-1}$ 的 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液中，搅拌 2 h，使得 Ca^{2+}和 Cl^-离子渗入 MOF-808 的孔隙。随后离心（10000 rpm 10min）去除多余的盐溶液，并用乙醇快速清洗复合吸附剂，以去除 MOF-808 外表面残余的氯化钙溶液。乙醇与固体的比例优化为 4 mL：1 g，以避免从 MOF-808 中洗出盐。最后将 $CaCl_2$@MOF-808 在 100 ℃下真空干燥 24 h。

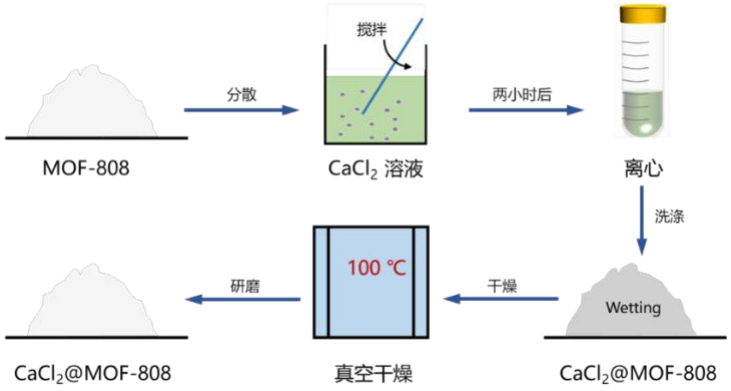


图 1 $CaCl_2$@MOF-808 复合材料制备

Fig.1 Preparation of $CaCl_2$@MOF-808 composite material

1.3 分析测试仪器

美国麦克公司的 ASAP2460 物理吸附仪测试 $CaCl_2$@MOF-808 孔隙结构和比表面积。使用 Brunaure-Emmett-Teller[18]计算比表面积，在仪器配备软件中完成计算。表面微观形貌和 X 射线衍射分析分别通过日本日立公司的场发射电子显微镜（SU8020）和德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪获得。使用美国尼高力公司 iS10 FTIR spectrometer 进行 FTIR 测试。

1.4 实验系统

在常压下采用重量法进行水蒸气吸附性能测试，实验系统如图 2 所示。

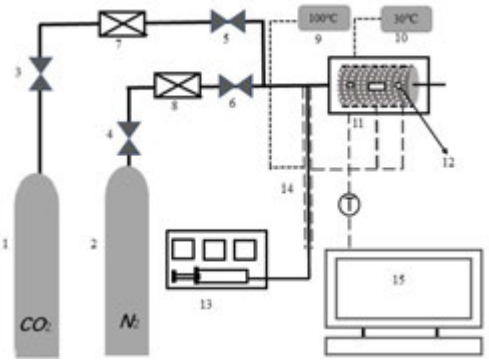


图 2 水蒸气吸附实验系统图[19]（1.CO_2 气瓶；2.N_2 气瓶；3-6.阀门；7-8.气体质量流量控制器；9-10.温度控制器；11.反应器；12.相对湿度测点；13.微型液体注射泵；14.蒸发段；15.数据采集系统）

Fig.2 Diagram of water vapor adsorption experimental system (1.CO_2 Gas Cylinder; 2.N_2 Gas Cylinder; 3-6.Valves; 7-8.Gas Mass Flow Controllers; 9-10.Temperature Controllers; 11.Reactor; 12.Relative Humidity Sensor; 13.Micro Liquid Injection Pump; 14.Evaporation Section; 15.Data Acquisition System)

实验步骤和方法如下：打开电源，通过温度控制器 9、10 调节加热带对蒸发段 14、反应器 11 进行温度控制；打开阀门 3 并通过质量流量控制器 8 控制氮气流量，同时开启微型注射泵 13 注入去离子水，去离子水在蒸发段 14 蒸发并通过氮气载入反应器 11，相对湿度通过公式(1、2)计算并调节：

$$d = 0.622 \times \frac{RH \cdot P_{q,b}}{P_a - P_{q,b}} \tag{1}$$

$$d = \frac{m_q}{m_a} \tag{2}$$

其中，d 为含湿量（$g \cdot g^{-1}$），RH 为相对湿度，$P_{q,b}$ 为饱和水蒸气分压（kPa），P_a 为常压 101.325 kPa，m_q 和 m_a 分别表示混合气体中水蒸气质量和干空气质量（g），本实验中干空气为氮气；以 70%RH，30 ℃工况为例，氮气流速为 400 $mL \cdot min^{-1}$，计算得到 m_q=0.0167 g，在实验中微型注射泵流速设置为 9.396 $\mu L \cdot min^{-1}$。

进行多组分实验时，如增加 CO_2 组分，含湿量通过公式(3、4)计算 m_a 代入(1、2)：

$$M_a = M_{CO_2} \times W_{CO_2} + M_{N_2} \times W_{N_2} \tag{3}$$

$$\mathrm{m}_a = M_a \times \frac{V_a}{22.4} \tag{4}$$

其中，M_{N2}、M_{CO2} 分别为 N_2 和 CO_2 的相对分子质量，W_{CO2}、W_{N2} 分别为混合气体中 CO_2 和 N_2 的体积百分比，干混合气体的相对分子质量则为 M_a，V_a 为干空气的总体积流量（$mL \cdot min^{-1}$）。

开始吸附实验前需要满足相对湿度测点 12 获取的相对湿度及反应器 11 内的温度在 1 h 内保持不变，方可认为反应器 11 达到所需实验工况；称取一定量活化后的 $CaCl_2$@MOF-808 置于反应器内，每间隔 5 min 称量，$CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附量可通过公式(5)计算：

$$\mathrm{m}(t)=\frac{m-m_{dry}}{m_{dry}} \tag{5}$$

其中，m(t)为 t 时刻 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附量（$g\cdot g^{-1}$）；m 和 m_{dry} 分别是 $CaCl_2$@MOF-808 吸附水蒸气后的总质量及活化后 $CaCl_2$@MOF-808 的质量。

常压加热使得吸附水蒸气后的 $CaCl_2$@MOF-808 再生的效率由式(6)计算：

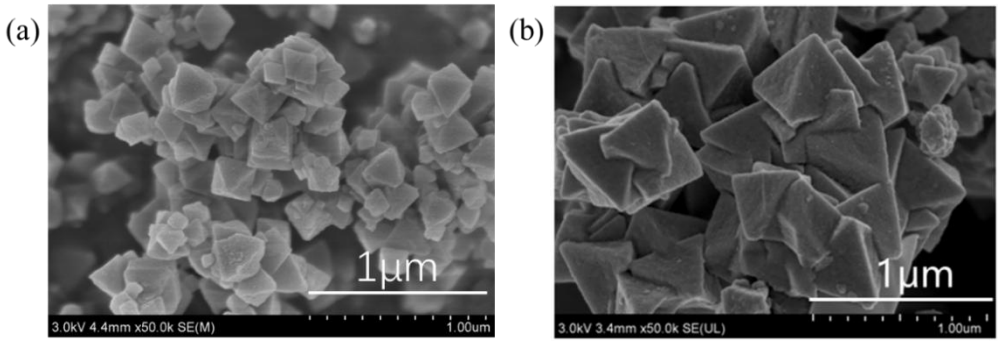
$$\eta_r = m_n / m_0 \times 100\% \tag{6}$$

其中，η_r 是再生效率，%；m_n 和 m_0 分别是 $CaCl_2$@MOF-808 第 n 次再生后的水蒸气吸附量和初始 $CaCl_2$@MOF-808 的水蒸气吸附量。

2 实验结果与讨论

2.1 材料表征

图 3 是 MOF-808 和 $CaCl_2$@MOF-808 的表征结果。由图 3（a）和（b）SEM 图显示，所制备的 $CaCl_2$@MOF-808 以纳米级晶体聚集存在，氯化钙被包裹在 MOF-808 基体的笼内。EDS 能谱分析测试结果如图 3（c）所示，Ca^{2+}离子均匀分布在 $CaCl_2$@MOF-808 测试表面，说明浸渍成功。图 3（d）为 XRD 衍射图谱，MOF-808 的主要特征衍射峰出现在 2θ=4.326°（111）、8.281°（311）和 8.656°（222），与文献中报道的一致[20]。同时复合材料 $CaCl_2$@MOF-808 表现出与纯 MOF-808 相同的衍射峰，说明复合材料的主要成分为 MOF-808。图 3（e）为 MOF-808 和 $CaCl_2$@MOF-808 的傅里叶红外光谱，可以看出，复合材料 $CaCl_2$@MOF-808 在 1369 cm^{-1} 的-COOH 对称伸缩振动峰，1715 cm^{-1} 处的-COOH 伸缩振动峰以及 1652 cm^{-1} 处的-COOH 与 Zr 原子相连接形成的振动峰与 MOF-808 出峰的位置相同。并在 713-756 cm^{-1} 位置都存在苯环 C-C 键伸缩振动峰，说明氯化钙掺杂改性并会对 MOF-808 化学结构造成改变。MOF-808 和 $CaCl_2$@MOF-808 的氮气等温吸附曲线如图 3（f）所示。根据 IUPA 分类，MOF-808 和 $CaCl_2$@MOF-808 的氮气吸脱附等温曲线类型相同，总体趋于 I 型等温曲线，在 p/p_0=0.8~1.0 相对压力区间存在较短的 H1 型回滞环。实验合成的 MOF-808 的 BET 比表面积为 1437.99 m^2/g，孔径为 2.24 nm；$CaCl_2$@MOF-808 的 BET 比表面积为 124.55 m^2/g，孔径略有升高，为 2.74 nm。



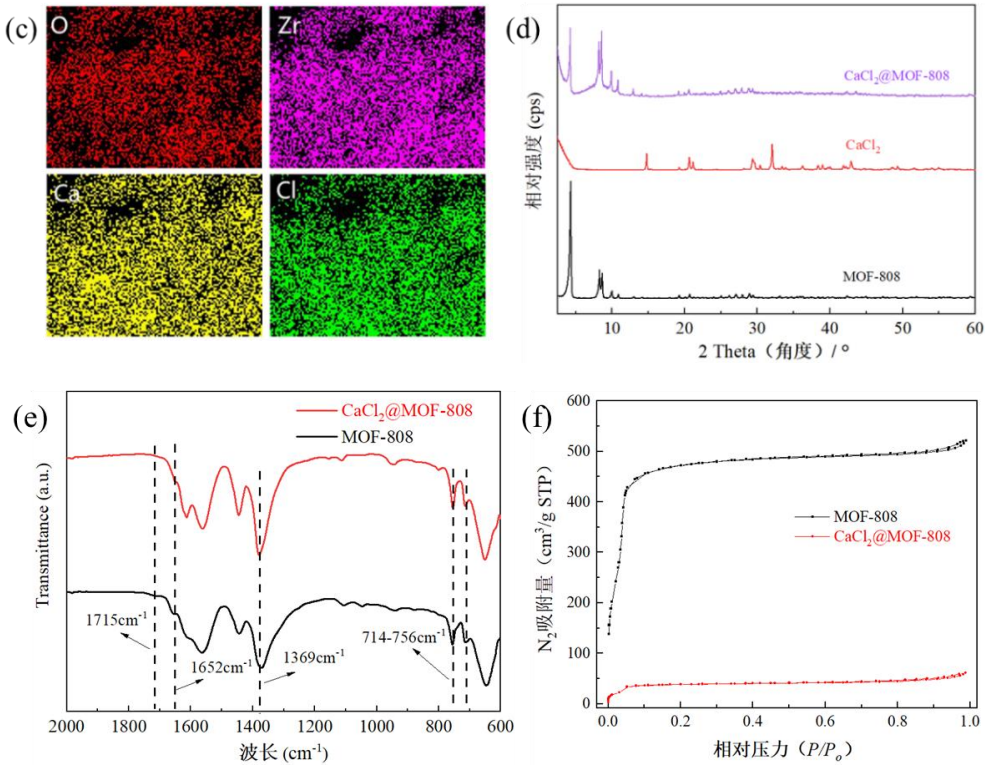


图 3 MOF-808 和 $CaCl_2$@MOF-808 的表征结果。（a）和（b）SEM 图；（c）CaCl2@MOF-808 EDS 能谱分析；（d）XRD 衍射图谱傅；（e）里叶红外图谱；（f）氮气吸/脱附等温曲线。

Fig.3 Characterization results of MOF-808 and $CaCl_2$@MOF-808. (a) and (b) SEM Images; (c) EDS Spectrum Analysis of $CaCl_2$@MOF-808; (d) XRD Diffraction Patterns; (e) Fourier-Transform Infrared Spectrum; (f) Nitrogen Adsorption/Desorption Isotherms.

2.2 温湿度对 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附性能的影响

为了更好地模拟干燥剂在实际系统中的吸附过程，实验分析了复合材料 $CaCl_2$@MOF-808 在 70%RH 下 30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃四种不同温度和 30 ℃温度条件下 30%RH、50%RH、70%RH 和 90%RH 4 种不同湿度下的水蒸气吸附性能。

图 4（a）为复合材料 $CaCl_2$@MOF-808 在 70%RH 4 种不同吸附温度下的吸附曲线，曲线显示，$CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附量随着温度的升高而降低，从 30 ℃ 1.000 $g \cdot g^{-1}$ 的平衡吸附量下降到 60 ℃的 0.763 $g \cdot g^{-1}$；所有温度下复合材料水蒸气吸附量均高于纯 MOF-808 在 30 ℃时的最高吸附量 0.532 $g \cdot g^{-1}$；相对于纯 MOF-808 在 60 ℃的水蒸气吸附量 0.457 $g \cdot g^{-1}$，$CaCl_2$@MOF-808 吸附量增加 66.96%[19]。在 70%RH 4 种不同温度下，纯 MOF-808 水蒸气吸附量均值 0.457 $g \cdot g^{-1}$，标准差 0.046，$CaCl_2$@MOF-808 均值为 0.890 $g \cdot g^{-1}$，标准差为 0.101；这是由于纯 MOF-808 水蒸气吸附过程只存在物理吸附，而 $CaCl_2$@MOF-808 复合材料吸附水蒸气的过程不仅存在物理吸附过程还存在化学吸附过程，化学吸附过程是在吸附剂表面与被吸附分子之间形成化学键，通过化学键力对吸附分子进行捕获。其吸附速率较低，随着温度升高吸附速率则升高，但是过高的温度同样

不利于吸附的发生。复合材料 $CaCl_2$@MOF-808 的吸附速率随着温度上升而增大，刚开始吸附前 30 min 内，吸附速率从高到低分别为 0.0175 $g\cdot g^{-1}\cdot min^{-1}$、0.0164 $g\cdot g^{-1}\cdot min^{-1}$、0.0161 $g\cdot g^{-1}\cdot min^{-1}$、0.0155 $g\cdot g^{-1}\cdot min^{-1}$。随着吸附的进行中后期进入一段较为平缓的吸附过程，$CaCl_2$@MOF-808 吸附速率是由物理吸附和化学吸附共同决定的，因而随着吸收的进行盐浓度逐渐降低因此 $CaCl_2$@MOF-808 的吸附速率也随之下降。

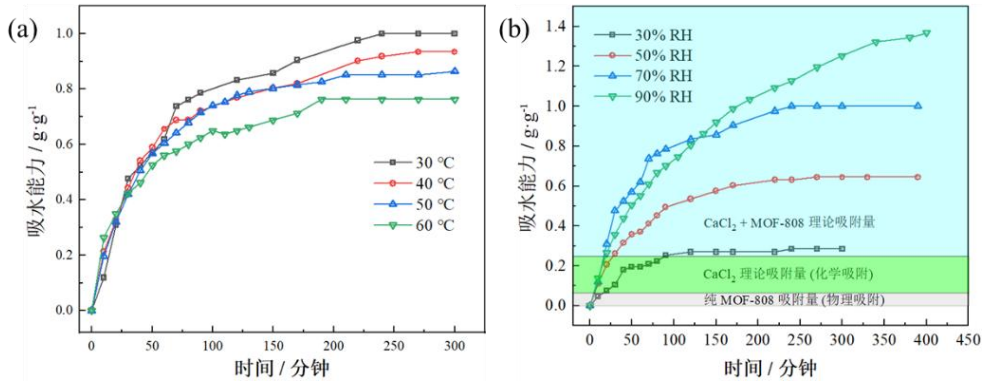


图 4 （a）不同温度（70%RH）和（b）湿度（30 ℃）下 $CaCl_2$@MOF-808 复合材料的吸附曲线

Fig.4 (a) Adsorption isotherms of $CaCl_2$@MOF-808 composite material at different temperatures and (b) different relative humidities.

复合材料 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附过程不仅受温度影响，相对湿度的变化也对其吸附过程有着较大的影响。图 4（b）为复合材料 $CaCl_2$@MOF-808 在 30℃，30%RH、50%RH、70%RH 和 90%RH 4 种工况下的吸附曲线。从图中可以直观地发现 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气平衡吸附量和吸附速率随着相对湿度的增加而增大，$CaCl_2$@MOF-808 的平衡吸附量从 30%相对湿度时的 0.284 $g\cdot g^{-1}$ 提高到 90%相对湿度时的 1.368 $g\cdot g^{-1}$，甚至图中并未观察到吸附达到平衡的趋势。这是因为工况环境中相对湿度 RH 增加意味着水蒸气分压力的提高，这将使得 $CaCl_2$@MOF-808 复合材料在吸附水蒸气时的驱动力加大，进而显著地提高了吸附速率和平衡吸附量。从之前的分析中了解到 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附过程是由物理吸附、化学吸附等多个过程组成的。图 4（b）中对物理吸附和化学吸附过程进行了标记：物理吸附（灰色区域），化学吸附（绿色区域）。理论上物理化学吸附量数值可以由下面的方法确定：$CaCl_2$@MOF-808 的物理吸附过程仅发生在微孔内，所以微孔孔体积所能容纳的水蒸气质量就是最大的理论物理吸附量；参考无水氯化镁发生化学吸附到六水合氯化镁的假设[21]，氯化钙的化学吸附过程也可以假定是无水氯化钙完全吸附到六水合氯化钙转变，所以理论最大化学吸附量可以根据反应盐的掺杂量由公式(7)进行计算获得。

$$m_{chem}=\frac{6M_{H_2O}m_{CaCl_2}}{M_{CaCl_2}m_{com-de}} \tag{7}$$

在式(7)中，M_{H2O} 为水的摩尔质量，$g\cdot mol^{-1}$；m_{CaCl2} 表示掺杂（反应）在 MOF-808 内部氯化钙的含量，g；M_{CaCl2} 为氯化钙的摩尔质量，$g\cdot mol^{-1}$；m_{com-de} 则表示

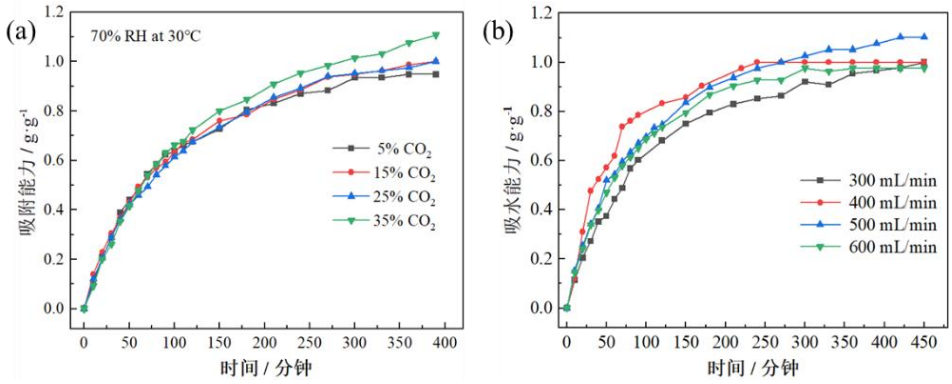
$CaCl_2$@MOF-808 在 100 ℃解吸后的质量，g；而 m_{chem} 是单位质量 $CaCl_2$@MOF-808 的理论最大化学吸附量，$g \cdot g^{-1}$。

在图 4（b）中青色区域是实验测得高于理论物理吸附与理论化学吸附量总量之和的区域，通常认为是由氯化钙（$CaCl_2$）在完成化学吸附过程后生成的六水合氯化钙晶体（$6H_2O \cdot CaCl_2$）继续吸附水蒸气时发生液解与吸收过程所增加的吸附量。比较图 4（b）中 $CaCl_2$@MOF-808 的物理吸附、化学吸附和吸收过程的占比可以发现，在 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附过程中物理吸附对整个吸水量贡献量最小，这与复合材料微孔孔体积有关，而吸收作用对整个吸水量的贡献最大，化学吸附过程的贡献次之。因此在利用好反应盐化学吸附过程的同时充分利用反应盐液解吸收作用可以极大地提高复合材料 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附性能，所以通过耦合 $CaCl_2$@MOF-808 复合材料的物理吸附、化学吸附与吸收过程能更好实现设计该类材料在水蒸气吸附领域的应用。

2.3 含湿气体中二氧化碳对 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附性能的影响

吸附剂工作环境一般较为复杂，干燥介质多由氮气、氧气、二氧化碳、烟尘和水分等气氛组成。为了更贴近实际应用，考虑二氧化碳存在时，$CaCl_2$@MOF-808 对水蒸气吸附效果的影响。图 5（a）为 70%RH，30 ℃工况下 $CaCl_2$@MOF-808 在不同二氧化碳浓度下的吸附曲线。从图中可以发现，二氧化碳与氮气体积比从 5：95 上升到 35：65 的整个过程中，吸附速率几乎不受影响，吸附速率先增加后减缓。吸附进行到 400 min 后，不同二氧化碳浓度下吸附量分别达到 0.948 $g \cdot g^{-1}$、1.000 $g \cdot g^{-1}$、1.000 $g \cdot g^{-1}$、1.107 $g \cdot g^{-1}$，从数据上可以直观地发现气氛中存在二氧化碳几乎不影响材料对水蒸气的吸附效果。

为了进一步验证 $CaCl_2$@MOF-808 是否吸附 CO_2，实验中进行了氮气和二氧化碳混合气的吸附测试（一般情况下，默认材料不吸附氮气）。表 1 为相关的实验参数和测试结果，吸附实验进行之前调试吸附段温度为 30 ℃，氮气吹扫整个实验腔体使得试验段内水分含量降低至 5%以下，使得实验不受水蒸气的影响。从表可以发现，二氧化碳为 15%时的吸附量为 0.0504 $g \cdot g^{-1}$，100% CO_2 下 $CaCl_2$@MOF-808 吸附量仅仅提高了 0.0101 $g \cdot g^{-1}$，这说明二氧化碳浓度的变化不影响材料对其的吸附效果。表 1 和图 5（a）的测试数据说明二氧化碳的存在不影响材料对水蒸气的吸附效果。相关的研究表明降低干燥介质中含氧量，增加 CO_2 浓度有利于保持果蔬干燥后的色泽，降低维生素损失[9, 22, 23]，因此本项研究将为惰性气体干燥果蔬、谷物等提供新策略。



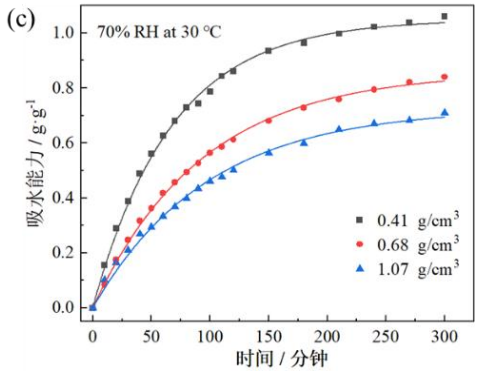


图 5（a）不同二氧化碳浓度下的吸附曲线；（b）不同水蒸气流量 $CaCl_2$@MOF-808 吸附曲线；（c）$CaCl_2$@MOF-808 在不同填料密度下的动态吸水速率

Fig.5 (a) Adsorption isotherms at different carbon dioxide concentrations; (b) Adsorption isotherms at different water flow rates for CaCl2@MOF-808; (c) Dynamic water absorption rate of CaCl2@MOF-808 at different packing densities.

表 1 二氧化碳吸附测试参数

Table1 Carbon dioxide adsorption test parameters

Sample/mg		工况(30 ℃,＜5%RH)	吸附量/$g·g^{-1}$
$CaCl_2$@MOF-808	81.4	15% CO_2	0.0504
	95.8	100% CO_2	0.0605

2.4 水蒸气流量对 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附容量的影响

设置吸附温度为 30 ℃，相对湿度为 70%，在不同氮气流速（300、400、500、600 $mL·min^{-1}$）氛围下进行水蒸气吸附实验。实验开始之前需调节实验工况在 30 min 内保持不变，称取真空干燥的复合材料样品 85 mg 左右置于吸附床内开始吸附实验，间隔 10 min 计量重量变化，整个吸附过程持续 450 min。

图 5（b）是在不同水蒸气流量下测得的 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附曲线。平衡吸附量几乎不受水蒸气流量的影响，复合材料 $CaCl_2$@MOF-808 在 300 $mL·min^{-1}$、400 $mL·min^{-1}$、500 $mL·min^{-1}$ 和 600 $mL·min^{-1}$ 的平衡吸附量分别为 1.000 $g·g^{-1}$、1.000 $g·g^{-1}$、1.101 $g·g^{-1}$、0.956 $g·g^{-1}$。但是随着水蒸气流量的变化，$CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附速率也随之改变，当吹扫流量低于 400 $mL·min^{-1}$ 时，$CaCl_2$@MOF-808 的吸附速率随之增加。当水蒸气流量高于 400 $mL·min^{-1}$ 后，可以观察到吸附速率下降，但曲线变化不明显，这说明了此时主流扩散对吸附速率的影响很小，可以忽略不计。因此，为了避免主流扩散对复合材料吸附动力学的影响，同时考虑氮资源浪费问题，实验中的水蒸气流速控制在 400 $mL·min^{-1}$。

2.5 填料密度对 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附性能的影响

工业干燥机械的水分脱除区域受设备参数限制，使得干燥剂材料的放置空间受限，

因此研究吸附剂的填料密度（材料松散程度）对水蒸气吸附性能的影响具有重要意义。

吸附动力学参数受吸附床填料传热传质性能参数影响，本文在恒温条件下进行吸附性能的研究，将不会考虑传热问题。复合材料 $CaCl_2$@MOF-808 的水蒸气吸附/解吸动力学对于评价吸附的性能和理解水蒸气的吸附过程的整体传质是必要的。此外对水蒸气吸附/解吸动力学进行预测是设计和模拟气体处理装置的必要条件。关于金属有机骨架材料及其衍生材料水蒸气吸附动力学所采用的模型，同时介于水的吸附表现出明显的一阶行为，常使用 Linear Driving Force Model 线性驱动力模型（LDF）来进行拟合[24]。根据 LDF 模型，单个吸附质（纯气体或与惰性气体的混合物）对吸附剂颗粒的吸附速率为：

$$\frac{d\bar{C}(t)}{dt} = k_L[\bar{C}^*(t) - \bar{C}(t)] \tag{8}$$

$\bar{C}(t)$ 表示 t 时刻时的吸附剂颗粒内的吸附质平均浓度，$\bar{C}^*$(t) 为 t 时刻吸附温度和气相分压下颗粒中平衡时的吸附质浓度。变量 k_L 称为有效 LDF 传质系数。由于吸附实验在常压环境下进行，因此可以认定为恒压实验，对(8)积分可得式(9)：

$$f(t) = 1 - e^{K_L t} \tag{9}$$

在水蒸气吸附动力学中更多的使用式(9)的形式[25, 26]。为了更好描述复合材料吸附行为，参考拟一阶动力学模型气体吸附的描述[27, 28]，由(8)式可得：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{10}$$

对上述方程积分可得式(11)：

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{11}$$

其中 q_e 是平衡态时水蒸气吸附量（$g \cdot g^{-1}$），q_t 是 t 时刻的吸附量（$g \cdot g^{-1}$），k_1（min^{-1}）是该模型的速率常数，时间常数τ=1/k。式(9)中 *f(t)* 与式(11)的 q_t/q_e 在数学描述上具有相同的意义，都是随时间的变化量。对方程(11)取对数可得：

$$\ln(1 - \frac{q_t}{q_e}) = -k_1 t \tag{12}$$

将 $\ln(1-q_t/q_e)$ 与 t 进行线性拟合，可得到 k_1，数据处理时，用 t 为 300 min 时刻的吸附量 q_{300} 代替 q_e，得到图 5（c）的拟合曲线和表 2 的 $CaCl_2$@MOF-808 动力学参数。动力学曲线显示吸附量在前 150 min 内迅速增加，在 200 min 后开始缓慢增加在达到平衡。可以观察到速率常数随着填料密度的增加而逐渐降低，时间常数τ随着填料密度的增加而逐渐增加，在相同测试条件下，水蒸气与复合材料固定接触面积，填料密度的增加直接影响材料的孔隙率从而导致传质速率的降低。

一般情况下，吸附剂量的增加可以提供更多的吸附位点数量，使得吸附量增加。而在相同的填料空间内，较大的填料密度将导致传质通道和吸附位点的损失，从而导致 $CaCl_2$@MOF-808 吸附量的下降。例如，填料密度 0.41 $g \cdot cm^{-3}$ 在 300 min 内的水蒸

气吸附量为 1.061 g·g^{-1}，而 1.07 g·cm^3 填料密度的吸附量却下降到 0.709 g·g^{-1}。

表 2 $CaCl_2$@MOF-808 的动力学参数

Table2 Kinetic parameters of $CaCl_2$@MOF-808

Sample			r-squared	k_1	q_{300}
$CaCl_2$@MOF-808	0.044 g	0.41 g·cm^{-3}	0.9978	0.0148	1.048
	0.074 g	0.68 g·cm^{-3}	0.9987	0.0107	0.859
	0.116 g	1.07 g·cm^{-3}	0.9947	0.0102	0.727

2.6 $CaCl_2$@MOF-808 热稳定性与循环稳定性分析

MOF-808、氯化钙和 $CaCl_2$@MOF-808 复合材料的 TGA 结果如图 6（a）所示。Anastasia Permyakova 等[29]对 MIL-100/$CaCl_2$ 和 MIL-127(Fe)/$CaCl_2$ 热重损失分析中将热重损失区域划分为两部分：第一阶段，25 ℃~260 ℃为水分蒸发；第二部分则是有机配体的热解（260 ℃~600 ℃）。MOF-808 水的脱除主要发生在 15 ℃~100 ℃，100 ℃~400 ℃主要是金属有机骨架 MOF-808 的有机成分降解，锆簇脱羟基和羧酸连接物的去除。考虑到 $CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附过程并不是单纯的物理吸附而是多过程组成，因此认为 $CaCl_2$ 掺杂改性的 MOF-808 将导致水分的脱除温度滞后，从图 6（a）可以直观地发现，在 250 ℃之前 $CaCl_2$@MOF-808 相比于 MOF-808 的重量损失明显受温度影响更小，而氯化钙的熔点温度在 773 ℃，在该温度区间氯化钙几乎不会参与重量损失。

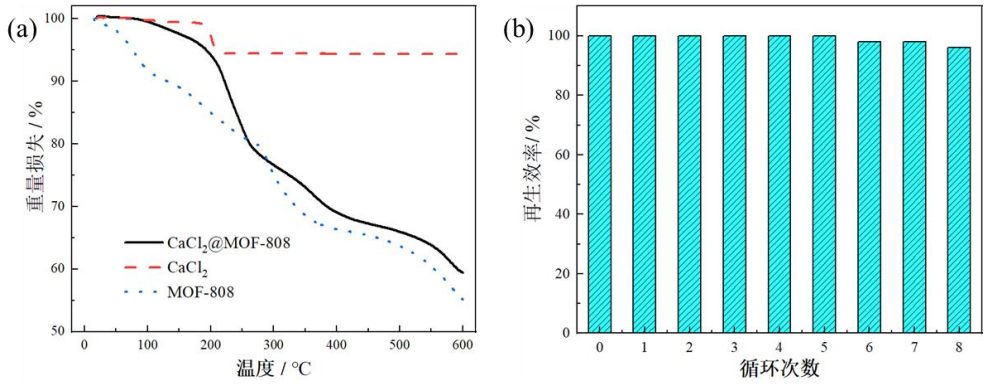


图 6（a）MOF-808、$CaCl_2$ 和 $CaCl_2$@MOF-808 的热重图；（b）$CaCl_2$@MOF-808 的循环再生效率

Fig.6 (a) Thermogravimetric analysis of MOF-808, $CaCl_2$ and $CaCl_2$@MOF-808; (b) Regeneration efficiency of $CaCl_2$@MOF-808

实验中采用常压加热再生法对 $CaCl_2$@MOF-808 循环稳定性进行测试，吸附实验在图 2 所示的试验台进行测试，解吸实验则在真空干燥箱（HZK27BK）内加热进行，解吸温度为 70℃。图 6（b）为 $CaCl_2$@MOF-808 在 30 ℃，70%相对湿度，常压工况下测得的循环再生效率。从图中可以发现 $CaCl_2$@MOF-808 与 MOF-808 基质材料具有同样的循环再生效率，8 次循环后再生效率仍高于 90%[19]。

3 结论

（1）采用浸渍法制备 $CaCl_2$@MOF-808 复合材料，其水蒸气吸附过程包含物理吸附、化学吸附以及吸附后生成的六水氯化钙晶体的水蒸气吸收过程。

（2）随着吸附温度上升，$CaCl_2$@MOF-808 复合材料水蒸气吸附量呈现下降趋势；相对湿度的提高，$CaCl_2$@MOF-808 水蒸气吸附量呈现上升趋势。

（3）动力学拟合发现 LDF 模型可以很好地拟合水蒸气吸附过程，随着填料密度增加吸附速率常数 k_1 降低，这是由于填料密度增加传质通道被破坏导致的。

（4）循环稳定性实验中发现 $CaCl_2$@MOF-808 具有良好的热稳定性以及循环稳定性，8 次循环再生效率均高于 90%。

参考文献

[1] HUANG Y, ZHANG M, MUJUMDAR A S, et al. Dehydrated fruits and vegetables using low temperature drying technologies and their application in functional beverages: a review [J]. Drying Technology, 2022, 41(6): 868-89.

[2] XU B, SYLVAIN TILIWA E, YAN W, et al. Recent development in high quality drying of fruits and vegetables assisted by ultrasound: A review [J]. Food Res Int, 2022, 152: 110744.

[3] BOATENG I D. Recent processing of fruits and vegetables using emerging thermal and non-thermal technologies. A critical review of their potentialities and limitations on bioactives, structure, and drying performance [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2022: 1-35.

[4] ONWUDE D I, HASHIM N, CHEN G. Recent advances of novel thermal combined hot air drying of agricultural crops [J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 57: 132-45.

[5] EL HAGE H, HEREZ A, RAMADAN M, et al. An investigation on solar drying: A review with economic and environmental assessment [J]. Energy, 2018, 157: 815-29.

[6] 王教领. 特色果蔬转轮热泵联合干燥节能试验与优化 [D]. 北京; 中国农业科学院, 2021.
Wang Jiaoling. Energy Saving Test and Optimization of Combine Drying of Special Fruits and Vegetables by Dehumidification Wheel and Heat Pump [D]. China Academic Journal Electronic Publishing House, 2021.

[7] ALOLGA R N, OSAE R, ESSILFIE G, et al. Sonication, osmosonication and vacuum-assisted osmosonication pretreatment of Ghanaian garlic slices: Effect on physicochemical properties and quality characteristics [J]. Food Chem, 2021, 343: 128535.

[8] OSAE R, ESSILFIE G, ALOLGA R N, et al. Application of non-thermal pretreatment techniques on agricultural products prior to drying: a review [J]. J Sci Food Agric, 2020, 100(6): 2585-99.

[9] HAWLADER M N A, PERERA C, TIAN M, et al. Drying of guava and papaya: Impact of different drying methods [J]. Drying Technology, 2006, 24(1): 77-87.

[10] 张晋维, 李平, 张馨凝, et al. 水稳定性金属有机框架材料的水吸附性质与应用 [J]. 化学学报, 2020, 78(07): 597-612.
Zhang Jinwei, Li Ping, Zhang Xinning, et al. Water Adsorption Properties and Applications of Stable

Metal-organic Frameworks [J]. ACTA CHIMICA SINICA, 2020,78(07):597-612.

[11] DUAN J G, PAN Y C, LIU G P, et al. Metal-organic framework adsorbents and membranes for separation applications [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2018, 20: 122-31.

[12] HOU J, ZHANG H C, SIMON G P, et al. Polycrystalline Advanced Microporous Framework Membranes for Efficient Separation of Small Molecules and Ions [J]. Adv Mater, 2020, 32(18).

[13] LI L B, LIN R B, KRISHNA R, et al. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites [J]. Science, 2018, 362(6413): 443-+.

[14] FURUKAWA H, GANDARA F, ZHANG Y B, et al. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials [J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(11): 4369-81.

[15] LI Z-Q, YANG J-C, SUI K-W, et al. Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal [J]. Mater Lett, 2015, 160: 412-4.

[16] LIU Z, GAO W, QI X, et al. Experimental study on salt-metal organic framework composites for water absorption [J]. Inorg Chim Acta, 2020, 500.

[17] XU J, LI T, CHAO J, et al. Efficient Solar-Driven Water Harvesting from Arid Air with Metal–Organic Frameworks Modified by Hygroscopic Salt [J]. Angewandte Chemie - International Edition, 2020, 59(13): 5202-10.

[18] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60: 309-19.

[19] 陈飞, 丁玉栋, 马丽娇, et al. 微波合成 MOF-808 及其水蒸气捕集特性 [J]. 化工进展: 1-9.
Chen Fei, Ding Yudong, Ma Lijiao, et al. Microwave synthesis of MOF-808 and its water vapor uptake characteristics [J]. Chemical Industry and Engineering Progress:1-9

[20] FURUKAWA H, GANDARA F, ZHANG Y B, et al. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(11): 4369.

[21] 许嘉兴, 李廷贤, 王如竹. 氯化镁/沸石复合材料的吸附特性及储热性能 [J]. 化工学报, 2016, 67(S2): 348-55.
Xu Jiaxing, Li Tingxian, Wang Ruzhu. Sorption characteristicies and heat storage performance of MgCl2/13X zeolite composite sorbent [J]. CIESC Journal, 2016, 67(S2):348-55.

[22] LIU Y-H, MIAO S, WU J-Y, et al. DRYING AND QUALITY CHARACTERISTICS OF FLOS LONICERAE IN MODIFIED ATMOSPHERE WITH HEAT PUMP SYSTEM [J]. J Food Process Eng, 2014, 37(1): 37-45.

[23] ERENTURK S, GULABOGLU M S, GULTEKIN S. The effects of cutting and drying medium on the vitamin C content of rosehip during drying [J]. Journal of Food Engineering, 2005, 68(4): 513-8.

[24] SIRCAR S, HUFTON J R. Why does the Linear Driving Force model for adsorption kinetics work ? [J]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 2000, 6(2): 137-47.

[25] ARISTOV Y I, GLAZNEV I S, GIRNIK I S. Optimization of adsorption dynamics in adsorptive chillers: Loose grains configuration [J]. Energy, 2012, 46(1): 484-92.

[26] TEO H W B, CHAKRABORTY A, KAYAL S. Post synthetic modification of MIL-101(Cr) for S-shaped

isotherms and fast kinetics with water adsorption [J]. Appl Therm Eng, 2017, 120: 453-62.

[27] LIU Q, SHI J, ZHENG S, et al. Kinetics Studies of CO2 Adsorption/Desorption on Amine-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(29): 11677-83.

[28] LAWTAE P, TANGSATHITKULCHAI C. The Use of High Surface Area Mesoporous-Activated Carbon from Longan Seed Biomass for Increasing Capacity and Kinetics of Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution [J]. Molecules, 2021, 26(21).

[29] PERMYAKOVA A, WANG S, COURBON E, et al. Design of salt-metal organic framework composites for seasonal heat storage applications [J]. J Mater Chem A, 2017, 5(25): 12889-98.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：

导电聚合物水凝胶的离子热电效应及应用

赵春雨 1，宋东兴 2，赤骋 3，马维刚 1*
（单位，城市 邮编）小五号宋体
（1. 清华大学工程力学系热科学与动力工程教育部重点实验室，北京 100084
2. 郑州大学力学与安全工程学院，郑州 450001
3. 华北电力大学能源动力与机械工程学院， 北京 102206）
（Tel：（010）62799652，Email：maweigang@tsinghua.edu.cn）

摘要： 离子热电材料由于极高的塞贝克系数而受到广泛关注，其通常由聚合物构成空间网络、离子源提供自由离子，由于在不同温度下阴阳离子表现出不同的运动趋势而产生电压差。导电聚合物由于电子和空穴能沿分子链移动而具有导电性，其水凝胶兼具电子和离子的传导作用，在本研究中采用 PEDOT:PSS 作为基体，以 NaCl 作为离子源，在不同温度下烘干得到离子凝胶。研究发现随着定型温度的提升，材料可以从离子型热电材料转换为电子型热电材料。通过构建离子回路，首次在离子热电材料中提出利用电摩擦力实现电能的持续输出，在实验上证明了该方法的可行性，成功实现了基于此原理的热电转化器件的制作。

关键词： 离子热电，导电聚合物，定型温度，能量转化

0 前言

离子热电材料利用离子的热扩散效应产生电压，近年来以聚合物为基体的离子热电材料表现出高达 43.8 mV/K 的塞贝克系数[1]，高于电子型热电材料约 3 个数量级，这是因为聚合物构成的空间网络对不同离子具有选择性，使阴阳离子在温差作用下扩散系数的差异进一步增大。高塞贝克系数和聚合物的可弯曲特性使离子热电材料在低品位能源利用、传感、柔性电子等领域展现出了很大潜力[2-4]。

离子热电材料虽然能产生很高的开路电压，但其充放电行为是电容器模式，储存的电量有限且无法持续供电，这也成为了限制离子热电发展的核心问题。很多研究针对这一问题给出了解决方法，如加入氧化还原电对[5]、周期性更换正负极[6]等，这些措施都在一定程度上提升了离子热电器件的功率，拓展了离子热电的应用场景。

导电聚合物水凝胶是一类特殊的导电材料，综合了水凝胶和导电聚合物的优点。聚合物链可以作为电子和空穴的传输路径，水凝胶的网状结构有助于离子和电子的扩散。PEDOT:PSS 是由 3,4-乙烯二氧噻吩单体的氧化聚合物（PEDOT）和聚苯乙烯磺酸盐（PSS）两种分子组成的二嵌段共聚物，是当前应用最常见的导电聚合物之一，具有一定柔性、电导率高、生物相容性好、在高温空气中具有较好的稳定性和耐湿性[7]。

导电聚合物水凝胶在超级电容器、燃料电池、太阳能电池、医疗电极等领域已经有了很多应用，但在离子型热电材料上的应用前景却被一定程度上忽视了。这是因为从离

子热电的原理上来看，聚合物基体的导电性是不利于材料的热电性能，因为离子扩散产生的电压差会被材料内部的载流子输运中和，从而无法表现出很高的塞贝克系数，材料中导电组分含量过高会使整个体系趋向于电子型热电材料。针对这一问题，本研究提出了一种新型的能量转换方式，通过给离子凝胶构造离子回路，使离子可以在温差和浓差驱动下保持定向移动，在此基础上通过电摩擦力拖动分子链中空穴的移动，使材料在温差下产生可持续的电流。这种新型的能量利用方式有效解决了离子热电无法实现连续能量输出的特点，有望实现离子热电的商业化和产业化。

1 实验部分

1.1 材料制备与表征

材料上使用 1.5wt%的 PEDOT:PSS 水溶液与二甲基亚砜（DMSO）在室温下混合搅拌 6 小时[8]，搅拌均匀后加入 0.02M 的 NaCl 作为离子源，再搅拌 6 小时得到混合均匀的溶液，使用材料的结构式如图 1（a）所示。将搅拌后的溶液滴在玻璃片上，使用胶带覆盖住部分玻璃片，让溶液仅滴落在玻璃片的 U 型区域上，如图 2（a）所示。将铺有溶液的玻璃片放在热台上烘干，为了避免水发生沸腾，将定型温度分别取 50℃、60℃、70℃、80℃、90℃，根据温度烘干时长在 90min 至 20min 不等，以材料表面干燥程度为准。烘干后揭下胶带，得到的 PEDOT:PSS/NaCl 薄膜如图 1（b）所示。

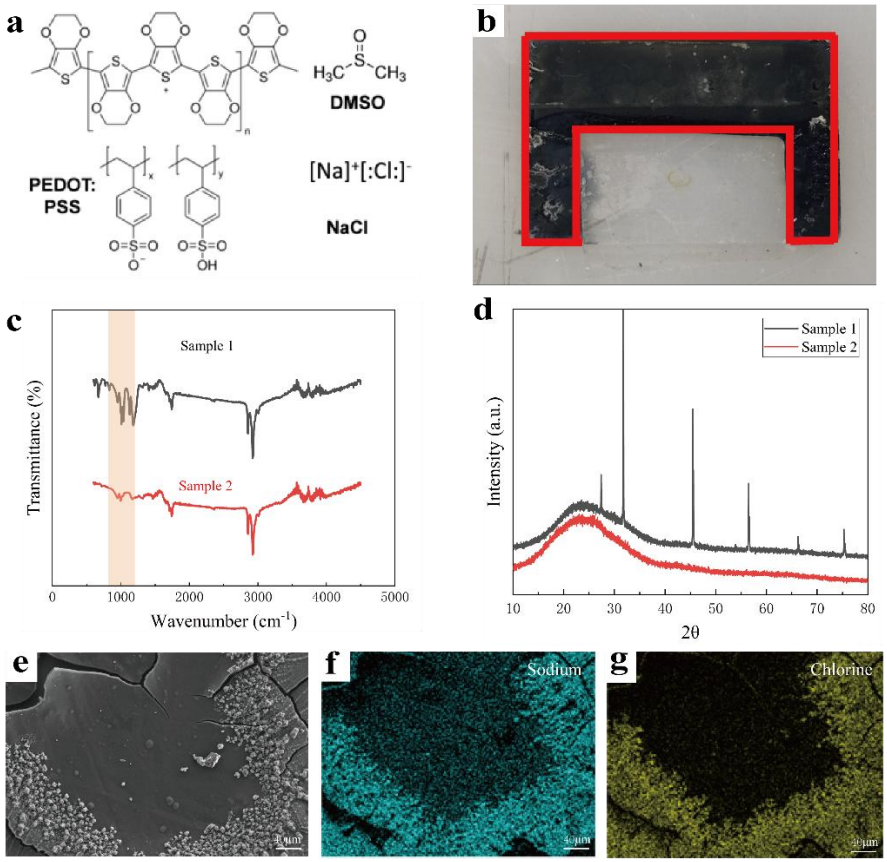


图 1 材料制备与表征 （a）使用材料结构式；（b）制备得到的薄膜；（c-d）FTIR 和 XRD 表征结果，

样品 1 为 PEDOT:PSS 薄膜，样品 2 为掺混了 NaCl 的 PEDOT:PSS 薄膜；（e-g）SEM 表征图

通过相关表征技术可以发现 NaCl 的加入改变了 PEDOT:PSS 的状态，实现了有效的掺混，以 60℃下制备得到的材料为分析对象。我们比较了制备得到的 PEDOT:PSS/NaCl 的薄膜（样品 1）和 PEDOT:PSS 薄膜（样品 2）的 X 射线衍射光谱（XRD），样品 1 中的衍射峰是材料中以晶体形式存在的 NaCl 引起的，两个样品在 2Θ～25° 处的波包也与 PEDOT:PSS 的信号一致（图 1（c））。傅里叶变换光谱 (FTIR)被用来探测 PEDOT: PSS/NaCl 热电薄膜中的结构和化学成份（图 1（d））。由于 Na^+ 和 Cl^-离子在 PEDOT: PSS 链上的吸附，在样品 1 中观察到在约 1000cm^{-1}(代表 S-苯基和 S-O 键)处有明显波动，这表明 PEDOT: PSS 基质中的离子混合良好，且离子掺混对 PSS 的振动模式有显著影响，这也与 PSS 主要传导离子这一共识一致。扫描电子显微镜（SEM）图像见图 1（e-g）所示，通过元素扫描可以明显发现体系中的 NaCl 含量是过量的并且在表面有析出结晶，PEDOT:PSS 薄膜本身存在裂纹。通过电化学工作站和探针测量得到该材料室温下的电子和离子电导率分别为 0.148 S cm^{-1} 和 0.166 mS cm^{-1} ，表示 PEDOT: PSS/NaCl 热电薄膜为混合离子导体。

1.2 热电性能测试

测试过程使用热电片来施加温差，通过给两个热电片相反的电压（±3V），使两热电片可以保持恒定的温差。将做好的 PEDOT:PSS/NaCl 导电膜与粘有铜箔胶带的两个玻璃片夹在一起，从而保证两者的紧密接触。使用 Keithley 2002 采集铜箔的电压，将 T 型热电偶布置于铜箔与导电膜接触位置附近，通过 NI 9213 和 9162 模块采集热电偶的电压并转化为温度数据。使用 Labview 同时采集电压和温度数据，测试装置如图 2（a）所示。

2 结果与讨论

2.1 定型温度对热电性能的影响

通过周期性改变施加在热电片上的电压，即给材料两端不同的温差，在不同温差下测量稳定电压，拟合计算可以得到塞贝克系数。在 50℃下烘干溶液得到离子凝胶，第一个样品烘干 120min 得到相对干燥的离子热电薄膜，第二个样品烘干 30min 后得到相对湿润的离子热电薄膜。测量发现干燥样品的塞贝克系数为 5.83 mV/K，湿润样品为 11.96 mV/K，50℃下烘干得到的 PEDOT:PSS/NaCl 水凝胶为典型的 P 型离子热电材料，且湿润的样品因为里面仍有很多水存留，协助离子进行扩散，所以表现出更高的塞贝克系数。

定型温度指的是在凝胶制备过程中所处的温度，即溶剂挥发时体系的温度，定性温度对体系中水份蒸发和分子聚集状态都有影响，升温可以使水份蒸发速度加快，使薄膜出现更多的微观裂纹，且温度更高最后体系所剩水份更少。虽然微观裂纹会影响载流子输运，但随着热定型温度的升高，分子链由最初的无序的散乱排列状态转变为局部有序定向排列，大分子沿纤维轴向的取向度逐渐提高，纤维的结晶结构逐渐完善。结晶结构的完善有助于导电分子间在高聚物主体中形成良好的导电通路，降低了载流子沿高聚物主链的迁移势垒。通过测试可以发现温度提高总体上提高了薄膜的导电性能，导电性的提高使材料从离子型热电材料（<60℃）向电子型热电材料转变（>60℃）。因此针对导

电聚合物水凝胶，存在离子型向电子型的转变温度，这一温度与材料的微观结构关联密切，是影响热电性能的关键因素。

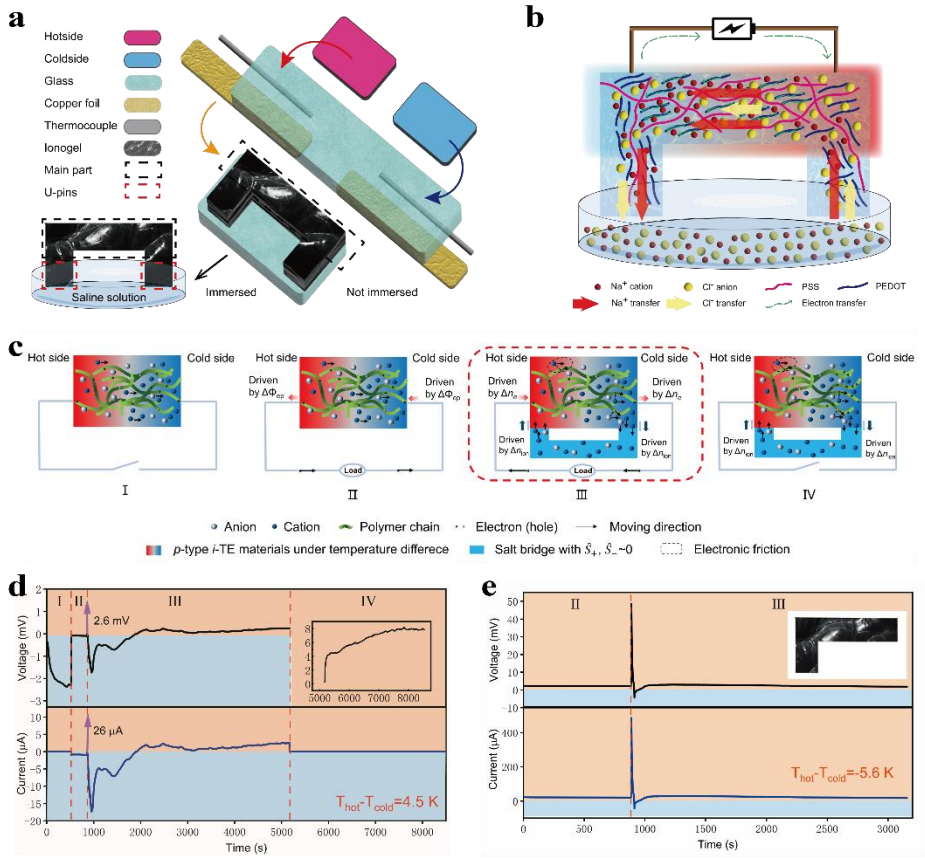


图 2 热电性能测试（a）测试装置示意图；（b）连续发电原理图；（c）热电测试四阶段：阶段 I 不浸没/开路，阶段 II 不浸没/负载，阶段III 浸没/负载，阶段IV 浸没/开路；（d）测试结果；（e）无离子通路时测试结果

2.2 外置离子回路实现能量持续输出

将 U 型 PEDOT:PSS/NaCl 水凝胶浸泡于 NaCl 溶液中，原本阳离子主导的移动会由于电摩擦力变成阳离子拖拽电子运动，阳离子因为离子回路并不会在冷端聚集，这就导致 P 型热电材料转变成 N 型，如图 2（b）所示。在这个体系中，NaCl 溶液起到了盐桥的作用，为整个体系的外接离子回路，使整个体系的“传送带”模式可以持续进行下去，从而实现了连续发电。

实验中为了证明上述模式的可行性，分四个阶段测试了体系的电压和电流曲线，如图 2（c）所示。在阶段 I 材料表现为 P 型的离子热电材料；阶段 II 连接负载，材料迅速放电；阶段III开始浸没，浸没瞬间由于水的引入导致产生电压脉冲，但很快离子通路建立，离子开始拖拽电子在材料两端产生电压差，电压变号，并且可以逐渐上升并且保持；阶段IV在保持浸没的情况下断开负载回到开路状态，电子不断被拖拽而积累，电压逐渐

升高。图 2（d）为实际测量得到的结果，在 4.5K 的温差下，第一阶段 U 型引脚不浸没在溶液中，电压在 500s 内逐步增加到-2.3 mV 并保持稳定，表现为 p 型 i-TE 材料，小的塞贝克系数是离子与电子共同作用的结果；第二阶段接入 100 Ω 的负载，电压迅速回落到 80μV，稳定电流为-0.8μA，此时是电子型热电材料放电的结果，因为在小负载下离子极化积累的电荷迅速被释放了；第三阶段 U 型引脚浸没于 NaCl 溶液中，且保持负载连接，由于离子回路的形成，离子不会在电极聚集，而是形成了连续的离子通量，拖曳电子实现电量的输出，电压与二阶段符号相反，证明了电子的反向移动，这个阶段的输出功率从二阶段的 25μW cm^2 提升到 244 μW cm^2，将性能提升了 8.77 倍；最后在四阶段，负载断开，由于电子不能在外电路自由移动，导致两端发生电子积累，最终电压稳定到 8mV。为了证明这一现象并不是由于水引入体系导致的，在对照实验中将 U 型引脚去掉一端（图 2（e）），然后进行浸泡实验，发现在没有离子通路形成的情况下，电压在二三阶段并不会出现反号的现象。基于上述实验结果可以发现这四个阶段与理论上所构想的保持一致，直接证明了基于“传送带”原理连续发电的可行性，且显著提升了材料的发电效率。

单个离子热电薄膜的性能面向实际应用必须要进行适当的串联，以达到更大的、可使用的电量输出。为了证明所开发材料的可串联性，我们制作了 7 片热电薄膜并与电极进行组装（图 3（a）），将这 7 片薄膜用胶粘于铝板的一侧，在另一侧施加热源，材料另一侧即为空气，构成了温度梯度（图 3（b））。在近 10K 的温差下，该热电器件实现了在 10kΩ负载下连续 94mV 的电压输出（图 3（c）），且可以在 24h 内连续工作。从成本上来看， PEDOT:PSS 的成本较高，但目前导电聚合物的合成成本普遍较高，而且 NaCl 的加入比常用的加入离子液体提高导电性的方法相比已经降低了很多成本。上述实验现象及分析证明了该材料和发电模式面向实际应用和工业生产的可行性。

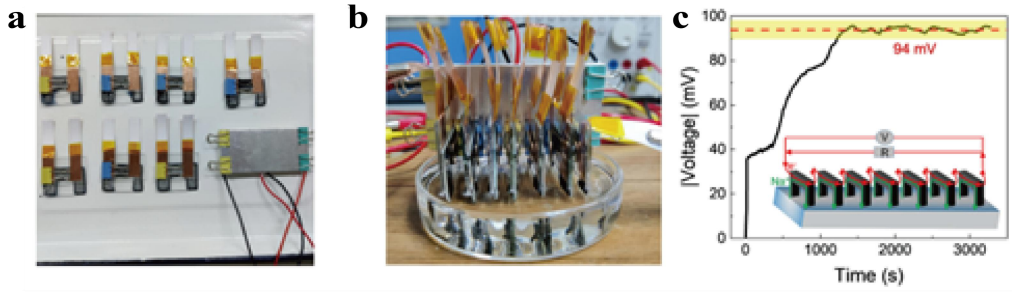


图 3 热电器件制作与测试（a）单个薄膜与电极组装；（b）7 个单体粘于铝板上，铝板另一侧施加热源，与材料另一侧的空气形成温差；（c）连续发电的性能测试

3 结　论

本文系统研究了导电聚合物水凝胶的离子热电效应及应用，以 PEDOT:PSS 为基体、NaCl 为离子源制备了 PEDOT:PSS/NaCl 水凝胶，发现定型温度对水凝胶的热电性能有很大影响，当定性温度高于 60℃，材料从离子型向电子型热电材料转变。进一步根据导电聚合物水凝胶的特点设计了新型的温差发电方法，利用电摩擦力，构建离子回路，使用离子拖动电子进行发电。实验验证了这一想法的可行性，改进了原热电材料的能量利用

方法，发现这种能量利用方式在 100Ω的负载下，功率为电子型发电模式的 8.77 倍。进一步通过将 7 片热电薄膜串联，实现了 10K 温差下 94 mV 的连续电压输出，证明了该连续发电模式显著提升了离子热电的发电效率，具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] Liu Zhuo, Cheng Hanlin, Le Qiujianet al. Giant Thermoelectric Properties of Ionogels with Cationic Doping. Advanced Energy Materials, 2022, 12（22）: 2200858.

[2] Prete Domenic, Colosimo Alessia, Demontis Valeriaet al. Heat‐Driven Iontronic Nanotransistors. Advanced Science, 2023: 2204120.

[3] Liao Mingna, Banerjee Debashree, Hallberg Tomaset al. Cellulose‐Based Radiative Cooling and Solar Heating Powers Ionic Thermoelectrics. Advanced Science, 2023: 2206510.

[4] Xia Mingyang, Pan Na, Zhang Chaoet al. Self-Powered Multifunction Ionic Skins Based on Gradient Polyelectrolyte Hydrogels. ACS Nano, 2022, 16（3）: 4714-4725.

[5] Han Cheng-Gong, Qian Xin, Li Qikaiet al. Giant thermopower of ionic gelatin near room temperature. Science, 2020, 368（6495）: 1091-1098.

[6] Chi Cheng, Liu Gongze, An Mengetal. Reversible bipolar thermopower of ionic thermoelectric polymer composite for cyclic energy generation. Nature Communications, 2023, 14（1）

[7] Imae Ichiro, Uehara Hiroki, Imato Keiichiet al. Thermoelectric Properties of Conductive Freestanding Films Prepared from PEDOT:PSS Aqueous Dispersion and Ionic Liquids. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022

[8] Lu Baoyang, Yuk Hyunwoo, Lin Shaotingetal. Pure PEDOT:PSS hydrogels. Nature Communications, 2019, 10（1）

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233100

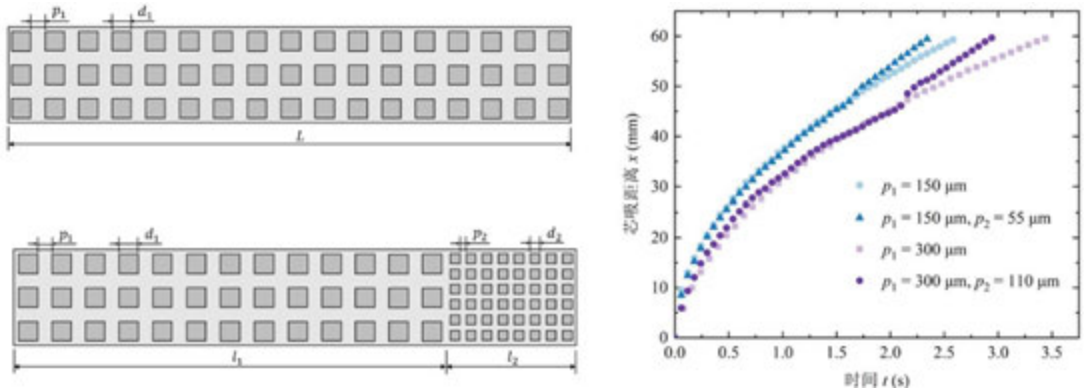
梯度微柱芯强化毛细输运性能的解析模型与实验验证[1]

杨博凯[1]，程鑫[1]，徐然[1]，李春煜[1]，吴静怡[1]，杨光[1*]

（[1]上海交通大学机械与动力工程学院，上海 200240）

(Tel: 18817556106, Email: y_g@sjtu.edu.cn)

摘要： 多孔毛细芯中液体的输运性能取决于毛细力和流动阻力间的动态博弈。 非均匀多孔体系能够促进基于毛细作用的可调控液体输运。其中，通过构建结构梯度来实现不对称液体输运的方法对于表征功能多孔介质的独特流动方式和优化设计至关重要。为了定量明确梯度结构对液体毛细输运的调控规律，本文以两级梯度微柱芯为例展开其液体芯吸研究。针对微柱阵列结构的多孔毛细芯，通过不同微柱间隙大小来构建结构梯度，建立了固定孔隙率和长度约束下的非均匀微柱阵列结构液体芯吸模型，定量分析了间隙比和长度比对芯吸过程的影响，获得了使芯吸时间最短的结构参数。依据理论计算结果，利用光刻法获得微柱阵列结构，并开展水平方向上的毛细芯吸实验。理论模型和实验验证结果均表明，在给定的总长度和孔隙率下，微柱间隙大小沿芯吸方向呈负梯度的非均匀毛细芯具有更短的芯吸时间。对于优化后的非均匀微柱阵列毛细芯，液体的芯吸时间比均匀毛细芯缩短约 13%。



(a) 均匀及两级微柱阵列芯示意图 (b) 毛细芯吸实验结果

(a) Schematic of uniform and two-stage micropillar array wick (b) Results of capillary wicking experiment

图 1 两级微柱芯结构示意图及其对毛细输运性能的强化

FIG. 1 Schematic of two-stage micropillar array wick and its enhancement of capillary transport performance

关键词： 非均匀多孔介质，毛细芯吸，流动阻力

[1] 国家自然科学基金资助项目（52276013）

梯度微柱芯强化毛细输运性能的解析模型与实验验证[1]

杨博凯[1]，程鑫[1]，徐然[1]，李春煜[1]，吴静怡[1]，杨光[1*]

（[1]上海交通大学机械与动力工程学院，上海 200240）

(Tel: 18817556106, Email: y_g@sjtu.edu.cn)

摘要：多孔毛细芯中液体的输运性能取决于毛细力和流动阻力间的动态博弈。本文建立了两级非均匀微柱阵列毛细芯的液体芯吸模型，定量分析了间隙比和长度比对芯吸过程的影响，获得了使芯吸时间最短的结构参数。理论模型和实验验证结果均表明，在给定的总长度和孔隙率下，微柱间隙大小沿芯吸方向呈负梯度的非均匀毛细芯具有更短的芯吸时间。对于优化后的非均匀微柱阵列毛细芯，液体的芯吸时间比均匀毛细芯缩短约 13%。

关键词：非均匀多孔介质，毛细芯吸，流动阻力

0 前言

液体在多孔介质中的输运性能由毛细力和流动阻力共同决定。对于均匀多孔介质，间隙较大的结构流动阻力较小，但同时较小的毛细力可能导致液体流动的驱动力不足；对于间隙较小的结构，驱动液体流动的毛细力较大，流动阻力也较大。在追求更优的液体输运性能时，由于毛细力和流动阻力对孔隙大小的要求存在着博弈关系，因此通常利用双尺度效应来平衡二者的综合作用。

在自然界中，存在大量天然的材料和结构能够通过控制其微/纳米表面结构与液体之间的相互作用来定向和自发地输送液体[1]，例如水鸟喙[2]、蜘蛛丝[3]、猪笼草[4]等。研究发现，这些定向和不对称的液体输运总是存在于非均匀表面上，其中液体的运动受不同的几何结构（如大小、形状和空间分布）和材料性质（如润湿性）的控制[5]。

受自然形态的启发，非均匀多孔体系能够促进基于毛细作用的可调控液体输运，并广泛应用于相变传热（涉及液体输送）、水分管理、水收集、选择性液体分离和微流控等邻域[1,5,6]。其中，不对称液体输运的机理和模型对于表征功能多孔介质的独特流动方式和优化设计至关重要。

在具有不对称液体输运现象的多孔体系中，沿不同流动方向具有不同的液体输运特性，

[1] 国家自然科学基金资助项目（52276013）

且在一个方向上液体输运最快。其中，基于结构梯度的方法在理论及实验中均获得了较好的效果。例如，Reyssat 等人通过排列不同直径的珠子研究了具有渗透率梯度的多孔系统，观察到负渗透率梯度下的芯吸速度最快[7]；Bal 等人发现不同孔隙率、孔径和厚度的多孔层之间的不同组合能够产生不同的液体输运模式[8]；Shou 等人分别提出了变截面三维圆管、变孔隙率多孔层、变截面多孔介质和梯形多孔介质的归一化液体芯吸时间，为优化多层多孔介质的尺寸提供了重要的理论依据[9, 10]。

为了定量明确梯度结构对液体毛细输运的调控规律，本文以两级梯度微柱芯为例展开其液体芯吸模型研究。依据不对称液体输运机理，针对微柱阵列结构的多孔毛细芯，通过不同微柱间隙大小来构建结构梯度，以调整局部区域对于整体液体流动的贡献，获得更优的液体芯吸性能。利用光刻法获得微柱阵列结构，并开展毛细芯吸实验，对理论分析结果进行验证。

1 两级非均匀微柱阵列结构液体芯吸模型

建立固定孔隙率和长度约束下的非均匀微柱阵列结构液体芯吸模型，忽略重力的影响。模型中的非均匀微柱阵列毛细芯由微柱间隙和阵列区域长度不同的两部分组成，忽略液体在不同区域过渡处的作用。由于一定间隙的均匀结构在给定约束条件下具有恒定的芯吸时间，因此非均匀结构的芯吸时间通过与均匀结构对照进行归一化。

1.1 模型参数与条件设定

两级非均匀微柱阵列毛细芯及其对照均匀毛细芯的结构示意图如图 1 所示，其中，d_i 表示第 i 级区域的微柱边长，p_i 表示第 i 级区域的相邻微柱间隙，l_i 表示第 i 级区域沿流动方向所占的长度。对于两级结构，规定间隙较大的微柱阵列结构为第一级区域，间隙较小的微柱阵列结构为第二级区域，液态工质从第一级区域单向流动到第二级区域。对照均匀毛细芯长度为 L，微柱间隙均为 p_1。根据总长度相等的约束条件，有：$l_1+l_2=L$。

取正方形微柱边长与相邻微柱间距离的比值为固定常数 a，即 $d_i/p_i=a$，所有微柱高度取为一致。因此，各级区域的孔隙率相等：$\varepsilon_i=\varepsilon$，从而各级区域的流动横截面积也相等：$A_i=A$。

对于微柱阵列型毛细芯，渗透率通常可以表示为孔隙率与微柱特征尺寸的函数，即：$K=f(\varepsilon,r^2)$ [11]。取正方形微柱边长 d_i 为其特征尺寸，在孔隙率一定的条件下，毛细芯渗透率仅为微柱间隙的函数，即：

$$K_i = f(\varepsilon, d_i^2) = cr_{pi}^2 \tag{1}$$

其中 c 为常数，孔隙半径 $r_{pi}=p_i/2$。

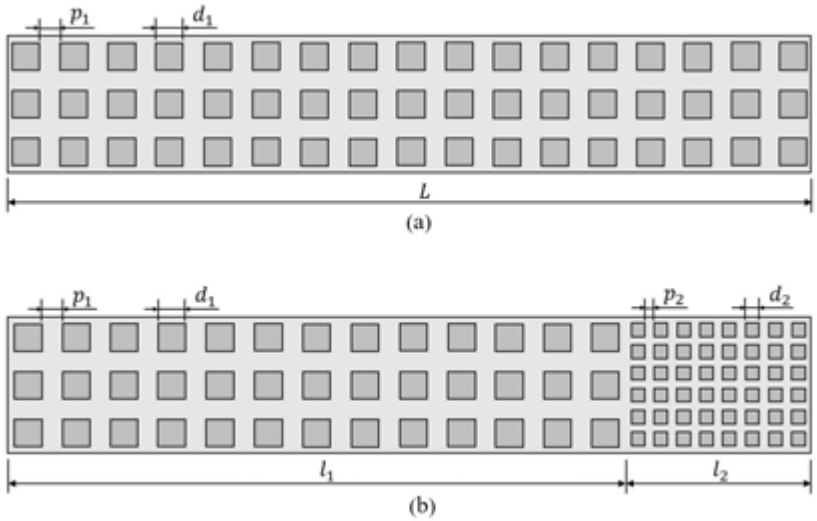


图 1 均匀微柱阵列及两级非均匀微柱阵列毛细芯示意图

FIG. 1 Schematic of uniform micropillar array and heterogeneous two-stage micropillar array capillary wick

定义两级之间的间隙比 m 和长度比 n 分别为：

$$m = r_{p2} / r_{p1} \tag{2}$$

$$n = l_2 / l_1 \tag{3}$$

1.2 基于力学平衡的解析求解

多孔毛细芯中液体自发输运的根本原因在于气液两相界面处存在压力差，即毛细压力。由于毛细压力驱动液体流动的雷诺数较低，因此，本研究中将惯性效应造成的压力损失忽略不计，仅考虑粘性流动的压降。

液体流入第一段时，驱动力为前端液面的毛细力：

$$\Delta P_{cap,1} = -\frac{2\sigma cos\theta}{r_{p1}} \tag{4}$$

液体流量由达西定律确定：

$$Q = A_1 u = -\frac{A_1 K_1}{\mu}\frac{\partial P}{\partial x} \tag{5}$$

其中速度 $u = \frac{\partial x}{\partial t}$ 。

因此，粘性流动驱动下的流动压降为：

$$\Delta P = -\mu Q \int_0^x \frac{1}{A_1 K_1} dx = -\mu \frac{\partial x}{\partial t} \int_0^x \frac{1}{K_1} dx = -\mu \frac{\partial x}{\partial t}\frac{x}{K_1} \tag{6}$$

由毛细压力与流动阻力平衡：

$$\frac{2\sigma cos\theta}{r_{p1}} = \mu \frac{\partial x}{\partial t}\frac{x}{K_1} \tag{7}$$

得到液体流过第一级微柱阵列区域所需的时间为：

$$t_{g,1} = \frac{\mu}{2\sigma\cos\theta} r_{p1} l_1 \frac{l_1}{2K_1} \tag{8}$$

将渗透率与间隙的关系 $K_i = cr_{pi}^2$ 代入，得：

$$t_{g,1} = \mathrm{C}\frac{l_1^2}{2r_{p1}} \tag{9}$$

其中，常数 $\mathrm{C} = \frac{\mu}{2c\sigma\cos\theta}$

液体流至第二段时，驱动力为前端液面的毛细力：

$$\Delta P_{cap,2} = -\frac{2\sigma\cos\theta}{r_{p2}} \tag{10}$$

此时，流动阻力为流经区域的流动压降之和：

$$\Delta P = -\mu\frac{\partial x}{\partial t}\int_0^{l_1}\frac{1}{K_1}dx - \mu\frac{\partial x}{\partial t}\int_{l_1}^{x}\frac{1}{K_2}dx = -\mu\frac{\partial x}{\partial t}\left(\frac{l_1}{K_1} + \frac{x-l_1}{K_2}\right) \tag{11}$$

由毛细压力与流动阻力平衡：

$$\frac{2\sigma\cos\theta}{r_{p2}} = \mu\frac{\partial x}{\partial t}\left(\frac{l_1}{K_1} + \frac{x-l_1}{K_2}\right) \tag{12}$$

得到液体流过第二级微柱阵列区域所需的时间为：

$$t_{g,2} = \frac{\mu r_{p2}}{2\sigma\cos\theta}\int_{l_1}^{l_1+l_2}\left(\frac{l_1}{K_1} + \frac{x-l_1}{K_2}\right)dx = \frac{\mu}{2\sigma\cos\theta} r_{p2} l_2 \left(\frac{l_1}{K_1} + \frac{l_2}{2K_2}\right) \tag{13}$$

将式 (1)、(2) 和 (3) 代入，得：

$$t_{g,2} = Cmn\frac{l_1^2}{r_{p1}}\left(1 + \frac{n}{2m^2}\right) \tag{14}$$

综合以上，液体流过两级非均匀微柱阵列毛细芯的总时间为：

$$t_g = t_{g,1} + t_{g,2} = \frac{Cl_1^2}{r_{p1}}\left(\frac{m+2m^2n+n^2}{2m}\right) \tag{15}$$

对于图 1(a) 中孔隙半径为 r_{p1} 的均匀结构，芯吸时间为：

$$t_1 = \frac{C(l_1+l_2)^2}{2r_{p1}} = \frac{Cl_1^2}{r_{p1}}\frac{(1+n)^2}{2} \tag{16}$$

因此，相比于孔隙半径为 r_{p1} 的均匀芯，两级非均匀毛细芯的归一化芯吸时间为：

$$T = \frac{t_g}{t_1} = \frac{m+2m^2n+n^2}{m(1+n)^2} = \frac{1}{(1+n)^2} + \frac{2mn}{(1+n)^2} + \frac{n^2}{m(1+n)^2} \tag{17}$$

2 结果分析与参数优化

根据式(17)绘制出两级非均匀微柱阵列毛细芯的归一化芯吸时间与间隙比 m 和长度比 n 的关系，如图 2 所示。

图 2(a)中，在三个不同的长度比 n 下，随着间隙比 m 的增加，归一化芯吸时间先减小后增大。三条曲线在 $m = 1$ 处取值均为 1，因为此时毛细芯都与图 1(a)中的均匀对照样本相

同。图 2(a)的曲线表明，在 0 ~ 1 之间存在最优间隙比 m 使非均匀毛细芯的芯吸时间最短，相应的最优 m 值随 n 的变化而变化。当 $m > 1$ 时，第二级微柱间隙大于第一级微柱间隙，即沿着芯吸方向结构梯度为正，液体芯吸过程减缓。当 $m \to \infty$ 时，第二级微柱间隙趋于趋于无穷大，此时毛细力趋于零，液体因无驱动力而无法流入第二级，与对照样品相比，相应的总芯吸时间接近无穷大。另一方面，当 $m \to 0$ 时，第二级微柱间隙趋于零，流动阻力显著增加，极大的流动阻力抑制了毛细力的驱动作用，使得第二级区域被阻塞，液体难以流过第二级，与对照样品相比，相应的总芯吸时间接近无穷大。

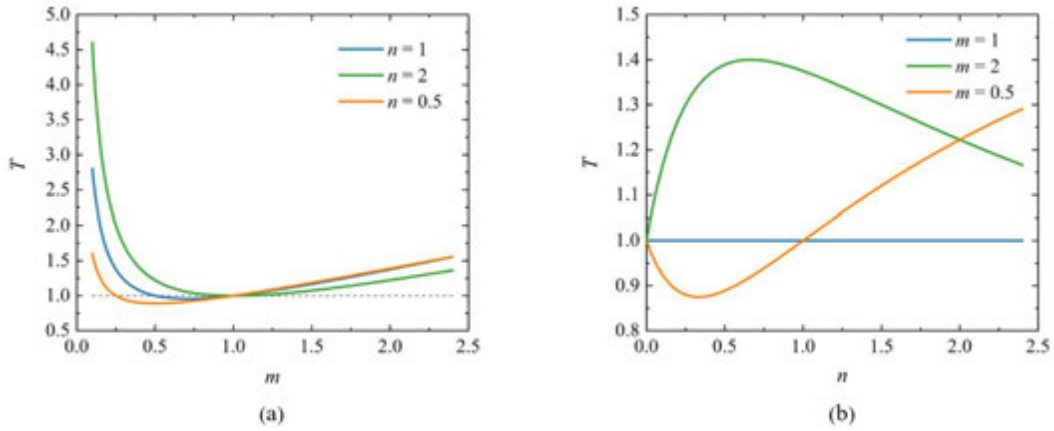


图 2 两级结构归一化芯吸时间与间隙比及长度比的关系

FIG. 2 Normalized wicking time of the two-stage capillary wick versus pore size ratio and length ratio

图 2(b)给出了三个不同的间隙比下，两级非均匀毛细芯的归一化芯吸时间 T 与长度比 n 的关系。当 m=1 时，毛细芯为图 1(a)中间隙较大的均匀芯，因此归一化芯吸时间恒为 1。同样，当 $n \to 0$ 时，第二级微柱阵列区域长度趋于零，毛细芯变为图 1(a)中的均匀芯，与对照样品相比的归一化芯吸时间接近 1。 当 $n \to \infty$ 时，在总长一定的约束下，第二级微柱阵列结构占据全部长度，毛细芯全部为间隙较小的均匀微柱阵列，此时 $T \to 1/m$，即间隙较大的均匀毛细芯芯吸所需时间为间隙较小均匀毛细芯的 m 倍。

由以上分析可知，对于两级非均匀毛细芯中的整体液体流动，间隙较大的第一级区域提供较大的渗透率以减小流动阻力，而间隙较小的第二级区域产生更大的毛细力来驱动液体的芯吸。因此，可以通过调整两级局部区域对整体液体芯吸的贡献来实现归一化芯吸时间的极小值。

将 $T = f(m, n)$ 作为目标函数，使用 Matlab 求解无约束极小化问题，得到最优解为 m = 0.3660，n = 0.32679，最优值为 T_{min} = 0.8660。即当第二级微柱间隙为第一级微柱间隙的 0.3660 倍，且第二级区域长度为第一级区域长度的 0.2679 倍时，液体芯吸通过两级非均匀毛细芯

的时间最短，与较大间隙的均匀毛细芯相比，其芯吸时间缩短 13.4%。

3 实验验证

3.1 实验系统

为了验证非均匀微柱阵列结构参数优化所得的结论，开展水平方向上的毛细芯吸实验。实验系统如图 3 所示，由数字注射泵、供液凹槽、高速摄像机、可视化处理系统及样品组成。工质选用去离子水，供液量通过数字注射泵参数调控；样品水平放置在操作平台上，不计重力的影响。

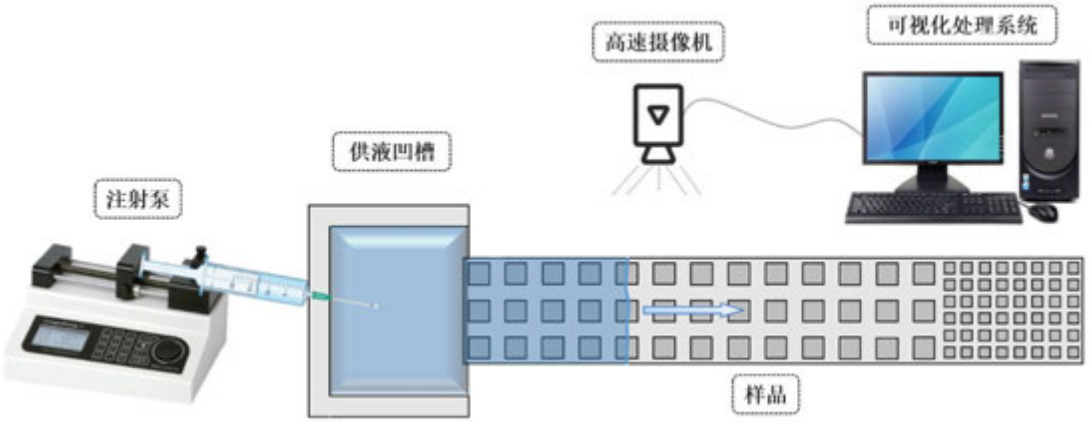


图 3 实验流程图

FIG. 3 Experimental flow chart

实验测试的两组样品如图 4 所示。样品以单晶硅片为材料，使用光刻法加工得到微柱阵列结构，毛细芯整体尺寸为 6 cm×1 cm。两个均匀对照样品的微柱间隙分别为 150μm 和 300μm。根据优化所得的间隙比及长度比，设计相应的非均匀样品。实验样品的结构参数如表 1 所示。 对于所有样品的各级微柱阵列区域，微柱高度及孔隙率均一致。

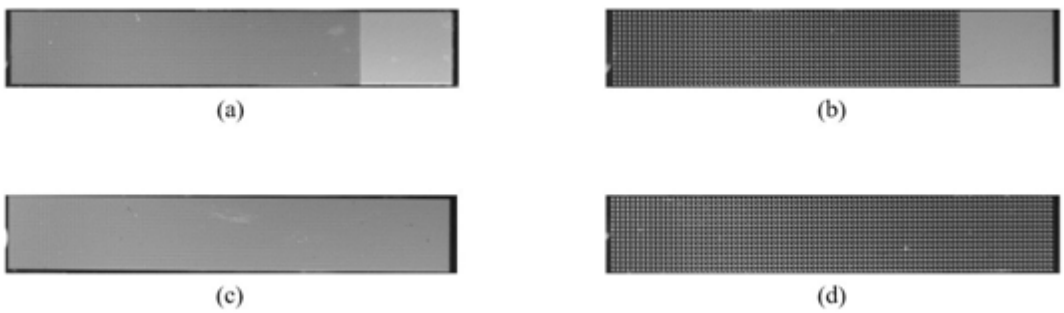


图 4 实验样品

FIG. 4 Experimental sample

实验时首先清洗样品，并对样品进行氧等离子体处理以获得超亲水性。由于供液凹槽表面接触角较大，液体可在凹槽内积累一定厚度的液膜。当注射器供液量达 160μL 时液膜与微柱接触，芯吸过程开始。

表 1 样品结构参数

Table. 1 Structural parameters of the samples

编号	微柱间隙	微柱高度	孔隙率	区域长度
a	p_1=150μm, p_2=55μm	200μm	0.6870	l_1=4.73cm, l_2=1.27cm
b	p_1=300μm, p_2=110μm	200μm	0.6870	l_1=4.73cm, l_2=1.27cm
c	p_1=150μm	200μm	0.6870	L=6cm
d	p_1=300μm	200μm	0.6870	L=6cm

3.2 实验结果与分析

实验所得图像经过 Matlab 编程获得液面前端在毛细芯内的芯吸距离与时间的关系，如图 5 所示。对于均匀结构，随着芯吸距离的增加，毛细力保持不变，流动阻力逐渐增加，因此芯吸速率逐渐减慢。对于两级非均匀结构，在第一级微柱阵列区域，芯吸曲线与相应的对照样品基本重合；当液体流至两级区域分界处时，液体流动所经过的区域为第一级区域，流动阻力仍遵循第一级区域的规律，而此时液面前端恰好接触到第二级间隙更小的微柱，导致驱动液体芯吸的毛细力突然增大，因此芯吸速率在分界处突然加快，使得非均匀结构芯吸曲线呈现阶梯状。

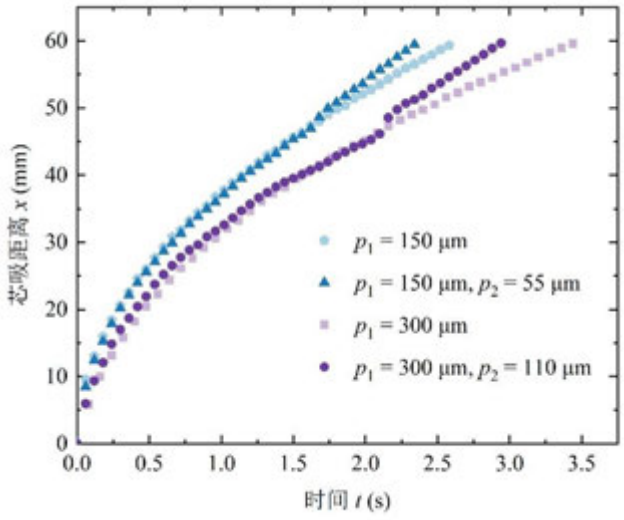


图 5 均匀及两级非均匀毛细芯芯吸距离与时间的关系

FIG. 5 Wicking distance versus time of the uniform and heterogeneous two-stage capillary wick

根据实验测试结果，对于微柱间隙为 150μm 和 300μm 的两种均匀毛细芯，通过计算优化得到的两级非均匀结构归一化芯吸时间分别为 0.8864 和 0.8547，与理论计算结果 0.8660 相比，相对误差分别为 2.4% 和 -1.3%，证明了理论模型及计算结果的可靠性。

4 结　论

本文建立了两级非均匀微柱阵列毛细芯液体芯吸的定量模型，借助 Matlab 进行结构参数的优化，并获得了在固定长度和孔隙率的条件下整体芯吸时间最短时的结构参数。通过开展水平方向上的毛细芯吸实验，对求解结果进行实验验证。主要研究结论如下：

（1）当两级区域的长度比小于 2 时，沿芯吸方向一定范围内的负间隙梯度能够加快液体芯吸，而正间隙梯度将减缓液体芯吸；

（2）存在最佳间隙比及长度比，使得沿芯吸方向的负间隙梯度能够实现最快液体芯吸，芯吸时间缩短约 13%；

（3）开展水平方向上的毛细芯吸实验，当第一级微柱间隙分别为 150μm 和 300μm 时，两级毛细芯的归一化芯吸时间与理论计算结果的相对误差分别为 2.4% 和 -1.3%。

在本文两级梯度微柱芯的基础上，后续可进一步扩展到多级梯度微柱芯，以明确结构梯度对液体毛细输运的调控规律，为优化非均匀多孔体系的液体输运性能奠定理论基础。

参考文献

[1] Ying Cui, Dewen Li, Hao Bai. Bioinspired Smart Materials for Directional Liquid Transport. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 4887−4897

[2] Manu Prakash, David Quéré, John W. M. Bush. Surface Tension Transport of Prey by Feeding Shorebirds: The Capillary Ratchet. Science, 2008, 320: 931-934

[3] Y. Zheng, H. Bai, Z. Huang, et al. Directional Water Collection on Wetted Spider Silk. Nature, 2010, 463: 640–643

[4] C. Li, N. Li, X. Zhang, et al. Uni-directional Transportation on Peristome-mimetic Surfaces for Completely Wetting Liquids. Angewandte Chemie-International Edition, 2016, 55: 14988–14992

[5] Guanghan Huang, Xin Wei, Yuheng Gu, et al. Heterogeneously Engineered Porous Media for Directional and Asymmetric Liquid Transport. Cell Reports Physical Science, 2022, 3: 100710

[6] Haoyu Dai, Zhichao Dong, and Lei Jiang. Directional Liquid Dynamics of Interfaces with Superwettability. Science Advances, 2020, 6: eabb5528

[7] M. Reyssat1, L. Y. Sangne1, E. A. Van Nierop1, et al. Imbibition in Layered Systems of Packed Beads. A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics, 2009, 86: 56002

[8] Kausik Bal, Jintu Fan, M.K. Sarkar, et al. Differential Spontaneous Capillary Flow Through Heterogeneous

Porous Media. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2011, 54: 3096–3099

[9] Dahua Shou, Lin Ye, Jintu Fan, et al. Optimal Design of Porous Structures for the Fastest Liquid Absorption. Langmuir 2014, 30: 149−155

[10] Dahua Shou, Lin Ye, Jintu Fan, et al. Geometry-Induced Asymmetric Capillary Flow. Langmuir 2014, 30: 5448−5454

[11] Ram Ranjan, Abhijeet Patel, Suresh V. Garimella, et al. Wicking and Thermal Characteristics of Micropillared Structures for Use in Passive Heat Spreaders. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2012, 55: 586-596

中国工程热物理学会 传热传质
学术会议论文 编号：14xxxx

多孔介质孔隙自然对流对等效导热的影响

轩梓灏，方文振*，陶文铨
（西安交通大学，能源与动力工程学院，热流科学与工程教育部重点实验室，西安，710049）
(Tel: 15829026991, Email: fangwenzhen@xjtu.edu.cn)

摘要：由于温差作用，多孔介质的导热过程伴随了一定程度孔隙内流体的自然对流，对其等效导热系数造成影响。为了解多孔介质内自然对流效应对等效导热系数的影响方式，本文采用格子-Boltzmann方法，对不同孔隙率、流固相导热系数、加热方向、孔隙尺寸以及冷热壁面温差下的多孔介质等效导热系数进行计算，并总结上述条件对自然对流造成的等效导热强化比的作用规律。结果表明，材料的导热系数直接影响了多孔介质等效导热系数的大小，而孔隙率、孔隙尺寸和温差是等效导热强化比的决定因素；不同的加热方向决定了孔隙内的自然对流方式，当采用顶部加热时可在一定范围内忽略自然对流对多孔介质等效导热系数的影响。

关键词：多孔介质；自然对流；等效导热系数；格子 Boltzmann

0 前言

多孔介质凭其低密度、高热阻的特点，常作为隔热材料被应用于航天、储能、建筑等领域[1]。多孔介质中的传热不仅受流体和固体导热系数的影响，还受多孔介质微观结构的影响。为定量描述其复杂传热过程，有效导热系数（ETC）被广泛用于多孔介质的传热性能计算[2,3]。对于物理结构简单且各向同性的非均匀多孔材料，根据多孔介质的性质，采用了平行、串联、Maxwell-Eucken 1 & 2、有效介质理论(EMT)模型等经验模型来预测多孔介质的 ETC[4]。然而，这些研究仅仅考虑了多孔介质内的纯传导，忽略了由于温度梯度而产生的孔内自然对流的贡献。

通常，在微/纳米多孔介质中，由于微/纳米孔隙的限制，自然对流可以忽略不计；当孔径达到毫米尺度时，自然对流开始起作用[5]。然而，自然对流的临界孔径仍然是难以捉摸的。在这方面，Burns 和 Tien[6]做出了开创性工作，表明如果瑞利数低于 75，则多孔介质中不会发生自然对流。后续研究发现，当孔径小于 4 mm 时，自然对流对 ETC 的影响可以忽略不计[6-11]。Valenzuela 和 Glicksman[5]提出临界孔径在 3-10 mm 以下，还有其他研究确定为 3 mm[12]或 5 mm[13]。

目前还没有一个通用的标准来确定多孔介质中的自然对流是否显著。并且多孔介质的孔隙微观结构，如孔隙率[14]、孔径分布[15]、孔隙连通性[16,17]等会极大地影响自然对流对传热的贡献。因此，有必要进行更全面的研究，以提供更通用的标准。为揭示多孔介质微观结构对自然对流开始起作用的临界孔隙，有必要从孔隙尺度进行研究。在这方面，格子-Boltzmann 方法（LBM）在处理流固界面方面具有巨大优势，并已被广泛用

基金项目：本文受国家自然科学基金委员会国家自然科学基金(52206110)的资助

于预测多孔介质的导热性[18]。在本研究中，我们采用 LBM 深入了解多孔介质中的流体流动和传热，从而研究自然对流如何影响多孔介质中的传热。我们建立了一个孔隙尺度模型，并将重构的多孔介质几何结构，以考虑微结构对传热性能的影响。研究孔隙尺寸、加热方式、加热温度等对多孔介质内考虑自然对流效应的等效导热系数的影响，并与纯导热模型获得的等效导热系数对比，判断孔隙尺寸等因素对考虑自然对流的多孔介质传热性能作用规律。

1 数值计算

1.1 格子-Boltzmann 方法 (LBM)

本研究采用基于 Bhatnagar-Gross-Krook（BGK）方法的单松弛时间 LB 模型来求解流体流动和传热方程。流场和温度场分别由 D3Q19 和 D3Q7 模型求解，其原理图如图 1 所示。

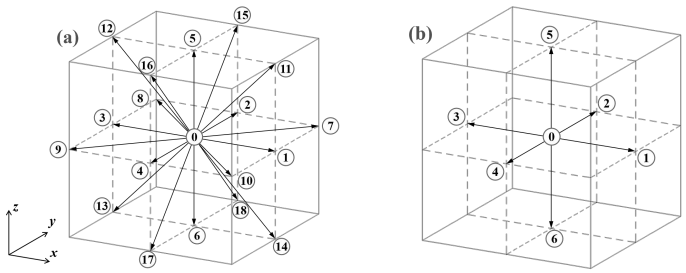


图 1 (a) D3Q19 和(b) D3Q7 模型示意

1.1.1 流动模型

对于自然对流，密度分布的演化方程可表示为[18]：

$$f_i\left(x+e_i\Delta t,t+\Delta t\right)-f_i\left(x,t\right)=-\frac{1}{\tau_{\mathrm{f}}}\left[f_i\left(x,t\right)-f_{\mathrm{i}}^{\mathrm{eq}}\left(x,t\right)\right]+\Delta tF_i \tag{1}$$

式中，f_i为沿 i 方向的分布函数；X、t、e_i分别为点阵中的位置、时间、速度，τ_{f}是与运动粘度相关的弛豫时间系数；f^{eq}为流体流动中的平衡分布函数，表示为：

$$f_i^{\mathrm{eq}}=w_i\rho\left(1+\frac{e_i\cdot u}{c_s^2}+\frac{\left(e_i\cdot u\right)^2}{2c_s^4}-\frac{u^2}{2c_s^2}\right) \tag{2}$$

式中，w_i为 i 方向的权重参数；ρ和 u 分别为计算域中工质的密度和速度；c_s为以晶格单位表示声速。对于 D3Q19 模型，$c_s^2=1/3$，各方向权重和离散速度为：

$$w_i=\begin{cases}\dfrac{1}{3} & i\ =\ 0\\ \dfrac{1}{18} & i\ =\ 1\text{-}6\\ \dfrac{1}{36} & i\ =\ 7\text{-}18\end{cases} \tag{3}$$

$$
\begin{aligned}
e &= \left[e_0, e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6, e_7, e_8, e_9, e_{10}, e_{11}, e_{12}, e_{13}, e_{14}, e_{15}, e_{16}, e_{17}, e_{18}\right] \\
&= c\begin{bmatrix}
0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1
\end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{4}
$$

式中，$c = \Delta x / \Delta t$，表示粒子速度，Δx 为空间步长，Δt 为时间步长。

体积力项 F_i 如下[20]：

$$
F_i = w_i\left(1 - \frac{1}{2\tau_f}\right)\left(\frac{e_i}{c_s^2} + \frac{e_i^2 \cdot u}{c_s^4} - \frac{u}{c_s^2}\right)F \tag{5}
$$

式中 F 为浮力，可由 Boussinesq 假设计算：

$$
F = \rho g \beta \left(T - T_{\text{ref}}\right) \tag{6}
$$

式中，g、β、T_{ref} 分别为重力加速度、膨胀系数和参考温度。

格子中松弛时间系数τ_{f}与运动粘度υ的关系可表示为[21]：

$$
\tau_{\text{f}} = \frac{\nu}{c_s^2}\frac{\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{1}{2} \tag{7}
$$

1.1.2 传热模型

使用 D3Q7 模型来求解能量方程。温度分布函数的演化方程可表示为：

$$
g_i\left(x + e_i \Delta t, t + \Delta t\right) - g_i\left(x, t\right) = -\frac{1}{\tau_{\text{h}}}\left[g_i\left(x, t\right) - g_{\text{i}}^{\text{eq}}\left(x, t\right)\right] \tag{8}
$$

式中 g_i 为沿 i 方向的分布函数;下标 h 表示用于传热的参数。g^{eq} 为温度的平衡分布函数，在 D3Q7 模型中定义为：

$$
g_i^{\text{eq}} = w_i T\left(1 + \frac{e_i \cdot u}{c_s^2}\right) \tag{9}
$$

对于 D3Q7 模型，c_s^2 为 1/4。w_i 和 e_i 分别为：

$$
w_i = \begin{cases}
\dfrac{1}{4} & i = 0 \\
\dfrac{1}{8} & i = 1\text{-}6
\end{cases} \tag{10}
$$

$$
e = \left[e_0, e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6\right] = c\begin{bmatrix}
0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1
\end{bmatrix} \tag{11}
$$

弛豫时间系数τ_{h}与热扩散系数α之间的对应关系为[21]：

$$
\tau_{\text{h}} = \frac{\alpha}{c_s^2}\frac{\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{1}{2} \tag{12}
$$

1.1.3 宏观参数计算

本研究中使用的计算域的宏观参数，包括密度、速度和温度，可以表示为：

$$\rho = \sum f_i \tag{13}$$

$$\rho u = \sum f_i e_i + \frac{\Delta t}{2} F \tag{14}$$

$$T = \sum g_i \tag{15}$$

温度分布达到平衡后，多孔介质的 ETC 可通过以下公式计算得出[19]：

$$\lambda_e = \frac{L \int q dA}{\Delta T \int dA} \tag{21}$$

$$q = \rho c_p \left(1 - \frac{1}{2\tau_h}\right) \sum g_i e_i \tag{22}$$

1.2 计算域物理结构及边界条件

如上所述，多孔介质的微观结构对于通过传导和自然对流进行热传输至关重要。在这项工作中，我们采用一种重构算法来生成由连通球形孔隙组成的随机多孔介质。通过在计算域内随机放置直径为 d_p 的球形孔隙，使其与现有孔隙有很高的重叠概率，从而重建连通的球形孔隙微结构[23]。在这项工作中，我们将重叠可能性设定为 0.9，重叠公差设定为 0.1，以控制相邻孔隙之间允许重叠的程度。如图 2a 和 b 所示，重建后的多孔介质呈现出固相和相连孔隙的随机分布，呈开孔泡沫孔隙结构形式。整个计算域采用 $100 \times 100 \times 100$ 的网格系统离散化。在这项工作中，预连接孔隙设置为整个域高度的 0.2 倍，即 $d_p = 0.2\,H$，其中 $H = 100$ mm。

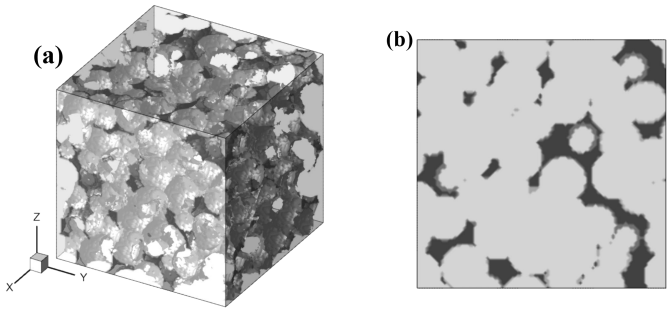


图 2 多孔介质的(a) 三维 和(b) *Y*/2 截面结构示意图 (孔隙率= 0.8)

初始时刻，整个计算域设置为参考温度 T_{ref}。然后，在计算域的一个表面（顶部、底部或侧面）施加较高的温度 T_h，而相反的表面则保持较低的温度 T_c。其余四个表面为绝热。对于流体流动，每个表面都设置为无滑动壁条件。为确保流-固界面热流的连续性，假设液相和固相的体积热容 c_p 相同[22]。这种假设不会影响稳态时的温度分布。对于流体流动，采用反弹方案确保流-固界面无滑动边界。

2 模型验证

为保证模型的准确性，首先采用该模型对不同瑞利数 *Ra* 的方腔内自然对流进行了

模拟。设置 z 轴为重力方向，x 轴为加热方向，y 轴为周期边界条件。将热壁面平均努塞尔数 Nu 的基准解[24]与数值解进行对比，验证数值解对流动和换热的正确性。速度和温度的分布如图 3 所示，表 1 为不同 Ra 数下基准解和模拟值的偏差。Ra 数和 Nu 数定义如下：

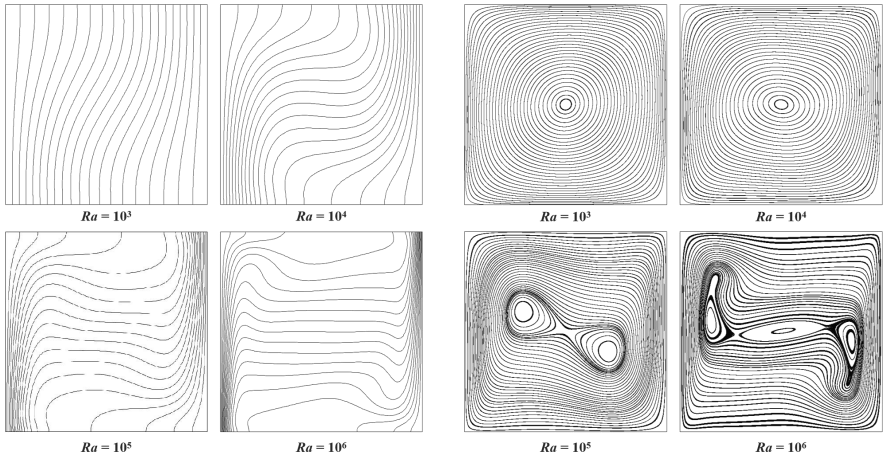
$$Ra = \frac{g\beta\Delta TL^3}{a\nu} = \frac{g\beta\Delta TL^3 Pr}{\nu^2} \tag{16}$$

$$Nu = \frac{hL}{\lambda} = \frac{qL}{\lambda\Delta T} \tag{17}$$

式中β、h、q、λ分别为膨胀系数、对流换热系数、热流密度和导热系数。

表 1 Nu 数的基准解和模拟值偏差

	$Ra = 10^3$	$Ra = 10^4$	$Ra = 10^5$	$Ra = 10^6$
基准解	1.118	2.245	4.521	8.817
LBM 模拟值	1.135	2.269	4.565	8.887
偏差	1.49%	1.09%	0.97%	0.80%



(a) (b)

图 3 Y/2 截面不同 Ra 数的(a) 等温线和(b) 流线

表 1 所示，Nu 数的最大偏差为 1.49%，并且该偏差随 Ra 数的增加而减小，与基准解吻合较好，验证了本研究中 LBM 自然对流模型的准确性。

3 结果与讨论

3.1 孔隙率对等效导热系数的影响

图 4 对比了采用侧边加热的方式孔隙率对等效导热强化比的影响。图中，纵坐标分子分母λ_e^N 和λ_e^C 分别为考虑孔隙内自然对流效应的等效导热系数和纯导热的等效导热系数，将二者之比定义为等效导热强化比。随着孔隙率提高，孔隙内自然对流效应对等效导热系数的影响越大。在孔隙率为 0.9 的多孔介质中，孔隙尺寸 d_p = 1.6 mm 时等效导热强化比达到了 1.13，而 0.5 孔隙率的结构获得同样的强化比孔径须达到 8 mm 左右。

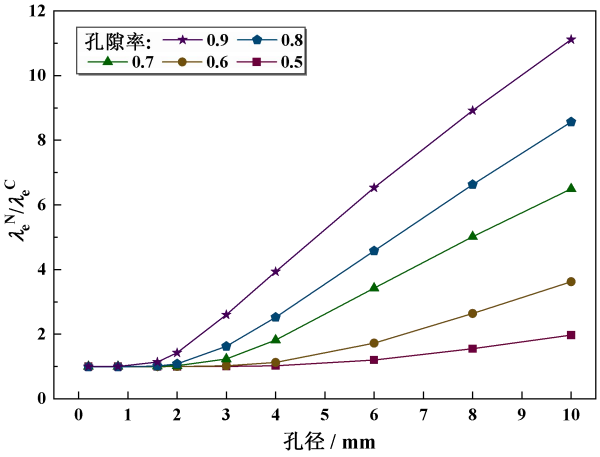


图 4 侧面加热，不同孔隙率等效导热强化比

3.2 材料导热系数对等效导热系数的影响

较高的孔隙率能获得更大的等效导热强化比，这意味着高孔隙率的结构在作为导热材料时，其等效导热系数更容易受到孔隙内自然对流效应的影响，使材料热阻降低。而多孔材料的等效导热系数更与其构成的流、固体材料本身导热系数直接相关。因此，选择不同的流、固材料导热系数组合，继续采用侧边加热的方式对 0.9 孔隙率的结构进行数值研究，结果如图 5 所示。

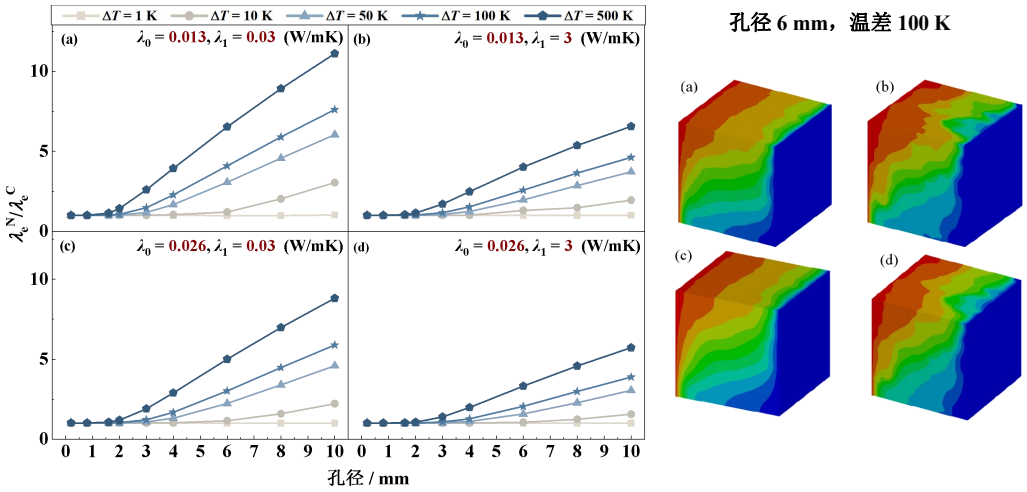


图 5 侧面加热，不同材料导热系数组合等效导热强化比(左) 及温度分布云图(右)

图 5 分别为不同材料导热系数组合的导热系数强化比随孔径和冷热壁面温差的变化曲线与孔径 6 mm 结构在温差 100 K 时的温度分布云图。其中，λ_0 和λ_1 分别为流体和固体的导热系数。材料的导热系数直接影响了等效导热系数的大小，采用导热系数高的材料，多孔介质的等效导热系数更大，内部均温性更好，但此时多孔介质的等效导热系数由导热主导，由于自然对流效应造成的等效导热强化比较小，不利于观察临界孔径。后续分析采用小导热系数的组合。

3.3 加热方向对等效导热系数的影响

图 5 中采用侧边加热的方式获得的等效导热强化比随冷热壁面温差和孔径的变化趋势呈规则的曲线形态，对强化比变化较大的区域加密孔径后得到的变化趋势仍与图 5 中一致。因此，通过数据拟合得到图 5 (a)中导热系数组合的孔径与导热强化比的关系函数，并假定强化比为 1.05 (即自然对流换热量占总换热量的 5%) 时需考虑多孔介质内自然对流效应对等效导热系数的影响，得到各温差下临界孔径如表 2 所示。

表 2 孔隙率为 0.9 时不同冷热壁面温差的自然对流效应临界孔径

温差 / K	10	50	100	500
临界孔径 / mm	4.2	2.24	1.82	1.17

通过函数拟合得到 $R^2 = 0.9938$ 的温差与临界孔径的函数关系：$d_{p,critical} = 9.389T^{-0.354}$。

随后，分别对比了采用底部和顶部加热的方式等效导热强化比随孔径的变化，如图 6 所示。

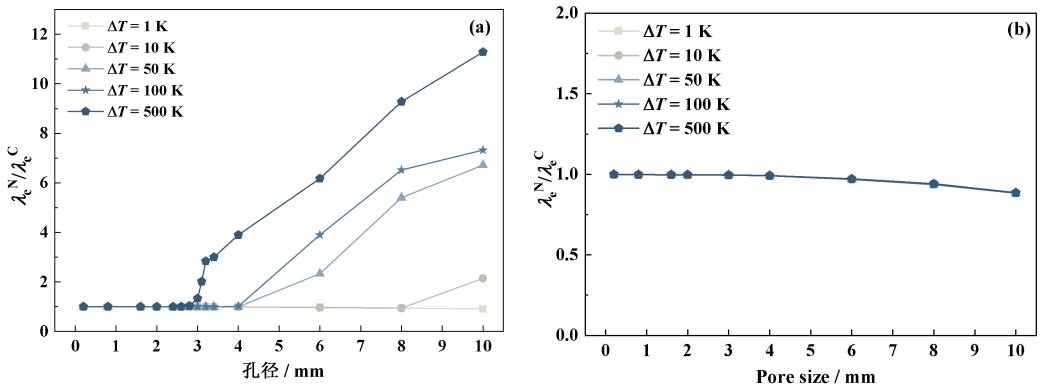


图 6 (a)底部加热和(b)顶部加热等效导热强化比

与侧边加热方式不同，采用底部加热在孔径较小时无明显的自然对流效应，随着孔径增大，出现强化比的突增点(参考温差 500 K 曲线的 3 mm 孔径处)，随后继续增大孔径，等效导热强化比呈波动上升状，直至在数值上超过同条件下的侧边加热算例 (如温差 500 K 时的 8 mm 孔径结构，侧边加热强化比为 8.92，底部加热强化比为 9.28)。对于采用顶部加热的方式，由于气体膨胀方向与浮升力方向相反，在最大孔径和最大温差的条件下仍不能观察到自然对流效应造成的等效导热系数强化效果。因此在工程应用中，对温差较小且热壁面处于顶部的多孔介质，可完全忽略孔隙内的自然对流效应，仅考虑流固相材料的纯导热。

4 结　论

本文采用格子-Boltzmann 方法计算了考虑多孔介质孔隙内自然对流效应的等效导热系数，研究了孔隙率、流固相导热系数、加热方向、孔隙尺寸以及冷热壁面温差对自然对流造成的等效导热强化比的作用规律，并对采用侧边加热方式的强化导热临界孔径值进行了标定。主要结论如下：

(1) 多孔介质中采用低导热系数材料的自然对流效应对等效导热强化比的贡献更大；

(2) 加热方向对多孔介质孔隙内自然对流的影响不同，造成等效导热系数的巨大差异；

(3) 通过数据拟合获得侧边加热时孔隙率为 0.9 的多孔介质需要考虑自然对流效应的临

界孔径与温差的函数关系。

参考文献

[1] 李庆彬,潘志华.轻质隔热材料的研究现状及其发展趋势.硅酸盐通报,2011,30(5):1089-1093.

[2] 黄坤,白宇帅,张春云,等.多孔介质等效导热系数研究进展.东北电力大学学报, 2021, 41(4):15.

[3] Pietrak K, Wiśniewski T S. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials. Journal of Power Technologies, 2015, 95: 14–24.

[4] Wang J, Carson J K, North M F, et al. A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials. International journal of heat and mass transfer, 2006, 49(17-18): 3075-3083.

[5] Valenzuela J, Glicksman L. Thermal Resistance and Aging of Rigid Urethane Foam Insulation. ASTM International, 1983: 688-688–15.

[6] Wei G, Liu Y, Zhang X, Yu F, Du X. Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials. International journal of heat and mass transfer, 2011, 54: 2355–2366.

[7] Huang C, Wei G, Cui L, Zhou Z, Du X. Gaseous thermal conductivity studies on mesoporous silica particles based on a bimodal-pore distribution model. International journal of thermal science, 2021, 160: 106668.

[8] Qiu L, Li Y M, Zheng X H. Thermal-Conductivity Studies of Macro-porous Polymer-Derived SiOC Ceramics. International journal of thermophysics, 2014, 35: 76–89.

[9] Lu G, Wang X-D, Duan Y-Y, Li X-W. Effects of non-ideal structures and high temperatures on the insulation properties of aerogel-based composite materials. Journal of non-crystalline solids, 2011, 357: 3822–3829.

[10] Kiradjiev K B, Halvorsen S A, Van Gorder R A, et al. Maxwell-type models for the effective thermal conductivity of a porous material with radiative transfer in the voids. International Journal of Thermal Sciences, 2019, 145: 106009.

[11] Yu F, Wei G, Zhang X, Chen K. Two Effective Thermal Conductivity Models for Porous Media with Hollow Spherical Agglomerates. International journal of thermophysics, 2006, 27: 293–303.

[12] Tlaiji G, Biwole P, Ouldboukhitine S, Pennec F. Effective thermal conductivity model of straw bales based on microstructure and hygrothermal characterization. Construction and building materials, 2023, 387: 131601.

[13] Rezgar H, Taher A, Ali D, Richard E L. Thermal Conductivity of Low Density Polyethylene Foams Part I: Comprehensive Study of Theoretical Models. Journal of thermal science, 2019, 28: 745–754.

[14] Rahmanian I, Wang Y C. A combined experimental and numerical method for extracting temperature-dependent thermal conductivity of gypsum boards. Construction and building materials, 2012, 26: 707–722.

[15] Karani H, Huber C. Role of thermal disequilibrium on natural convection in porous media: Insights from pore-scale study. Phys Rev E, 2017, 95: 033123.

[16] Qiu L, Zou H, Tang D. Inhomogeneity in pore size appreciably lowering thermal conductivity for porous thermal insulators. Applied thermal engineering, 2018, 130: 1004–1011.

[17] Nield D A, Bejan A. Convection in Porous Media. Cham: Springer international publishing, 2017.

[18] Yao Y, Wu H. Interfacial heat transfer in metal foam porous media (MFPM) under steady thermal conduction condition and extension of Lemlich foam conductivity theory. International journal of heat and mass transfer, 2021, 169: 120974.

[19] Fang W Z, Chen L, Gou J J, Tao W Q. Predictions of effective thermal conductivities for three-dimensional four-directional braided composites using the lattice Boltzmann method. International journal of heat and mass transfer, 2016, 92: 120–130.

[20] Burns P J, Tien C L. Natural convection in porous media bounded by concentric spheres and horizontal cylinders. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1979, 22(6): 929-939.

[21] Mohamad A A. Lattice boltzmann method. London: Springer, 2011.

[22] Guo Z, Zheng C, Shi B. Discrete lattice effects on the forcing term in the lattice Boltzmann method. Physical review E, 2002, 65(4): 046308.

[23] Fang W Z, Qiao R, Kang Q, Tao W Q. Pore-scale simulation of reactive transport processes in lithium-oxygen batteries. International communications in heat and mass transfer, 2021, 129: 105740.

[24] Davis G D V, Jones I P. Natural convection in a square cavity: a comparison exercise. International Journal for numerical methods in fluids, 1983, 3(3): 227-248.

中国工程热物理学会 学科类别：多孔介质传热传质
学术会议论文 编号：14xxxx

Fe_3O_4改性生物炭实现高效太阳能界面蒸发

陈磊 1，魏林杰 2，董传帅 3，张立志 4

（华南理工大学 传热强化与过程节能教育部重点实验室，广州，510641）

（Tel:18905500518，Email: dongcs@scut.edu.cn）

摘要：太阳能界面蒸发海水淡化是解决淡水短缺问题的有效途径之一。本研究针对现有界面蒸发材料太阳能利用率低、盐堆积严重的问题，以巴沙木为原料制备了一种具有多孔分布、单向通道的生物炭材料，在此基础上原位负载 Fe_3O_4 纳米颗粒，有效改善材料的亲水性和光吸收性能，在 1 kW/m^2 的光照强度下，蒸发速率高达 1.448 kg·m^{-2}·h^{-1}，光热转换效率最高可达 96.1%，实现了较高的太阳能利用率。相关研究对后续界面蒸发材料的设计具有指导意义。

关键词：界面蒸发；海水淡化；生物炭；Fe_3O_4；光热转化

0 前言

水资源是地球生命得以繁衍生息的基础，也是人类生产生活必不可少的物资。随着我国的工业得到迅速的发展，淡水的需求量也在不断提高，在人口增长、工业化进程加快的如今，水资源的短缺的问题必然会成为制约进一步发展的主要问题[1]。地球海水资源储量十分丰富，但无法直接供我们生活所用，一般需经过淡化处理，因此探究出一种高效且经济效益良好的海水淡化方法可以有效的解决淡水资源短缺的问题。

利用太阳能发电为海水淡化提供动力是常见的水处理技术，但是，太阳能发电驱动水处理技术涉及光-电-热的多级能量转化过程，能量利用效率较低。而太阳能直接转化为热能的效率可达近 100%，因此，太阳能直接转化为热能用于海水淡化是十分有前景的[2-4]。2014 年，美国麻省理工学院陈刚课题组提出了“界面光热蒸发” 的概念，光热材料表面会形成液膜，蒸发过程只发生在液态水与空气的界面处[5]。近年来，太阳能驱动界面蒸发作为一种节能、无污染的海水淡化技术受到了广泛的关注，通过将太阳能转化为热能定位在空气-水界面，直接加热界面处盐水，可以大大减少能量损失，从而实现十分高效的光热-蒸汽转换。目前，太阳能界面蒸发装置主要有 3 个部分组成，其核心为光热转化材料，它是蒸发的主要场所，光热转化材料的选择会很大程度的影响蒸发效率，此外还有隔热层与冷却水收集系统，隔热层的设置是为了减少光热材料对体相水的传热，从而减少热损失，提高能量利用效率[6-9]。

高太阳能吸收率、高热管理能力和出色的水输送能力是提高界面蒸发系统性能的关键。从能量收集和损失的角度来看，提高界面蒸发性能的方法主要有两种。一是开发宽带和高太

阳能吸收光热材料，包括碳基材料、金属基等离子体、有机高分子材料等，以增强太阳能收集能力以及光到热的转化能力。二是通过协调界面蒸发系统的热管理能力和输水能力，减少界面蒸发系统的热损失[10-12]。

木材作为一种天然的环保多孔材料，由于其来源广、种类丰富、导热系数低，水运性能好，价格低廉，自浮性好是制备太阳能蒸发器的理想材料之一。通过覆盖吸光涂层，可以制成性能良好的蒸发器。如 Wang 等人[13]将香薰木浸泡在吡咯水溶液中，制成聚吡咯-木材蒸发器，在 1 个太阳光强下蒸发效率达到 72.5%。Liu 等人[14]在椴木块表面涂覆氧化石墨烯（GO），制成了在 12 个太阳光强下蒸发效率为 82.8%的蒸发器。Chen 等人[15]在松木块表面沉积了一层具有分层多孔结构的磷酸铝，增强太阳能吸收，有利于蒸汽逸出。蒸发装置在 1 个太阳的光照强度下的蒸发效率高达 90.8%。天然生物质进行碳化处理后也可以得到高可见光吸收率的光热材料，Li 等人[16]使用碳化木头作为光热材料，在 250-2500 nm 光谱段，平均吸光率可达到 96%。而金属基等离子体，如金、银、铂等纳米离子等，具有优异的光吸收和等离子体共振产生的光热转换能力。当光子频率与金属表面的电子频率匹配时，共振光子引起电荷相干振荡，表现出局部表面等离子体共振（LSPR）效应。由于 LSPR 效应，可以进一步增强复合材料的光吸收能力，进一步提高复合材料的表面温度，有利于水分的蒸发[17-19]。

本研究用碳化巴沙木作为基底，作为世界上密度最小的木头之一，它丰富的多孔结构，意味着其具有良好的输水能力，此外，碳化后其黑色的外表为其提供了较好的光吸收能力[20]。同时将 Fe_3O_4 原位生长再碳化巴沙木的基底上，通过测试表征证明了二者的结合。由于 Fe_3O_4 具有局域等离子体共振（LSPR）效应，进一步提高材料整体的吸光能力，并且由于 Fe_3O_4 的存在进一步改善材料自身的亲水性能，为体相水向材料表面的传输提供便利。经过测试，证明了 Fe_3O_4 的引入能够有效提高界面蒸发的速率及效率。为后续界面蒸发材料的设计提供了一定的方向。

1 材料制备与表征

1.1 实验材料

亚氯酸钠（80%，$NaClO_2$），冰醋酸（AR，CH_3COONa），七水合硫酸亚铁（AR，$FeSO_4·7H_2O$），六水合三氯化铁（AR，$FeCl_3·6H_2O$），氢氧化钠（AR，NaOH）购于上海阿拉丁生化科技股份优先公司，去离子水购于广州芊荟有限公司。

1.2 生物炭的制备

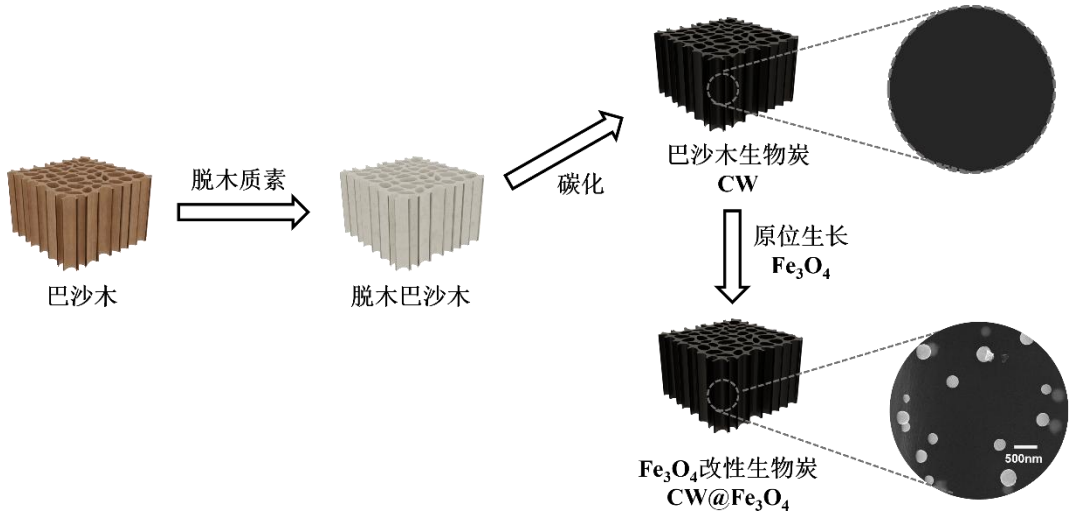


图 1 材料制备流程图

取一块巴沙木，将其切成 20 mm×20 mm×10 mm 的小块，将其置于烧瓶中，在烧杯中取 3.75 g 亚氯酸钠粉末，加去离子水水至 150 g，充分搅拌至溶解，再使用冰醋酸将溶液 pH 调至 3.8，最后将混合溶液倒入装有巴沙木的烧瓶中，在 80 ℃下水浴加热 8 h，待反应完成后使用去离子水在 90 ℃下搅拌洗出巴沙木中的混合溶液，多次清洗至去离子水不再变黄，将木头取出，冷冻干燥 48 h。

将去除木质素后的巴沙木置于管式炉中，在氮气保护下，以 5 ℃/min 的速率升温至 700 ℃，保留时间 2 h，得到巴沙木生物炭。

1.3 Fe_3O_4改性生物炭的制备

取水合硫酸亚铁与水合三氯化铁按质量比 1:2 置于烧杯中，加去离子水至 100 g，充分搅拌至粉末完全溶化，溶液呈深黄色，将生物炭加入混合溶液中充分搅拌 24 h 后取出，加入装有 50 g 去离子水的烧杯中，向烧杯中加入 5 mL1M 的 NaOH 溶液，静置 12 h，取出木头后 70 ℃真空干燥 12 h，得到 Fe_3O_4 改性生物炭 CW@Fe_3O_4。根据铁盐的用量分别记为 CW@Fe_3O_4-3 与 CW@Fe_3O_4-6。

1.4 材料表征

材料光吸收能力主要采用美国 PerkinElmer 公司 Lambda950 型号仪器进行测试，测试模式选择积分球模式，数据模式为吸光度，测试波长为 200-2500 nm。采用 X 射线光电能谱仪（XPS, Axis Ultra DLD，Krato，England）进行样品表面元素分析。微观形貌通过扫描电子显微镜（SEM，日立 SU8220）得到，由于样品具有导电性，测试前不需要喷金，测试电压为 10kV。材料亲疏水性使用 Dataphysics OCA25 接触角测量仪测量材料表面上的润湿性。在材料表面取五个不同位置，分别放置体积为 3 μL 的水滴，测量水滴在样品表面每一次的

接触角值，最后取五次测试的平均值作为最终的接触角数值。X 射线衍射(XRD)采用日本 Rigaku 公司 Miniflex 600 仪器进行测试，测试靶材为铜靶，测试角度为 5-90°，扫描速度为 2°/min。

1.5 界面蒸发实验

实验使用 3.5%NaCl 溶液代替海水，采用 50 mL 烧杯作为海水容器，并且在烧杯外侧加套聚苯乙烯泡沫来减少体系与环境能量交换，聚苯乙烯泡沫由于其热导率低的特点，选择其作为隔热层，同时起到支撑光热材料的作用。实验在室内环境，温度为 25±2 ℃，相对湿度为 60±5%，使用太阳能模拟器模拟太阳光，实验时将烧杯加满盐水，放入光热材料，采用太阳光模拟器模拟太阳光照，在光强稳定后，打开遮光板，间隔 5 分钟使用电子分析天平采集一次体系质量，由此可得到界面蒸发系统的蒸发速率。蒸发速率计算公式如下：

$$m = \frac{(M_1 - M_2) * 60/1000}{S} - m_0$$

其中，m 为蒸发速率，单位为 kg·m^{-2}·h^{-1}，M_1-M_2 为质量变化量，单位为 g/min，实验测得其质量随时间变化曲线，计算得到，m_0 为空白实验中水的蒸发速率，单位为 kg·m^{-2}·h^{-1}。

光热转化效率可以采用水蒸发的热量与输入总光强之比来表示，计算公式如下：

$$\eta = \frac{mh_{LV}}{qC_{opt}}$$

其中，m 为蒸发速率，单位为 kg·m^{-2}·h^{-1}，C_{opt} 为太阳数，q 为光照强度，单位 kW·m^{-2}，h_{LV} 为水的蒸发焓变。

2 结果与讨论

2.1 材料的测试表征

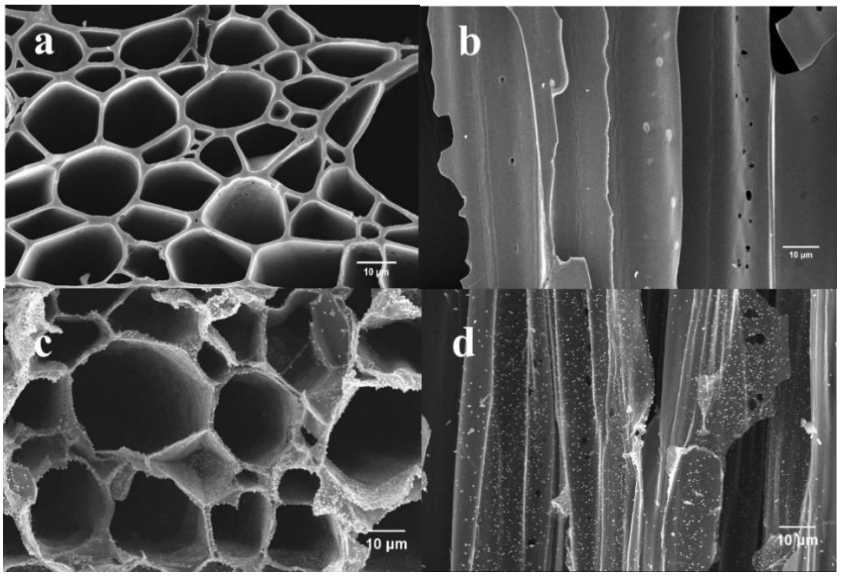


图 2 材料的微观形貌表征：（a）CW 断面；（b）CW 截面；（c）CW@Fe_3O_4 断面；（d）CW@Fe_3O_4 截面。

如图 2 所示，使用 SEM 对材料的微观形貌进行表征，观察到材料具有明显的多孔结构，且存在大小不一的孔洞，有明显的大孔存在，这样的结构可以为其在界面蒸发过程中提供抗盐堆积的能力，随着界面蒸发的进行小孔中的盐浓度会大于大孔中的盐浓度，在渗透压的作用下，大孔中的水分子会进入小孔从而降低小孔盐浓度，以此可以较好的阻止盐堆积。此外，由图 2（b）可以看到，材料中存在定向通道，这可以作为体相水向材料表面的水传输通道，有利于界面蒸发的进行。由于水通道的存在，可以使材料不需要完全浸没在水中，部分接触即可，这可以减少材料向体相水热传导的能量损失。通过图 2（c，d）可知，四氧化三铁通过原位的方法生在了生物炭的表面，且多呈现颗粒状。

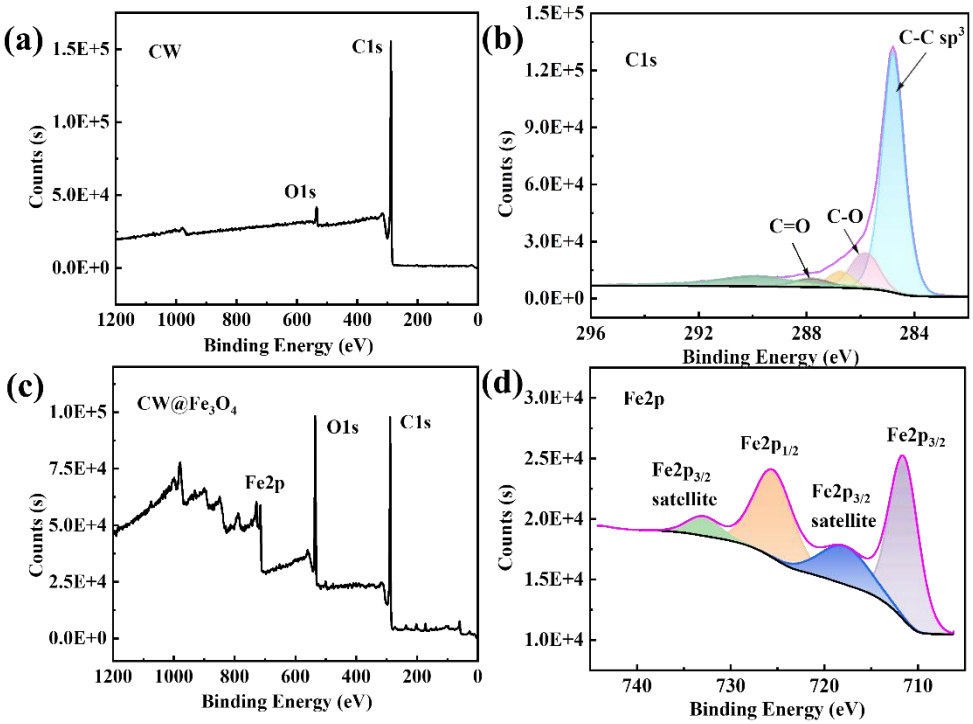


图 3 材料的 XPS 表征：（a）CW 全谱图；（b）CW 的 C1s 精细谱；（c）CW@Fe_3O_4 全谱图；（d）CW@Fe_3O_4 的 Fe2p 精细谱。

图 3 为材料的 XPS 表征图，从图 3（a）可以看出，在 XPS 测试中，碳化以后的巴沙木的成分主要以 C、O 元素为主，由 EDS 测试可得，其中碳元素的质量分数为 96.4%，而氧元素的质量分数为 3.5%，对碳元素的精细谱进行分析，结果可以看出，284.78 eV 的裂分峰说明表面碳化后的巴沙木中的碳元素主要以 sp^3 杂化的方式存在，此外 285.78 eV 以及 287.80 eV 的峰表明除了 sp^3 杂化的 C-C 骨架外，还有少量 C-O 及 C=O 双键的生成，这是由于巴沙木不完全碳化所导致。将 Fe_3O_4 原位生长到生物炭骨架上，结果如图 3（c，d）所示，从图 3（c）可以看到，材料出现了 C、O、Fe 三个元素的裂分峰，对材料表面进行 EDS 测试，结果发现碳元素在材料中的质量分数为 60.1%，氧元素的质量分数为 22.8%，铁元素的质量

分数为 16.7%，铁元素以及氧元素的质量分数相比于巴沙木生物炭出现了明显的升高，说明在碳化木表面有铁的氧化物生成，对铁的精细谱（图，d）进行分析可以看到，711.66 eV 与 725.69 eV 处分别出现了对应 $Fe2p_{3/2}$ 与 $Fe2p_{1/2}$ 的裂分峰，而在 718.22 eV 出现了较宽的裂分峰，这是II价与III价铁 $Fe2p_{3/2}$ 的卫星峰，733.06 eV 处的峰则对应着 $Fe2p_{1/2}$ 的卫星峰。

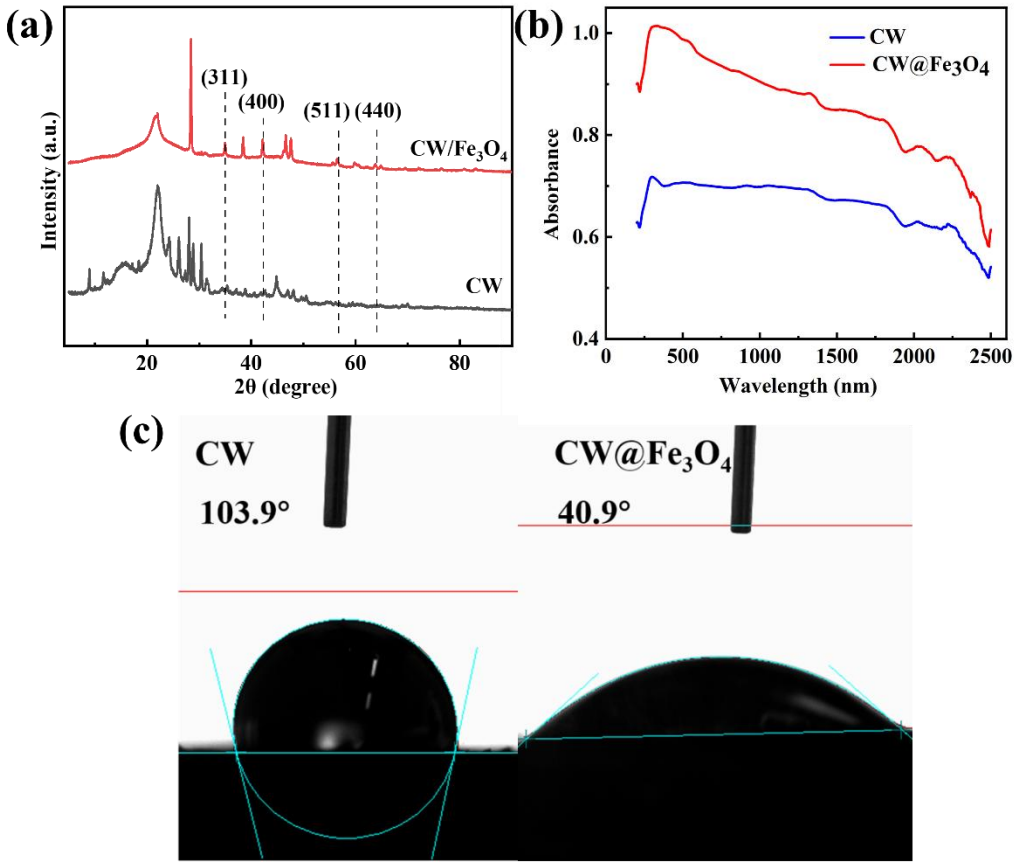


图 4 （a）材料 XRD 表征；（b）材料的紫外可见近红外吸收光谱；（c）材料亲水性测试。

分别对 CW、CW@Fe_3O_4、进行 XRD 测试，结果如图 4（a）所示，可以看到碳化后的木头的 XRD 测试表现出了明显的馒头峰，这是由于木头碳化过程中形成了非晶态的碳骨架，将 Fe_3O_4 生长在木头骨架上再次测试，结果发现在 35.1°、42.2°、56.4°以及 63.9°处分别出现了 Fe_3O_4 的 311 晶面、400 晶面、511 晶面以及 440 晶面对应的衍射峰，说明 Fe_3O_4 成功生长在了生物炭的表面。

对材料的吸光性能进行测试，结果见图 4（b），CW 在 500-1500 nm 波长下的吸光度可以达到 0.7 以上，随着波长的加宽吸光率有略微下降，总体保持在 0.6 以上。在 CW 中负载 Fe_3O_4 后光吸收率有了明显的提高，在 500-1500 nm 波长下，CW@ Fe_3O_4 可以达到 0.9 以上的吸光率，在波长加宽后有下降，总体保持在 0.8 以上，可以证明在 CW 中负载 Fe_3O_4 可以显著提高吸光能力。CW@Fe_3O_4 表现出了较高的吸光能力。

由水接触角测试可知，巴沙木生物炭的接触角为 103.9°，大于 90°，材料表现出一定的疏水性，疏水材料与水的结合作用较差，水在其表面铺展面积较小，不利于材料与液相的传热，在生物炭表面生长 Fe_3O_4，由于四氧化三铁分子存在团聚作用，会形成一定大小的纳米团簇会在纳米团簇周围形成一定的氢氧根离子，由于氢键作用李，因此在一定程度上增强了材料的的亲水性，因此 CW@Fe_3O_4 测试得到的接触角为 40.9°，呈现一定的亲水性。

2.2 界面蒸发性能

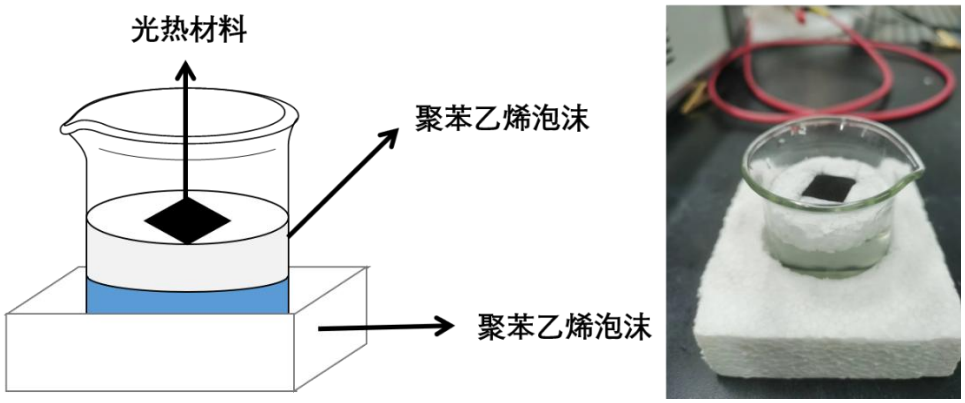


图 5 界面蒸发装置图

搭建一个合理的界面蒸发装置对材料海水淡化性能的测试有较大的影响，通常的界面蒸发装置包括光热层与隔热层，同时隔热层要具有水运输能力，因此隔热层的选择需要满足低热导率、高水通量。由于聚苯乙烯泡热导率仅为 0.03 W/m/K 左右，隔热能力十分优秀，同时聚苯乙烯泡沫不具备吸水能力，因此可以解决隔热的问题，从而降低盐水对环境的热损失，所以选择聚苯乙烯泡沫作为界面蒸发装置的隔热层。此外将光热材料直接与水接触，并且减少实验时使用的盐水量，也可以有效减少热损失，具体实验装置如图 5 所示。由于存在空气对流导致的额外水蒸发，因此我们设置了空白实验，将原本用于放置光热材料的位置替换为白色聚苯乙烯泡沫，其他操作同上。将不同组材料测得的蒸发速率减去空白组蒸发速率，得到实际蒸发速率，由此可以将空气对流与环境因素导致的额外水蒸发排除。

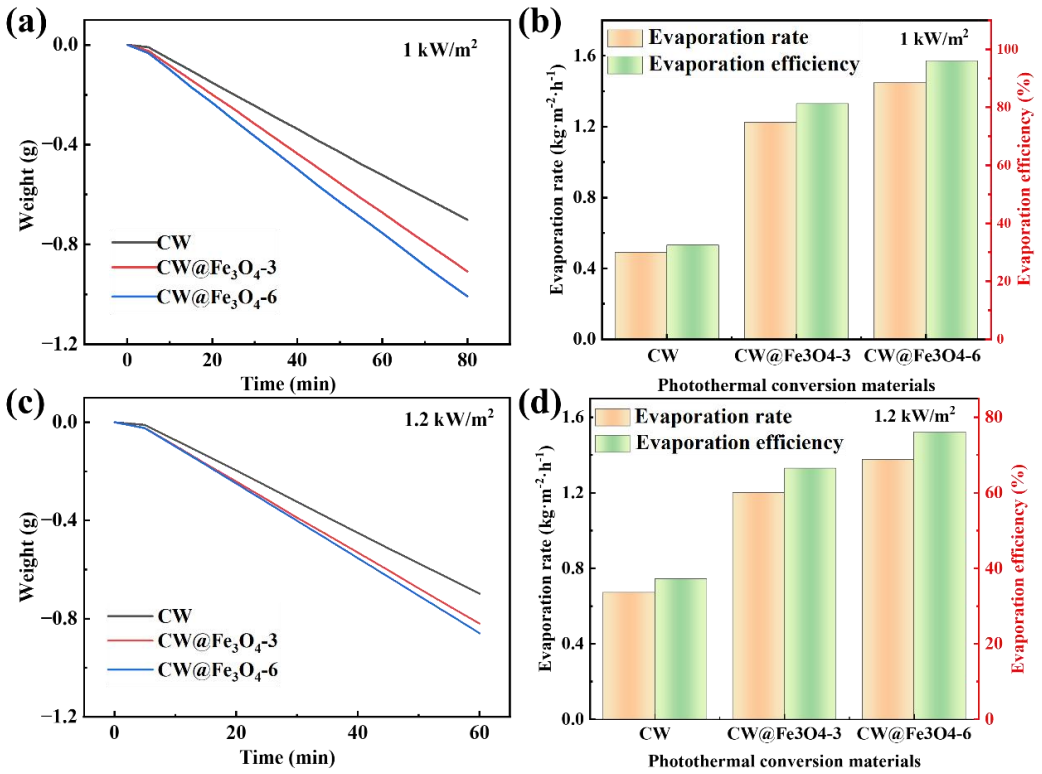


图 6 材料界面蒸发性能测试：（a）界面蒸发在 1 kW/m² 光照强度下的质量损失；（b）材料在 1 kW/m² 光照强度下的界面蒸发性能；（c）界面蒸发在 1.2 kW/m² 的光照强度下的质量损失；（d）材料在 1.2kW/m² 光照强度下的界面蒸发性能。

使用界面蒸发装置对材料界面蒸发性能进行测试，结果如图 6 所示。从图 6（a）可以直观看到，在 1 kW/m² 光照强度下，生物炭材料中负载了 Fe_3O_4 以后，装置的质量损失出现的明显的提升，且随着 Fe_3O_4 含量的增加，质量损失明显提升。经过计算得到材料界面蒸发速率与效率，结果如图 6（b）所示，测得 CW 蒸发速率 0.488 $kg·m^{-2}·h^{-1}$；CW@Fe_3O_4-3 蒸发速率为 1.224 $kg·m^{-2}·h^{-1}$，速率提高了 150%。蒸发效率从 CW 的 32.4%提升到了 CW@Fe_3O_4-3 的 81.2%，随着 Fe_3O_4 含量的的增加，CW@Fe_3O_4-6 更是达到了 96.1%，极大地增强了太阳光的利用效率，一方面是 Fe_3O_4 纳米颗粒的局域等离子体共振（LSPR）效应能够有效地提高材料对光的转化效率；另一方面，在木头孔道中 Fe_3O_4 纳米颗粒的存在可以有效减少由于太阳光在孔道中漫反射造成的能量损失。此外，由于 Fe_3O_4 的加入，使材料的亲水性能发生了改变，巴沙木生物炭从疏水材料转变为了亲水材料，有效地增强了水在木头孔道中的传输速率，使界面蒸发的速率以及效率发生了极大的提升。将光照强度由 1 kW/m² 提升至 1.2 kW/m²，再次进行界面蒸发实验，结果见图 6（c，d）。CW 的蒸发速率提升到了 0.672 $kg·m^{-2}·h^{-1}$；而 CW@Fe_3O_4-3 蒸发速率为 1.2 $kg·m^{-2}·h^{-1}$；CW@Fe_3O_4-6 蒸发速率为 1.376 $kg·m^{-2}·h^{-1}$，相比于 1 kW/m² 光照强度下，二者的蒸发速率并没有明显的提升，因此计算得到的蒸发效率相比

于在 1 kW/m^2 光照强度下的结果反而有所下降。这可能是由于在界面蒸发过程中，存在多个过程，包括水从体相水到材料表面的水传输过程以及水在装置表面的蒸发过程，尽管光照强度的增加能够提高水在装置表面的蒸发速率，但是实际决定界面蒸发速率的过程由装置表面蒸发过程转变为了水的传输过程，导致了引入 Fe_3O_4 的生物炭的界面蒸发速率基本没有提升。而 CW 反应速率的提升则是因为以水在 CW 表面的蒸发速率仍然低于 CW 自身水传输的速率，界面蒸发速率仍然受到光照强度的影响。

3 结论

本文使用巴沙木作为原料，成功制备了一种具有单向通道的生物炭材料，并将四氧化三铁纳米颗粒原位负载在生物炭的骨架上。对材料进行表征，发现其亲水性以及吸光性均有所改善，水接触角由 103.9°转变为 40.9°，吸光度也有显著提升。使用材料进行界面蒸发实验，结果表明，在 1 kW/m^2 的光照强度下，巴沙木生物炭的界面蒸发效率在引入 Fe_3O_4 后由 0.488 kg·m^{-2}·h^{-1} 增长到了 1.224 kg·m^{-2}·h^{-1}，且随着 Fe_3O_4 含量的增加，界面蒸发速率也会有所提升，光照效率也由 32.4%增加到了 81.2%，随着 Fe_3O_4 含量的增加，最大效率可达 96.1%。增加光照强度至 1.2 kW/m^2，结果发现除了巴沙木生物炭外，其他材料的蒸发速率均没有明显提升，可能是因为引入了 Fe_3O_4 的生物炭表面水蒸发速率较大，界面蒸发速率变为了水在通道中的传输速率。这也为后续界面蒸发材料的设计提供了一定的指导，在考虑增强光热转化效率的同时，还需要强化水从体相水到蒸发界面的传输过程。

参考文献

[1] Tao P, Ni G, Song C, et al. Solar-driven Interfacial Evaporation[J]. *Nature Energy*, **2018**, 3: 1031-1041.

[2] Tao F, Green M, Garcia V, et al. Recent Progress of Nanostructured Interfacial Solar Vapor Generators [J]. *Applied Materials Today*, **2019**, 17: 45-84.

[3] Kuang Y, Chen C, He S, et al. A High-Performance Self-Regenerating Solar Evaporator for Continuous Water Desalination[J]. *Advanced Materials*, **2019**, 31: 1900498.

[4] Chen C, Kuang Y, Hu L. Challenges and Opportunities for Solar Evaporation[J]. *Joule*, **2019**, 3: 683-718.

[5] Ghasemi H, Ni G, Marconnet A M, et al. Solar Steam Generation by Heat Localization[J]. *Nature Communication*, **2014**, 5: 4449.

[6] Pan C, Yang Y, Xie M, et al. Optimization of Evaporation and Condensation Architectures for Solar-Driven Interfacial Evaporation Desalination [J]. *Membranes*, **2022**, 12(9): 899.

[7] Chen C, Kuang Y, Hu L. Challenges and Opportunities for Solar Evaporation [J]. *Joule*, **2019**, 3(3): 683-718.

[8] Liu Z, Zhou Z, Wu N, et al. Hierarchical Photothermal Fabrics with Low Evaporation Enthalpy as Heliotropic Evaporators for Efficient, Continuous, Salt-Free Desalination[J]. *Acs Nano*, **2021**, 15: 13007-13018.

[9] Van D, Ngoc V, Yun S. Recent Advances and Challenges for Solar-driven Water Evaporation System toward Applications[J]. *Nano Energy*, **2020**, 68: 104324.

[10] Li Y, Li Q, Qiu Y, et al. High-efficiency Wood-based Evaporators for Solar-driven Interfacial Evaporation [J]. *Solar Energy*, **2022**, 244: 322-330.

[11] Wang G, Fu Y, Ma X, et al. Reusable Reduced Graphene Oxide Based Double-layer System Modified by Polyethylenimine for Solar Steam Generation[J]. *Carbon*, **2017**, 114: 117-124.

[12] Zhao H-Y, Huang J, Zhou J, et al. Biomimetic Design of Macroporous 3D Truss Materials for Efficient Interfacial Solar Steam Generation[J]. *Acs Nano*, **2022**, 16: 3554-3562.

[13] Wang Z, Yan Y, Shen X, et al. A Wood–polypyrrole Composite as A Photothermal Conversion Device for Solar Evaporation Enhancement [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2019**, 7(36): 20706-20712.

[14] Liu K, Jiang Q, Tadepalli S, et al. Wood–graphene Oxide Composite for Highly Efficient Solar Steam Generation and Desalination [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, 9(8): 7675-7681.

[15] Chen T, Wu Z, Liu Z, et al. Hierarchical Porous Aluminophosphate-Treated Wood for High-Efficiency Solar Steam Generation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(17): 19511-19518.

[16] Li Y, Gao T, Yang Z, et al. 3D Printed, All-in-One Evaporator for High Efficiency Solar Steam Generation under 1 Sun Illumination [J]. *Advanced Materials*, **2017**, 29(26): 1700981.

[17] Neumann O, Urban A S, Day J, et al. Solar Vapor Generation Enabled by Nanoparticles [J]. *ACS Nano*, **2012**, 7(1): 42-49.

[18] Wang L, Zhu G, Wang M, et al. Dual Plasmonic Au/TiN Nanofluids for Efficient Solar Photothermal Conversion[J]. *Solar Energy*, **2019**, 184: 240-248.

[19] Qin C, Zhu Q, Li X, et al. Slotted Metallic Nanospheres with Both Electric and Magnetic Resonances for Solar Thermal Conversion[J]. *Renewable Energy*, **2022**, 197: 79-88.

[20] Yang H, Chao W, Di X, et al. Multifunctional Wood Based Composite Phase Change Materials for Magnetic-thermal and Solar-thermal Energy Conversion and Storage[J]. *Energy Conversion and Management*, **2019**, 200: 112029.

热渗透能量转换系统传热-传质减阻研究

张一帆，李骥，张子康，谭余波，刘志春*，刘伟
（华中科技大学能源与动力工程学院，湖北武汉 430074）
(Tel: 027-87542618, Email: zcliu@hust.edu.cn)

摘要：热渗透能量转换(TOEC)系统的实际转换效率低于理论转换效率，进一步提高效率成为研究的核心之一。本文将高导热材料整合到供液腔中以降低传热阻力，并对工质脱气来降低跨膜传质阻力。这些措施显著提高了系统的效率，与同类系统相比，效率提高了一倍；单级 TOEC 系统的实验水通量达到 56.69 L/m²/h。本文建立了预测系统性能的理论计算模型，结果表明：采用高导热网络和脱气技术可以提高多级 TOEC 系统在高压下运行的效率；37 级系统在加热和冷却温度分别为 80 ℃和 40 ℃时的峰值运行效率为 4.61%，相应的功率密度为 31.38 W/m²。

关键词：热渗透，低品味热能，传热阻力，效率

0 前言

能源短缺和碳减排是当今社会必须面对的普遍问题[1]。发展清洁能源是解决这些问题的有效途径之一。低品位热能在冶金、玻璃、水泥、火电、核电等行业中丰富而普遍[2]。仅美国和中国每年的低温工业废热就超过 2EJ (10^18J)[3]。然而，由于技术和经济的限制，大量的低品位热能仍未得到有效利用。

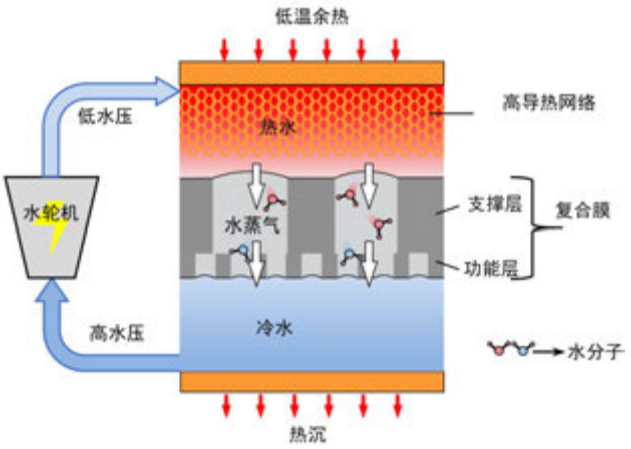


图 1 传热强化热渗透能量转换系统示意图

近年来，人们对如何利用低品位热能发电进行了广泛的研究[4]。研究人员提出了各种技术方法，包括有机朗肯循环(ORC)，压力延迟膜渗透(PRMD)，热再生电化学循环(TREC)和热渗透能量转换(TOEC)等[5]。其中，TOEC 和 PRMD 因较高的理论效率和功率

基金项目：国家自然科学基金项目（No.52076088）

密度受到学术界的广泛关[6]注。TOEC 系统是膜蒸馏(MD)系统的改进版本，在渗透侧具有更高的水压来驱动涡轮机械并产生电力。图 1 展示了工质进入进料后被加热、在蒸汽压差的驱动下发生跨膜相变的具体过程[7]。从本质上讲，TOEC 装置就像一个“泵”，它消耗低温热量，促进工质产生跨膜流动，产生的高压水可以通过涡轮机或其他方式发电。由于 TOEC 系统对温度低于 80 ℃的低品位热能具有较高的理论效率(~4%)，因此在电站余热、工业废热和地热能利用等方面均具有较大潜力。同时，与 TOEC 系统原理类似的 PRMD 系统在利用低品位热能发电的同时还可以产生淡水，对于综合利用太阳能发电和海水淡化具有广阔应用前景。

增强膜性能可以大大提高系统效率和经济性。Straub 等人[8]认为，高效的膜组件应该具备不对称孔结构、耐高压、高孔隙率和 30 ~ 100 μm 的厚度。此外，Chen 等人[9]通过理论建模和实验研究发现，提高膜材料的透气性和增强膜材料的机械坚固性是制备高性能膜材料的关键因素，而降低热导率的影响相对较小。此外，Shaulsky 等人[10]使用全氟癸基三氯硅烷改进纤维素超滤膜，生产出具有特殊液体进入压力和渗透性的创新、不对称、高疏水膜，膜材料主致密层界面处的温度解释了两个方向间水通量的巨大差异。

除了改进膜材料，优化系统结构也能有效提升系统效率。Straub 等人[6]在 TOEC 系统中加入了一个回热器，并通过理论计算量化了利用脱氧水流、增强流体动力混合和提高热交换器效率的好处。Li 等人[7]采用堆叠式 TOEC 结构实现了低品位热量的梯级利用，显著提高了系统效率；即使是性能一般的商用膜材料，堆叠结构也可以提高 TOEC 系统的效率。Zhang 等人[11]通过在 TOEC 系统供液侧增加负压，降低了膜内空气含量和跨膜传质阻力，实验传质通量增加约 20%。

虽然 TOEC 系统的理论效率很高，但其实验效率一直很低，具有很大的改进空间[7, 8, 11]。因此，本研究采用在供液腔中增加高导热网络来降低热阻和温度极化。此外，对供液侧的工质脱气，以减少膜中的空气含量和传质阻力。实验探讨了高导热填料类型、液隙厚度、工作温度、工作压力、工作级数等多种因素对性能的影响。实验结果表明，该系统效率是以往同类研究的两倍以上。在现有研究基础上，建立了理论计算模型，预测了高工作压力、多工作级数时 TOEC 系统的性能改进情况。本研究对提高 TOEC 和 PRMD 系统的效率，提高 PRMD 系统的产水量[12]具有重要的参考价值。

1 实验装置与材料

1.1 实验装置

如图 2 所示，以去离子水为工质构建了 TOEC 多级试验台。图中的三级 TOEC 系统由四块工作板构成，工作板一面为上一级的渗透侧，另一面为下一级的供液侧。前人研究发现，即使在实验前反复煮沸去离子水，在实验过程中工质中仍有不凝性气体析出。因此，在本装置中，加热器不断地使烧杯中的水沸腾，来更充分地除气。尽管如此，系统也会有空气残留。因此，在系统的最高位置放置储气器来收集空气，减轻对供液的不利影响。在实验开始前，利用真空泵抽取储气器中的气体；由于空气比容大、在水中溶解度低、总量少，真空泵的用电量极低。值得注意的是，在密封较好的系统中，除气只发生在初始阶段，所消耗的电能可以忽略不计。

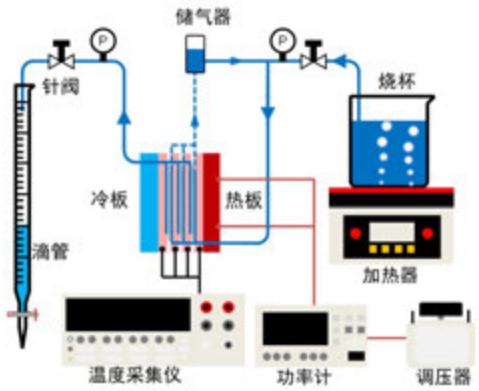


图 2 TOEC 实验装置示意图

本研究的堆叠式 TOEC 系统能够在不使用水泵的情况下运行。这是由于发生热渗透后，供液腔中的水量减少、产生轻微的负压，导致自动地吸水供液。除此之外，实验中膜面积较小，跨膜水通量小。为代替涡轮，利用针阀形成局部压头。减压后的水不返回供液腔，而是用精度高滴管收集(0.05 ml)，便于准确测量跨膜水通量。虽然目前的系统需要连续供水，但如果将减压水连接到供液侧，系统也可以正常内循环运行。使用 t 型热电偶和数据采集仪(2700, KEITHLEY)测量每个工作板的温度。在热端，纯铜加热块内填充了四根陶瓷加热棒，它们的功率由稳压器(TDGC2-2KVA)调节，并显示在功率计(PF9800, EVERFINE)上。在冷端采用铝制水冷板，通过调节阀门开度控制冷却水流速来调节冷却温度。由于水冷板进出口压差极小，流量也不大，冷板冷却的功耗也可省略。考虑到未来 TOEC 系统可以采用被动式散热，根据夏天的环境温度条件，将冷却温度定为 40 ℃。

1.2 材料表征

如图 3a 所示，工作板为高导热纯铜板，其表面加工有横向和纵向交错供液通道，深 1 mm。本研究采用疏水复合膜(平均孔径 100 nm，轩达)，置于两个工作板之间，使用 2 mm 厚的硅胶垫片密封。这些垫圈的外径为 60 mm，内径为 50 mm。复合膜的直径为 56±1 mm，小于硅胶环，防止膜侧面泄漏。

采用场发射扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 450)和金相显微镜(CMMM-55E)检测表面形貌。图 3b 展示了复合膜的三层复合结构，包括在外侧孔径较小的两层聚四氟乙烯(PTFE)功能层和中间的聚丙烯(PP)支撑层。图 3c 为支撑层 PP 膜结构，其孔径较大，为 20 μm，厚度约为 240 μm。如图 3d、d1 所示，功能层疏水性聚四氟乙烯微孔膜孔径约为 100 nm，静水接触角为 145.9±1.8°。渗透测的微孔 PTFE 功能层可以承受高水压而不被浸润。因为功能层单位厚度的传质阻力较大，所以其厚度较小，从而降低整体阻力。

如图 3e,f 所示，为降低供液腔的平均热阻和不可逆传热损失，将具有高导热性的多孔网络(如细丝网或泡沫铜)添加到供液腔中。如图 3e1,f1 所示，使用角接触角测量仪(DSA30, Kruss)、利用浮泡法测量了导热网络材料在水下的气泡接触角，证明两种材料均具有亲水性。

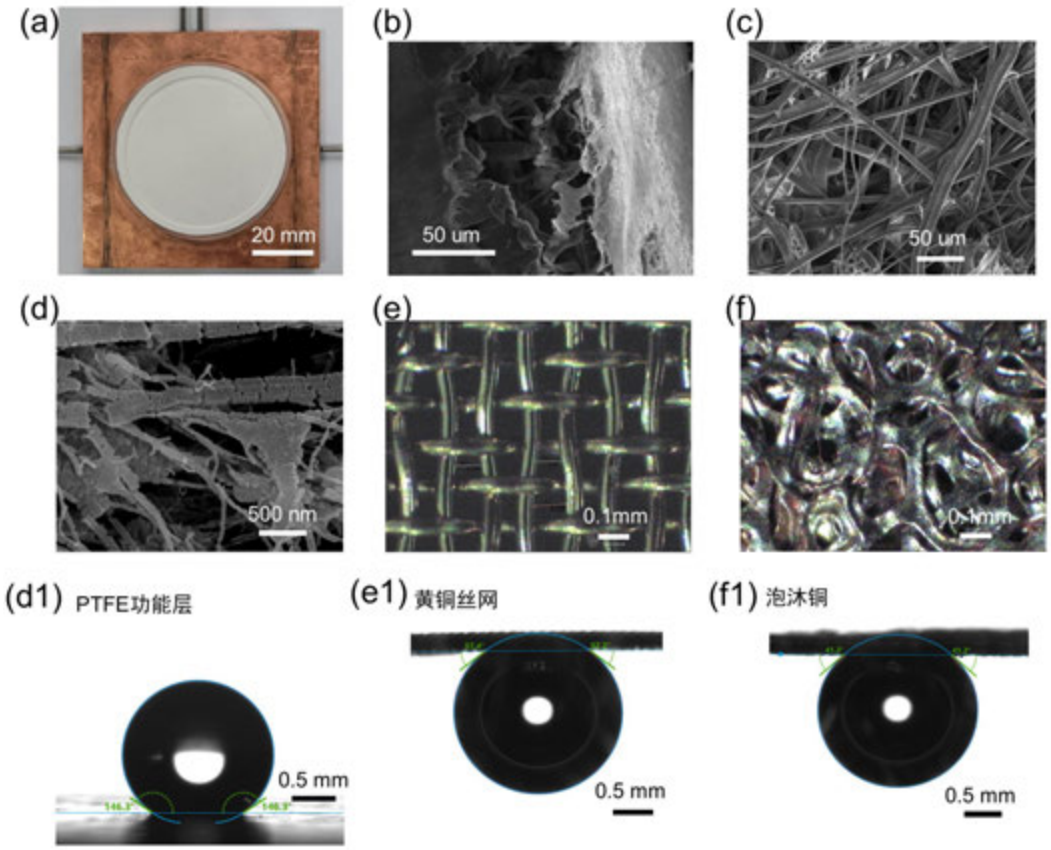


图 3 (a) 实验材料的重点。(a)工作板照片;(b)复合膜截面;(c)复合膜中中间层 PP 孔支撑;(d)复合膜表面的功能性聚四氟乙烯微孔层;(e)黄铜丝网图像;(f)泡沫铜像;(d1)用滴座法测量聚四氟乙烯表面的静水接触角;(e1)采用浮泡法测量静泡接触角，在黄铜丝网表面和(f1)泡沫铜表面测量。

表 1 实验所用膜的性质

	实验		丝网			泡沫铜		
	功能层	隔热层	Type A	Type B	Type C	Type A	Type B	Type C
公称孔径，μm	0.1	20	45	75	95	88	79.5	73.5
孔隙率	0.854 ±0.028	0.605 ±0.014	80±5	100±5	180±5	278±6	216±13	184±7
厚度, μm	20±6	242±8	61.7±3.3	58.5±0.5	65.7±0.3	60.6±1.8	54.7±1.9	53.2±1.8
曲折度[a]	1.08	1.29	1.27	1.30	1.23	1.28	1.35	1.36

a.由$\tau = \varepsilon^{-0.5}$估算

1.3 理论模型

TOEC 系统的跨膜传质通量 J_w 为跨膜工质蒸汽分压差与传质系数 B_W 的乘积[8]。

$$J_W = B_W (P_{V,P} - P_{V,F}) \tag{1}$$

其中 $P_{V,F}$ 和 $P_{V,P}$ 可根据工质类型、温度等参数用 Antoine 公式计算，计算时需考虑压力引起的开尔文修正。与膜蒸馏类似，B_W 是通过 Dusty - Gas 模型计算的，包括 Knudsen 扩散项(B_K)、分子扩散项(B_D)和粘性流动项(B_V)[8]。

$$B_W = \left(\frac{1}{B_K} + \frac{1}{B_D} \right)^{-1} + B_V \tag{2}$$

由于跨膜蒸汽压差通常是有限的，膜内不凝性气体的分压经常超过这个压差。因此，膜内的气体总压力保持不变，无法满足维持粘性流动的必要条件。因此，B_V 项的贡献通常被忽略。

$$B_K = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon r}{\xi \delta} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}} \tag{3}$$

$$B_D = \frac{\varepsilon P D_w M}{\xi \delta P_a RT} \tag{4}$$

其中，B_K 项是由于水蒸气与膜孔壁的碰撞而产生的。另一方面，空气与水蒸气之间的碰撞用 B_D 来描述。膜的孔隙率、孔半径、厚度和孔曲率分别用ε、r、δ和ξ表示。此外，P 和 P_a 表示膜内的总气压和空气分压。M 为工质的摩尔质量，R 为理想气体常数，T 为膜的开尔文平均温度。

$$\eta = \frac{J \cdot \Delta P}{Q} \tag{5}$$

针对 TOEC 系统，理论效率由式 5 给出。其中，J 代表跨膜传质通量；ΔP 代表供液侧和渗透侧工质的压力差，即系统的工作压力；Q 代表单位时间内输入系统的低品位热量。

前人的研究表明，在高水压作用下，膜会发生变形、改变孔隙特性[13, 14]。而其中，高孔隙率的功能层受压力的影响更显著。该模型假设功能层上的应力和应变呈线性变化，压力每增加 5 MPa，对应的应变增加 50%[15]。在多级堆叠 TOEC 系统中，上一层的冷板作为下一层的热板，并且假定热流在各层间保持恒定，而不考虑热量损失[11]。跨膜传质量的初始值根据平均温度给出。采用式(1-4)计算每一层的质量和热流密度，并采用二分法迭代求解。由于液体腔内流速极低，因此在传热计算中只考虑热传导，忽略对流传热的影响。

2 结果与讨论

2.1 降低传质阻力

如图 4a 所示，供液侧的水温和水蒸气分压较高，而渗透侧的较低。膜两侧的水蒸气压差导致水分子在供液侧的界面处蒸发、在渗透侧的界面处凝结，使水从高温侧向低温侧定向移动。复合膜内含有被困住的空气，空气分子与跨膜的水分子发生碰撞，产生分子扩散阻力。通过将水在烧杯中连续煮沸，可以降低水中的空气溶解度，一方面使水中携带的额外空气减少；另一方面，脱气后的水会逐渐溶解膜内的空气。所以，将供液侧的供水脱气可以减少降低跨膜传质阻力。

为了评估空气分压对复合膜输运性能的影响，采用粉尘-气体模型计算了不同空气分压下功能层和支撑层的扩散系数。图 4b 中的空气分压由大气压减去饱和水蒸气压力计算得到，饱和水蒸气温度范围为 70～98 ℃。结果表明，当局部气压下降时，由较小孔径组成的功能层的扩散系数略有提高。而由较大孔隙组成的支撑层的扩散系数呈指数级快速增长。当空气分压降至 20 kPa 以下时，支撑层的扩散系数激增，功能层的传质阻力占主导因素。因此，在低空气分压下，优化功能层的结构(厚度、孔隙度和扭曲度等)可以显著降低整体跨膜传质阻力。

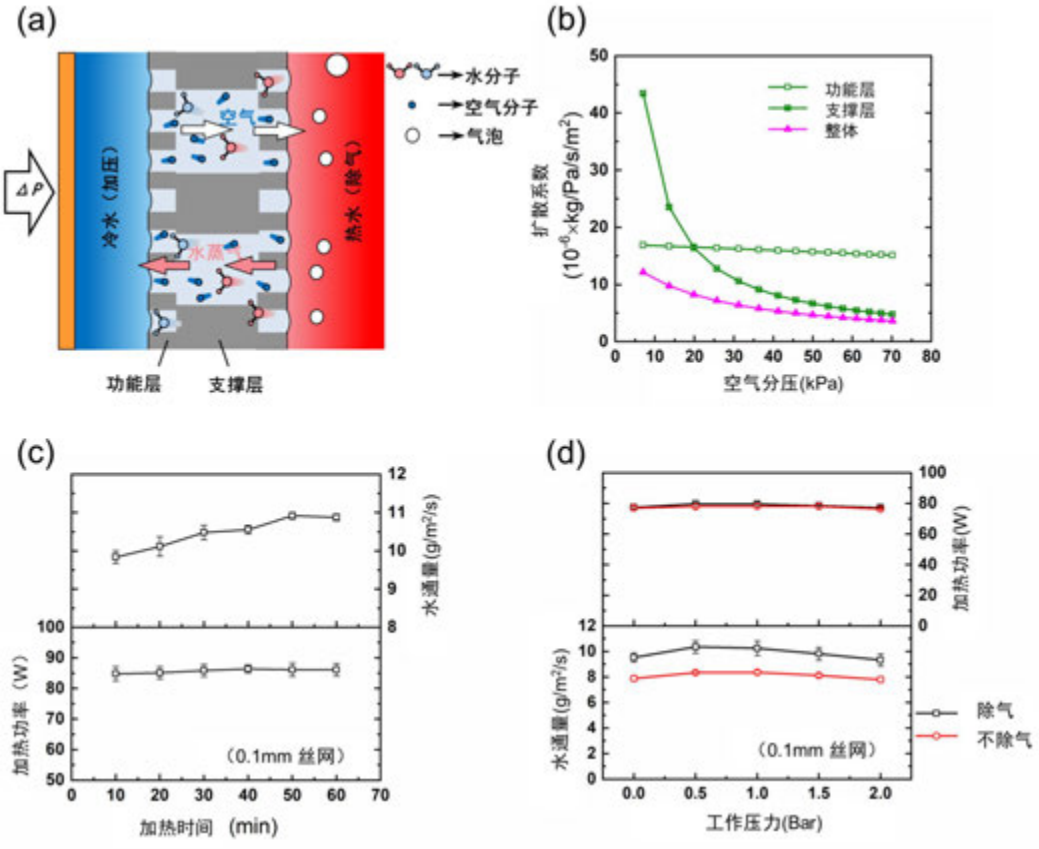


图 4 TOEC 系统的传质增强示意图及实验结果

采用单级 TOEC 装置进行对比实验，研究工质脱气的影响。如图 4c 所示，随着时间的推移，跨膜传质通量逐渐增加，加热功率仅略有增加，质量通量大约在 50 分钟左右趋于稳定。这是因为膜内空气不断地扩散到供液腔的脱气水中，降低了膜中分子的扩散

阻力。但进一步延长设备的运行时间不仅不能提高其性能，还可能降低其性能。一方面，随着膜内空气含量逐渐减少，膜内空气分压与脱气水含量的差值减小，除气的传质驱动力减少。另一方面，长期运行在 80 ℃的温度下，添加的网络填料或铜工作板会产生化学腐蚀，这会污染膜，降低其疏水性，导致局部浓度极化和温度极化加剧。

如图 4d 所示，通过对进水进行连续煮沸和脱气，可以显著提高系统的跨膜传质通量和效率。脱气组表现出显著的性能改善，在不同的工作压力条件下跨膜传质通量提高了约 25%。与以往的研究一样，增强效应小于理想情况下的理论预测，表明空气没有被完全去除，气体扩散阻力有进一步减小的可能。为了降低跨膜传质阻力，未来可以参考环路热管，建立一种密封性较好的闭式 TOEC 系统[16]。

2.2 降低传热阻力

降低传热阻力，可以增大膜两侧的温度梯度，增强热渗透的驱动力。如图 5a 所示，有两种方法可以减小热源与膜表面之间的热阻。一是减小液室间隙的厚度，二是在液室中加入高导热网络。本研究仅在供液侧添加了高导热结构。由于渗透腔内的液压高，复合膜向供液侧移动，渗透腔内的空间变大，即使在渗透腔中加入高导热网络，也很难充分贴合，还会引入界面热阻。未来，如果制备出弹性高导热多孔材料，在膜两侧同时构建高导热网络可能会产生更好的效果。此外，水在液腔中的流速很小(约 0.3 mm/s)。因此，目前高孔隙率(~60%)、大孔径(~100 μm)的高导热网络导致的额外流阻很小，不会影响其性能。

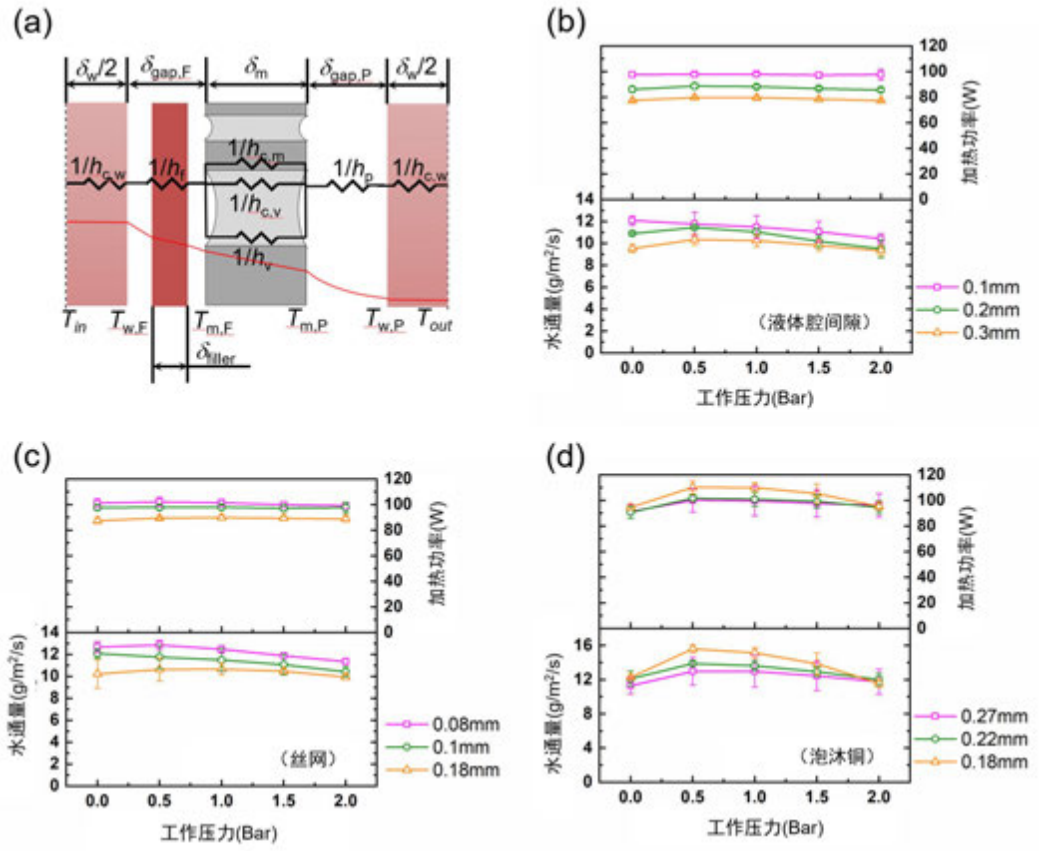


图 5 TOEC 系统的传热增强示意图及实验结果

如图 5b 所示，分析了不同液隙厚度对性能的影响。液隙厚度等于两侧液隙间隙之和减去高导热网络厚度(即$\delta = \delta_{gap,F} + \delta_{gap,P} - \delta_{filler}$)确定。值得注意的是，为保证供液，实验中使用了 0.1 mm 厚的黄铜丝网。研究者也尝试了在工作板表面加工额外的微槽结构，但效果不佳。

在恒定的工作压力下，液体间隙的减小导致热阻的减小，膜两侧的温差增大，跨膜水通量提高。例如，将液隙从 0.3 mm 减小到 0.1 mm，可使跨膜传质通量增加 26.7%～11.7%（增强幅度随工作压力的增大而减小）。在液隙厚度相同时，跨膜水通量随工作压力先小幅上升，随后逐渐下降。在低工作压力下，膜、高导热网络和工作板之间的紧密配合减少了供液腔的热阻，从而使传质流量增大。实验过程中，工作压力是逐渐增加的。工作压力越高，实验时间也越长。这导致铜腐蚀的程度更深，局部浓度和温度极化更强烈。所以，提高网络填料的耐腐蚀性对于提升系统长期性能至关重要。

如图 5c 所示，在液隙为 0.1 mm 时，研究了不同厚度的黄铜丝网和泡沫铜的填充情况。丝网越薄，热阻越小，系统的跨膜水通量增加。与 0.18 mm 丝网相比，0.08 mm 丝网的跨膜水通量增加了 14.3%～24.1%(工作压力越高，增加幅度越小)。如图 5d 所示，泡沫铜由于具有更优越的导热性，进一步提高了系统性能。在 0.5 bar 的工作压力下，跨膜水通量达到最大值，为 15.62 g/m² /s (56.69 L/m² /s)，该结果明显高于其他工况。与以往的堆叠式 TOEC 相比[7, 11]，在相同条件下，添加泡沫铜使得系统跨膜水通量增加了 111%。与丝网相比，随着工作压力从 0 增加到 0.5 bar，由于热导率和液隙厚度的变化更显著，加入泡沫铜的流量变化也更大。随着工作压力从 0.5 bar 增加到 2.0 bar，由于更明显的“阴影效应”，泡沫铜也表现出更快的流量衰减。因此，未来的研究要为导热网络材料设计合适的表面结构，减弱在高工作压力下的“阴影效应”[15]。

2.3 变工况研究

本小节探讨了加热温度和工作级数对系统性能的影响，实验中液隙为 0.1 mm，泡沫铜厚度为 0.18 mm。如图 6a 所示，对于单级 TOEC 组件，系统的功率密度和所需的热输入随着加热温度的升高而增加，而且增加趋势随着温度的升高而增强。然而，器件效率与功率密度和热输入比成正比，增长相对缓慢。与以往的研究相比，在相同的温度下，最新的实验结果将功率密度提高了约 95%。这提高了系统的单位面积输出功率，对实际运行的经济性具有重要意义。

如图 6b 所示，将受热面温度从 50℃提高到 80℃，系统设备效率提高了 120%，达到 4.751×10^{-5}。同样，工作区的效率提高了约 50%，达到 6.271×10^{-5}。工作区域效率等于器件效率减去环境散热损失与密封圈导热损失。这种效率符合绝热良好和密封面积占比小的工况，更能反映中型和大型设备的表现。

根据图 6c, d，增加工作级数会对系统性能产生积极影响。尽管随着工作级数的增加，总功率密度略有下降，但通过实现能量的阶梯式利用，热输入需求大大降低。例如，三级热渗透系统所消耗的加热功率仅为单级热渗透系统的 43%。同时，工作区效率显著提高 158%，达到 1.6‰的高值，是 TOEC 实验中测量到的最高效率之一。目前同类研究的实验效率在 0.4‰左右[7, 11]，而图 6d 中的最佳效率在 1.0‰左右，实现了效率的翻倍提升。

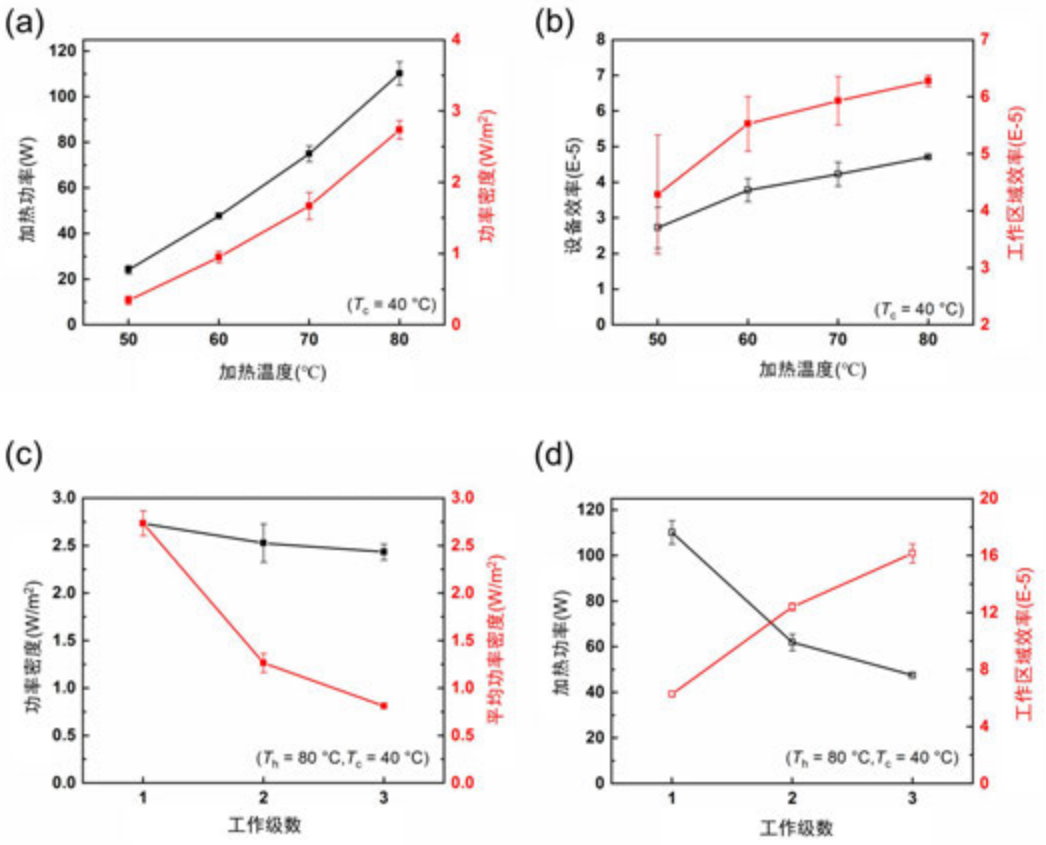


图 6 TOEC 系统变加热温度及变工作级数性能对比

2.4 理论建模研究

建立了堆叠式 TOEC 系统的理论模型，探讨脱气水和高导热网络在其他工况下的增强效果，考察了膜结构、网络导热系数、堆叠级数和工作温度的影响。如图 7a 所示，首先对比实验与理论计算结果。根据实验结果，将膜内的分压设定为 80℃饱和水蒸气下的空气分压，泡沫铜层的等效导热系数设定为 3.6 W/(m·K)，材料参数参见表 1。结果表明，计算的理论功率密度与实验值基本一致，证明了理论计算的可靠性。

表 2 给出了四种 Case 下的关键输入参数。考虑到脱气条件的限制，将膜的空气分压设置为 7 kPa。由于孔隙率过高的膜力学性能较差，无法适应 5 MPa 的工作压力，这里将孔隙率设为 70%。

表 2 理论模型的关键输入参数

	Case1		Case2		Case3		Case4		
	L_F [a)]	L_S [b)]	L_F	L_S	L_F	L_S	L_F	$L_{S,1}$	$L_{S,2}$
膜孔径, μm	0.02	0.5	0.02	0.5	0.02	0.5	0.02	2	0.5
膜厚, μm	10	300	10	300	10	300	10	200	100

膜孔隙率, 1	0.7	0.7	0.7	0.7
孔曲直度, 1	1.2	1.2	1.2	1.2
工作板厚度, mm	5	5	5	5/2
渗透腔厚度, mm	0.1	0.1	0.1	0.1
供液腔厚度, mm	0.2	0.2	0.2	0.2
供液腔导热系数, W/(m·K)	0.654	5.0	20	20

[a] L_F 代表小孔功能层； [b] L_S 代表大孔支撑层。

如图 7b 所示，多级 TOEC 大幅降低了热流密度，提高了系统效率。同时，靠近冷源的工作段在较低的温度下运行，还可提高膜的使用寿命，提升经济性。如图 7c 所示，随着工作级的增加，总功率密度几乎呈线性下降。平均功率密度是总功率密度与级数之比，随工作级数下降地更剧烈。因为效率和功率密度之间的权衡对 TOEC 系统的经济性影响较大[17]，所以 TOEC 系统中级数的选择需要进一步研究和优化。

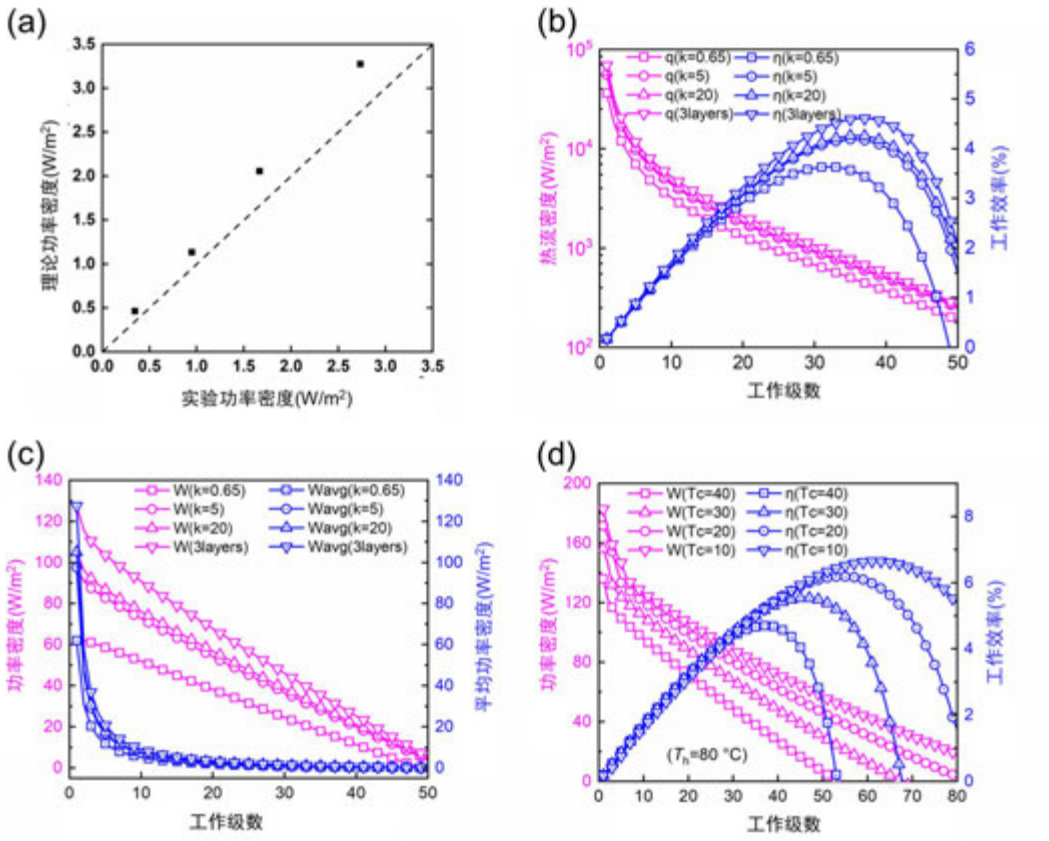


图 7 TOEC 系统理论建模性能预测。(a)实验和理论功率密度的比较；四种不同情况下的(b)热流密度和效率以及(c)功率密度和平均功率密度随工作级数的变化情况；(d)加热温度 80℃，不同冷却温度下系统的功率密度和效率。

如图 7b, c 所示，增加等效导热系数可显著提高效率和功率密度。与 Case 1 相比，Case 3 在最大效率和功率密度上有了很大的提高。在 Case3 中，36 级系统效率最高，达到 4.26%，对应的功率密度为 27.96 W/m^2。然而，导热系数与系统性能并不成正比。提升导热系数后，供液腔的热阻占总热阻比例减小，进一步增加导热系数的效果有限。例如，从 Case2 到 Case3，导热系数提升了 300%，但最高效率仅提升了 0.07%。在 Case3 的基础上，Case4 通过增加具有更大孔隙的中间层来减轻传质阻力。37 级系统运行效率最高可达 4.61%，对应功率密度为 31.38 W/m^2。该系统的效率超过了以往的研究，功率密度也较高，展现出显著的优势。

如图 7d 所示，探究不同冷却温度的影响，这里工作板厚度减小到 2 mm，其他参数和 Case 4 相同。当冷却温度从 40 ℃降低到 10 ℃时，系统的功率密度显著增加了约 45 W/m^2。此外，系统最高效率对应的级数随着冷却温度的降低而增加，温差越大，需要更多级系统实现更有效的能量利用。当冷却温度为 10 ℃时，系统效率可超过 6.6%，58 级功率密度可达 46 W/m^2，具有巨大的应用潜力。然而，当工作级数超过 40 时，在 40 ℃的冷却温度下，效率明显下降。为了保证系统在所有温度范围内都能高效工作，工作级数应在 37 左右，对应效率约为 4.70%，功率密度约为 33.53 W/m^2。

3 结　论

对工质进行脱气和在液隙中构筑高导热网络可以有效降低传质传热阻力、提高 TOEC 系统的性能。通过采取工质脱气、加入泡沫铜，合理控制液隙等手段，本研究实验效率是以往同类研究的两倍以上。同时，该系统的传质通量大，单级 TOEC 系统实验可获得 56.69 L/m^2/h 的水通量，对于提升 PRMD 系统的产水量具有重要的参考价值。由于脱气和铜污染的问题，系统还有进一步提升的空间。理论预测表明，在 80 ℃和 40 ℃的冷热温度下，37 级系统的最高效率为 4.61%，对应的功率密度为 31.38 W/m²。本研究可为优化 TOEC、PRMD 等液基膜系统提供参考。

参考文献

[1] XIANG X, MA M, MA X, et al. Historical decarbonization of global commercial building operations in the 21st century [J]. Appl Energy, 2022, 322: 119401.

[2] AN R, YU B, LI R, et al. Potential of energy savings and CO2 emission reduction in China’s iron and steel industry [J]. Appl Energy, 2018, 226: 862-80.

[3] LU H Y, PRICE L, ZHANG Q. Capturing the invisible resource: Analysis of waste heat potential in Chinese industry [J]. Appl Energy, 2016, 161: 497-511.

[4] PHILLIP W A. Thermal-energy conversion: Under pressure [J]. Nat Energy, 2016, 1(7): 16101.

[5] RAHIMI M, STRAUB A P, ZHANG F, et al. Emerging electrochemical and membrane-based systems to convert low-grade heat to electricity [J]. Energy Environ Sci,

2018, 11(2): 276-85.

[6] STRAUB A P, YIP N Y, LIN S H, et al. Harvesting low-grade heat energy using thermo-osmotic vapour transport through nanoporous membranes [J]. Nat Energy, 2016, 1: 16090.

[7] LI J, ZHANG Z, ZHAO R, et al. Stack Thermo-Osmotic System for Low-Grade Thermal Energy Conversion [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(18): 21371-8.

[8] STRAUB A P, ELIMELECH M. Energy Efficiency and Performance Limiting Effects in Thermo-Osmotic Energy Conversion from Low-Grade Heat [J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(21): 12925-37.

[9] CHEN X, BOO C, YIP N Y. Low-temperature heat utilization with vapor pressure-driven osmosis: Impact of membrane properties on mass and heat transfer [J]. J Membr Sci, 2019, 588: 117181.

[10] SHAULSKY E, KARANIKOLA V, STRAUB A P, et al. Asymmetric membranes for membrane distillation and thermo-osmotic energy conversion [J]. Desalination, 2019, 452: 141-8.

[11] ZHANG Y, LI J, ZHANG Z, et al. Enhancing Thermo-Osmotic Low-Grade Heat Recovery by Applying a Negative Pressure to the Feed [J]. Glob Chall, 2023, 7(4): 2200238.

[12] YUAN Z W, YU Y X, WEI L, et al. Pressure-retarded membrane distillation for simultaneous hypersaline brine desalination and low-grade heat harvesting [J]. J Membr Sci, 2020, 597.

[13] LIU D, LIU P, LIU D, et al. Binder-free in-situ reinforced nanofibrous membrane with anti-deformable pore structures for seawater concentration [J]. J Membr Sci, 2023, 669: 121338.

[14] DESHMUKH A, ELIMELECH M. Understanding the impact of membrane properties and transport phenomena on the energetic performance of membrane distillation desalination [J]. J Membr Sci, 2017, 539: 458-74.

[15] YUAN Z, WEI L, AFROZE J D, et al. Pressure-retarded membrane distillation for low-grade heat recovery: The critical roles of pressure-induced membrane deformation [J]. J Membr Sci, 2019, 579: 90-101.

[16] ZHANG Z, ZHAO R, LIU Z, et al. Application of biporous wick in flat-plate loop heat pipe with long heat transfer distance [J]. Appl Therm Eng, 2021, 184: 116283.

[17] CAO H, MAO Y, WANG W, et al. Thermal-exergy efficiency trade-off optimization of pressure retarded membrane distillation based on TOPSIS model [J]. Desalination, 2022, 523: 115446.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：722

泡沫金属结构对填充泡沫金属的小间隙通道内流动沸腾特性的影响

朱禹，刘运佳，周瑞东，MUBARAK SALISU，王世学*
（天津大学，中低温热能高效利用教育部重点实验室，天津 300350）
（Tel: 13821290166, E-mail: wangshixue_64@tju.edu.cn）

摘 要：实验研究了去离子水工质在较宽热流密度范围下在填充泡沫金属的水平微小间隙通道内的流动沸腾特性。泡沫金属的材料是铜，孔密度为 20、40 和 60 PPI，孔隙率为 0.95，间隙高度为 0.5、1 和 2 mm。水的质流密度为 200-400 kg m^{-2} s^{-1}，热流密度最高 300 W cm^{-2}。实验结果表明：40 PPI 泡沫金属增强传热效果最好。在低热流密度下，填充泡沫金属明显增强传热。在高热流密度下，泡沫金属增强传热的效果减弱；泡沫金属延迟了核态沸腾起始点所需要的热流密度；填充泡沫金属通道和平面通道传热系数随质流密度的增大呈现出相同的趋势。

关键词：流动沸腾；泡沫金属；两相；传热系数

0 前言

泡沫金属是一种新型的多功能材料，广泛的应用于电子冷却、制冷、燃料电池、太阳能发电系统[1] [2]等。开孔泡沫金属内部的空间是连通的，流体可以从中流过，并且具有出色的热特性，例如，高比表面积（约 1000-3000 m^2/m^3 甚至更高）、高孔隙率（可达到 0.98）以及金属材料的高热导率。开孔泡沫金属可以提供更多的成核位点，促进气泡的生成甚至打碎气泡，使得流场更加的均匀，从而具有潜在的促进微小间隙通道内的流动沸腾传热的效果[1] [3]。泡沫金属依靠其金属纤维的高热导性将热量从加热表面传至主流流体中，可以导致主流流体沸腾。泡沫金属延伸的纤维结构能够提供大量的成核位点，促进传热，并且增加了传热面积，在低热流密度下，填充泡沫金属可以增强传热。先前的研究发现泡沫金属填充水平管的流动沸腾传热系数比相同直径的光滑管中的流动沸腾传热系数高约 3 倍[4]。另一篇文献表明有泡沫金属参与的传热性能是没有泡沫金属情况下的 5.8 倍[5]。因此泡沫金属改善了流动沸腾传热。

Zhu[6]等人研究发现泡沫金属使流动沸腾传热最多增强了 175%。Madani[7]等人研究发现填充泡沫金属将传热系数提高了 2-4 倍。Abadi[8]等人研究发现泡沫金属使传热系数增加了 3.2 倍。Kouidri 和 Madani[9]的研究发现泡沫金属将传热提高了 130%-300%。Azizifar[10]等人发现与简单管相比，泡沫金属管中观察到明显的传热系数增加的现象。Nosrati[11]等人发现泡沫金属显著提高了传热系数。并且在提高传热系数的同时，也增

国家自然科学基金资助项目（批准号：51876138）

加了压降[9] [11]。泡沫金属的孔密度也是影响传热的一个因素，有研究表明将孔密度从20 PPI 提高到 40 PPI，传热系数几乎提高一倍[12]。

表 1 关于已有研究的填充泡沫金属通道的热流密度汇总

作者	热流密度 kW m^{-2}
Zhu	3.1-18.3
Madani	0-250
Abadi	20-40
Kouidri 和 Madani	30-70
Azizifar	100-200
Nosrati	5.7

泡沫金属常用于增强单相流动传热和池沸腾传热，将泡沫金属用于增强流动沸腾传热的研究目前有限。并且由表 1 可知，目前关于泡沫金属增强流动沸腾传热研究主要集中于低热流密度下，对高热流密度实验条件下泡沫金属增强传热的效果尚不清楚。泡沫金属独有的性质可能导致通道的流动沸腾特性和光滑通道的流动沸腾特性不同。因此，本研究旨在获得填充泡沫金属通道在较大热流密度范围下，尤其是高热流密度下的流动沸腾特性，并和平面光滑通道内的流动沸腾特性进行对比，包括通道内的两相流流型、传热系数、压降。

1 实验装置

图 1 是实验系统示意图。本实验的工作介质为去离子水。去离子水首先在储水罐中煮沸 1 小时以上，并且在实验过程中保持沸腾状态，目的是去除去离子水中的不凝性气体，并防止在实验过程中重新凝结回水中。去离子水经过冷却器，将沸腾的水冷却至室温以保证后续设备的正常使用并延长使用寿命；随后经过过滤器，去除可能存在的杂质；实验驱动力来自于齿轮泵，在齿轮泵的驱动下而后经过齿轮流量计，实时监测通道内的去离子水的体积流量；再经过恒温水槽，用于调节去离子水经过实验段的入口水温；随后，去离子水经过实验段进行流动沸腾换热后，经过冷凝器重新回到抽滤瓶中。实验中的所有参数：温度、压力、压降、体积流量，均有测量设备测得并通过数据采集设备传输到计算机。实验工况参数如表 1 所示。实验用泡沫金属样品如图 2 所示。详细的实验段结构请参考文献[13]。

国家自然科学基金资助项目（批准号：51876138）

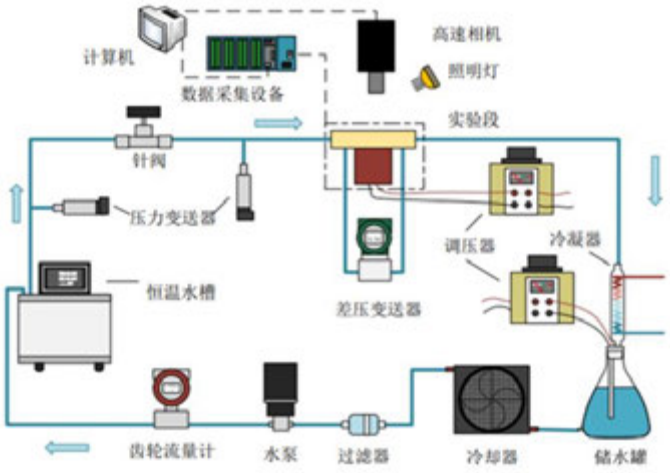


图 1 实验系统示意图

(a) 20 PPI 泡沫金属样品

(b) 40 PPI 泡沫金属样品

(c) 60 PPI 泡沫金属样品

图 2 泡沫金属样品

表 2 实验工况参数

工况参数	单位	范围
泡沫金属孔密度 *PPI*	—	20、40、60
通道长度 L_c	mm	54
通道宽度 W_c	mm	10
通道高度 H_c	mm	0.5、1、2
入口温度 T_{in}	℃	80
质流密度 G	kg m^{-2} s^{-1}	200、300、400
热流密度 q_{eff}	W cm^{-2}	0-300

图 3 是泡沫金属在小间隙通道流动沸腾实验段的分解图。实验段自上而下分别为不锈钢板、玻璃盖板、O 型圈、PEEK（聚醚醚酮）板、铜基座、加热棒、不锈钢板。

国家自然科学基金资助项目（批准号：51876138）

PEEK 板和铜块之间用室温硫化有机硅胶密封，防止液体泄露。玻璃盖板和 PEEK 板之间用 O 型圈密封，以防流体溢出。

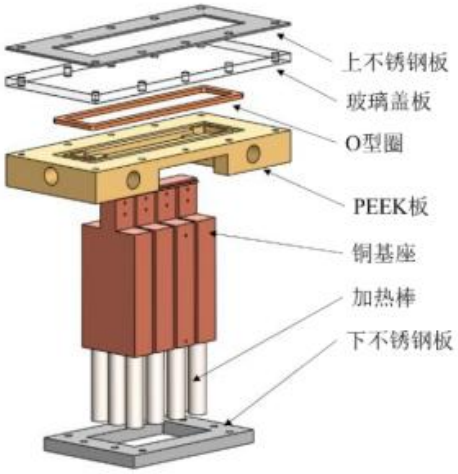


图 3 实验段分解图

2 数据处理

1）质流密度，G

计算公式如下：

$$G=\frac{m}{W_{\mathrm{c}}\times H_{\mathrm{c}}} \tag{1}$$

其中，m，流量计测得的质量通量，kg s^{-1}；W_{c}，通道宽度，m；H_{c}，通道高度，m。

2）有效热流密度，q_{eff}

计算公式如下

$$q_{\mathrm{eff}}=\frac{Q-Q_{\mathrm{loss}}}{W_{\mathrm{c}}\times L_{\mathrm{c}}} \tag{2}$$

其中，Q，总加热量，由功率计进行测量，W；Q_{loss}，损失热量，采用空载加热法确定实验损失热量，W；W_{c}，通道宽度，m；L_{c}，通道长度，m。

3）局部传热系数，h

计算公式如下：

$$h=\frac{q_{\mathrm{eff}}}{T_{\mathrm{w},i}-T_{\mathrm{f},i}} \tag{3}$$

其中，q_{eff}，有效热流密度，W m^{-2}；$T_{\mathrm{w},i}$，位置 i 处传热面温度，$^{\mathrm{o}}$C；$T_{\mathrm{f},i}$，i 号位置处主流流体温度，$^{\mathrm{o}}$C。

4）位置 i 处传热面温度，$T_{\mathrm{w},i}$

国家自然科学基金资助项目（批准号：51876138）

计算公式如下：

$$T_{w,i} = T_i - \frac{q_{\text{eff}}\Delta l}{\lambda_{\text{Cu}}} \tag{4}$$

其中，T_i，i 号位置的热电偶测量温度，℃；Δl，i 号位置的热电偶距离传热面的垂直距离，m，ºC；λ_{Cu} 铜导热系数，W m^{-1} K^{-1}。

5）局部传热系数，h

计算公式如下：

$$T_{\text{f},i} = T_{\text{in}} + \frac{q_{\text{eff}} W_{\text{c}} L_i}{\rho m c_{\text{p}}} \tag{5}$$

其中，T_{in}，流体入口温度，℃；L_i，位置 i 处距离实验通道入口距离，m。

6）压降，Δp

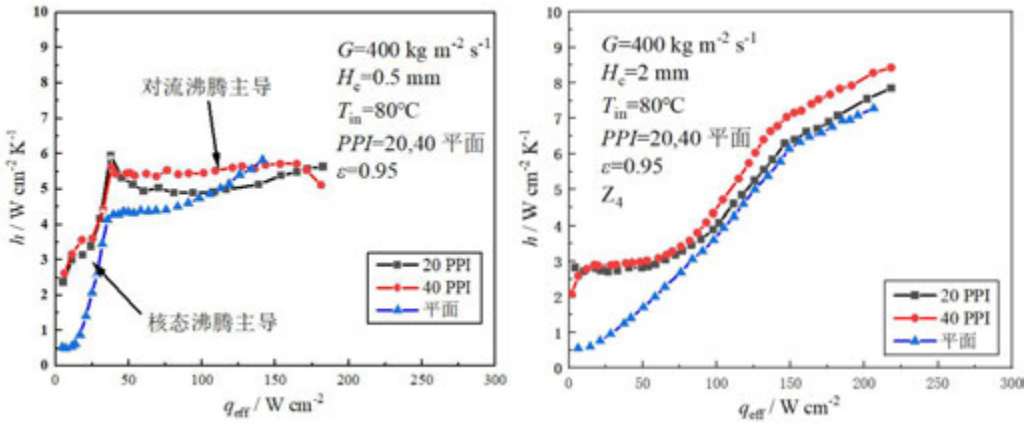
本文的压降通过差压变送器与通道连接直接测量。

表 3 测量参数不确定度

测量参数	相对不确定度	测量参数	相对不确定度
Q	7.34%	p_{in}	2.98%
L_{c}	0.01%	U	0.93%
W_{c}	0.05%	I	1.97%
H_{c}	1.00%	Δp	6.70%

3 结果和讨论

3.1 填充泡沫金属对传热的影响



（a）H_{c}=0.5 mm　　（b） H_{c}=2 mm

图 4　H_{c}=0.5 mm, 2 mm , T_{in}=80℃, G=400 kg m^{-2} s^{-1} 实验条件下填充泡沫金属通道和平面通道的传热系数对比

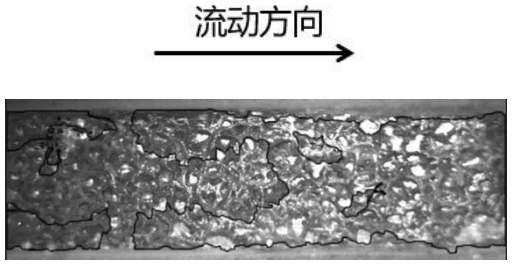
国家自然科学基金资助项目（批准号：51876138）

图 4 给出了在 H_c=0.5 mm 和 2mm ,T_{in}=80℃, G=400 kg m^{-2} s^{-1} 的工况下填充泡沫金属通道和平面通道的传热系数随热流密度的变化规律。

从图中可以看出，0.5 mm 通道和 2 mm 通道下泡沫金属在不同的热流密度范围内传热效果不同。当热流密度较低时，填充泡沫金属明显增强传热。泡沫金属具有多孔结构，比表面积大的特点。一方面泡沫金属的延伸结构能够跟主流流体进行换热，极大的增加了传热面积。另一方面，泡沫金属的金属骨架对通道内产生的气泡进行分割，增强了流体扰动。

高热流密度下，0.5 mm 通道高度下泡沫金属强化传热的效果减弱甚至和平面通道的传热效果差不多。此时泡沫金属通道内流型为环形流，如图 5（1）所示。传热主要由对流传热为主导，传热系数几乎与热流密度无关。平面通道内流型为搅拌流，由图 5（2）所示。此时传热系数仍然随着热流密度的增大而增大，但是传热系数对热流密度的依赖性减小，传热由核态沸腾主导向对流沸腾主导过渡。

2 mm 通道高度下，随着热通量的增大，泡沫金属增强传热的效果减弱，但是仍然比平面通道的传热效果要好。这是因为此时平面通道已经开始进行两相传热，生成气泡带走了大量的热量。而泡沫金属填充通道仍然依靠单相对流传热。当泡沫金属填充通道开始进行两相传热阶段后，泡沫金属通道的传热系数仍然比平面通道的传热系数要大。一方面泡沫金属延伸出的金属骨架和主流流体进行对流传热，另一方面，通道内产生的气泡会被金属纤维打碎，增加扰动，并且气体与纤维之间的对流也能增强传热。高热流密度下，0.5 mm 通道和 2 mm 通道趋势不同，有可能是因为 0.5 mm 通道下已经达到临界热流密度，但是 2 mm 通道下尚未达到临界热流密度。



（1）40 PPI 泡沫金属通道　q_{eff}=113.7 W cm^{-2}

（2）平面通道　q_{eff}=113.7 W cm^{-2}

图 5 H_c=0.5 mm, T_{in}=80℃, G=400 kg m^{-2} s^{-1} 实验条件下填充 40 PPI 泡沫金属通道和平面通道的流型图

国家自然科学基金资助项目（批准号：51876138）

3.2 孔密度的影响

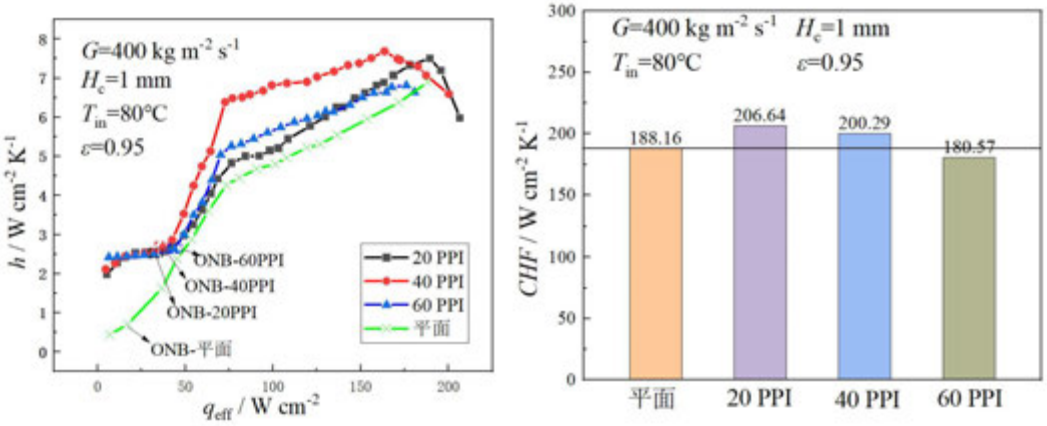


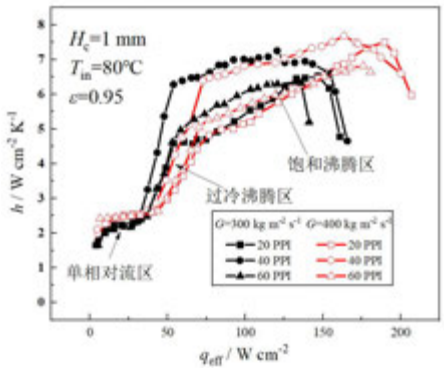
图 6　H_c=1 mm , T_{in}=80°C, G=400 kg m^{-2} s^{-1} 实验条件下填充泡沫金属通道和平面通道的传热系数对比

图 7　H_c=1 mm , T_{in}=80°C, G=400 kg m^{-2} s^{-1} 实验条件下填充泡沫金属通道和平面通道的临界热流密度对比

图 6 给出了在 H_c=1 mm, T_{in}=80°C, G=400 kg m^{-2} s^{-1} 的工况下填充泡沫金属通道和平面通道的传热系数随热流密度的变化规律。从图中可以看出：填充泡沫金属可以延迟核态沸腾起始点所需要的热流密度，并且填充 60 PPI 的泡沫金属达到核态沸腾起始点所需的热流密度最高。这是因为泡沫金属的比表面积随着孔密度的增大而增大，流体快速带走传热面热量，气泡产生需要更高的热流密度。传热增强效果随着孔密度的增大先增大后减小。当热流密度较低时，泡沫金属延伸出的传热面积随着孔密度的增大而增大，此时泡沫金属填充通道内为单相对流传热，传热系数很大程度上取决于传热面积。当热流密度较高时，40 PPI 孔密度泡沫金属管内的流动沸腾传热最好。这是因为孔径直径过小，导致气泡不容易脱离；而孔径直径过大，沸腾过程中的成核密度较小，从而削弱了沸腾换热性能。从图 7 可以看出，通道的临界热流密度随着孔密度的增大而减小。这是因为气泡无法及时从传热面上脱离，造成局部干涸，使临界状态发生。

3.3 不同质流密度下孔密度对传热的影响

国家自然科学基金资助项目（批准号：51876138）

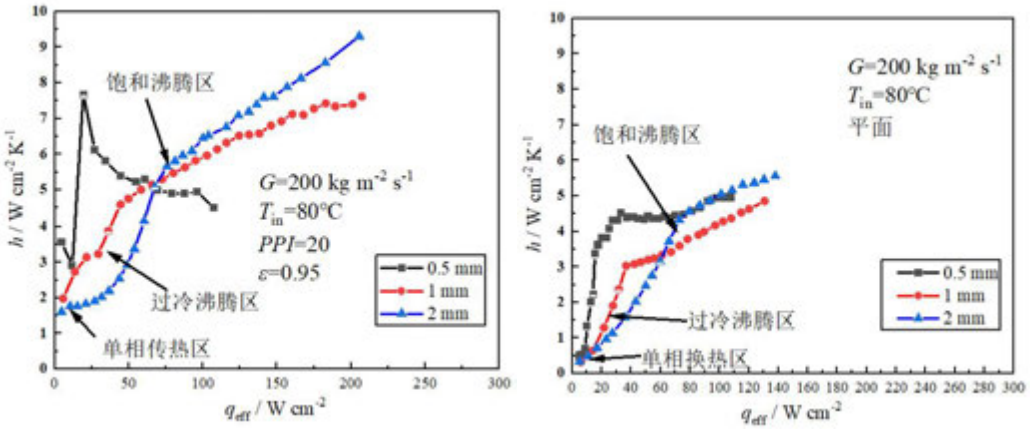


g

图 8　H_c=1 mm, T_{in}=80℃, G=300，400 kg m^{-2} s^{-1} 实验条件下填充 20-60 PPI 泡沫金属通道内的传热系数随热流密度变化规律曲线

图 8 给出了在 H_c=1 mm, T_{in}=80℃, G=300，400 kg m^{-2} s^{-1} 的工况下填充泡沫金属通道传热系数随热流密度的变化规律。从图中可以看出，在单相对流区，传热系数随质流密度的增大而增大，与热流密度的变化无关，此时液体仅靠显热方式带走热量，三种不同孔密度下的泡沫金属换热系数都较小；在过冷沸腾区，当热流密度相同时，传热系数随着质流密度的增大而减小，质流密度的降低加快了流体的升温速度，更有利于气泡的成核和生长，因此低质流密度下的传热系数更高，这跟另一篇文章中的结论一致[10]；在饱和沸腾区，质流密度对传热系数的影响减弱，此时传热机制由核态沸腾向对流沸腾过渡，传热系数对热流密度的依赖性减弱，但是仍然为核态沸腾主导机制。

3.4 不同通道高度下泡沫金属对传热的影响



（a）PPI=20 下的传热系数对比　　（b）平面通道下的传热系数对比

图 9 H_c=0.5-2 mm, T_{in}=80℃, G=200 kg m^{-2} s^{-1} 实验条件下平面通道和填充 20 PPI 泡沫金属通道内的不同通道高度的传热特性对比

图 9 给出了在 H_c=0.5-2 mm, T_{in}=80℃, G=200 kg m^{-2} s^{-1} 的工况下填充 20 PPI 泡沫金属通道和平面通道的传热系数随热流密度的变化规律。从图中可以看出，泡沫金属填

国家自然科学基金资助项目（批准号：51876138）

充通道内不同通道高度的传热特性和平面通道在较低热通量下趋势相同，在较高热通量下表现出相反的特点。约以 q_{eff}=60 W cm^{-2} 为分界点，当热流密度小于 60 W cm^{-2} 时，分为单相对流换热区、过冷沸腾区以及饱和沸腾区。在过冷沸腾区，不同通道高度的传热系数曲线随着热流密度的增大而逐渐分离。在饱和沸腾区，不同通道高度的传热系数曲线随着热流密度的增大而逐渐靠近，表明通道高度的影响减弱。当热流密度一定时，传热系数随通道高度的减小而增大，小通道的传热效果最好；当热流密度大于 60 W cm^{-2} <q_{eff}< 138 W cm^{-2}，此时泡沫金属通道和平面通道的所有曲线全部进入了饱和沸腾区。泡沫金属通道内的不同通道高度下的传热系数曲线随着热流密度的增大而逐渐分离，此时 0.5 mm 通道流型为搅拌-环形流，对热流密度的依赖性较小，传热主要是对流沸腾换热为主导[14]，其他高度下通道流型为搅拌流，传热机制由核态沸腾向对流沸腾过渡。平面通道则呈现出相反的现象，通道高度带来的影响仍然逐渐减小。当热流密度 q_{eff}>138 W cm^{-2} 时，平面通道和 0.5 mm 高度下的泡沫金属通道已经达到临界热流密度，此时泡沫金属通道的 1 mm 和 2 mm 高度下的传热系数随热流密度的增大而继续增大。

4 结论

（1） 在单相强迫对流区，传热系数随质流密度的增大而增大，与热流密度的变化无关；在过冷沸腾区，热流密度一定时，传热系数随着质流密度的增大而减小；在饱和沸腾区，传热系数随着质流密度的增大而略微增大。

（2） 传热增强效果随着孔密度的增大先增大后减小，孔密度为 40 PPI 泡沫金属增强传热效果最好。

（3） 泡沫金属能够增强传热，在不同的热流密度下增强效果不同。泡沫金属填充通道在较低热流密度下，0.5 mm 通道高度下传热系数最高，在高热流密度下，2 mm 通道高度下的传热系数最高。

本文受国家自然科学基金（No.51876138）项目资助。

参考文献

[1] Shi J, Du H, Chen Z, et al. Review of phase change heat transfer enhancement by metal foam[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 219: 119427.

[2] Tan W C, Saw L H, Thiam H S, et al. Overview of porous media/metal foam application in fuel cells and solar power systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 96: 181–197.

[3] Zhao C Y. Review on thermal transport in high porosity cellular metal foams with open cells[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2012, 55(13–14): 3618–3632.

[4] Zhao C Y, Lu W, Tassou S A. Flow boiling heat transfer in horizontal metal-foam tubes[J]. Journal of Heat Transfer, 2009, 131(12): 121002.

[5] Azizifar S, Ameri M, Behroyan I. Experimental investigation of the subcooled flow boiling heat transfer of water and nanofluids in a horizontal metal foam tube[J]. Heat and Mass Transfer, 2021, 57(9): 1499–1511.

[6] Zhu Y, Hu H, Sun S, et al. Heat transfer measurements and correlation of refrigerant flow boiling in tube filled with copper foam[J]. International Journal of Refrigeration, 2014, 38: 215–226.

[7] Madani B, Tadrist L, Topin F. Experimental analysis of upward flow boiling heat transfer in a channel provided with copper metallic foam[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 52(2): 336–344.

[8] Bamorovat Abadi G, Moon C, Kim K C. Flow boiling visualization and heat transfer in metal-foam-filled mini tubes – part i: flow pattern map and experimental data[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 98: 857–867.

[9] Kouidri A, Madani B. Thermal and hydrodynamic performance of flow boiling through a heat exchanger filled with various metallic foam samples[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2017, 121: 162–169.

[10] Azizifar S, Ameri M, Behroyan I. Subcooled flow boiling of water in a metal-foam tube: an experimental study[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2020, 118: 104897.

[11] Nosrati A, Akhavan-Behabadi M, Sajadi B, et al. Experimental study on the effects of using metal foam on r-134a flow boiling in annular tubes[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2022, 177: 107546.

[12] Zhao C Y, Lu W, Tassou S A. Flow boiling heat transfer in horizontal metal-foam tubes[J]. Journal of Heat Transfer, 2009, 131(12): 121002.

[13] Zhu Y, Li X, Liu Y, et al. Experimental study of flow boiling characteristics in minigap channels over a wide heat flux range[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 201: 123567.

[14] Kim S-M, Mudawar I. Review of databases and predictive methods for heat transfer in condensing and boiling mini/micro-channel flows[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 77: 627–652.

国家自然科学基金资助项目（批准号：51876138）

中国工程热物理学会 学科类别：传热传质学
学术会议论文 编号：233130

多梯度复合毛细芯流动与传热性能研究

毛浙寅[1]，李金旺[1,2,*]，丛天舒[1]

（[1]南京航空航天大学，江苏 南京 211106；[2]江苏省航空动力系统重点实验室，江苏 南京 211106）
(*通讯作者，Tel: 13584023466, Email: ljw@nuaa.edu.cn)

摘 要：毛细芯是热管的核心部件，其性能往往限制了热管的整体性能。本文采用 3D 打印的方法制备了不同梯度孔隙的毛细芯，并对其毛细抽吸性能和蒸发-毛细抽吸性能进行实验对比，研究结果表明：在毛细抽吸性能实验中，沿工质流动方向（x 方向）孔径递减的复合毛细芯的毛细抽吸性能要始终优于沿工质流动方向孔径递增和孔径不变的毛细芯，其中具有较小变化梯度的毛细芯呈现出更好的毛细抽吸性能；在垂直于工质流动方向的 y 方向和 z 方向设置孔径变化的效果则不明显。在毛细芯蒸发-毛细抽吸性能实验中，沿工质流动方向孔径递减的毛细芯的蒸发-毛细抽吸性能要明显优于均匀孔径和沿工质流动方向孔径递增的毛细芯，具有较大孔隙梯度的毛细芯有更高的蒸发-毛细抽吸性能；沿垂直于工质流动方向孔径变化的毛细芯表现出比均匀孔径毛细芯更好的蒸发-毛细抽吸性能；沿 y 方向孔径递增的试样的蒸发-毛细抽吸能力要明显优于孔径递减的试样，较小变化梯度的试样的蒸发-毛细抽吸性能更佳；沿 z 方向孔径变化的试样的蒸发-毛细抽吸性能则随孔隙变化段数的增加而增大。

关键词：毛细芯；梯度孔隙；毛细抽吸性能；蒸发-毛细抽吸性能

0 引言

随着电子封装技术的发展，航天器中的电子元件变得高集成化和高功率化，也带来了更多的发热量，具有良好的空间环境适应性的环路热管被广泛用于航天器热控系统。毛细芯是热管的核心部件，它通过提供毛细压差，驱动工质在热管内部的循环，以及作为传热结构，将工质通过相变的方式释放和捕获到热管的蒸汽腔中。在热管设计中，毛细芯的性能往往限制了热管性能。

为了综合提升毛细芯的导热性能和毛细抽吸性能，减小热泄漏，提出复合毛细芯这一概念。目前已有的复合毛细芯研究主要分为两种或多种材料复合制造的和具有不同导热系数、孔径变化的多层不同性能参数的毛细芯。其中以对环路热管与毛细泵热管的双层孔隙毛细芯的研究较多。双层孔毛细芯是指具有两种特征孔径尺寸的毛细芯，其中小孔径用以提供足够的毛细抽吸力和提高传热系数，大孔径用以减少流阻、利于蒸汽排出和增加换热面积。在高热流密度下，大孔隙减少了蒸汽毯层，阻碍了回流的液体流动，而小孔隙继续作为液体供应通道，同时增加了蒸发表面积。Yeh[1]通过控制成孔剂的粒径、成孔剂含量和烧结温度来研究各种双孔芯参数的蒸发换热。统计分析表明在双孔毛细芯中，成孔剂的含量对大的相互连通的孔隙和液膜蒸发的表面积有很大的影响。Chan[2]则采用高速摄像机对烧结玻璃粉末毛细芯中的毛细管流动进行了可视化研究。实验结果表明双孔芯的毛细性能明显高于单孔芯，毛细管内的流动模式取决于颗粒和簇大小的比率。Kumar[3]以萘为成孔剂，采用冷压烧结工艺制备了双层孔铜毛细芯。研究了成孔剂含量和烧结温度对多孔材料特性的影响，并设计了模拟 LHP 蒸发器单元截面的实验装置，利用红外热像仪对毛细芯内局部相变传热进行了研究。

为了进一步提升毛细芯与热管性能，提出了功能梯度毛细芯设计。以平板型毛细芯为例，根据导热系数和平均孔径的不同特征，功能梯度毛细芯可分为三种：沿工质流动方向有效导热系数递增、沿工质流动方向平均孔径递变以及沿工质流动方向导热系数和平均孔径都递

基金项目：国家自然科学基金（11802125）；江苏省航空动力系统重点实验室开放基金项目(CEPE2022003)

变。目前对于具有功能梯度的复合毛细芯及含功能梯度毛细芯的热管的性能还有待进一步研究。Lu[4]以纤维毡为材料制造了不同的孔隙梯度的毛细芯，进行毛细抽吸性能实验和蒸发-毛细抽吸性能试验。结果表明减小孔隙尺寸的复合孔隙试样的性能始终优于均匀孔隙样品和增大孔隙的试样。Huang[5]采用铜网、铜粉和镍粉的复合材料，以可控的烧结方法制备具有均匀、轴向变化和径向变化等多种形态的复合毛细芯。实验结果表明，设计的各种毛细芯结构的热管均优于单片铜丝网热管。通过改变细孔分布，进一步提高了有效导热系数和最大热输入。Zhou[6]设计并制造了一种新型的 2 mm 厚径向梯度分层毛细芯超薄蒸汽室(UTVC)。毛细芯呈向日葵状，采用径向梯度分层结构，以促进工作流体的循环。Jurado[7] 采用冷冻铸造技术成功制备了具有梯度孔隙率的镍芯。克服了双层孔隙毛细芯分开制造再连接，导致的界面降低液体传递效率的问题。

尽管研究发现，复合毛细芯的确能够提升热管的工作性能，但是其制造工艺和成本要远高于传统热管毛细芯。近年来，金属增材制造技术已经成熟，金属微结构的精确打印已经实现。金属增材制造技术可以为制造用于热管的高性能毛细芯孔结构提供解决方案[8, 9]。

本文针对传统复合毛细芯制造方法的孔隙变化方向单一和需要分开制造再组合的问题，以 3D 打印为制造方法，制备不同梯度孔隙的毛细芯, 并对含不同梯度孔隙毛细芯毛细抽吸性能和蒸发-毛细抽吸性能进行实验对比，总结出性能最好的毛细芯结构分布形式。

1 复合毛细芯设计与制造

本研究采用的毛细芯使用 EOS 的 M280 3D 打印机制造，通过 SLM（选择激光熔化）方法将不锈钢粉末制成 2×20×40 mm^3 的毛细芯结构。3D 打印首先要经过原始 CAD 模型的建立，将 CAD 模型转换为 STL 模型，最后将 STL 模型转化为打印机可以使用的切片模型的打印前准备过程。而多孔结构模型十分复杂，在选择激光熔化技术制造过程中容易出现结构变形和打印层间分离的问题。针对这一问题试样采用 400 微米直径圆柱结构为单元体如图 1 所示，通过改变单元体间隔的方式获得不同孔隙的多孔结构。

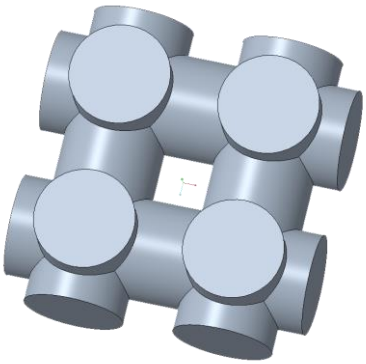


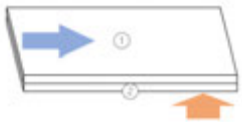
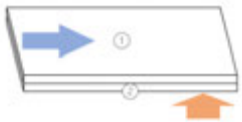
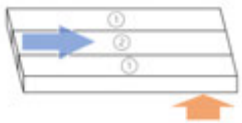
图 1 毛细芯基本单元结构示意图

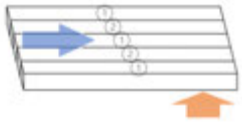
通过对不同孔隙结构的组合获得了复合毛细芯试样，表 1 为复合毛细芯的具体参数。蓝色箭头指向为工质的流动方向，橙色箭头为热源的施加方向，复合毛细芯孔隙变化方向分为垂直于工质流动方向和水平于工质流动方向，垂直于工质流动方向孔隙变化毛细芯又可分为垂直于热源方向变化与水平于热源方向变化。

其中复合毛细芯的平均孔隙率一般指孔径所占体积占毛细芯整体体积的百分比，用 ε 表示。孔隙率与毛细芯的孔隙度、孔隙分布和孔隙弯曲度等参数有关，是影响热管内工质流动阻力的主要因素，对热管毛细芯工质泵送性能和蒸发抽吸性能有重要的意义。本文采用了阿基米德法测量，孔隙率的计算公式为：

$$\varepsilon = \frac{\text{孔隙体积}}{\text{毛细芯总体积}} \times 100\% \tag{1}$$

表 1 毛细芯设计

试样编号	示意图	区域孔隙直径	孔径变化方向	平均孔隙率（%）
1		① 200 μm（孔径不变）	无	38.3
2		① 300 μm ② 200 μm ③ 100 μm	x 方向 (左右方向)	38.5
3		① 100 μm ② 200 μm ③ 300 μm	x 方向 (左右方向)	38.5
4		① 300 μm ② 100 μm	y 方向 (上下方向)	41
5		① 100 μm ② 300 μm	y 方向 (上下方向)	41
6		① 250 μm ② 200 μm ③ 150 μm	x 方向 (左右方向)	36.9
7		① 150 μm ② 200 μm ③ 250 μm	x 方向 (左右方向)	36.9
8		① 150 μm ② 250 μm	z 方向 (前后方向)	35.7
9		① 150 μm ② 250 μm	y 方向 (上下方向)	32
10		① 250 μm ② 150 μm	y 方向 (上下方向)	32

11		① 150 μm ② 250 μm	z 方向 (前后方向)	35.6

2 毛细芯性能研究

2.1 毛细抽吸性能实验

采用重量-时间法的毛细抽吸性能实验装置如图 2 所示，由电子天平、升降装置、工质储存池和数据采集装置组成。实验时将电脑与电子天平进行连接，试样悬挂于电子天平上方，采用升降台使试样与工质表面接触。在接触前开始数据采集，避免初期抽吸信息丢失，电子天平每 100 ms 输出一组数据。实验在 20 ℃下进行，每次实验重复三次进行保证实验结果的可靠性。根据热管材料与工质的相容性，本实验采用无水乙醇作为测试工质。

重量-时间法的毛细芯性能实验可用于表征毛细芯的毛细抽吸性能参数，即K/r_{eff}。在现有研究毛细抽吸性能的最常用的方法有两种：第一种是测量毛细抽吸高度作为时间的函数(高度-时间法)，第二种是测量毛细抽吸引起的多孔介质重量增加作为时间的函数(重量-时间法)[10, 11]。如果重力忽略不计，由毛细抽吸力、静压力、粘性阻力动量守恒得到的毛细性能参数可简化为 washburn 方程。在这种方法中，假设只有位移随时间变化。

$$\frac{K}{r_{\mathrm{eff}}}=\frac{\mu\varepsilon}{4\sigma}\frac{h^2}{t} \tag{2}$$

其中 K 是渗透系数，$m^2\cdot s/kg$；μ 是流体动力粘度，Pa·s；σ 是液体工质的表面张力，N/m；液体高度与毛细抽吸质量的关系为:

$$h=\frac{m}{\rho\varepsilon A} \tag{3}$$

其中 ρ 是液体工质密度，kg/m^3，A 是抽吸截面积，m^2;

代入得到适用于毛细抽吸的初始阶段，通过抽吸质量时间函数用于表征毛细芯的毛细性能参数的表达式：

$$\frac{K}{r_{\mathrm{eff}}}=\frac{\mu}{4\sigma t\varepsilon}\left(\frac{m}{\rho A}\right)^2 \tag{4}$$

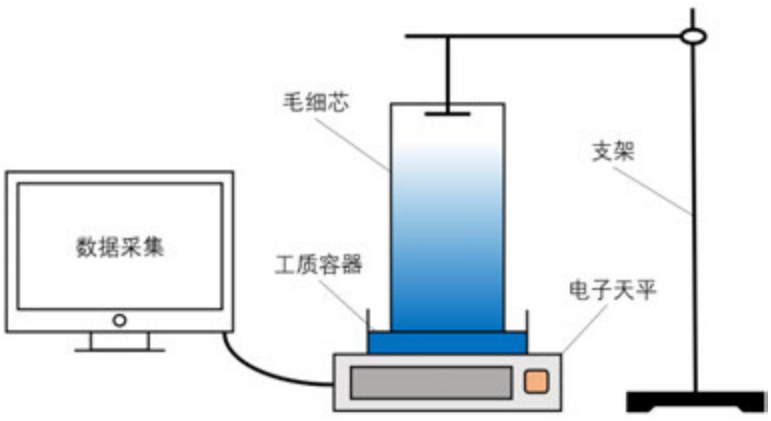


图 2 毛细抽吸性能试验台示意图

2.2 毛细芯蒸发-毛细抽吸性能实验

蒸发-毛细抽吸性能实验装置主要由电子天平、升降装置、工质储存池、数据采集装置、加热装置、测温装置和回路电线等组成。实验原理示意图如图 3 所示。抽吸和称重部分与毛细抽吸实验相同，不同之处在于增加了加热和测温装置。实验中使用的加热器件是 MCH 加热片（金属陶瓷加热），由直流电源(UTP1305)供电，并使用功率计(FZT8)实时测量输入功率。温度测量装置由 k 型热电偶和多通道温度采集仪组成。其中热电偶测点一共 6 个，分布为在 MCH 加热片矩形的 4 个角落及中间区域，图 4 为蒸发-毛细抽吸性能实验台实物图。

在蒸发-毛细抽吸性能实验中，先将毛细芯置于工质中，使用超声波清洗装置使毛细芯待测样品处于饱和湿态。实验时将悬挂于上方的样品通过升降台与工质储存池的工质接触。通过调节直流电源电压和 MCH 加热片的加热功率，研究不同样品在不同加热功率下的抽吸过程。通过温度数据采集器测量热源和样品的温度，整个抽吸过程采用电子天平记录整个过程。

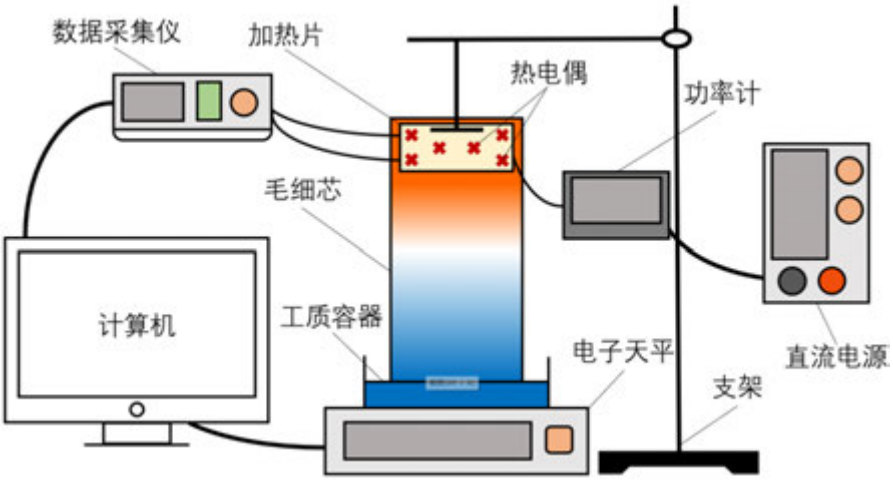


图 3 毛细芯蒸发-毛细抽吸性能试验台示意图

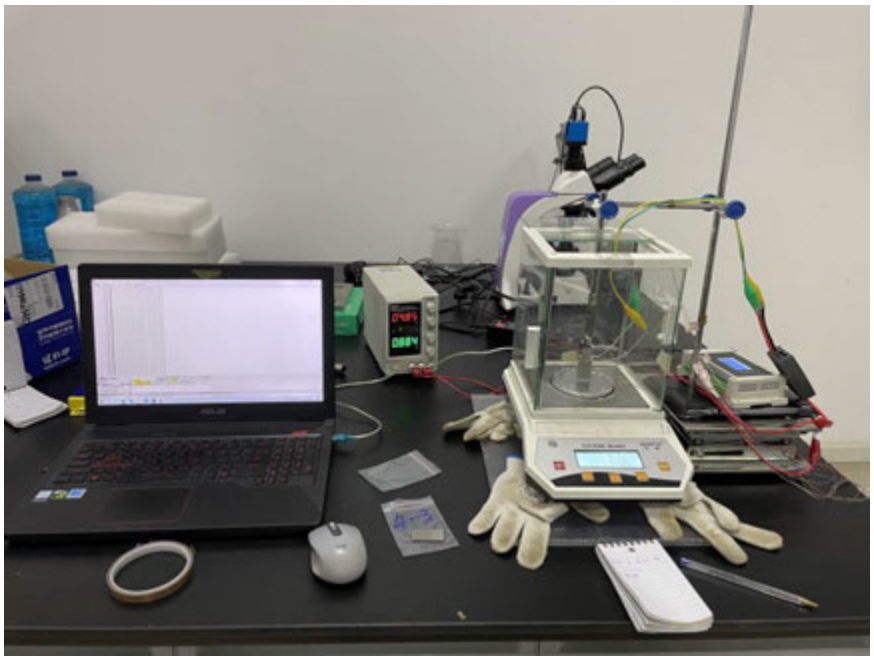


图 4 毛细芯蒸发-毛细抽吸性能试验台实物图

3 实验结果与讨论

3.1 毛细芯毛细抽吸性能实验

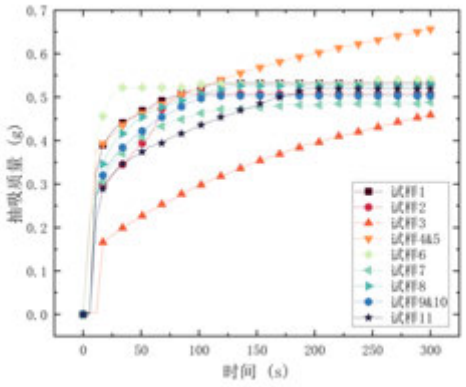


图 5 毛细芯毛细抽吸质量与时间关系图

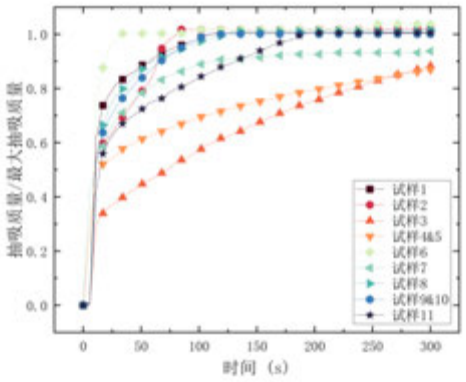


图 6 抽吸质量与最大抽吸质量比值时间关系图

由于实验使用的无水乙醇工质与毛细芯不锈钢材料良好的浸润性提供了较大的毛细力，毛细芯试样达到最大抽吸质量的时间较短，所以选择前 300s 实验结果进行对比分析。图 5 为不同毛细芯试样抽吸试验结果，由于毛细芯试样不同样品的孔隙率不同，通过比较毛细抽吸质量与最大抽吸质量的比值进行毛细芯性能评判，如图 6 所示。对于在工质流动方向(x 方向)存在孔径变化的毛细芯（试样 2、3、6、7）和孔径不变的毛细芯（试样 1）进行比较可知，沿工质流动方向孔径递减的复合毛细芯的毛细抽吸性能要始终优于沿工质流动方向孔径递增和孔径不变的毛细芯，更快的达到最大抽吸质量。进一步对沿工质流动方向孔径递减分布进行研究，发现具有较小变化梯度（50 μm）的试样 6 对比具有较大变化梯度（100 μm）的试样 2 呈现更好的毛细抽吸性能。可知较小的孔隙变化梯度可以降低在两段孔隙变化界面上产生的流动阻力。

对于在下下方向（y 方向）和前后方向（z 方向）存在孔径变化的毛细芯（试样 4、5、8、9、10、11）的试样与孔径不变（试样 1）的试样对比则不具备明显的优势。其中在 y 方存在孔径变化的试样中，具有较小变化梯度（100 μm）的试样 9、10 表现出比具有较大变化梯度（200 μm）的试样 4、5 更好的抽吸性能，与均匀孔径的试样 1 达到最大抽吸质量所需时间相同。

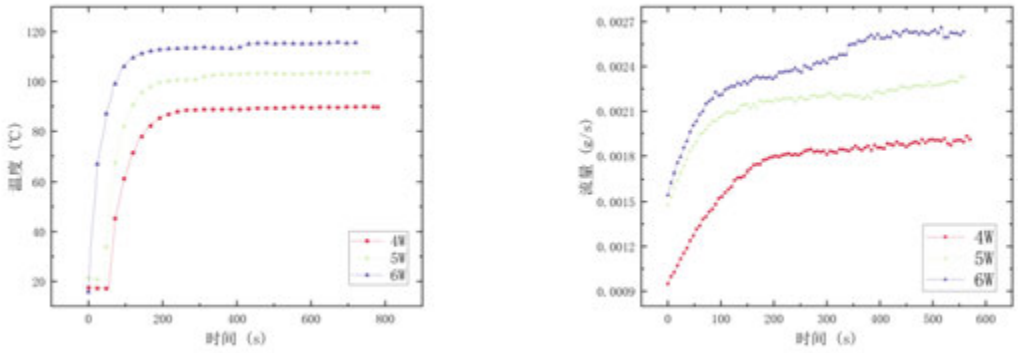
而在 z 方向存在孔径变化的试样中，试样 8 相比试样 11 呈现出较为明显的毛细抽吸优势。在孔隙率保持不变的情况下，较少的梯度段数表现出较好的抽吸性能，抽吸效果也与均匀孔径的毛细抽吸性能没有差异。复合毛细芯中不同性能毛细芯组合时产生的交界面会对工质流动阻力产生很大影响。

3.2 毛细芯蒸发-毛细抽吸性能实验

3.2.1 加热功率对毛细芯蒸发-毛细抽吸性能的影响

毛细芯在热管中主要起到两方面的作用，一是将工质从冷凝器抽吸到蒸发器中完成热管内部的循环，这就是抽吸特性对于毛细芯性能有影响的部分；二是在蒸发器中为工质的蒸发提供传热介质，其导热特性影响工质的传热及流动。为更好地研究毛细芯在热管中的实际工作情况，本研究通过蒸发-毛细抽吸性能试验来测试不同功率下试样的液体供给速率即抽吸循环能力。使处于饱和湿态毛细芯待测样品与工质储存池的工质接触后，通过调节直流电源电压和 MCH 加热片的加热功率对毛细芯蒸发端施加不同的加热量。如图 7 所示为试样 1 在不同加热功率下的实验结果，在加热片与毛细芯试样温度和抽吸质量流量基本保持不变时，认为实验达到了蒸发-抽吸平衡。

在热管中当热源功率过低时，没有达到工质的蒸发温度，无法完成相变的循环，加热功率过高时，热管中的循环动力不足以提供足够工质回流，导致蒸发段工质烧干、工质回流补液不及时等问题，也无法进行正常的相变循环。所以根据乙醇工质的相变特性，实验选取 6 W 作为热源输入功率。



(a) 加热温度与时间关系图　　(b) 抽吸流量与时间关系图

图 7 试样 2 蒸发-毛细抽吸实验结果图

3.2.2 在工质流动方向存在孔隙变化对蒸发-毛细抽吸性能的影响

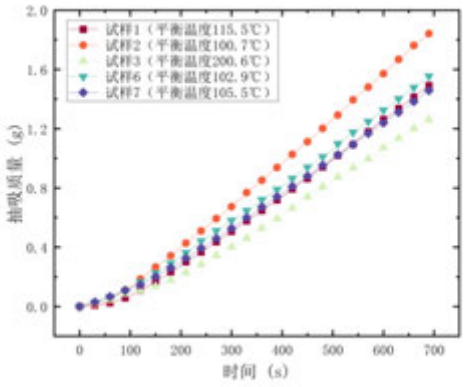


图 8 加热功率为 6 W 时的抽吸质量与时间关系图

图 8 为沿工质流动方向(x 方向)存在孔径变化的毛细芯试样与均匀孔径毛细芯试样在加热功率为 6 W 下实验结果对比图，抽吸质量-时间图中达到稳定后的斜率即表示了平衡状态下的抽吸速率。根据热管理论热管的轴向传热量都是由运输工质发生相变来完成的，

热流量与输运工质的质量流量成正比，稳定后的热源和毛细芯温度也可显示毛细芯的运输工质的性能。沿工质流动方向孔径递减的毛细芯试样的工质补充能力要明显优于均匀孔径和沿工质流动方向孔径递增的毛细芯试样，这与之前毛细抽吸性能试验得出的结论相同，抽吸能力的提升使毛细芯在达到蒸发-毛细抽吸平衡后稳定在更低的温度，与封闭热管实验中的规律一致。

但在蒸发-毛细抽吸试验中，沿工质流动方向孔径递减且具有较大孔隙梯度（100 μm）的试样 2 比较小梯度（50 μm）的试样 6 有更高的蒸发-毛细抽吸速率。沿工质流动方向孔径递减的毛细芯，可使得热管在蒸发段处获得更大毛细力并在冷凝段保持较好的渗透性，能更好地提升热管性能。

3.2.3 在前后方向和上下方向存在孔隙变化对蒸发-毛细抽吸性能的影响

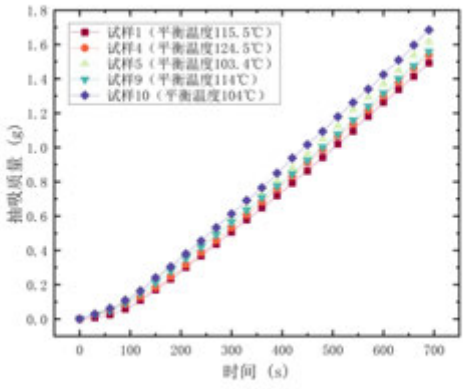


图 9 加热功率为 6 W 时的抽吸质量与时间关系图

图 9 为在上下方向(y 方向)存在孔径变化的试样在 6 W 工况下的实验对比结果。结果表明在加热功率为 6 W 时，y 方存在孔径变化的试样的抽吸能力都要优于均匀孔径的毛细芯试样，就抽吸能力而言:试样 10＞试样 5＞试样 9＞试样 4，沿 y 存在孔径递增的试样都要优于孔径递减的试样。得到结论:沿 y 方向设置孔径变化是有益于毛细芯蒸发-毛细抽吸过程的。而沿 y 方向孔径递增的情况下，设置孔径变化的优势体现更明显。

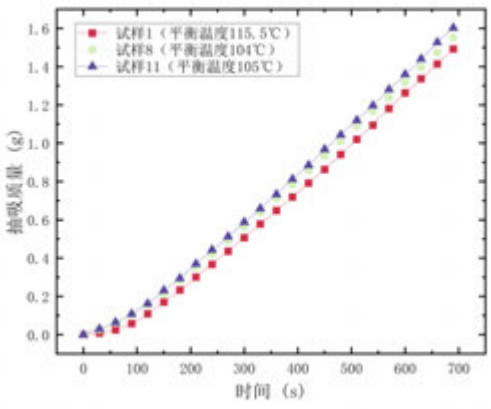


图 10 加热功率为 6 W 的抽吸质量与时间关系图

沿前后方向(z 方向)存在变化孔径的试样与均匀孔径试样对比的实验结果如图 10 所示。无论孔径变化分为几段，沿 z 方向孔径变化试样（试样 8、11）的蒸发-毛细抽吸性能要始终优于孔径均匀的毛细芯试样。进一步对孔径变化级数进行研究，沿 z 方向梯度变化段数更多的试样 11 对比段数变化少的试样 8 呈现出较明显的抽吸优势。结合在毛细抽吸性能实验

得到的结论，可以归纳出：在孔隙率相同的条件下，沿 z 方向孔径变化的复合毛细芯在保持均匀孔径毛细芯的毛细抽吸能力的同时，蒸发-毛细抽吸能力得到明显提升，并且孔径变化段数越多，蒸发-毛细抽吸能力越好。由于在保持与均匀孔隙毛细芯相似的抽吸能力的前提下，较大孔隙段减小了蒸汽溢出的阻力，同时具有较大毛细力的小孔隙区域能快速补充工质，故能更快地完成毛细芯抽吸循环过程。

总结而言，在毛细芯蒸发-毛细抽吸性能实验中，沿 y 方向、z 方向存在孔径变化的复合毛细芯都表现出较好的蒸发-毛细抽吸性能。并且在相同试样大小、相同孔隙率条件下，沿 y 方向孔径递增的试样的抽吸能力要明显优于孔径递减的试样，较小变化梯度的试样的蒸发-毛细抽吸性能最佳。沿 z 方向孔径变化的试样蒸发-毛细抽吸能力则随孔隙变化段数的增加而增大。

4 结论

本文以 3D 打印的方式制备了沿不同方向具有不同孔径变化的复合毛细芯，并对其进行了毛细抽吸性能实验和蒸发-毛细抽吸性能实验研究，得到的主要结论如下：

（1）在毛细抽吸性能实验中，沿工质流动方向孔径递减的复合毛细芯的毛细抽吸性能要始终优于沿工质流动方向孔径递增和孔径不变的毛细芯的毛细抽吸性能，其中具有较小变化梯度的毛细芯具有更好的毛细抽吸性能。

（2）在蒸发-毛细抽吸性能试验中，在相同加热功率下，沿工质流动方向孔径递减的毛细芯的蒸发-毛细抽吸性能要明显优于均匀孔径和沿工质流动方向孔径递增的毛细芯的蒸发-毛细抽吸性能，具有较大孔隙梯度的毛细芯有更高蒸发-毛细抽吸性能。

（3）沿 y 方向、z 方向孔径变化的复合毛细芯表现出较好的蒸发-毛细抽吸性能。其中沿 y 方向孔径递增的试样的蒸发-毛细抽吸能力要明显优于孔径递减的试样，较小变化梯度的试样的蒸发-毛细抽吸性能更佳。沿 z 方向孔径变化的试样的蒸发-毛细抽吸性能则随孔隙变化段数的增加而增大。

参考文献

[1] YEH C C, CHEN C N, CHEN Y M. Heat transfer analysis of a loop heat pipe with biporous wicks [J]. Int J Heat Mass Tran, 2009, 52(19-20): 4426-34.

[2] BYON C, KIM S J. Capillary performance of bi-porous sintered metal wicks [J]. Int J Heat Mass Tran, 2012, 55(15-16): 4096-103.

[3] KUMAR P, WANGASKAR B, KHANDEKAR S, et al. Thermal-fluidic transport characteristics of bi-porous wicks for potential loop heat pipe systems [J]. Exp Therm Fluid Sci, 2018, 94: 355-67.

[4] LU N X, LI J W, LIU F R. Experimental Study on Gradient Pore Size Capillary Wicks [J]. Heat Transf Res, 2022, 53(7): 57-75.

[5] HUANG X, FRANCHI G. Design and fabrication of hybrid bi-modal wick structure for heat pipe application [J]. J Porous Mat, 2008, 15(6): 635-42.

[6] ZHOU F, ZHOU G H, ZHOU J Z, et al. A novel ultra-thin vapor chamber with radial-gradient hierarchical wick for high-power electronics cooling [J]. Int J Therm Sci, 2023, 183.

[7] LLOREDA-JURADO P J, CHICARDI E, PAUL A, et al. Effect of processing parameters on the properties of freeze-cast Ni wick with gradient porosity [J]. Mater Design, 2021, 206.

[8] AMELI M, AGNEW B, LEUNG P S, et al. A novel method for manufacturing sintered aluminium heat pipes (SAHP) [J]. Appl Therm Eng, 2013, 52(2): 498-504.

[9] JAFARI D, WITS W W. The utilization of selective laser melting technology on heat transfer

devices for thermal energy conversion applications: A review [J]. Renew Sust Energ Rev, 2018, 91: 420-42.

[10] Jinwang Li, Youg Zou, Lin Cheng. Experimental study on capillary pumping performance of porous wicks for loop heat pipe[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 34 (2010) 1403-1408.

[11] Li Jinwang, Lu Ningxiang, Cong Tianshu. Experimental study on evaporation-capillary pumping flow in capillary wick and working fluid system[J]. Thermal Science, 2021, 25(1A): 367-375.

铝基金属有机框架膜分离 CO_2 的计算研究

刘佳祥，刘骁辉，陶文铨，李卓*
（同济大学环境科学与工程学院，上海 200092）
(Tel: 021-65980329, Email: zhuoli2013@tongji.edu.cn)

摘要： 本文采用 GCMC 结合 MD 的分子模拟方法研究了铝基金属有机框架膜在 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 中的分离性能，通过计算气体分子在 MOFs 中的吸附和扩散，估算膜通量和分离选择性。结果发现 CAU-10 及其衍生物对 CO_2 的具有高亲和力，其中 CAU-10-F 和 CAU-10-pydc 膜在 CO_2/N_2 分离中超过了 Robeson 上限。通过分析气体分子在不同膜中的扩散能垒，提出了混合配体策略。基于混合配体策略设计的 Fp-MOFs 膜能够权衡渗透性和选择性，为高性能 MOFs 分离膜的设计和探索提供了新的途径。

关键词： 金属有机框架，分子模拟，膜分离，吸附，扩散

0 前言

从气体混合物中分离 CO_2 在能源和工业行业越来越重要。一方面，将烟气中 CO_2 中分离纯化是当今碳捕集、利用与封存（CCUS）技术的关键上游步骤[1]，对能源的消耗十分巨大，是 CCUS 技术商业化的重要阻碍[2]。另一方面，从沼气或天然气（CH_4）中分离 CO_2 能增加其热值，提高能源利用效率，已成为节能减排的重要措施之一[3]。因此，发现一种高度节能环保的解决方案，以实现 CO_2 的高效分离已成为科学界和工业界的迫切需求。膜分离技术因其低能耗、占地面积小和易扩展等特点而受到广泛关注[4]。在众多膜材料中，结晶多孔金属有机框架（MOFs）膜因为其出色的可调控性表现出了广阔的应用前景，许多纯 MOFs 膜被报道并在气体分离领域满足了工业上气体分离性能的要求[5–7]。

CAU-10 已被证明可用于 CO_2 相关的气体分离应用中，该 MOF 不仅具有较高的稳定性，而且具有约 3.4 Å的孔道限制直径（PLD），这使其成为分离 CO_2 的理想选择。然而，CAU-10 对 CO_2 的亲和力仍然不够高，其 CO_2 的分离选择性仍难以达到工业气体分离的要求。混合接头策略采用具有相似配体的混合物来构建 MOFs，通过结合 MOFs 的规则孔道和结构的高度可调性，定制孔径和孔道环境从而在实现分子筛分的同时保证材料的稳定性，可以解决这个问题[5,8]。因此本研究从具有良好热稳定性和化学稳定性的铝基 MOFs 材料 CAU-10 出发，采用蒙特卡洛模拟和分子动力学手段，研究了具有 1 维孔道结构的 Al-MOFs 材料对 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离性能。结合气体在其中吸附和扩散行为，进一步探究了混合配体策略对提升材料分离 CO_2 性能的应用前景。

基金项目： 国家自然科学基金面上项目 (52076152)，中央高校基本科研业务费专项基金

1 模型结构

根据现有的文献报道，主要考虑了四个与 CAU-10 类似的 MOF 结构，如图 1 所示，分别是 CAU-10-F[9]，MIL-160[10]，CAU-10-pydc[10]和 KMF-1[11]。这些材料与 CAU-10 具有相同的拓扑结构和接近的晶格参数，因此在混合配体策略中具有良好的相容性。基于周期型结构建立了 2×2×4 的超级晶胞，用于所有模拟。

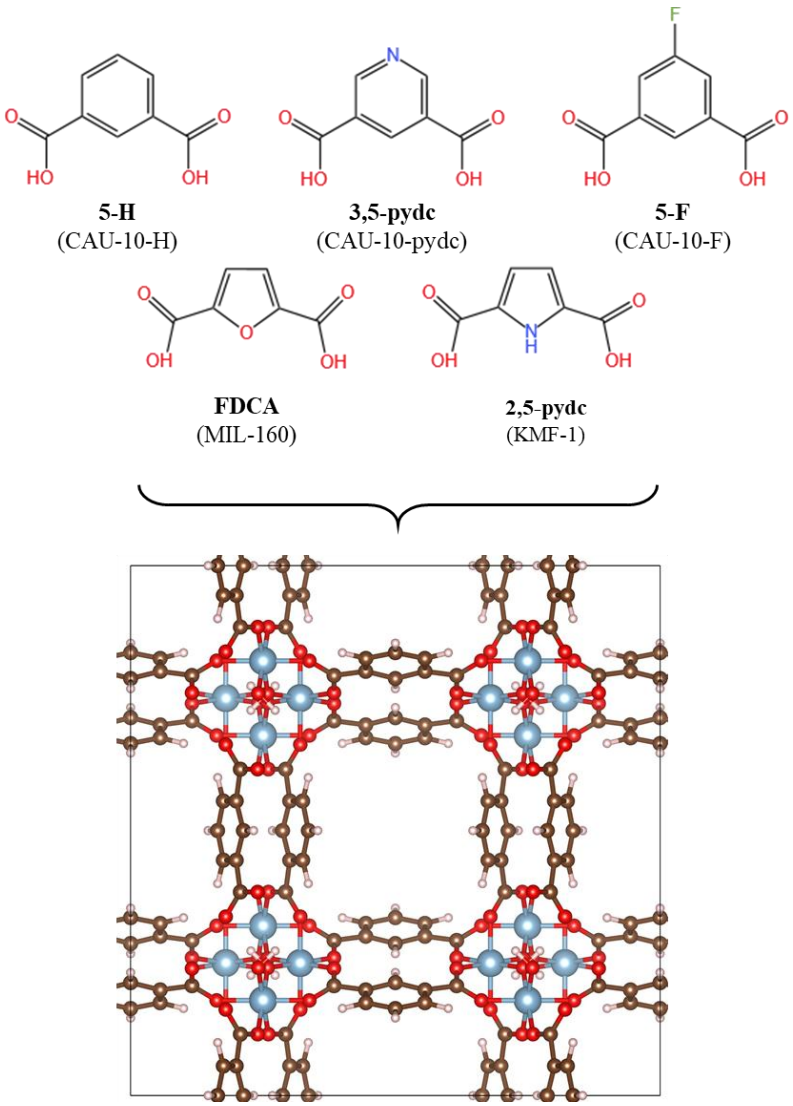


图 1 本工作中所采用的构成 CAU-10 及其衍生物的配体

2 模拟方法

2.1 结构优化和力场

为了更好的描述 MOF 的结构柔性，使用 UFF4MOF 力场[12]来描述框架的键结和非

键结势能。通过力场对材料的晶格参数进行了最小化，并与基于 VASP 的 PBE-D3[13,14] 方法优化结构进行了比较，如表 1 所示，所有材料的晶格偏差都很小，这验证了力场的准确性。通过拟合 DFT 结果的 DDEC6 电荷[15]被分配给框架原子，而 TraPPE 力场[16]用于描述 N_2、CO_2 和 CH_4 分子，其中 CH_4 通过联合原子模型表示。

表 1 通过 UFF4MOF 力场最小化和 DFT-D3 优化得到结构的晶胞参数

MOF	UFF4MOF		DFT-D3		PLD (Å)	LCD(Å)
	a/b (Å)	c (Å)	a/b (Å)	c (Å)		
CAU-10	21.904	10.344	21.599	10.272	3.83	6.12
CAU-10-pydc	21.903	10.382	21.594	10.262	4.24	6.11
CAU-10-F	21.902	10.333	21.606	10.243	3.21	6.10
MIL-160	21.472	10.747	21.198	10.579	4.49	5.91
KMF-1	21.581	10.821	21.328	10.502	4.33	5.81

2.2 分子模拟

基于分子力场的巨正则蒙特卡洛（GCMC）模拟在 RASPA2[17]中执行，计算了各种气体在 0~10 bar 下的单组分和混合组分吸附等温线。混合组分气体分别为 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4，比例均为 50:50。此外，使用 Widom 方法计算了各种气体在材料中吸附的亨利系数（K_h）。

使用 LAMMPS（Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator）[18]进行平衡分子动力学模拟以获得各种气体的自扩散系数和扩散自由能。使用 2×2×4 的模拟盒子，在 NVT 系综中使用 Nosé-Hoover 恒温器在 300 K 下执行了分子动力学模拟，原子速度通过 Verlet 算法更新，时间步长为 1 fs。对于自扩散模拟，每次模拟都包含 5 ns 的平衡周期，然后是 10 ns 的生产周期。三个方向都采用周期性边界条件。对于 CAU-10，计算了不同载荷下（即每晶胞分子数为 1~4 个）的情况，而对于其它材料，考虑了每晶胞 2 个分子情况，这对应相对较低的负载。MD 模拟的初始配置是在 300K 下进行的蒙特卡罗吸附模拟生成，原子的速度已 Maxwell-Boltzmann 分布初始化，每组模拟由不同初始速度分布运行三次，以计算平均值和误差。气体分子在 MOF 中的自扩散系数 D_s 可以使用均方位移（MSD）直接从 MD 模拟的轨迹中测量：

$$D\mathrm{s} = \frac{1}{2n}\lim_{t\to\infty}\frac{\langle (r_t - r_0)^2\rangle}{t} \#\#(1)$$

其中，n 是孔道的维数，r_t 是 t 时刻分子的位置，r_0 是分子的初始位置，t 是模拟时间。

LAMMPS 中的 COLVARS 包[19]进行伞形采样模拟，以计算分子在孔道内的扩散自由能。为了实现伞形采样，将沿着 z 方向的一维孔道作为反应坐标（Reaction Coordinate, RC），沿 RC 的伞抽样间距为 0.2 Å。将简谐势应用于分子的质心从而将被吸附物限制在与反应坐标正交的 3-D 伞形区域中，简谐力常数设置为 15 kcal·mol^{-1}Å^{-1}，每次模拟都包括 100 ps 的平衡和 500 ps 的采样周期。之后，使用加权直方图分析方法（Weighted

Histogram Analysis Method, WHMA）将不同的伞形模拟组合成自由能曲线。

2.3 分子模拟

如前所述，实现不同气体的动力学分离材料的关键应用之一是膜，膜的选择性由吸附选择性和分子扩散选择性的组合决定，在一定压力下，膜的选择性可以用亨利常数进行估计：

$$S_{a/b}=\frac{C_a D_{s_a}}{C_b D_{s_b}}\approx\frac{K_{h_a}\exp(-\frac{\Delta E_a}{RT})\sqrt{M_{r_b}}}{K_{h_b}\exp(-\frac{\Delta E_b}{RT})\sqrt{M_{r_a}}}\#(2)$$

其中，C 是吸附物浓度，D_s 是自扩散速率，K_h 是亨利常数，ΔE 是扩散能垒，M_r 是吸附物的分子量。该式的右侧假设扩散速率可以使用过渡态理论表示，如果扩散的能量势垒可以忽略不计，则此表达式中使用的扩散比变为 Knudsen 扩散系数的比[20]。而通过膜的气体净渗透率可以定义为：

$$p=\frac{J}{\Delta P/L}\#(3)$$

其中 J 是膜通量，ΔP 是跨膜压力，L 是膜厚度。类似的，膜通量 J 可以表示为：

$$J=-D_s\frac{\Delta C}{L}=-D_s K_h\frac{\Delta P}{L}\#(4)$$

结合上述公式，

$$p=D_s K_h\#(5)$$

3 结果和讨论

3.1 气体吸附

首先计算了 300K 下 CO_2、N_2 和 CH_4 在五种材料中的吸附等温线。如图 2 所示，所有气体的吸附都呈现出I类吸附等温线，都表现出对 CO_2 的高亲和力和对 N_2 的低吸附，这是这类超微孔（< 8Å）MOF 的典型特征。所采用的 MOF 的 LCD 都在 5.8~6.1 Å之间，因此与客体分子间有强烈的主客体相互作用。CO_2 吸附等温线的第一个拐点在 1~2 bar 之间，符合烟气中 CO_2 和 N_2 分离的预期。此外，通过与一些实验报道的 CAU-10，CAU-10-pydc 和 MIL-160 的数据比较[21,22]，可以发现模拟与实验符合的较好，这验证了本研究所用力场的可靠性。

之后，研究了等比例的混合组分气体，即 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 在这五种材料中的吸附等温线。如图 3 所示，对于混合组分吸附，气体的吸附量与压力呈现对数关系，转折点在 1bar~2bar 后。 只计算了 0~2.0 bar 下的 CO_2/N_2 选择性，因为烟气分离一般在较低的压力下进行，CO_2/N_2 选择性在 12~30 之间，且有随压力升高而增加的趋势，其中 KMF-1 的选择性最高。而 CO_2/CH_4 的吸附选择性相对较低，仅在 2~6 之间，且随压力升高基本保持不变。KMF-1 表现仍然是选择性最高的材料，MIL-160 次之，这主要是因为 KMF-1 和 MIL-160 的配体都是五元环，环上的杂原子提供了对 CO_2 的额外的静电作用力，增强了对 CO_2 的选择性。CAU-10-F 对 CO_2 的选择性最低，这显示氟官能化并没有提高 CAU-10

对的 CO_2 亲和力，这种现象也在其它官能化 CAU-10 中被报道[23]。 表 2 列出了气体分子在 MOF 框架中的亨利系数，可以发现基于亨利系数的选择性与混合组分模拟非常接近，说明可以直接通过计算亨利系数来比较 CAU-10 系列材料的选择性。

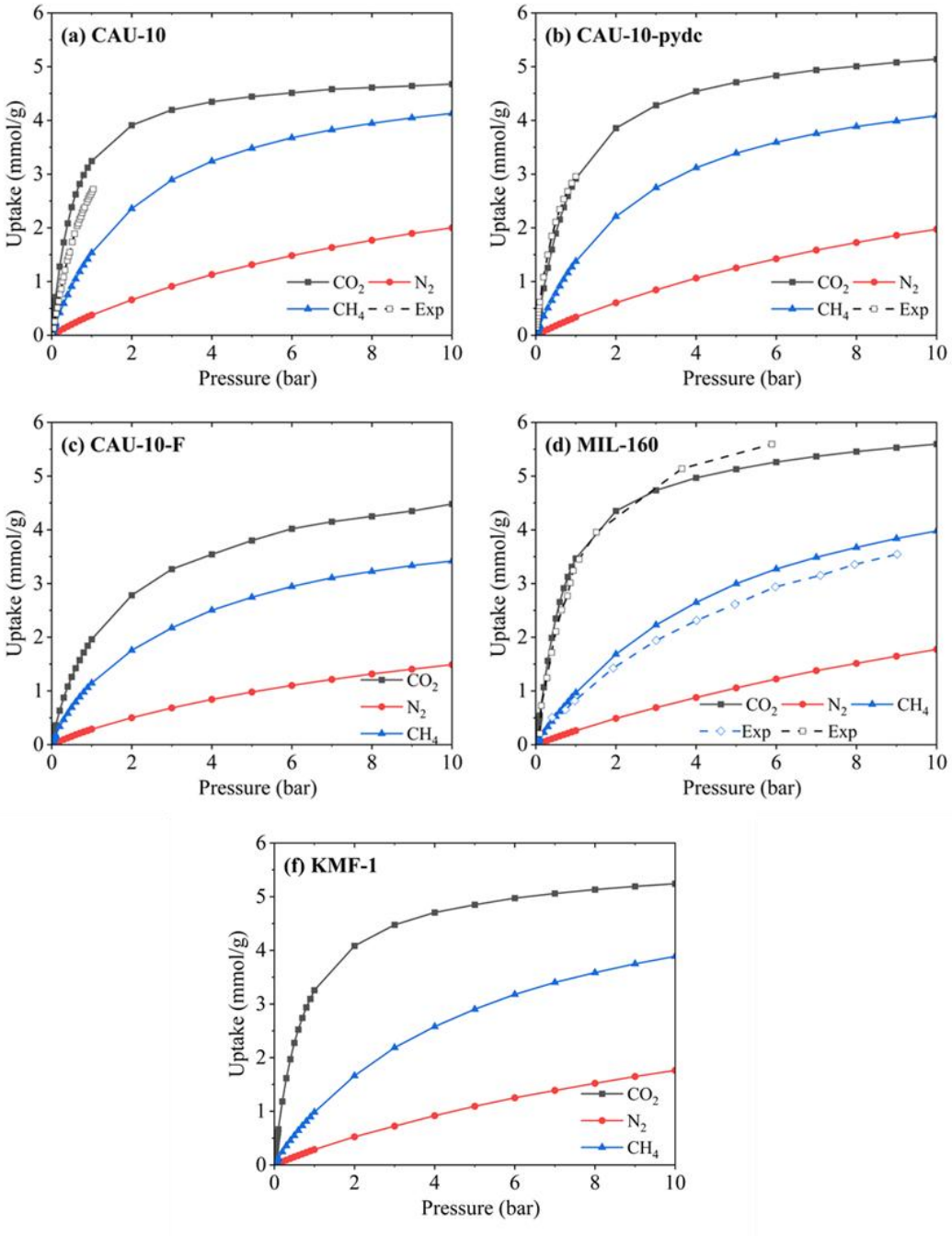


图 2 单组分气体 CO_2、N_2 和 CH_4 的吸附等温线

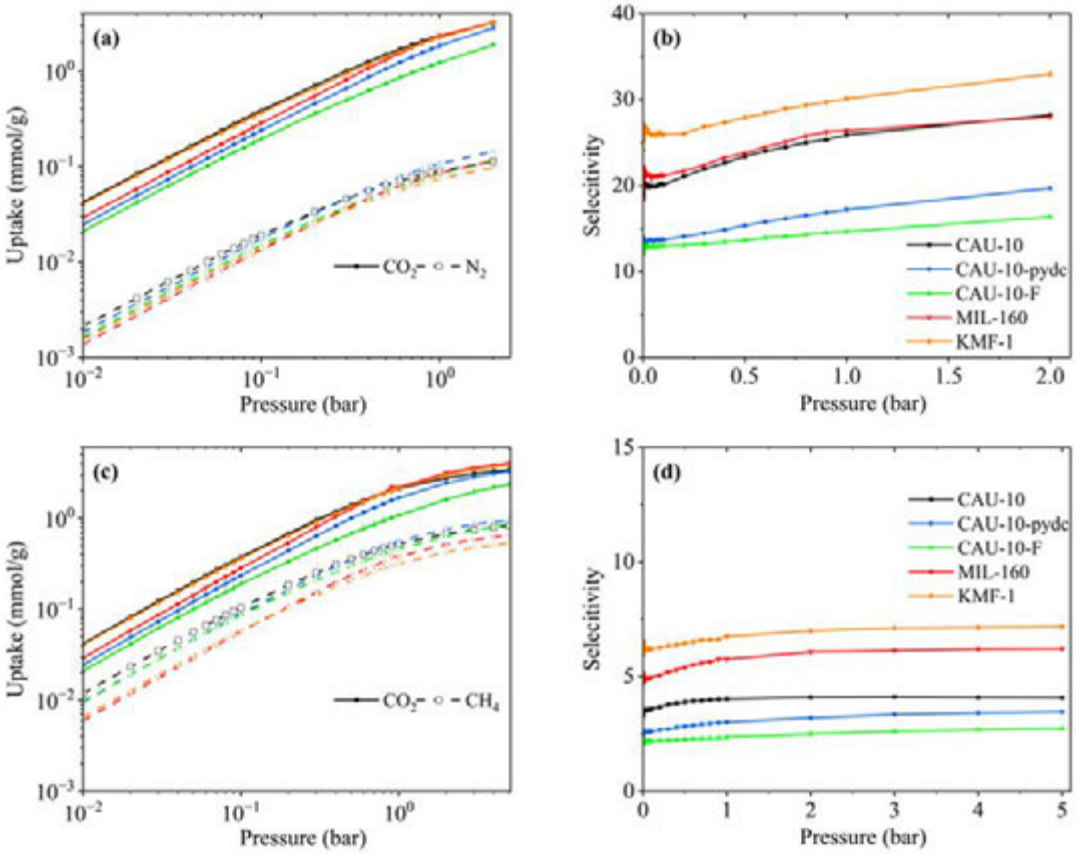


图 3 双组分气体 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 的吸附等温线

表 2 CO_2、N_2 和 CH_4 的亨利系数和基于亨利系数的选择性

K_h(mol·kg^{-1}·bar^{-1})	CO_2	N_2	CH_4	$S_{CO2/N2}$	$S_{CO2/CH4}$
CAU-10	8.25	0.43	1.92	19.20	4.30
CAU-10-pydc	4.88	0.37	1.92	13.18	2.54
CAU-10-F	4.23	0.33	1.97	12.70	2.15
MIL-160	5.62	0.28	1.18	20.25	4.75
KMF-1	7.94	0.31	1.30	25.49	6.09

3.2 膜通量和选择性

图 4 显示了 300K 下，单组分气体在 CAU-10 框架中的自扩散速度。所有气体的自扩散速率都随晶胞内分子数的增多而适度下降，这种行为是在纳米多孔材料中观察到的最常见的负载依赖性自扩散形式，因为随着分子数的增多，扩散分子之间空间位阻变大。框架的灵活性对气体分离十分重要，这也是MOF材料在分子筛效应中失效的主要原因[24]。因此，比较了气体分子在灵活性的框架和刚性框架（即冻结 MOF 框架内的原子）中的

自扩散速度，虽然框架的灵活性没有显著改变分子在 CAU-10 内的自扩散速度，差异在一个数量级内。但是以分子扩散率差异衡量选择性依然会造成较大误差，因此，之后的模拟均采用了完全灵活的框架结构。

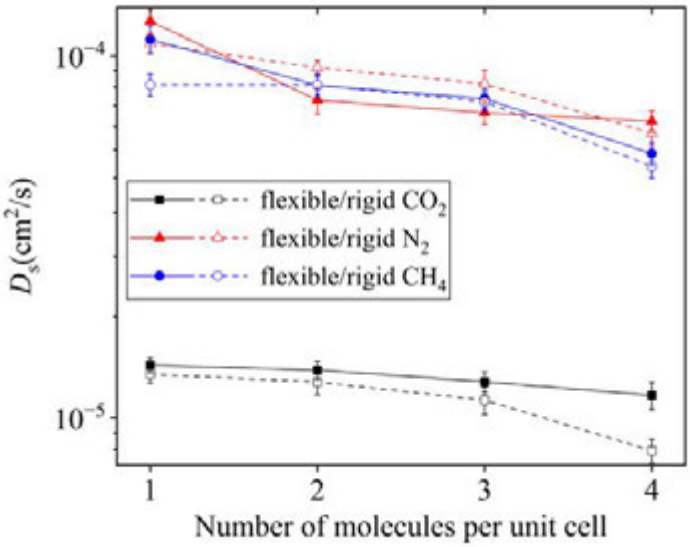


图 4 300K 下，在柔性和刚性 CAU-10 框架中分子的自扩散速率

随后，之后，通过客体分子在框架中的自扩散速率估算了气体在膜中的渗透率和选择性。图 5 是由分子模拟结果计算得出的五种 MOF 材料在膜分离中 CO_2、N_2 和 CH_4 的渗透性和选择性。计算得出在 CAU-10 膜中 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离体系的 CO_2 的渗透率分别为 4927 Barrer 和 4238 Barrer，CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 选择性分别为 7.94 和 1.10。相比之下 Chiou 等[7]报道的纯 CAU-10 膜的通量 500 Barrer，选择性分别为 42 和 95，计算值与实验值出现较大的偏差一方面是因为模拟考虑的是完美晶体，气体通过时具有单一的扩散方向，而实验生产的膜往往会有缺陷且难以对齐晶体的方向，因此在实际实验中，气体分子透过 MOFs 膜的路线是曲折的，这导致了模拟的渗透率比实验值高出了一个数量级。此外，Chiou 等提出了一个不同的 CAU-10 结构来解释这样现象，该结构由于较小的 PLD 导致 CH_4 的扩散速率急剧下降，而 CO_2 由于其库伦效应而保持了较高的渗透率。类似的现象也在 CAU-10-pydc 膜中发现[6]，其 CO_2/CH_4 的选择性约为 62，远高于 3.34 的模拟估算值。导致分子模拟对 CO_2/CH_4 分离性能的预测不准的另一个原因是由于膜结构中晶体的结构发生变化，如前所述，一方面 MOFs 材料具有框架灵活性，当客体分子进入到 MOFs 中时，强烈的主客体作用诱使 MOFs 结构发生构象变化，大大影响了其孔径限制直径，由此导致某些客体分子难以通过。另一方面，实验制备的膜中晶体的排列随机且分散，因此气体的扩散方向难以达到理想状态。通过模拟预测 CAU-10-pydc

的 CO_2 渗透率约为 28092 Barrer，也高于实验文献所报道的~2000 Barrer 的数值约 1 个数量级，因此可以判断分子模拟仍能给出定性的数据以鉴别 MOFs 膜材料的分离性能。此外，对所研究的膜中气体分离的扩散选择性和总选择性进行比较，发现 CAU-10-F 表现出最高的 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离选择性，分别达到了 41.3 和 11.7，这种高选择性是因为 CAU-10-F 中 CO_2 的扩散选择性很高，表明在这类膜材料中的分离高度依赖于孔径限制的筛分作用。

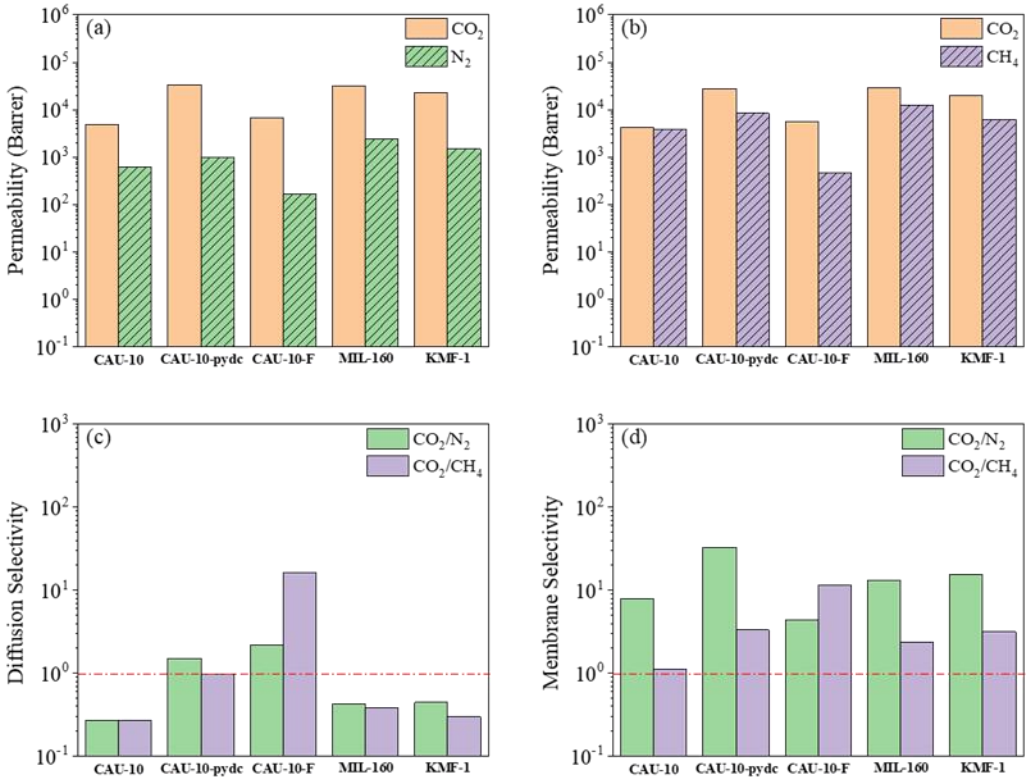


图 5 通过计算得到的 CO_2、N_2 和 CH_4 的渗透率和选择性

为了避免由于自扩散系数计算的不准确性对 MOF 识别造成误导，通过伞式抽样方法计算气体分子在 MOF 框架中沿其孔道方向运动的扩散自由能。如图 6 所示，客体分子在 CAU-10 结构中沿 z 方向扩散，在空腔中跳跃时需要穿越最狭窄孔道，因此通过孔道的扩散自由能决定了分子的扩散速度。对于 CAU-10 类 MOF，气体在孔道中的扩散通过两个能垒，孔道限制直径（PLD）决定最高的扩散能垒。从图中可以看出，CO_2 在通过 CAU-10、MIL-160 和 KMF-1 中的扩散能垒都明显高于 N_2 和 CH_4，这与其对 CO_2 的高亲和力一致，而 CAU-10-pydc 和 CAU-10-F 中都表现出了更低的扩散能垒，CO_2 在膜中的扩散能垒与膜通量高度相关，CAU-10-pydc 中 CO_2 的扩散自由能垒仅为 4 kJ/mol，远低于 CAU-10 的 11.8 kJ/mol。此外，可以发现在所有 MOF 中，CAU-10-F 具有最高的 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 选择性，分别达到了 188 和 23，而除了 CAU-10-F 膜外的 CO_2/CH_4

选择性都低于 4，难以满足工业上选择性分离的要求。CAU-10-F 的孔道限制直径为 3.21Å，小于 N_2 和 CH_4 的动力学直径，说明通过微孔实现分子筛效应是提升选择性的关键之一。因此，为了制造高 CO_2/CH_4 选择性膜，需要充分利用 CAU-10 类分离膜的分子筛分功能，而不是靠选择性吸附。但是，孔道直径的降低不可避免的造成分子扩散能垒的增大，CAU-10-F 膜中的 CO_2 渗透率也显著降低，仅为 160 Barrer，难以满足气体分离的工业需求。

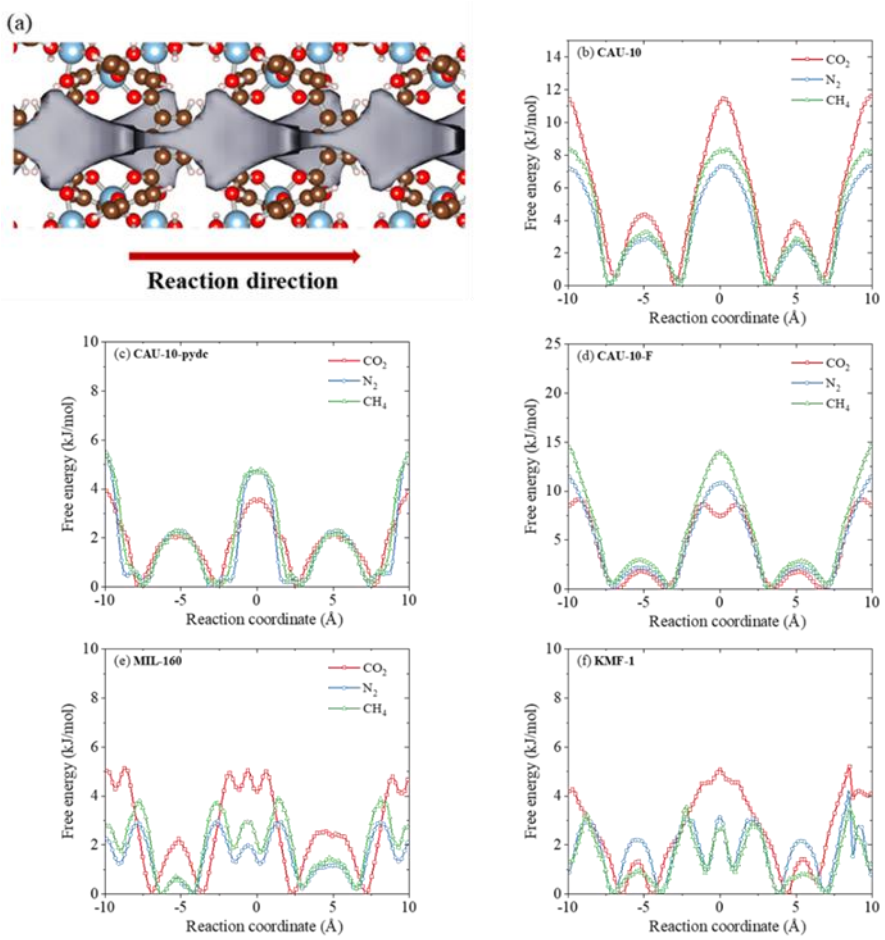


图 6 气体分子在 MOF 中沿反应路径扩散的自由能

3.3 混合配体策略

理想的气体分离膜具有高渗透率和高选择性，虽然计算发现 CAU-10-F 膜选择性非常高，但由于其相对较高的扩散能垒和相对较低的 CO_2 吸附能力，导致膜渗透率较其它膜更低。从扩散的角度看，高选择性的 CO_2 分离膜，N_2 和 CH_4 的扩散能垒需要明显高于 CO_2。而从吸附的角度来看，也要保证膜对 CO_2 的吸附能力不能太差。因此，基于前面的研究，提出了一种混合配体策略，即通过将 CAU-10-F 中一定比例的配体替换成 pydc 配体来改善膜的 CO_2 渗透率，能够突破渗透率和选择性的权衡效应。图 7 显示混合策略构造新型 MOFs 的示意图，经过优化后的混合配体结构根据配体比例分别称为 Fp1、Fp2

和 Fp3，DFT 计算发现这种替换并没有使材料发生明显的结构变化，证明这种策略的可实施性。随着配体比例的增加，材料的 PLD 由 4.23 Å逐步降低到 3.28 Å，略高于 CAU-10-F 膜的 3.21 Å，因此预计能够更好的发挥孔径筛分作用。

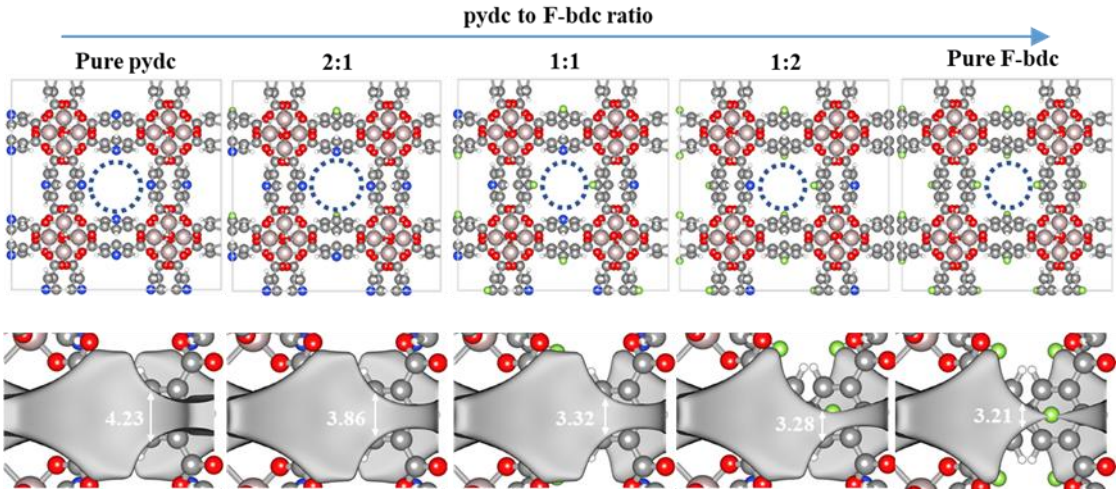


图 7 混合配体构造 Fp MOFs 结构

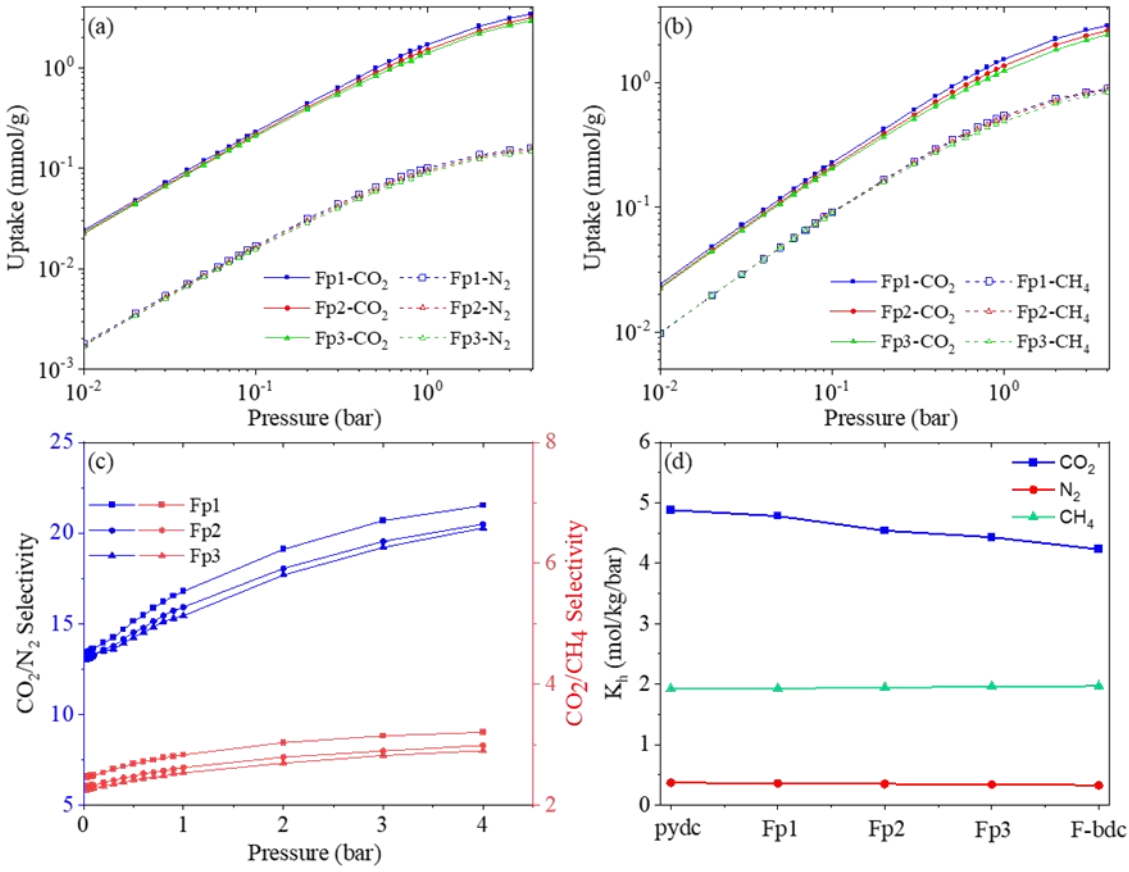


图 8 300 K 下 Fp 膜中（a）混合气体 CO_2/N_2 和（b）CO_2/CH_4 的吸附等温线；(c) CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 混合气体的吸附选择性；（d）气体在不同 Fp 膜中吸附的亨利系数

图 8 显示了所提出的 Fp-MOFs 膜中气体的吸附和扩散特性，可以发现三种 Fp 膜兼具 CAU-10-pydc 和 CAU-10-F 的特性，三种气体的吸附等温线和 CO_2 选择性与压力的关系没有发生明显的偏移。且正如预期的那样，三种材料中气体吸附量和选择性遵循着 Fp1>Fp2>Fp3 的趋势，而亨利系数的计算也表现出从 CAU-10-pydc 到 CAU-10-F 的线性变化，表明通过配体比例的变化可以显示对此类 MOFs 孔道环境的微调。

采用相同的方法计算了三种气体分子在 Fp 膜中的扩散自由能。从图 9 中可以看出，气体分子的扩散能垒大小依然呈现着与吸附选择性相反的趋势，即 Fp1<Fp2<Fp3。一个明显的现象是在 pydc 和 F-bdc 比例为 2:1 的 Fp1 膜中 CO_2 的 扩散自由能垒非常低，仅为 4.0 kJ/mol，而在 1:1 的 Fp2 中明显升高到 6.1 kJ/mol；而当比例升高到 1:2 时，在 Fp3 膜中 CO_2 扩散自由能增加幅度并不高。此外，在 Fp2 和 Fp3 膜中的 CO_2 沿着扩散路径计算得到了不对称的扩散自由能，这表明孔道内的 F 原子增多使得 CO_2 难以绕过 F 扩散，而在 Fp1 中 CO_2 分子则可以以较低的扩散能垒沿着 pydc 配体通过。

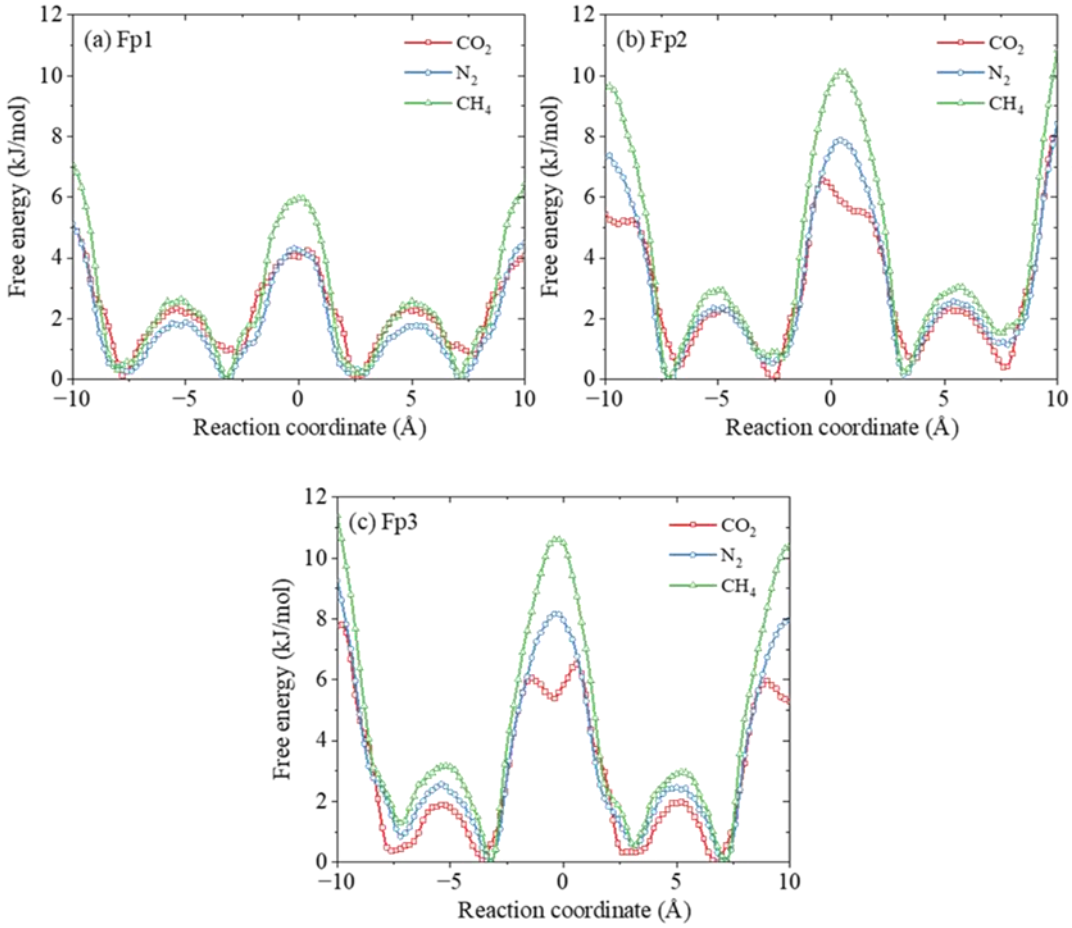


图 9 气体分子在 Fp1，Fp2 和 Fp3 中沿反应路径扩散的自由能

最后，计算并比较了所提出的三种混合配体膜和其它五种膜的在 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 体系中的分离性能。如图 10 所示，Fp1、Fp2 和 Fp3 膜的气体通量和选择性恰好位于 CAU-10-pydc 膜和 CAU-10-F 膜之间。在 CO_2/N_2 分离中，Fp1、Fp2 和 Fp3 膜中 CO_2 渗透率是 CAU-10-F 的 4.7、3.0 和 1.9 倍，而选择性并没有显著下降；而相对于 CAU-10-pydc 膜，其 CO_2/N_2 的选择性则分别提高了 5%、17%和 24%，且 CO_2 渗透率均高于 10000 Barrer。而对于 CO_2/CH_4 体系，三种膜材料均表现出了比 CAU-10-pydc 更高的分离性能。通过将所有计算得到的膜通量和选择性与 Robeson 上限进行了比较，除 CAU-10 外，所有所研究的 MOFs 膜分离性能都超过了 Robeson 上限，进一步强调了这类 MOFs 材料在气体分离领域的应用潜力。此外，我们发现原始的 CAU-10 类膜材料均没有达到 CO_2/CH_4 分离的 Robeson 上限，而设计的 Fp3 膜超过了 Robeson 上限值，由此可以推断，通过调节不同配体的含量，将得到渗透率和选择性的最优选择。因此，混合配体策略在设计高效气体分离膜中具有十分重要的意义。

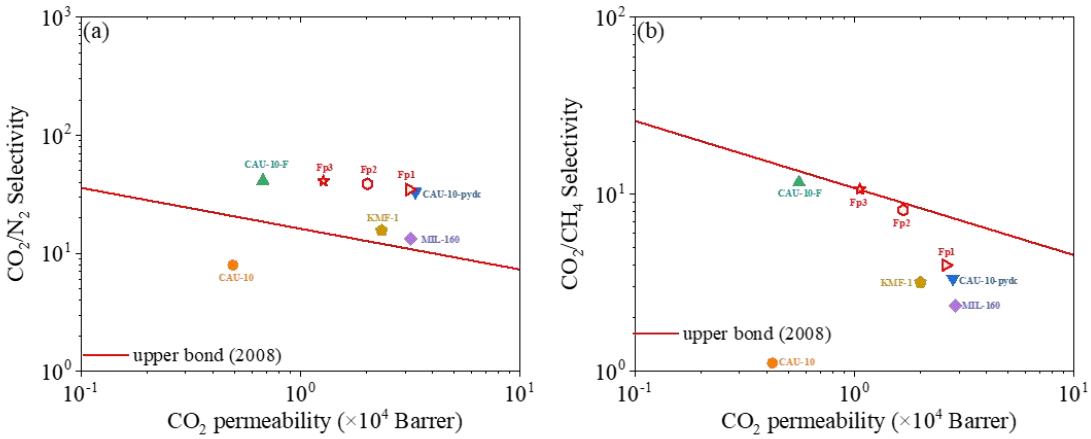


图 10 由混合配体策略设计的 Fp1、Fp2 和 Fp3 膜对 CO_2 的分离性能比较

4 结　论

本研究旨在预测 CO_2、N_2 和 CH_4 在 CAU-10 及其衍生 MOF 材料中的吸附、扩散和分离性能，为寻找和设计高效气体分离膜提供指导。利用 GCMC 结合 MD 方法详细研究了 Al-MOFs 膜中的 CO_2 分离现象，主要结论如下：

（1）CAU-10 及其衍生物对 CO_2 的具有高亲和力，其混合气体选择性与亨利定律具有相关性，可由亨利定律初步预测其气体吸附选择性。

（2）MOF 膜中的气体通量取决于气体分子在二维孔道中的扩散自由能，发现 CAU-10-F 和 CAU-10-pydc 中 CO_2 的扩散能相对 N_2 和 CH_4 更低，因此选择性更高。

（3）通过混合配体策略设计的 Fp3 膜能够提高膜分离 CO_2 的性能，其中对 CO_2/CH_4 分离性能超过了 Robeson 分离上限，表明混合配体策略是提升 MOFs 膜对 CO_2 分离性能

的有效途径。

参考文献

[1] 贾子奕, 刘卓, 张力小, 等. 中国碳捕集、利用与封存技术发展与展望[J]. 中国环境管理, 2022, 14(6): 81-87.

[2] K Sumida, D L Rogow, J A Mason, et al. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 724-781.

[3] 韩文彪, 王毅琪, 徐霞, 等. 沼气提纯净化与高值利用技术研究进展[J]. 中国沼气, 2017, 35(5): 57-61.

[4] Y Wang, B S Ghanem, Y Han, et al. State-of-the-art polymers of intrinsic microporosity for high-performance gas separation membranes[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2022, 35: 100755.

[5] W Fan, Y Ying, S B Peh, et al. Multivariate Polycrystalline Metal–Organic Framework Membranes for CO2/CH4 Separation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(42): 17716-17723.

[6] C K Chang, H J Yu, H Jang, et al. Conformational-change-induced selectivity enhancement of CAU-10-PDC membrane for H2/CH4 and CO2/CH4 separation[J]. Journal of Membrane Science Letters, 2021, 1(1): 100005.

[7] D S Chiou, H J Yu, T H Hung, et al. Highly CO2 Selective Metal–Organic Framework Membranes with Favorable Coulombic Effect[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(4): 2006924.

[8] B Liu, Z Yan, Q Liu, et al. Boosting Xe/Kr separation by a Mixed-linker strategy in Radiation-Resistant Aluminum-Based Metal − Organic frameworks[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 311: 123335.

[9] M Krüger, H Reinsch, A K Inge, et al. Effect of partial linker fluorination and linker extension on structure and properties of the Al-MOF CAU-10[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 249: 128-136.

[10] A Cadiau, J S Lee, D Damasceno Borges, et al. Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation[J]. Advanced Materials, 2015, 27(32): 4775-4780.

[11] K H Cho, D D Borges, U H Lee, et al. Rational design of a robust aluminum metal-organic framework for multi-purpose water-sorption-driven heat allocations[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 5112.

[12] D E Coupry, M A Addicoat, T Heine. Extension of the Universal Force Field for Metal–Organic Frameworks[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2016, 12(10): 5215-5225.

[13] S Grimme, J Antony, S Ehrlich, et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. The

Journal of Chemical Physics, 2010, 132(15): 154104.

[14] G Kresse, J Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.

[15] T A Manz, N G Limas. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology[J]. RSC Advances, 2016, 6(53): 47771-47801.

[16] J J Potoff, J I Siepmann. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen[J]. AIChE Journal, 2001, 47(7): 1676-1682.

[17] D Dubbeldam, S Calero, D E Ellis, et al. RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials[J]. Molecular Simulation, 2016, 42(2): 81-101.

[18] A P Thompson, H M Aktulga, R Berger, et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. Computer Physics Communications, 2022, 271: 108171.

[19] G Fiorin, M L Klein, J Hénin. Using collective variables to drive molecular dynamics simulations[J]. Molecular Physics, 2013, 111(22-23): 3345-3362.

[21] D Damasceno Borges, P Normand, A Permiakova, et al. Gas Adsorption and Separation by the Al-Based Metal–Organic Framework MIL-160[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(48): 26822-26832.

[22] D Shade, B Marszalek, K S Walton. Structural similarity, synthesis, and adsorption properties of aluminum-based metal-organic frameworks[J]. Adsorption, 2021, 27(2): 227-236.

[23] B S Sran, J W Hwang, S K Chitale, et al. Post-combustion CO2 capture of methyl and nitro mixed-linker CAU-10[J]. MRS Communications, 2023, 13(2): 343-349.

[24] Y Yang, D S Sholl. A systematic examination of the impacts of MOF flexibility on intracrystalline molecular diffusivities[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(8): 4242-4253.

[25] L M Robeson. The upper bound revisited[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1): 390-400.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233132

冷凝器长度和重力姿态对环路热管性能影响研究

周雪[1,2]，郑宿正[1,2]，李南茜[1]，林兵谣[1]，陈德[1]，蒋珍华[1]，陆燕[1]
（[1]中国科学院上海技术物理研究所，上海 200083；[2]中国科学院大学，北京 100049）
(Tel:15871839452, Email:zhouxue0201@163.com)

摘要：实验研究了冷凝器长度和重力姿态对环路热管（LHP）性能的影响。冷凝器的长度通过冷凝翅片接入水冷板的数量控制，实验在顺重力、水平和逆重力三种重力姿态下进行。实验结果表明，冷凝器长度影响固定热导区的工作温度，在固定热导区，冷凝器越长，LHP 的工作温度越低，但是过长的冷凝器会增大 LHP 热阻。重力姿态主要影响小功率下 LHP 的工作性能，大功率下 LHP 的工作温度和热阻相差甚小。另外冷凝器越长，逆重力高度越高，LHP 的热泄漏越大。

关键词：环路热管；冷凝器长度；重力姿态；热泄漏

0 前言

环路热管（Loop Heat Pipe, LHP）作为一种利用多孔介质产生毛细力来驱动工质蒸发和冷凝循环从而传递热量的高效被动式换热元件[1]，具有高传热能力、长距离运输、灵活运输线路和抗重力能力等优点[2]，被广泛应用于空间系统热管理中[3,4]。

环路热管的蒸发器和冷凝器是其两大关键部件，然而关于环路热管的研究大量集中在蒸发器和其内部的毛细芯[5-7]，但对冷凝器的相关研究还并不全面。Maydanik 曾指出冷凝器的温度及散热效率对 LHP 的最大热负荷、工作温度和热阻的影响较大[8]。目前针对环路热管冷凝器的研究主要为冷凝器温度[9]、冷却方式[10]、换热强度[11]、冷凝器位置[12,13]以及冷凝器结构[14]对环路热管整体性能的影响，忽略了对冷凝器长度的探索。有文献指出，环路热管的温度能否在一定的热负荷区间内保持稳定和自控，不仅取决于储液器的尺寸以及冷凝器的换热强度，还取决于冷凝器的尺寸[2]。冷凝器长度的选择是 LHP 设计的一个重要环节。在已有的散热条件下设计合适的冷凝器长度确保蒸汽的完全冷凝，并在返回储液器之前提供额外的长度使液体过冷，从而提高 LHP 传热性能。但目前为止还尚未有基于冷凝器长度对 LHP 工作温度、热阻等影响的实验研究。

另外随着 LHP 的地面应用，如快速机动的地面车辆[15]、高热流电子器件[16]的出现，LHP 的运行不可避免地会受到重力姿态的影响（蒸发器/冷凝器的相对高度）。在地面应用中不同重力姿态会改变 LHP 的运行阻力，对 LHP 产生相应的影响。在地面低功率运行时，LHP 工作温度随着逆重力高度的增加而升高。这种由重力导致的工作温度差异随着热负荷的增加而减小，在大热负荷下几乎消失[17-19]。其原因在于逆重力导致的外回路压降需要增大蒸储温差来维持，这种逆重力高度对 LHP 性能的影响已有很多实验研究，然而其导致的蒸储漏热以及运行模式还缺少相应的分析。

基于上述文献综述，虽然冷凝条件对 LHP 性能的影响已经有了一定的研究，但极少有对冷凝器长度的设计提出指导性意见。因此，本文开展了冷凝器长度对 LHP 性能影响的实验研究，同时探究了环路热管在不同重力姿态下的工作温度、热阻以及热泄漏等参数。

基金项目：上海市青年科技英才扬帆计划（20YF1455800）。

1 环路热管设计及实验系统

1.1 环路热管设计

本文中所用到的环路热管由蒸发器、储液器（CC）、冷凝器和气液管线组成，如图 1 所示。其中冷凝器由三段焊接在管线上的翅片组成。图 2 为蒸发器和储液器的详细内部结构。圆柱型蒸发器外壳由不锈钢制成，主毛细芯由镍粉烧结而成，二次芯由不锈钢丝网卷制焊接在主芯上。除蒸发器内部主毛细芯外，其余部件的材料均为 316L 不锈钢。表 1 提供了环路热管的主要几何参数。

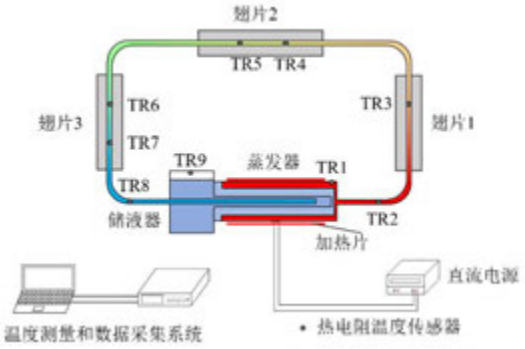


图 1 环路热管实验系统图

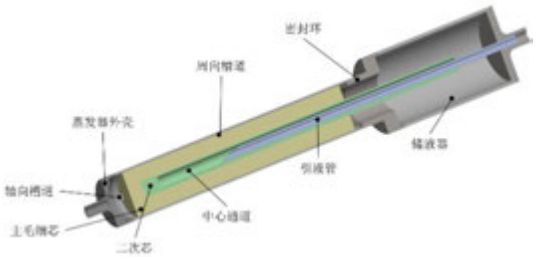


图 2 蒸发器&储液器内部结构图

表 1 环路热管主要几何参数

部件	参数	尺寸
蒸发器	OD/ID×L（mm）	15.4/14×80
主毛细芯（镍）	OD/ID×L（mm）	14/5.1×75
	孔隙率	53%
	最大孔径（μm）	2
蒸汽槽道	W/H/L（mm）×数量	3/2/70×1
储液器	OD/ID×L（mm）	24/22×65
二次芯（316L）	OD/ID×L（mm）	5/4×110
	孔隙率	50%
管线	OD/ID×L（mm）	3/2×1425
翅片 1/翅片 3	L/W/T（mm）	198/20/4
翅片 2	L/W/T（mm）	212/20/4
工质(R40)	充装量（g）	26.5

1.2 实验系统

实验系统由上述环路热管、热源、冷源、测温和数据采集系统组成。采用 4 个阻值为 60 Ω 的薄膜电阻加热片并联模拟热源，紧紧贴合在圆柱型蒸发器外壳上，总加热面积为 60 cm^2。

加热片采用稳压直流电源控制，其热负荷可以在 0~87 W范围内调节，并配备继电器，当蒸发器温度高于 325 K时进行断电保护。冷凝管线被嵌入三块铝制翅片中，冷凝翅片通过导热垫与水冷铜板贴合减小接触热阻。水冷机作为冷源，为冷凝器提供热沉并在实验过程中控制冷凝器维持在恒温。冷凝器长度通过改变与水冷板贴合的冷凝翅片个数来控制，其余部分通过包覆聚氨酯泡沫绝热材料减少室内的自然对流换热和环路热管与环境的辐射换热。实验中采用测量误差优于 0.15 K的铂电阻 PT1000 来监测环路上的温度变化。测点位置如图 1 所示。数据采集系统配套 PC 端的热管地面数据采集程序，每隔 20 s实时记录测量的温度数据，显示和绘制温度变化的实时曲线。

1.3 性能参数分析

当 LHP 进入稳态工作状态时，蒸发器温度、CC 温度和热阻是环路热管性能的关键表征参数。本文分别对 LHP 的冷凝器热阻R_c、LHP 热阻R_{lhp}以及系统热阻R_{sys}进行了计算：

$$R_c = \frac{T_v - \overline{T_C}}{Q} \#(1)$$

$$R_{lhp} = \frac{T_e - \overline{T_C}}{Q} \#(2)$$

$$R_{sys} = \frac{T_e - T_{sink}}{Q} \#(3)$$

式中，T_e为蒸发器温度，T_v为气体管线温度，$\overline{T_C}$为接入水冷板的冷凝翅片上的冷凝管线的平均温度，T_{sink}为水冷温度。

另外热泄漏也是决定 LHP 运行特性的重要参数之一。当 LHP 进入稳态循环工作时，假设储液器与环境之间的热交换可以忽略不计，蒸发器向储液器泄漏的热量必须由冷凝器返回的过冷液体来平衡。那么蒸发器向储液器的漏热量可以由能量平衡方程推出：

$$Q_{in} = Q_{vap} + Q_{CC_wick} + Q_{CC_shell} \#(4)$$

$$Q_{CC_shell} = A_{shell}\lambda_{shell} \times \frac{T_e - T_{CC}}{(L_e + L_{CC})/2} \#(5)$$

$$Q_{CC_wick} = \dot{m}C_p(T_{CC} - T_{CC,in}) = G_{e,CC}(T_e - T_{CC}) \#(6)$$

$$\alpha_{CC} = \frac{Q_{CC_wick} + Q_{CC_shell}}{Q_{in}} \#(7)$$

式中，Q_{in}为蒸发器输入热负荷，Q_{vap}为用于工质蒸发的热量，Q_{CC_shell}为从蒸发器通过壳体向储液器的漏热量，Q_{CC_wick}为从蒸发器通过毛细芯向储液器的漏热量，A_shell为壳体截面积，λ_{shell}为壳体热导率，$\dot{m}$为工质质量流量，λ为工质的汽化潜热，C_p为工质的定压比热，$G_{e,CC}$为毛细芯热导，T_{CC}为储液器温度，$T_{CC,in}$为储液器入口温度，α_{CC}为蒸储漏热占总热负荷的比例。

在实验中研究了不同重力姿态和不同冷凝器长度下上述重要参数随设备热负荷的变化规律。其中冷凝器长度指冷凝器翅片与水冷板之间接触的长度，未接入水冷板的管线按照绝热的管线计算。蒸发器与冷凝器之间的高度差指蒸发器中心与冷凝翅片 2 之间的相对高度ΔH，逆重力姿态代表蒸发器在冷凝器上面，ΔH为负值；顺重力姿态代表蒸发器在冷凝器下面，ΔH取正值。LHP 实验条件汇总表如表 2。

表 2 实验工况

参数	变量
冷凝器长度	198 mm（翅片 3）
	410 mm（翅片 2+翅片 3）
	608 mm（翅片 1+翅片 2+翅片 3）
重力姿态	水平（$\Delta H = 0\ mm$）
	逆重力（$\Delta H = -500\ mm$）
	顺重力（$\Delta H = 210\ mm$）
热负荷功率	5 W/10 W/20 W/30 W/40 W/50 W/60 W/70 W/80 W/87 W

2 实验结果与分析

2.1 冷凝器长度

三种冷凝器长度通过接入水冷板的长度在同一根热管上进行实验，以控制不同热管细微的尺寸、装配以及密封差别对实验结果的影响。实验中始终保持第三片翅片连接水冷板以保持液体管线的长度不变，这样翅片分别接入不同长度的水冷板改变了管路中气体管线的长度。在这里忽略了气体管线长度对 LHP 稳态性能的影响，这是因为气体管线长度主要影响外回路的压力损失。当热负荷较小时，对应工质的质量流量较小，流速较低导致相应的压力损失较小。而在较大的热负荷下工质质量流量增大，逐渐增大的气体管线的压力损失使得蒸发温度和冷凝温度之差相应增大，但是由于工质的饱和压力-温度曲线的斜率较大，蒸发温度和冷凝温度差别很小，因此气体管线长度对 LHP 性能的影响可以忽略。这些实验在冷却水温度为 16℃，水平姿态的条件下进行。

2.1.1 冷凝器长度对工作温度的影响

在本研究中，LHP 在三种冷凝器长度下工作温度随热负荷的变化如图 3 所示。曲线$T_e = f(Q)$和$T_{CC} = f(Q)$呈现典型的u型 LHP 工作曲线，包括可变热导模式（VCM）和固定热导模式（FCM）。在可变热导模式下，蒸发器与储液器的温度在不同冷凝器长度下相差甚小。LHP 的蒸发器热负荷为 5 W 时，三种不同的冷凝器长度下的蒸发器温度分别为：298.26 ℃、298.55 ℃和 298.29 ℃。在 10 W 和 20 W 时冷凝器接入两片翅片和接入三片翅片下蒸发器两者的蒸发器温度也十分接近。当热负荷逐渐增大热管进入固定热导模式，三种不同的冷凝器长度下的蒸发器温度开始逐渐升高，并且冷凝器越长，LHP 的工作温度越低。这说明冷凝器长度的影响主要集中在固定热导区，对可变热导区的性能影响很小。

在可变热导模式下，冷凝器未被完全激活，大部分处于闲置状态充当过冷段。冷凝器的长度足够长，冷凝器出口的过冷液体温度接近热沉温度。在经过相同长度的过冷液体段时其压力损失基本一致，从而进入储液器的焓流基本不变，最终三种不同冷凝器长度下的储液器温度相差很小，其蒸发器温度也相近。而当热负荷逐渐增大进入固定热导模式后，冷凝器绝大部分被激活，传热能力达到最大，LHP 传热主要受冷凝器热阻控制，因此在相同的热负荷下，LHP 的工作温度随着冷凝器长度的增大而降低。值得一提的是，这一实验结论也与 Launay[20]等人的理论计算结果相吻合。

表 3 环路热管稳态下解析解

LHP 工作模式	CC 温度（K）
可变热导模式	$\dfrac{T_{sink} + \dfrac{\lambda_{lv}}{C_{p,l}}\left[\dfrac{R_E}{R_{wall}} + \dfrac{T_A}{R_A Q_i}\right] + (T_A - T_{sink})[1 - \exp(\dfrac{\pi D_L L_L K_L}{Q_i} \cdot \dfrac{\lambda_{lv}}{C_{P,l}})]}{1 - \dfrac{1}{Q_i}[\dfrac{1}{\rho_v C_{P,l}}\left(\dfrac{1}{R_{wick}} + \dfrac{1}{R_{wall}}\right)(\Delta P_v + \Delta P_l - \rho_l g \Delta H) - \dfrac{\lambda_{lv}}{C_{P,l} R_A}]}$

固定热导模式	$T_{sink}+\frac{Q_i}{\pi D_{C,i}L_C K_C}\cdot\frac{1+\frac{R_E}{R_{wall}}\cdot\frac{K_C}{K_{sub}}}{1+\frac{R_E}{R_{wall}}}$

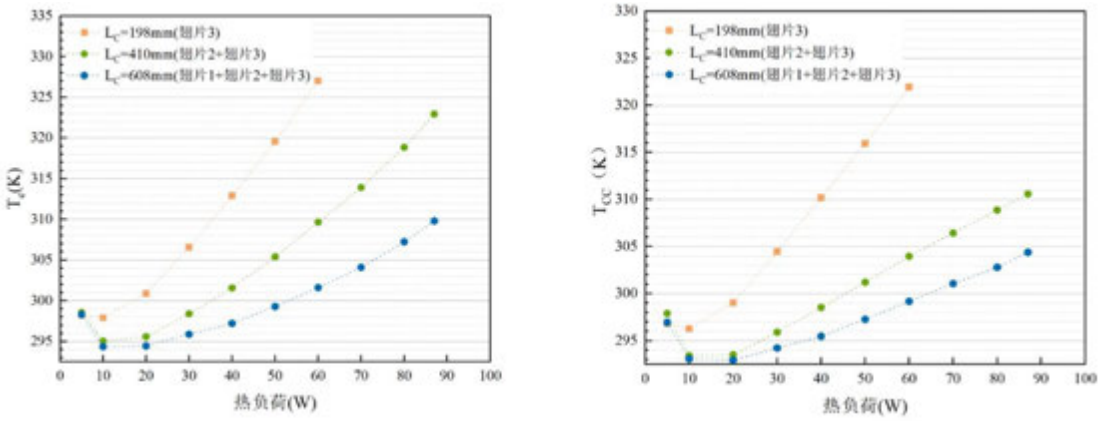


图 3 水平姿态不同冷凝器长度情况下蒸发器（左）和储液器（右）温度随热负荷的变化

2.1.2 冷凝器长度对热阻的影响

图 4 分别表示了在不同冷凝器长度下系统热阻、冷凝器热阻和 LHP 热阻随热负荷的关系，可以看出冷凝器热阻占 LHP 热阻的比例非常大。随着冷凝器长度的增加，LHP 从 VCM 向 FCM 过渡的临界热负荷分别为 20 W、30 W 和 40 W。在冷凝器长度增加的条件下，LHP 的系统总热阻随之降低，，然而冷凝器长度的增加并不意味着冷凝器热阻和 LHP 热阻会随之降低。热负荷在 5-20 W 的范围内时，冷凝器长度为$L_C = 410\ mm$的冷凝器热阻和 LHP 热阻均比另外两种冷凝器长度下的热阻低，并且$L_C = 198\ mm$时的冷凝器热阻和 LHP 热阻始终处于高位。这是因为冷凝器比较短时，其冷凝能力可能不足以将来流的过热气体温度降低至足够过冷的状态。而当冷凝器较长时，小功率下的气体流经冷凝器经过充分换热，在冷凝器出口达到过冷状态甚至与热沉温度一致，冷凝器的过冷使得冷凝器热阻和 LHP 热阻升高。当功率增大时，冷凝器长度得到充分利用，相对应的大功率下$L_C = 410\ mm$和$L_C = 608\ mm$时两者的冷凝器热阻基本相同且不变。但是此时回流至储液器内部的液体过冷度降低，蒸发器向储液器的漏热比例大幅减小，蒸发量增大导致蒸发器温度降低，因此 LHP 热阻和系统热阻在冷凝器长度增加的条件下逐渐减小。因此在实际的冷凝器设计中，在目标传热量下冷凝器内的两相段尽可能地靠近冷凝器的出口，可以适当地留有长度余量使液体过冷以平衡液体管线与环境之间的漏热，这样设计的冷凝器长度既可以降低蒸发器温度，也相应地降低 LHP 热阻。

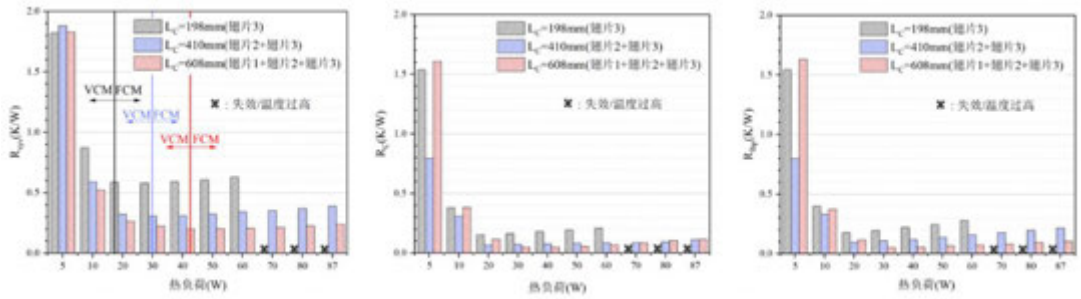


图 4 水平姿态不同冷凝器长度情况下R_{sys}（左）、R_C（中）、R_{lhp}（右）随热负荷的变化

2.1.3 冷凝器长度对热泄漏的影响

图 5 表明了冷凝器长度对 LHP 热泄漏的影响。经计算，蒸发器通过壳体向储液器的漏热量占总漏热量的 3%-7%，因此在漏热量计算中忽略了蒸发器通过壳体向储液器的漏热统计。不难看出，三种冷凝器长度下蒸发器向储液器的漏热比例都随热负荷的增大呈现出先下降后缓慢上升的趋势。这是由于随着热负荷的增大，毛细芯表面由膜态蒸发转向核态沸腾，进而出现蒸发界面回退，毛细芯出现局部烧干[21]。当热负荷较小时，LHP 毛细芯表面附着着一层薄薄的液膜，蒸发器内部表现为膜态蒸发的形式，蒸发效率较低，因此漏热量占热负荷的比例较高。当热负荷逐渐增大，毛细芯表面或内部的骨架充当成核位点，从毛细芯孔隙中形成许多小气泡长大并脱离进入蒸汽槽道。蒸发器内部逐渐从膜态蒸发转变为核态沸腾，蒸发效率大幅增加，因此漏热比例逐渐降低。当热负荷继续增加时，毛细芯表面的蒸发速率逐渐大于毛细芯内部的补液速率，因此蒸发界面从毛细芯外表面慢慢缩回至毛细芯内部[22]。另外从图 5 还可看出，随着冷凝器长度的增加，冷凝器提供的冷量的增加使得回流液的过冷量增加，为了补偿回流液体的过冷量，从蒸发器向储液器的漏热量也因此增加。

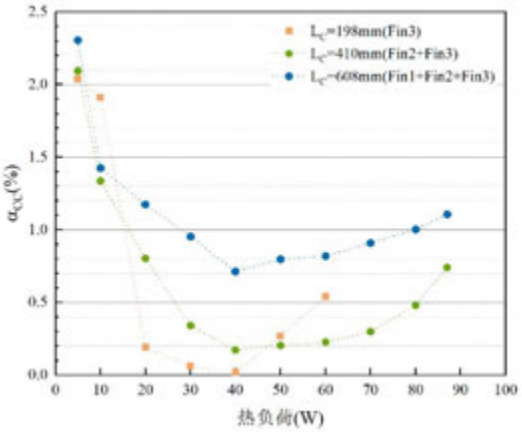
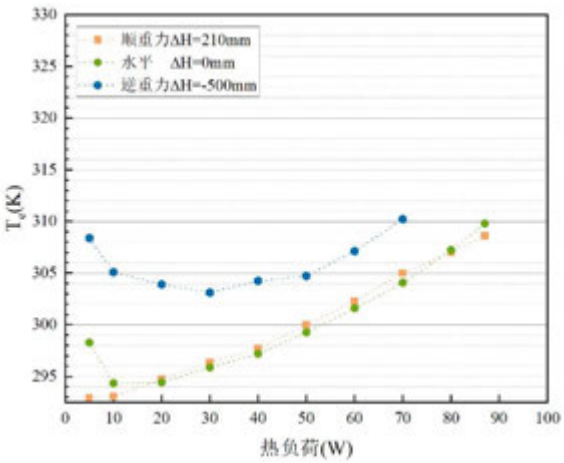


图 5 水平姿态不同冷凝器长度情况下热泄漏随热负荷的变化

2.2 重力姿态

2.2.1 重力姿态对工作温度的影响

图 6 描述了 LHP 在水平、顺重力 210 mm、逆重力-500 mm 三种重力姿态下蒸发器温度随热负荷的变化关系。实验在冷凝器长度为 608 mm的条件下进行。从图 6 中可以看出，曲线类型$T_e = f(Q)$在逆重力姿态和水平姿态下呈现典型的u型 LHP 工作曲线。而在顺重力姿态下，储液器温度和蒸发器温度随热负荷从 $5\ W - 10\ W$的增加基本保持不变，而当热负荷大于 $10\ W$时，储液器和蒸发器的温度均随热负荷的增加而缓慢增加，并没有呈现典型的u



型工作曲线。

图 6 冷凝器长度为 608 mm 时三种重力姿态下蒸发器温度随热负荷的变化

造成这种现象的原因可能是 LHP 在顺重力姿态下的工作模式并不是唯一的。当 LHP 在水平或逆重力姿态下工作时，蒸发器毛细芯内弯月面产生的毛细力是回路中工作流体循环的驱动源。然而当 LHP 在顺重力姿态下运行时，依据热负荷的大小，LHP 可以由重力驱动和毛细力－重力共同驱动两种不同的模式运行[23]。两种不同模式下 LHP 的运行原理（温度－压力）如图 7 所示。两种驱动模式过渡热负荷 Q 两边转化。当蒸发器的热负荷小于过渡热负荷时，LHP 以重力驱动的模式工作，气体管线中的工质处于两相状态，蒸发器毛细芯外表面不存在清晰的气液界面。如图 7(a)所示，LHP 各位置对应的热力学状态要么在饱和线上，要么在液相区域。气液管线之间的重力压差是回路中工质循环的驱动源。而当蒸发器输入热负荷逐渐增大，LHP 以毛细力-重力共同驱动模式运行，气体管线中的工作流体为纯蒸汽，蒸发器外表面存在清晰的气液交界面，如图 7(b)所示。在实验中可以粗略地认为蒸发器与冷凝器高度差为 210 mm 时，这两种工作模式之间发生转换的临界热负荷介于 10-20 W 之间。

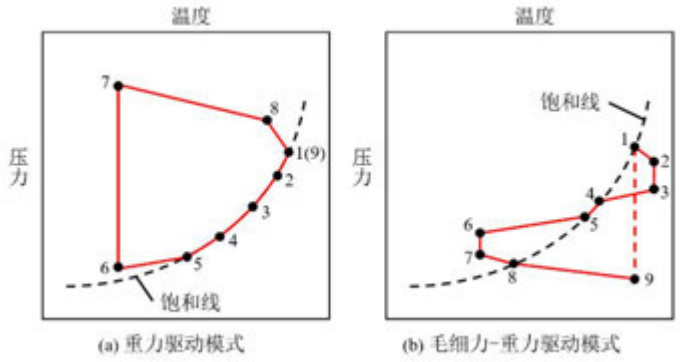


图 7 环路热管运行原理图（1：毛细芯气液界面气体侧；2：蒸汽槽道；3：冷凝器入口；4-5：两相段；6：冷凝器出口；7：储液器入口；8-中心通道；9：毛细芯气液界面液体侧）

2.2.2 重力姿态对热阻的影响

图 8 是不同重力姿态下的 LHP 各热阻随热负荷变化的比较。无论是何种重力姿态，各热阻均出现相同的趋势：都随着热负荷的增加而减小。特别的是，在顺重力姿态下，系统热阻总是相对较小。在相对较小的热负荷下，逆重力姿态会导致热阻的显著增加。以系统热阻为例，当热负荷为 5W 时，逆重力姿态、水平和顺重力姿态下的系统热阻分别为 3.85 K/W，1.83 K/W 和 0.76 K/W。在高热负荷下，三种重力姿态下的系统热阻趋于稳定和接近，约为 0.22 K/W。这些结果表明，重力姿态对 LHP 换热性能的影响主要表现在小热负荷条件下，当热负荷足够大时，三种重力姿态的工作温度逐渐收敛。

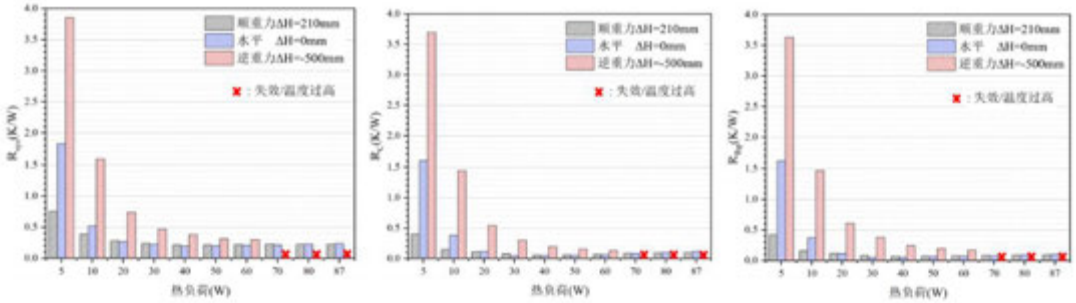


图 8 冷凝器长度为 608 mm 时三种重力姿态下冷凝器热阻随热负荷的变化

从顺重力、水平到逆重力姿态 LHP 的热阻逐渐升高，是由于随着重力引起的外回路压降的增大，蒸发器毛细芯上的压差逐渐增大，蒸储之间的饱和温度差也必然增大，如下公式

所示：

$$\Delta P_{total} - \Delta P_{wick} = \frac{dP}{dT}(T_e - T_{CC})\#(8)$$

而进入储液器内的液体焓并没有变化，满足不断增加的外回路压降的唯一方法就是通过提高蒸发器的温度。然而，随着蒸发器温度的升高，从蒸发器向储液器的漏热量会增加，因此必须提高储液器的温度以便提供足够的液体过冷来补偿增加的漏热量。更高的储液器温度也就要求更高的蒸发器温度，这种相互作用积累得很快。一般来说，由于热负荷增加而造成的压降增加可以通过增加质量流量来补偿液体过冷度的增加。然而重力叠加在摩擦压降上，与流量无关，只能通过提高回路工作温度来克服。因此，这种效应在低功率下最为明显。随着热负荷的增加，回流液体的过冷足以平衡增加的热泄漏，重力对整个环路的压降的权重占比$\left|\Delta P_{grav}\right|/\Delta P$减小，由于逆重力而增加工作温度的现象变得几乎不明显。

2.2.3 重力姿态对热泄漏的影响

图 9 为冷凝器长度为 608 mm 时三种不同的重力姿态下 LHP 的漏热比例。通过对比不同重力姿态下的热泄漏，发现逆重力时 LHP 的热泄漏始终最大。随着热负荷的增加，不同重力姿态对 LHP 热泄漏表现出不同的趋势。对于水平姿态和逆重力姿态，其热泄漏随着功率的增加先减小后基本不变或缓慢增加。而当 LHP 处于顺重力姿态时，LHP 的热泄漏随热负荷的增加呈现先增大后减小的趋势。在热负荷为 30 W 时，其漏热比例达到峰值。这是因为当热负荷较小时，顺重力姿态下 LHP 处于重力驱动模式，如图 7（a）所示，在蒸发器内部没有明显的气液交界面，随着热负荷逐渐升高，毛细芯内部的气体比例逐渐增大，等效热导逐渐增大，因此其漏热比例增大。热负荷继续增加，LHP 从重力驱动模式转变为毛细力-重力驱动模式，加热功率的增加使其气体管线中滞留的液体减少，工质回流加快，毛细芯被较好地润湿；同时，热量可以快速经由工质携带至冷凝器中释放，从而热泄漏呈现出下降的趋势。

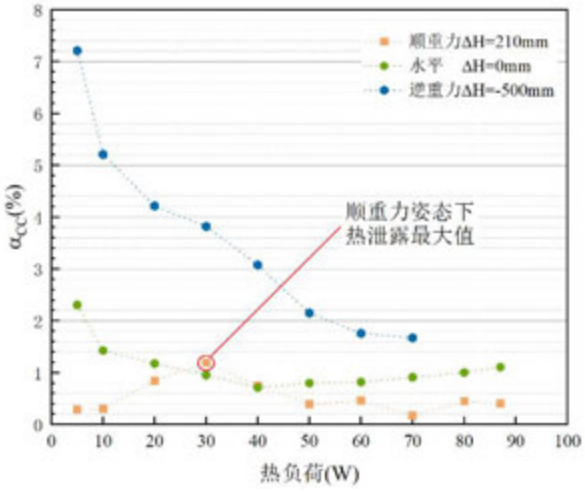


图 9 冷凝器长度为 608 mm 时三种重力姿态下热泄漏随热负荷的变化

3 结 论

本研究探究了冷凝器长度和重力姿态（顺重力姿态、水平姿态和逆重力姿态）对 LHP 的稳态性能的影响。主要结论如下：

(1) 在可变热导区，冷凝器长度对 LHP 操作温度的影响相差甚小；在固定热导区，冷凝器越长，蒸发器温度越低。

(2) 在顺重力姿态，随着热负荷增大 LHP 依次呈现重力驱动模式和毛细力－重力共

同驱动模式。在高热负荷下重力对 LHP 的温度和热阻的变化很小。

(3) 随着冷凝器长度的增加，蒸发器向储液器的热泄漏逐渐增大。当 LHP 处于水平和逆重力姿态时，热泄漏随热负荷的增大呈现先降低后缓慢增加或基本不变的趋势。而当 LHP 处于顺重力姿态时，热泄漏随热负荷的增大先降低后减小。逆重力时的热泄漏始终处于高位。

参考文献

[1] Ku J. Operating characteristics of loop heat pipes. SAE transactions, 1999: 503-519

[2] Maydanik Y F. Loop heat pipes. Applied thermal engineering, 2005, 25(5-6): 635-657

[3] 杨涛, 赵石磊, 高腾, 赵振明, 赵宇, 李春林. 航天分散热源控温用环路热管设计及飞行应用. 宇航学报, 2021, 42(6): 798-806

YANG Tao, ZHAO Shi-Lei, GAO Teng, ZHAO Zhen-Ming, ZHAO Yu, LI Chun-Lin. Design and In orbit Application of Temperature Controlled Loop Heat Pipe for Aerospace Distributed Heat Sources. Journal of Astronautics, 2021, 42(6): 798-806

[4] Grob E W. Mission performance of the GLAS thermal control system-7 years in orbit. International Conference on Environmental Systems. 2010

[5] 向艳超,姚伟,李劲东.环路热管蒸发器毛细芯传热流动特性的一维分析[J].中国空间科学技术, 2005, 25(2):7

XIANG Yan-Chao, YAO Wei, LI Jing-Dong. The One-Dimensional Analysis of Heat and Mass Transfer Processes in Loop Heat Pipe Evaporator. Chinese Space Science and Technology, 2005, 25(2):7

[6] Odagiri K, Nagano H. Characteristics of phase-change heat transfer in a capillary evaporator based on microscale infrared/visible observation. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 130: 938-945

[7] Li J, Peterson G P. 3D heat transfer analysis in a loop heat pipe evaporator with a fully saturated wick. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2011, 54(1-3): 564-574

[8] Maydanik Y F, Vershinin S V, Chernysheva M A. Investigation of thermal characteristics of a loop heat pipe in a wide range of external conditions. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 147: 118967

[9] Chernysheva M A, Yushakova S I, Maydanik Y F. Copper–water loop heat pipes for energy-efficient cooling systems of supercomputers. Energy, 2014, 69: 534-542

[10] 王野,纪献兵,郑晓欢,等.多尺度复合毛细芯环路热管的传热特性.化工学报,2015(6):2055-2061

WANG Ye, JI Xian-Bing, ZHENG Xiao-Huan, et al., Heat Transfer Characteristics of Loop Heat Pipe with Modulated Composite Porous Wick. CIESC Journal, 2015(6):2055-2061

[11] Xiong, K., et al., Experimental investigation on thermal characteristics of a novel loop heat pipe for cooling high heat flux electronic chips. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022. 187.

[12] 张先锋.平板式环路热管性能的实验.化工进展,2012,(6):1200-1205

ZHANG Xian-Feng. Experimental Investigation on the Performance of Loop Heat Pipe with Flat Evaporator. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012,(6):1200-1205

[13] 霍杰鹏, 汪双凤, 张先锋. 冷凝位置对小型环路热管传热特性影响.工程热物理学报, 2013(2):360-363

HUO Jie-Peng, WANG Shuang-Feng, ZHANG Xian-Feng. Effect of Condenser Location on Heat Transfer Characteristics of Miniature Loop Heat Pipe with Flat Evaporator. Journal of Engineering Thermophysics, 2013(2):360-363

[14] 赵润泽,李南茜,闫凯芬等.Y 形分叉流道圆盘状冷凝器环路热管的实验及仿真研究.低温工程,2021(03):40-46

ZHAO Run-Ze, LI Nan-Xi, YAN Kai-Fen, et al., Experimental and Simulation Research on Loop Heat Pipe with a Disc-shaped Condenser Using Y-type Bifurcation Channels. Cryogenics, 2021(03):40-46

[15] Hashimoto, M., et al., Proposal, transient model, and experimental verification of loop heat pipe as heating device for electric-vehicle batteries. Applied Thermal Engineering, 2022. 211

[16] Singh R, Mochizuki M, Mashiko K, et al. Heat pipe based cold energy storage systems for datacenter energy conservation. Energy, 2011, 36(5): 2802-2811

[17] 莫冬传, 等. 双通道平板环路热管实验研究.工程热物理学报, 2013,34(11):2124-2127
MO-Dong-Chuan, et al., Experimental Study of Flat Loop Heat Pipe with Bi-Transport Loops. Journal of Engineering Thermophysics, 2013,34(11):2124-2127

[18] Hongxing Z, Guiping L, Ting D, et al. Investigation on startup behaviors of a loop heat pipe[J]. Journal of thermophysics and heat transfer, 2005, 19(4): 509-518

[19] Wang, H., et al., Effect of evaporator/condenser elevations on a loop heat pipe with non-condensable gas. Applied Thermal Engineering, 2020. 180

[20] Launay S, Sartre V, Bonjour J. Analytical model for characterization of loop heat pipes. Journal of thermophysics and heat transfer, 2008, 22(4): 623-631

[21] Odagiri K, Nishikawara M, Nagano H. Microscale infrared observation of liquid–vapor interface behavior on the surface of porous media for loop heat pipes. Applied Thermal Engineering, 2017, 126: 1083-1090

[22] Zheng S, Lin B, Zhao C, et al. Numerical Investigation with Experimental Validation of Heat and Mass Transfer during Evaporation in the Porous Wick within a Loop Heat Pipe. Energies, 2023, 16(5): 2088

[23] 柏立战, 林贵平, 张红星等. 重力辅助环路热管稳态运行特性的实验研究.航空学报, 2008(05):1112-1117
BAI Li-Zhan, LIN Gui-Ping, ZHANG Hong-Xing, et al., Experimental Study on Steady-state Operating Characteristics of Gravity-assisted Loop Heat Pipes. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2008(05):1112-1117

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：14xxxx

纳米多孔碳孔径对 $SrBr_2$ 化学蓄放热性能影响的研究

吴佳涛[1,2]，林树森[1,2]，曾涛[1,2*]，黄宏宇[1,2]

（[1]中国科学院广州能源研究所，广州 510640；[2]中国科学技术大学，合肥 230026）

（*Tel: 020-87013240, E-mail: zengtao@ms.giec.ac.cn）

摘 要：为了探究载体孔径大小对溴化锶（$SrBr_2$）低温化学蓄热材料蓄放热性能的影响，采用浸渍法将 $SrBr_2$ 负载在不同孔径的纳米多孔碳（NCP）上制备多孔碳基复合材料。首先，通过 XRD、SEM 和 BET 对复合材料的结构进行了表征，结果表明 $SrBr_2$ 成功负载在纳米多孔碳上，且随孔径增大更易负载在孔道内部。其次，在恒温恒湿箱内进行了模拟静态吸附实验，研究结果表明，大孔径表现出更加优异的吸附性能，在 120 min 时， NCP50-$SrBr_2$-35 复合材料的吸附容量为 0.658 g/g 是 NCP10-$SrBr_2$-35（0.428 g/g）的 1.54 倍。在水合平衡后，通过 TGA 测试了 $SrBr_2$ 和复合材料的脱附性能，结果发现 NCP50-$SrBr_2$-35 复合材料具有最高的单位蓄热密度达到 1198.62 kJ/kg，而 NCP10-$SrBr_2$-35 的单位蓄热密度为 711.38 kJ/kg。最后，对不同孔径复合材料的吸附行为进行了动力学分析，发现 NCP50-$SrBr_2$-35 复合材料虽然具有最大的吸附容量和蓄热密度但其动力学性能不佳，对不同孔径的选择需要对蓄放热容量和速率进行综合考量。该研究探讨了不同孔径对复合材料吸附性能、蓄热密度和吸附动力学的影响，以期为后续研究提供一定参考。

关键词：化学蓄热；孔径；溴化锶；纳米多孔碳

基金项目：国家自然科学基金资助项目（No. 52176091）

0 前言

化石能源日益枯竭和消费带来的环境问题成为制约经济社会可持续发展的主要问题。为了解决上述问题，人们将目光转向可再生能源，如太阳能、工业余热废热等[1~3]。太阳能作为永不枯竭的清洁能源，是最有希望代替化石燃料的能源[4]。我国拥有丰富的太阳能资源，但是太阳能存在一些不可忽视的缺点，太阳能由于受到昼夜、气候、季节和地理位置的影响导致太阳能系统输出极不稳定，无法满足用户的正常需求，因而限制了太阳能的应用[5~7]。工业余热来源广泛，目前各行业余热总资源占燃料总消耗量的 17%-67%，可回收利用的余热资源占总量的 60%[8]。但工业余热存在间歇性和分布不均匀的特点，限制了余热回收利用的方法[9]。因此，迫切需要加强对可再生能源的利用，发展高效的蓄热技术来提高能源利用率。蓄热技术包括显热蓄热、潜热蓄热和化学蓄热[9~11]，其中化学蓄热技术是利用化学反应中的吸放热过程来实现热能的储存和释放。与显热蓄热和潜热蓄热相比，化学蓄热的能量储存密度有数量级的提升，并且能够实现热能的长距离传输和长期储存，是 21 世纪最为重要的储能技术之一[12]。

在化学蓄热材料方面，N'Tsoukpoe 等对 125 种盐进行了筛选，发现最有希望的盐是 $SrBr_2 \cdot 6H_2O$、$LaCl_3 \cdot 7H_2O$、$MgSO_4 \cdot 6H_2O$[13]。Richer 等人对 308 种不同的无机盐进行热力学理论分析以及可逆性、反应滞后和循环稳定性的实验分析，发现 $SrBr_2$ 满足应用的所有要求，是一种很有前途的材料[14]。$SrBr_2 \cdot 6H_2O$ 的热分解过程分为两步，首先是从六水变为一水的过程，温度达到 89 ℃反应就能完全进行，这个温度使用太阳能集热器很容易能够达到。当温度达到 180 ℃时一水合物完全脱水[15]。水合盐的热分解过程对应蓄热过程，水合过程对应放热过程。蓄热体系反应原理简单，但在实际应用中，纯溴化锶存在一些问题。例如，Jana Stengler[16]等人发现在经过多次循环后，$SrBr_2$ 颗粒会凝聚成较大的多孔结构，从而对 $SrBr_2$ 的循环稳定性提出质疑。Fopah-Lele[17]等人发现 $SrBr_2$ 在换热器中会出现结块和凝胶状的问题。为了解决溴化锶循环过程中出现的团聚结块问题，近年来开展了许多研究，包括将溴化锶通过浸渍的方法负载在硅胶[18~19]、蛭石[20]、天然石墨[21]、膨胀蛭石[22]上，使其形成多孔复合材料。Emilie[18]等人开发了一种初始浸渍和连续浸渍/干燥两步骤合成的方法，使溴化锶充分渗入硅胶孔隙的复合材料，指出材料介孔性可以确保高吸附性能和高循环稳定性，但并没有对材料孔径进行更深一步的研究。Y.N.Zhang[20]等人指出基质能容纳的盐溶液体积主要取决于孔径和孔体积，小孔材料往往会导致蓄热材料潮解问题，而大孔材料对于保持盐溶液具有优异性能，但是在这项研究中并没有选出基体材料的最佳孔径。N.Yu[23]等人指出溶液浓度和基体的孔结构是复合吸附剂性能需要考虑的两个关键因素，研究了两种不同孔径硅胶对 LiCl 吸附能力的影响，得出大孔径在高盐浓度下更易负载盐晶体的结论。综上，将蓄热活性组分填充或者负载于多孔载体之上，是强化反应体系整体传质效率的重要途径之一。虽然近年来学术界围绕化学蓄热复合材料进行了一系列有益的探索，但是针对多孔载体孔径对复合材料蓄放热性能影响并没有进行更深一步的研究，材料蓄放热性能与纳米碳载体孔径的联系尚不明确。为了进一步推进水合盐热化学储热材料的实际应用，需要在开发高储热密

度且具有快速脱水/水合反应的高效水合盐储热材料等方面进行更加深入的研究。

纳米多孔碳（NCP）因其导电性强、循环寿命长、较高的比表面积以及丰富的孔隙度被广泛的应用在电化学领域[24]，但尚未见在低温化学蓄热领域的研究报道。本研究以 NCP 为载体材料，开发一种新型的 NCP-$SrBr_2$ 化学蓄热复合材料，揭示 NCP 孔径对复合材料蓄放热性能的影响规律，以期为后续研究提供一定参考。

1 实验部分

1.1 复合材料的制备

制备复合材料所需的化学试剂包括溴化锶六水合物（$SrBr_2·6H_2O$，分析纯，99%，上海源叶生物科技有限公司），纳米多孔碳（NCP，苏州动能新材料有限公司）。

本研究使用浸渍法进行材料的复合制备，制备工艺流程如下图 1 所示。具体步骤如下：

（1）先将 NCP 置于 200 ℃烘箱真空干燥 4 h；

（2）取 15 g$SrBr_2·6H_2O$ 溶于 15 mL 去离子水，配置成质量分数为 35%的 $SrBr_2$ 溶液；

（3）取 1 g NCP（干燥完成）与步骤 2 中所得透明溶液进行混合，磁力搅拌，充分分散后浸渍 12 h；

（4）对步骤 3 所得溶液进行真空抽滤，干燥、研磨获得复合材料，将干燥的产物置于 200 ℃烘箱真空干燥储存；

（5）将含有 15 g 的六水溴化锶的溶液分别与 1 g 孔径分别为 10 nm、30 nm、50 nm 和 100 nm 的 NCP 复合制备，并命名为 NCP10-$SrBr_2$-35、NCP30-$SrBr_2$-35、NCP50-$SrBr_2$-35 和 NCP100-$SrBr_2$-35。

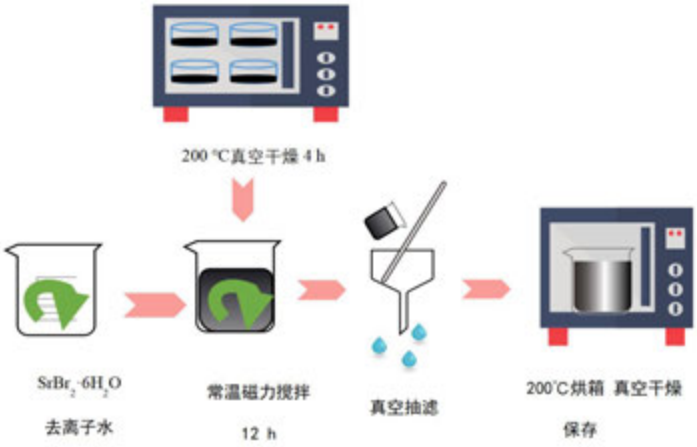


图 1 复合材料制备工艺流程图

Fig.1 Process flow chart of composite material preparation

1.2 复合材料的性能表征

通过 X 射线衍射仪(荷兰，荷兰帕纳科公司，X’Pert PRO MPD)对 NCP-$SrBr_2$ 复合材料进行物相分析。X 射线衍射仪工作电流为 40 mA，工作电压为 40 kV，扫描范围在 5°~ 80°，扫描速度为 10°/min。材料孔结构参数使用比表面及孔隙度分析仪(美国，安东帕-康塔仪器公司，Nova 4200e)进行测试。

通过对材料进行水合与水解实验可获得材料的蓄热性能。其中水合实验是在恒温恒湿箱（北京，兰贝石恒温技术有限公司，Labonce-60CH）中利用精密电子天平（常州，奥豪斯仪器（常州）有限公司，AX224ZH）进行静态称重的。在恒温恒湿箱温度 30 ℃，相对湿度

60%的条件下，取 0.1 g 左右材料放置于培养皿中摊平后进行 4 h 的水合实验，天平数据采集的时间步长为 10 s。

通过同步热分析仪（瑞士，梅特勒-托利多公司，TGA/DSC3+）对材料的失重特性以及蓄热密度进行分析。实验升温程序为：室温至 360 ℃，温升速率为 4 ℃/min，实验氛围及吹扫气体均为 N_2，流量为 30 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 不同孔径 NCP 的结构表征

纳米碳基 $SrBr_2$ 复合材料以 NCP 为载体材料，采用不同孔径的 NCP 与 35%质量浓度的 $SrBr_2$ 溶液浸渍，目的是找出一种具有应用价值的孔径结构，为后续研究提供实验支持。图 2 是 NCP、$SrBr_2$ 及其复合材料的 XRD 图像，从图中可以看出复合材料与 NCP 的 XRD 图完全一致，表明 NCP 的多孔结构完整的保留在复合材料中。4 种复合材料均出现 $SrBr_2$ 的特征衍射峰，证明 $SrBr_2$ 已经成功负载在 NCP 上。此外，可以看到 NCP10-$SrBr_2$-35 和 NCP50-$SrBr_2$-35 的特征衍射峰值强度较低，前者可能是因为小孔径导致 $SrBr_2$ 的负载量低后者可能是因为部分 $SrBr_2$ 被浸渍入孔道内部，初步说明不同孔径载体材料对活性组分的负载有很大影响。

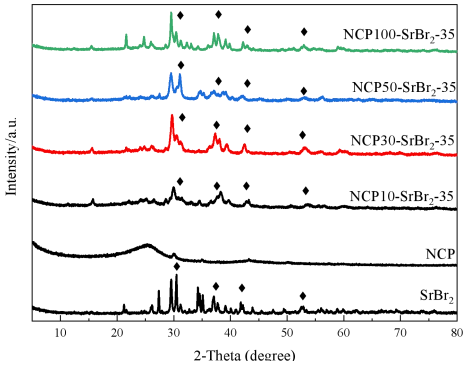


图 2 NCP、$SrBr_2$ 和不同孔径复合材料的 XRD 图

Fig.2 XRD plots of NCP, $SrBr_2$ and composites with different pore sizes

选用 NCP 作为基体制备新型储热复合材料，本研究使用的 NCP 及其复合材料的 SEM 图像如图 3 所示。从图中可以看出不同孔径的 NCP 均呈现出一个蜂窝状，表面密集，大小均匀的孔道。不同孔径 NCP 表面孔道的分布相似，孔道逐渐增大。这些孔道有利于活性材料的储存以及水蒸气的运输，将 $SrBr_2$ 牢牢束缚在孔道中，减少在蓄放热过程中溴化锶溶液的泄露以及增大溴化锶与水蒸气的接触面积，可以有效提升蓄热材料的蓄放热容量和速率。NCP10-$SrBr_2$-35 复合材料的扫描电镜图如图 3(e)所示，表面可以清晰的看到有白色块状颗粒，呈蜂窝状堆叠并保留了载体材料的部分多孔结构。NCP30-$SrBr_2$-35、NCP50-$SrBr_2$-35 和 NCP100-$SrBr_2$-35 的扫描电镜图如图 2(f,g,h)所示，表面可以看到有白色块状颗粒均匀嵌入载体孔道，呈多孔珊瑚状，孔道结构清晰可见，内部可见部分联通孔道。

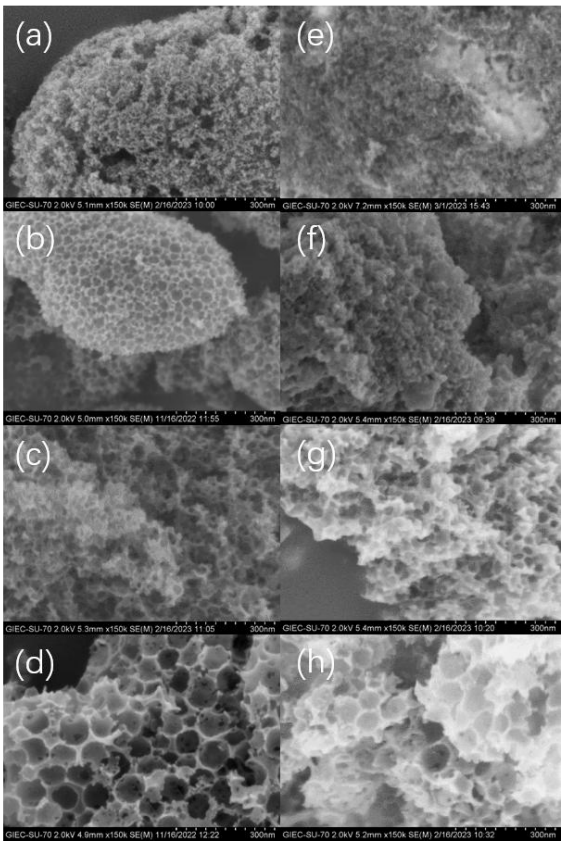


图 3 四个型号的 NCP 和不同孔径复合材料的 SEM 图

Fig.3 SEM diagram of four models of NCP and composites with different pore sizes. (a,b,c,d)NCP10, NCP30, NCP50, NCP100;(e,f,g,h) NCP10-$SrBr_2$-35,NCP30-$SrBr_2$-35,NCP50-$SrBr_2$-35,NCP100-$SrBr_2$-35

图 4(a)为系列纳米多孔炭的氮气吸附等温曲线。从图中可以看出系列多孔炭的氮气吸脱附等温线都是Ⅴ型等温线，在相对压力较低时呈现出微孔吸附。随着相对压力的增加，系列活性炭对 N_2 的吸附量迅速增加，出现 H2 型回滞环，表明几种材料的孔结构中介孔占据主导地位。图 4(b)为系列多孔碳复合材料的氮气吸附等温曲线，曲线类型仍符合Ⅴ型等温线。曲线的形状类似但氮气吸附体积均下降，证明 $SrBr_2$ 被成功负载在纳米多孔碳上。结合图 5 可以看到系列纳米多孔碳的孔径分布成规律增大，NCP10 的孔径分布主要集中在 10 nm 附近，NCP30、NCP50 和 NCP100 的孔径分布范围较广，主要集中在 30~100 nm 之间，且随着孔径序号的增大孔径分布也逐渐增大。结合 SEM 图可以证明这批材料的孔径分布是可信的。另一方面 NCP10-$SrBr_2$-35、NCP30-$SrBr_2$-35、NCP50-$SrBr_2$-35 和 NCP100-$SrBr_2$-35 的孔径分布曲线面积均比系列纳米多孔碳材料的峰面积小，说明该范围内的孔数量减小，进一步说明 $SrBr_2$ 被成功负载在纳米多孔碳的孔道上。

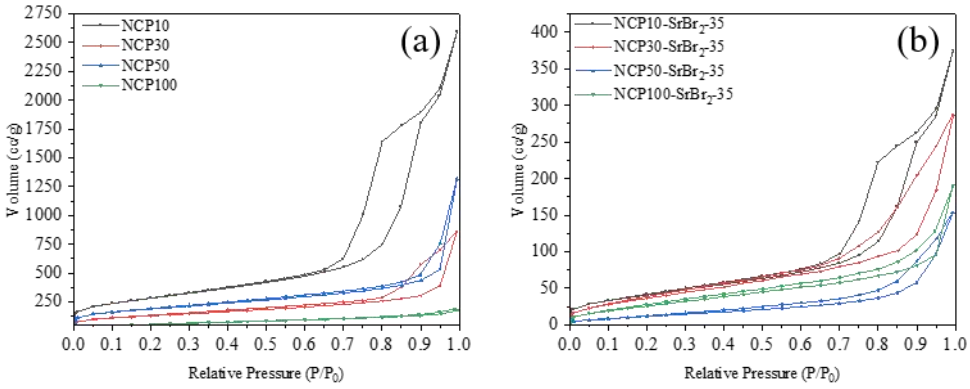


图 4 多孔碳系列材料（a）和系列复合材料(b)氮气吸附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption isotherm of porous carbon series materials (a) and porous carbon series composites (b)

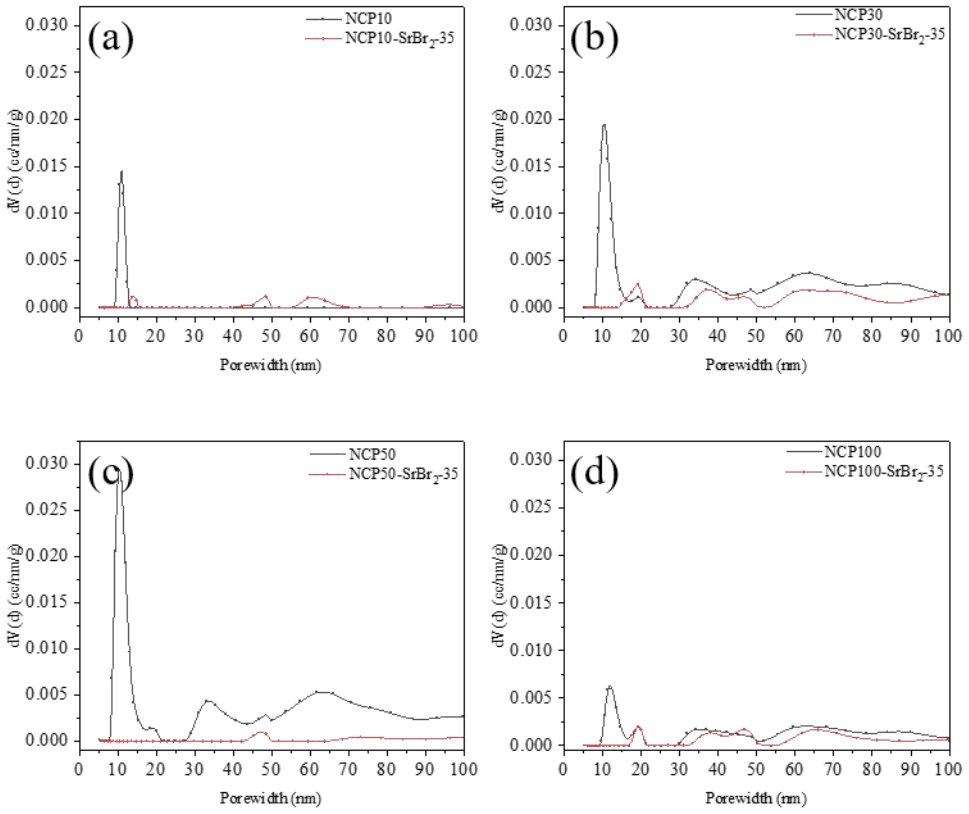


图 5 多孔碳和系列复合材料的孔径分布图

Fig.5 Pore size distribution of porous carbon and series composites.(a)NCP10,NCP10-$SrBr_2$-35.(b) NCP30,NCP30-$SrBr_2$-35.(c) NCP50,NCP50-$SrBr_2$-35.(d) NCP100,NCP100-$SrBr_2$-35

2.2 不同孔径 NCP 对水合盐蓄放热性能的影响

2.2.1 不同孔径 NCP 对水合盐放热性能的影响

$SrBr_2$、NCP 和不同孔径复合材料的吸附动力学如图 6 所示，水合过程在 30 ℃，相对湿度为 60%的条件下进行，可以看到 NCP 和复合材料的吸水量均先随孔径增大而增大，大孔径的材料较小孔径材料能够获得更高的吸水量。

图 7 是纯 $SrBr_2$ 与不同孔径复合材料在 30 ℃、相对湿度为 60%的氛围下的水合转化率。从图上可以看出，不同孔径复合材料的水合转化率都远高于纯 $SrBr_2$。这是由于复合材料中的孔道结构可以提高水蒸气与盐的接触面积提高水合反应的转化速率。NCP10-$SrBr_2$-35、NCP30-$SrBr_2$-35 和 NCP50-$SrBr_2$-35 的水合转化率依次降低。可能有两方面原因共同造成，一方面随着负载率的增加，传质阻力增大导致水合转化率下降。另一方面 NCP 系列碳材料的比表面积随孔径增大而减小，而较大的比表面积可以提高更大的反应接触面积。NCP100-$SrBr_2$-35 的水合转化率较 NCP50-$SrBr_2$-35 出现增大的趋势，可能是因为 NCP100 的孔径大，水蒸气在大孔的传质阻力小。

结合图 6 和图 7 可以看出吸附容量越大并不意味着水合转化率越高，NCP10-$SrBr_2$-35、NCP30-$SrBr_2$-35、NCP50-$SrBr_2$-35、NCP100-$SrBr_2$-35 和 $SrBr_2$ 在 120 min 时的水合转化率分别为 100 %、97.41 %、93.35 %、100 %和 85.99 %，而在 120 min 时的吸水量分别为 0.428 g/g、0.597g/g、0.658 g/g、0.538 g/g 和 0.561 g/g。由此可见，吸附容量和水合转化率均受孔径调控，一开始水合转化率随孔径增大而减小，但在大孔径的时候水合转化率又会有所增大。吸附容量随孔径先增大后减小，在 50 nm 孔径处达到最大值 0.658 g/g。

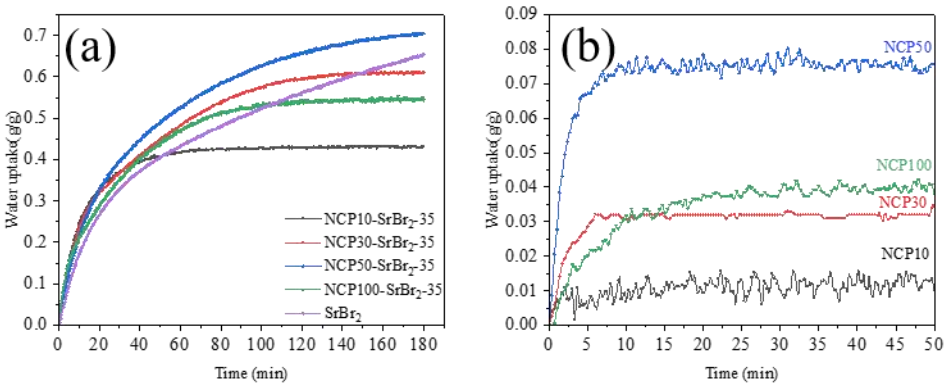


图 6 $SrBr_2$、不同孔径复合材料(a)和 NCP (b)的吸附动力曲线

Fig. 6 Adsorption kinetic curves of SrBr2, composites with different pore sizes (a) and NCP (b).

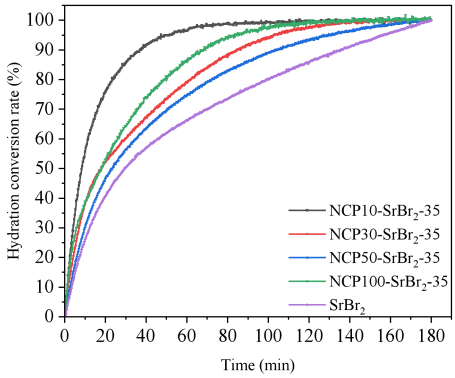


图 7 $SrBr_2$ 和不同孔径复合材料的水合转化率

Fig. 7 Hydration conversion rate of $SrBr_2$ and composites with different pore sizes

2. 2. 2 不同孔径 NCP 对水合盐蓄热特性的影响

图 8 为达到水合平衡后的 $SrBr_2·6H_2O$ 与不同孔径复合材料的热重曲线，复合材料的失重台阶均大于纯 $SrBr_2·6H_2O$，说明复合材料储存了一定的盐溶液。此外，结合 $SrBr_2·6H_2O$ 的两步脱水过程，第二步脱水在 120~200 ℃温度范围发生，排除盐溶液对 $SrBr_2$ 负载率的干扰。分析热重曲线的第二个失重台阶可以计算出不同孔径复合材料中 $SrBr_2$ 的负载率如表 1 所示：

$$M_{SrBr_2} = \frac{247.43 * \Delta m_{SrBr_2 \cdot H_2O \rightarrow SrBr_2}}{18} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{M_{SrBr_2}}{M_{res}} \quad (2)$$

其中，$\Delta m_{SrBr_2 \cdot H_2O \rightarrow SrBr_2}$——第二失重台阶的失重量，由 tg 曲线可以得到。 g;

M_{res}——热重曲线剩余质量，由 tg 曲线可以得到。 g;

M_{SrBr_2}——$SrBr_2$ 质量， g;

η——复合材料中活性组分 $SrBr_2$ 的负载率。

表 1 不同孔径复合材料中 $SrBr_2$ 的负载率

Table 1 Load ratio of SrBr2 in composites with different pore sizes

样品	NCP10-$SrBr_2$-35	NCP30-$SrBr_2$-35	NCP50-$SrBr_2$-35	NCP100-$SrBr_2$-35
η	49.03%	64.04%	76.72%	66.88%

从热流密度曲线可以看出，复合材料的吸热峰较纯材料均向低温段前移，说明多孔碳作为基体材料的复合材料适合于低温的热量储存。对吸热峰进行积分，纯 $SrBr_2·6H_2O$ 的蓄热密度为 690.17kJ/kg，NCP10-$SrBr_2$-35、NCP30-$SrBr_2$-35 、NCP50-$SrBr_2$-35 和 NCP100-$SrBr_2$-35 的蓄热密度分别为 500.53 kJ/kg、603.54 kJ/kg、705.75 kJ/kg 和 622.61 kJ/kg，其中大孔径 NCP50-$SrBr_2$-35 复合材料具有最大的蓄热密度，分别是 NCP10-$SrBr_2$-35、NCP30-$SrBr_2$-35 和 NCP100-$SrBr_2$-35 的 1.41、1.17 和 1.13 倍，这与其水合吸附结果相吻合。根据 tg 计算单位干物质的蓄热密度如图 9 所示，$SrBr_2·6H_2O$、NCP10-$SrBr_2$-35、NCP30-$SrBr_2$-35 、

NCP50-$SrBr_2$-35 和 NCP100-$SrBr_2$-35 的单位蓄热密度分别为 922.32 kJ/kg、711.38 kJ/kg、979.93 kJ/kg、1198.62 kJ/kg 和 972.22 kJ/kg 可以看出大孔径复合材料单位蓄热密度均大于 $SrBr_2·6H_2O$ 的单位蓄热密度,其中大孔径 NCP50-$SrBr_2$-35 复合材料具有最大的蓄热密度，分别是 NCP10-$SrBr_2$-35、NCP30-$SrBr_2$-35 和 NCP100-$SrBr_2$-35 的 1.68、1.22 和 1.23 倍。

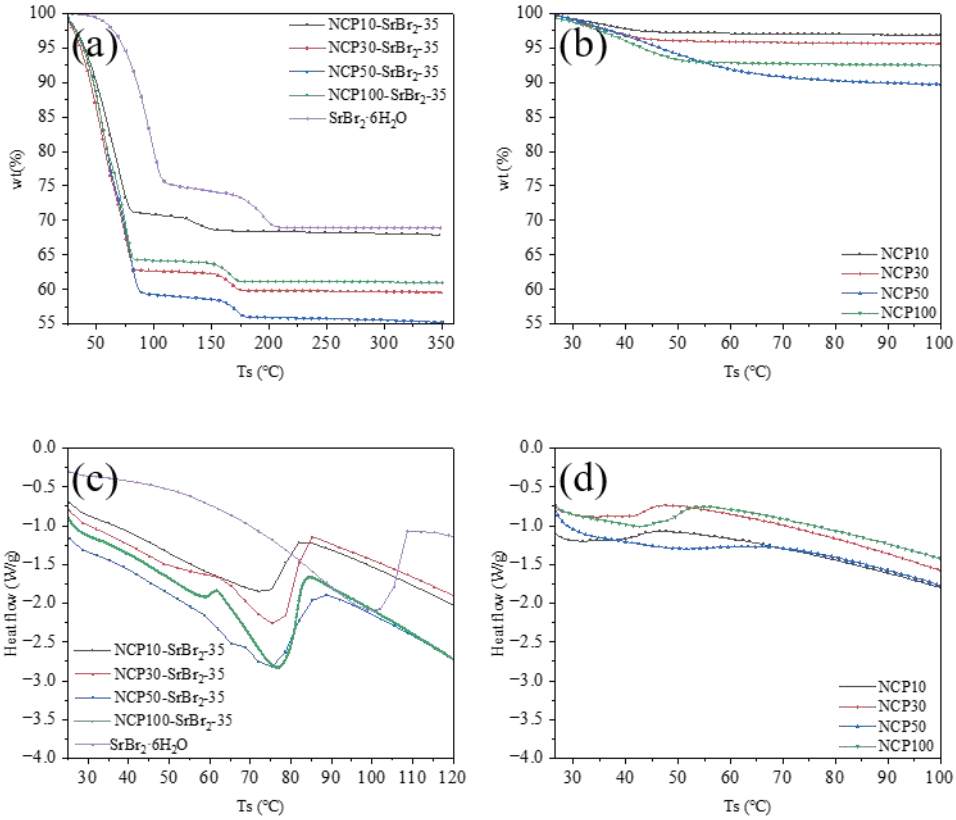


图 8 $SrBr_2·6H_2O$、不同孔径复合材料(a,c)及 NCP(b,d)的热重曲线

Fig. 8 Thermogravimetric curves of $SrBr_2·6H_2O$, composites with different pore sizes (a,c) and NCP(b,d).

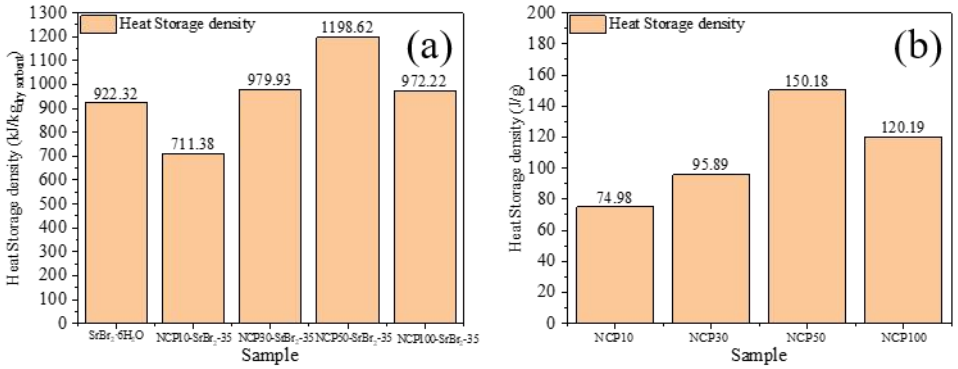


图 9 $SrBr_2·6H_2O$、不同孔径复合材料(a)及 NCP(b)的蓄热密度

Fig. 9 Heat storage density of $SrBr_2·6H_2O$, composites with different pore sizes(a) and NCP(b).

对不同孔径复合材料进行进一步的分析，通过活性组分负载率来计算各个组分对平衡吸

附量和蓄放热过程的贡献。结果如图 10 所示

$$X_{ad,NCP} = (1-\eta) * X_{w,NCP}(g/g) \quad (3)$$

$$X_{ad,Salt} = \eta * X_{w,Salt}(g/g) \quad (4)$$

$$X_{ab,Salt} = X_w - X_{ad,NCP} - X_{ad,salt}\,(g/g) \quad (5)$$

其中X_w是复合材料的平衡吸水量， $X_{w,NCP}$是纯 NCP 的平衡吸水量，$X_{w,Salt}$是纯盐的平衡吸附量，η是 $SrBr_2{\cdot}H_2O$ 与复合材料的质量比。

$$Q_{ad,NCP} = (1-\eta) * Q_{m,NCP}(J/g) \quad (6)$$

$$Q_{ad,Salt} = \eta * Q_{m,Salt}(J/g) \quad (7)$$

$$Q_{ab,Salt} = Q_m - Q_{ad,NCP} - Q_{ad,salt}\,(J/g) \quad (8)$$

其中Q_m是复合材料的总质量储热密度， $Q_{m,NCP}$是纯 NCP 的储热密度，$Q_{m,Salt}$是纯盐的储热密度，η是 $SrBr_2{\cdot}H_2O$ 与复合材料的质量比。

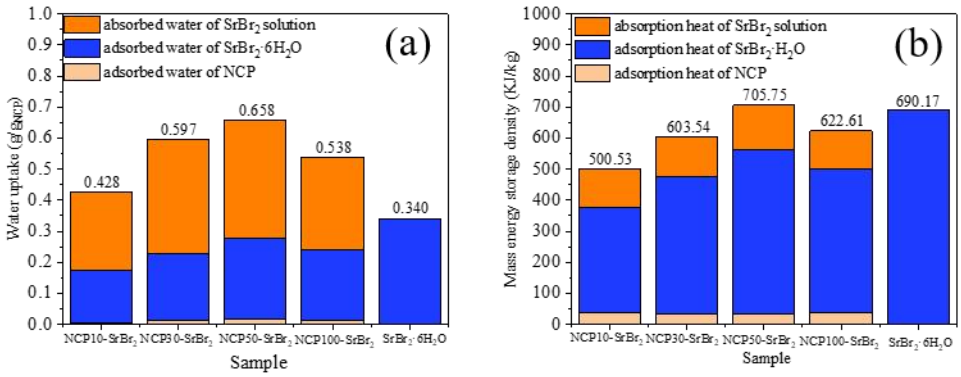


图 10 $SrBr_2{\cdot}6H_2O$ 和不同孔径复合材料各组分对吸水量(a)和蓄热密度(b)的贡献

Fig. 10 Contribution of $SrBr_2{\cdot}6H_2O$ and components of different pore size composites to water absorption(a) and heat storage density(b)

$SrBr_2{\cdot}6H_2O$ 和不同孔径复合材料各组分的吸水量如图 10(a)所示，复合材料表现出优异的吸附性能，超过了 $SrBr_2{\cdot}6H_2O$。其原因在于多孔载体能够储存一定量的盐溶液，从而提高复合材料的吸水量。复合材料储存盐溶液含量先随孔径增大而增大，在 NCP50 时达到最大值 0.380 g/g，这是因为大孔径下能够储存更多的溶液。在 NCP100 时较 NCP50 储存的溶液量减少可能是因为 NCP100 的孔径过大，造成孔口部分溶液泄露。$SrBr_2{\cdot}6H_2O$ 和不同孔径复合材料各组分的蓄热密度如图 10(b)所示，复合材料蓄热密度先随孔径增大而增大，与吸水量一致。

2.2.3 不同孔径 NCP 对吸附动力学的影响

吸附动力学的研究反映了吸附过程中吸附速率的变化，对不同孔径下的复合材料吸附动力学进行探究，为开发一种新型的溴化锶碳基复合材料，揭示复合材料的孔径结构对蓄放热性能的影响规律提供了理论性基础。

准一级动力学和准二级动力学是较为常见的用来描述吸附行为特点的模型[25]。通过对

NCP10-$SrBr_2$-35、NCP30-$SrBr_2$-35 、NCP50-$SrBr_2$-35 和 NCP100-$SrBr_2$-35 吸附水蒸气过程的动力学模型的拟合，可以得出吸附速率的变化规律，解释不同孔径复合材料的放热过程。主要方程为:

准一级动力学方程表达式：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad （9）$$

其中，k_1为准一级速率常数，(min^{-1})；t 为吸附时间(min)；

q_e、q_t*分别*为平衡时和 t 时刻的吸附量。

对上式积分：

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \quad （10）$$

当 t=0，q_t=0；t=t，$q_t = q_e$时，可简化为：

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t} \quad （11）$$

准二级动力学方程表达式：

$$\frac{d_{q_t}}{d_t} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad （12）$$

对上式积分：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{1}{q_e} t \quad （13）$$

其中，k_2为准二级速率常数，($g\cdot(g\cdot min)^{-1}$)；t 为吸附时间(min)；

各个孔径复合材料的准一级动力学和准二级动力学模型拟合曲线如图 11(a)(b)所示，表 2 为不同孔径复合材料的准一级动力学和准二级动力学模型拟合参数。结合图表分析，复合材料对水的吸附过程用准二级动力学比准一级动力学描述更为适合，准一级吸附动力学模型描述的是吸附质和吸附剂两者之间范德华力的影响，体现物理吸附。而拟合度较高的准二级吸附动力学模型包括了表面吸附和颗粒内扩散等吸附过程，能够较全面地反映复合材料的吸附过程。这个吸附过程是物理和化学吸附同时发生且主要由化学吸附控制，即吸附速率主要取决于复合材料中 $SrBr_2$ 的化学吸附作用。在准二级动力学模型中，速率常数随孔径增大呈现先减小后增大的趋势，在 NCP50-$SrBr_2$-35 处最小，这可能是因为 NCP 系列碳材料的比表面积随孔径增大而减小，而较大的比表面积可以提高更大的反应接触面积。NCP100-$SrBr_2$-35 的速率常数较 NCP50-$SrBr_2$-35 出现增大的趋势，可能是因为 NCP100 的孔径大，水蒸气在大孔的传质阻力小从而导致速率常数的增加。

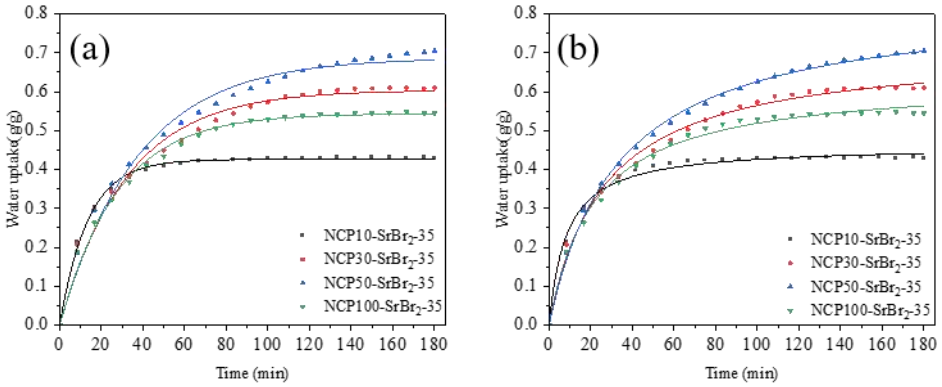


图 11 (a)不同孔径复合材料的准一级动力学模型拟合图，(b)不同孔径复合材料的准二级动力学模型拟合图

Fig. 11 (a) Quasi-primary kinetic model fit of different pore size composites, (b) Quasi-secondary kinetic model fitting diagram of different pore size composites

表 2 不同孔径复合材料的准一级动力学和准二级动力学模型拟合参数

Table 2 Quasi-primary kinetics and quasi-secondary kinetic model fitting parameters of composites with different pore sizes

样品	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	q_e (g/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (g/g)	k_2 ($g\cdot(g\cdot min)^{-1}$)	R^2
NCP10-$SrBr_2$-35	0.426	0.074	0.993	0.462	0.259	0.985
NCP30-$SrBr_2$-35	0.604	0.031	0.969	0.713	0.054	0.990
NCP50-$SrBr_2$-35	0.687	0.027	0.982	0.834	0.036	0.998
NCP100-$SrBr_2$-35	0.544	0.036	0.984	0.631	0.074	0.989

3 结 论

开发了一种由不同孔径的 NCP 和 $SrBr_2$ 制成的新型复合材料，揭示复合材料的孔径结构对蓄放热性能的影响规律。通过对不同孔径复合材料的吸附容量、蓄热密度、吸附动力学进行了分析和讨论。得到的主要结论如下：

（1） 吸附容量和水合转化率均受孔径调控，一开始水合转化率随孔径增大而减小，但在大孔径的时候水合转化率又会有所增大。吸附容量随孔径先增大后减小，在 50 nm 孔径处达到最大值 0.658 g/g。

（2） 复合材料蓄热密度随孔径增大先增大后减小，NCP50-$SrBr_2$-35 复合材料具有最大的单位蓄热密度 1198.62 kJ/kg，分别是 NCP10-$SrBr_2$-35、NCP30-$SrBr_2$-35 和 NCP100-$SrBr_2$-35 的 1.68、1.22 和 1.23 倍。

（3） 复合材料对水的吸附过程用准二级动力学比准一级动力学描述更为准确，其吸附过程是物理和化学吸附同时发生且主要由化学吸附控制，即吸附速率主要取决于复合材料中 $SrBr_2$ 的化学吸附作用。在准二级动力学模型中，速率常数随孔径增大呈现先减小后增大的趋势，在 NCP50-$SrBr_2$-35 处最小。

（4） 不同孔径的复合材料中 NCP50-$SrBr_2$-35 具有最大的吸附容量(0.658 g/g)和最高的蓄热密度(1198.62 kJ/kg)但因其负载最多的 $SrBr_2$ 导致其传质性能下降，动力学性能表现不佳。对不同孔径的选择需要对蓄放热容量和速率进行综合考量。

参考文献

[1] T.X. Li, R.Z. Wang, T. Yan, et al. Ishugah,Integrated energy storage and energy upgrade, combined cooling and heating supply, and waste heat recovery with solid–gas thermochemical sorption heat transformer.International Journal of Heat and Mass Transfer[J].2014,76:237-246.

[2] M.M. Umair, Y. Zhang, S. Zhang, et al. Transforming waste cigarette filters into 3D carbon scaffolds for form-stable and energy conversion phase change materials[J]. Sustain. Energy Fuels.2020,4:4285–4292.

[3] Yuang Zhang, Jiasheng Wang, Jinjing Qiu, et al. Tang,Ag-graphene/PEG composite phase change materials for enhancing solar-thermal energy conversion and storage capacity[J]. Applied Energy,2019,237:83-90.

[4] Abdullahi Mohamed Samatar, Saad Mekhilef, Hazlie Mokhlis, et al.The utilization and potential of solar energy in Somalia: Current state and prospects[J]. Energy Strategy Reviews.2023.48:101108.

[5] 吴振双.西藏太阳能产业发展问题探讨[J].西藏科技,2021,No.339(06):22-25.

[6] 闫云飞,张智恩,张力等.太阳能利用技术及其应用[J].太阳能学报,2012,33(S1):47-56.

[7] 李春曦,王佳,叶学民等.我国新能源发展现状及前景[J].电力科学与工程,2012,28(04):1-8.

[8] 白璐,薛岩.碳中和视阈下的工业余热回收利用关键技术[J].能源与节能,2023,No.210(03):100-102.

[9] Luisa F. Cabeza, Aran Solé, Camila Barreneche, Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage[J]. Renewable Energy. 2017, 110: 3-39.

[10] Huili Zhang, Jan Baeyens, Gustavo Cáceres, et al. Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects[J]. Progress in Energy and Combustion Science.2016,53:1-40.

[11] Aran Solé, Ingrid Martorell, Luisa F. Cabeza, State of the art on gas–solid thermochemical energy storage systems and reactors for building applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews.2015,47:386-398.

[12] 杨希贤, 窪田光宏, 何兆红, 小林敬幸, 邓立生, 黄宏宇. 化学蓄热材料的开发与应用研究进展[J]. 新能源进展, 2014, 2(05):397-402.

[13] Kokouvi Edem N'Tsoukpoe, Thomas Schmidt, Holger Urs Rammelberg, et al. A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage[J]. Applied Energy. 2014,124:1-16.

[14] Margarethe Richter, Eva-Maria Habermann, Eleonore Siebecke, et al. A systematic screening of salt hydrates as materials for a thermochemical heat transformer[J]. Thermochimica Acta.2018,659:136-150.

[15] Fopah-Lele, A review on the use of SrBr2·6H2O as a potential material for low temperature energy storage systems and building applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells.2017.164:175-187.

[16] Jana Stengler, Inga Bürger, Marc Linder,Thermodynamic and kinetic investigations of the SrBr2 hydration and dehydration reactions for thermochemical energy storage and heat transformation[J].Applied Energy.2020, 277:115432.

[17] Armand Fopah-Lele, Christian Rohde, Karsten Neumann, et al. Ruck,Lab-scale experiment of a closed thermochemical heat storage system including honeycomb heat exchanger[J]. Energy, 2016.114: 225-238.

[18] Emilie Courbon, Pierre D'Ans, Anastasia Permyakova, et al. A new composite sorbent based on $SrBr_2$ and silica gel for solar energy storage application with high energy storage density and stability[J]. Applied Energy. 2017.190:1184-1194.

[19] Calabrese Luigi, Brancato, Vincenza. Palomba, Innovative composite sorbent for thermal energy storage based on a $SrBr_2$ center dot $6H_2O$ filled silicone composite foam[J]. JOURNAL OF ENERGY STORAGEVL 26AR 100954DI 10.1016/j.est.2019.100954PD DEC 2019.

[20] Y.N. Zhang, R.Z. Wang, Y.J. Zhao, et al. Development and thermochemical characterizations of vermiculite/$SrBr_2$ composite sorbents for low-temperature heat storage[J]. Energy.2016.115:120-128.

[21] A. Cammarata, V. Verda, A. Sciacovelli, et al. Hybrid strontium bromide-natural graphite composites for low to medium temperature thermochemical energy storage: Formulation, fabrication and performance investigation[J]. Energy Conversion and Management, 2018.116: 233-240.

[22] Bo Ding, Chao Xu, Zhirong Liao, et al, Study on long-term thermochemical thermal storage performance based on $SrBr_2$-expanded vermiculite composite materials[J]. Journal of Energy Storage, 2021.42:103081.

[23] N. Yu, R.Z. Wang, Z.S. Lu, et al. Development and characterization of silica gel–LiCl composite sorbents for thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Science.2014.111:73-84.

[24] Kai Zhao, Zihao Wang, Xiaolin Sun.et al.Metal-organic framework derived nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets cleverly constructed on interconnected nano-porous carbon for high-performance supercapacitors.[J]. Journal of Energy Storage.2023.60:106559.

[25] X. Zheng, T.S. Ge, R.Z. Wang. et al.,Performance study of composite silica gels with different pore sizes and different impregnating hygroscopic salts[J]. Chemical Engineering Science.2014.120:1-9.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233147

基于相场法的质子交换膜电解水阳极扩散层两相流研究

赵培羽[1]，张自明[1]，王铁营[1]，郭浩[1]，王志明[1,*]，刘圣春[1]，徐超[2],胡开永[1]
（1. 天津商业大学制冷技术重点实验室，天津，300134）
（2. 华北电力大学能源动力与机械工程学院，北京，102206）
（Tel:18617875660,Email: zhimingW@tjcu.edu.cn）

摘要：本文基于相场法通过 COMSOL 软件建立了质子交换膜电解水阳极扩散层两相流动的二维瞬态模型，详细分析了氧气在扩散层两相流动中的运动状态，同时研究了液态水流速、接触角、表面张力等参数的影响。结果表明，液态水流速的改变不影响多孔传输层中氧气输运路径，但影响气泡脱离多孔传输层及气泡到达出口的时间；接触角对流域内氧气的输运具有双重作用；减小表面张力有利于氧气突破限制孔喉，能够使催化层产生的氧气尽快离开扩散层，有效的提高电池性能。

关键词：质子交换膜电解水；阳极扩散层；相场法；氧气；两相流动

0 前言

近年来，氢气作为一种可再生能源的有效能源载体，引起了人们的广泛关注和使用[1]。质子交换膜电解水制氢技术可以在高电流密度下工作，具有快速响应、紧凑设计和宽操作范围等优点，被认为是极具发展潜力的制氢技术[2]。如何提高质子交换膜电解槽的制氢效率是其商业化面临的主要问题之一。

在质子交换膜电解槽工作过程中，液态水通过多孔传输层(porous transport layer，PTL)到达催化剂层并发生反应生成氧气和质子。氧气需要通过 PTL 进入流道进而被液态水带离电池，如果无法迅速排出会造成氧气在 PTL 中的大量堆积，阻碍液态水通过多孔传输层到达催化层，进而影响质子交换膜电解池中的电化学反应，降低电解池的制氢性能[3]。因此，需要深入研究氧气在多孔传输层的输运机制，探索其影响因素，进而减小电解池的传质损耗，提高制氢性能。Arbabi 等[4]建立了基于 OPENFOAM 的三维两相数值模型来模拟氧气在 PTL 中的输运，并使用 VOF 方法来捕捉清晰的气液界面。通过对氧气入口压力的分析，发现 PTL 中的临界喉道尺寸是影响氧气输送的关键因素。Vorhauer 等[5]将孔隙网络模型应用于高电流密度下质子交换膜(proton exchange membrane，PEM)电解池阳极 PTL 两相流中氧和液态水的侵入过程研究。研究表明，液体团簇会影响氧的反向传输。可以看出，不同的模拟方法被用来探索 PEM 电解池阳极两相流动特性，相场模型(phase field model，PFM) 采用扩散界面

基金项目：国家自然科学基金(52206274、52206205). 大学生创新创业训练项目(202210069106)

避免了传统尖锐界面，能够可靠的跟踪两相之间的界面。Larimi 等[6]采用相场模型研究了流道内进水速度对质子交换膜电解槽多孔输送层两相流动的影响，结果发现水流速导致两相流在多孔介质中的不同路径。

为了探究氧气输运机理，本文利用 Matlab 生成随机分布的圆形纤维组成的网络结构以简化实际的多孔介质，基于相场法通过 COMSOL 软件建立质子交换膜电解池扩散层耦合流道的二维模型，详细分析了氧气在扩散层两相流动中的运动状态，同时研究了液态水流速、接触角、表面张力等参数对氧气输运的影响。

1 物理及数值模型

1.1 物理模型

Arbabi 等[7]首次将近似方法应用于 PEMEC 多孔介质中氧的输运研究，并验证了其可行性。本文使用近似方法利用 Matlab 生成随机分布的圆形纤维组成几何结构以简化实际的多孔介质，其中生成圆直径为 30 μm，生成扩散层的孔隙率为 0.7。图 1 为阳极扩散层和流道组成的二维模型的示意图。表 1 为计算区域的几何参数。

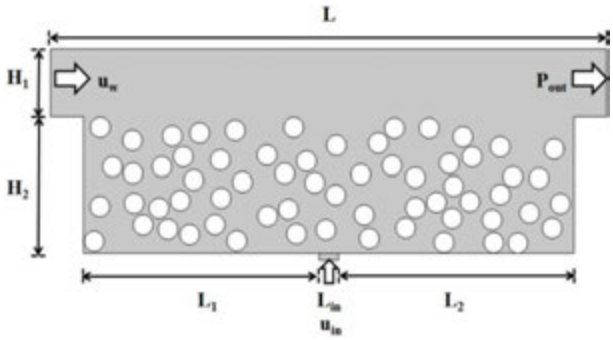


图 1 阳极扩散层和流道组成的二维模型的示意图

Fig. 1 Schematic representation of the 2D model consisting of anode diffusion layer and flow channel

表 1 几何参数

Table 1 Geometric parameters

参数	符号表示	值
流道长度	L	850 μm
流道高度	H_1	100 μm
氧气入口宽度	L_{in}	30 μm
阳极扩散层长度	L_1	360 μm
阳极扩散层高度	H_2	200 μm
阳极扩散层长度	L_2	360 μm

1.2 数值模型

二维两相流相场数值模型基于以下假设建立：（1）流体为不可压缩流体；（2）流动为层流；（3）阳极扩散层中的壁面无滑移，接触角恒定；（4）流体的密度、动力粘度等热物性参数均为恒定值，并不随温度的变化而发生变化；（5）氧气和液态水不混溶，忽略流动过程中

的蒸发和冷凝。

根据相场法和流体动力学的基本理论，采用通过界面张力耦合的 Cahn-Hilliard 方程和 Navier-Stokes 方程来准确描述两相流体的流动状态。具体方程表达式如下：

Cahn-Hilliard 方程分为两个方程

$$\frac{\partial \phi}{\partial t}+\boldsymbol{u}\cdot\nabla\boldsymbol{\phi}=\nabla\cdot\frac{\boldsymbol{\gamma\lambda}}{\boldsymbol{\varepsilon^2}}\nabla\varphi\#(1)$$

$$\psi=-\nabla\cdot\varepsilon^2\nabla\phi+(\phi^2-1)\phi\#(2)$$

其中，ϕ为无因次相场变量；u表示流体速度，m·s^{-1}；γ表示迁移率，m^3·s·kg^{-1}；λ表示混合能量密度，N；ε表示界面厚度控制参数，m；ψ为相场辅助变量。

关于无因次相场变量ϕ的具体表示为：

$$\phi(x,t)=\begin{cases}-1, & \text{流体 1}\\ -1\le x\le 1, & \text{两相界面过度区域}\#\#(3)\\ 1, & \text{流体 2}\end{cases}$$

λ和ε满足以下表达式：

$$\lambda=\frac{3\varepsilon\sigma}{\sqrt{8}}\#(4)$$

公式(4)中σ为表面张力系数，单位是 N·m^{-1}。

γ和ε之间满足以下等式：

$$\gamma=\chi\varepsilon^2\#(5)$$

公式(5)中χ为迁移率调整参数，m·s·kg^{-1}。ε和χ是相场法的两个重要参数，ε的设定值应与表面附近最大单元大约相同。χ在某种程度上决定了相场的扩散系数，它的值必须足够大才能保证相场方程稳定，但又要足够小才能保证不会过度抑制对流项。

两相流相场法中，各流体的体积分数如下：

$$V_{f,1}=\frac{1-\phi}{2},V_{f,2}=\frac{1+\phi}{2}\#(6)$$

公式(6)中，下标 1 和 2 分别表示流体 1 和流体 2。在本研究工作中，流体 1 为氧气，流体 2 为水。

Navier-Stokes 方程：

$$\rho\frac{\partial u}{\partial t}+\rho(u\cdot\nabla)u=\nabla\cdot\left[-pI+\mu\left(\nabla u+(\nabla u)^T\right)\right]+F_{st}\#(7)$$

$$\nabla\cdot u=0\#(8)$$

其中，ρ表示密度，kg·m^{-3}；p表示压力，Pa；I 表示单位矢量；μ表示动力粘度，Pa·s；F_{st} 表示作用在气液界面的表面张力，N·m^{-3}。方程中流体的物性参数(ρ、μ)，可以通过下列

公式计算：

$$\rho = \frac{(1-\phi)\rho_1}{2} + \frac{(1+\phi)\rho_2}{2} \#(9)$$

$$\mu = \frac{(1-\phi)\mu_1}{2} + \frac{(1+\phi)\mu_2}{2} \#(10)$$

表面张力 F_{st} 可以用以下公式表达： $F_{st} = G\nabla\phi = \frac{\lambda}{\varepsilon^2}\psi\nabla\phi \#(11)$

公式(11)中，G 表示化学能，$J\cdot m^{-3}$。

在数值模型中，壁面采用无滑移和润湿性的边界条件，即

$$u = 0 \#(12)$$

$$n\cdot\varepsilon^2\nabla\phi = \varepsilon^2\cos(\theta)\left|\nabla\phi\right| \#(13)$$

式中，n表示单位法线；θ表示流体与壁面的接触角。

1.3 基本参数和边界条件

表 2 数值模型的基本参数

Table 2 Basic parameters of the numerical model

参数	符号表示	值
温度	T	333 K
工作压力	P	0 atm
氧气密度	ρ_1	1.2999 $kg\cdot m^{-3}$
氧气动力粘度	μ_1	1.919×10^{-5} $Pa\cdot s^{-1}$
液态水密度	ρ_2	983.2 $kg\cdot m^{-3}$
液态水动力粘度	μ_2	0.466×10^{-3} $Pa\cdot s^{-1}$
氧气入口速度	u_{in}	0.1 $m\cdot s^{-1}$

阳极扩散层和流道为同一个计算域，初始状态下液态水的体积分数为 1，即流域内充满液态水。氧气和水通过速度入口进入流域，通过压力出口流出。圆形纤维被定义为接触角固定的壁面。表 2 为数值模型的基本参数，表 3 为不同设计案例所采用的参数。

表 3 模拟设计的不同参数

Table 3 Different parameters of the simulated design

参数	Case	u_w ($m\cdot s^{-1}$)	θ (°)	σ ($N\cdot m^{-1}$)
液态水流速(u_w)	①	0.3,0.5,0.7	30	0.066
接触角(θ)	②	0.3	30,50,70	0.066
表面张力(σ)	③	0.3	30	0.042,0.054,0.066

1.4 模型验证

为了验证模型的准确性，本研究通过数值模拟分别截取了在 0.2 s、0.4 s 和 0.6 s 下氧气入侵阳极扩散层的图像与 Arbabi[4]等的实验进行对比，如图 2 所示。模型中有关的几何和物理参数与实验一致，其余参数和边界条件设置均采用本研究中的参数。在图 2(a)中，黑色团块代表气体，灰色代表液体。在图 2(b)中，红色表示气体，蓝色表示液体。对比可以看出阳

极扩散层中氧气泡的膨胀速度和穿透时间基本一致。因此，所建立的数值模型和求解方法可以应用于 PEM 电解水阳极扩散层中氧气输运的模拟。

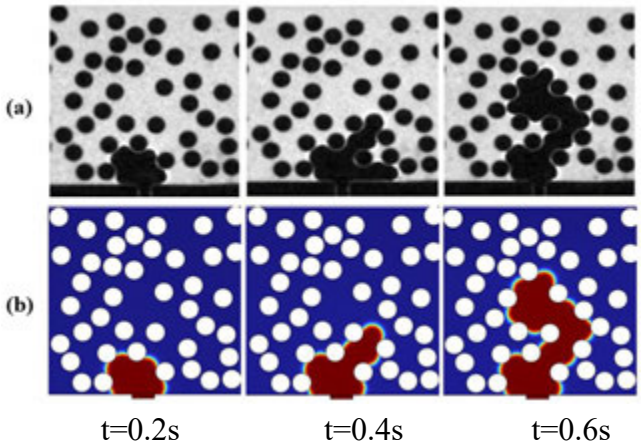


图 2 气体入侵 PTL 的图像. (a)实验研究[4] (b)本文数值模拟结果

Fig. 2 Images of gas intrusion into the PTL. (a) Experimental study [4] (b) Numerical simulation results in this paper

1.5 网格无关性验证

为了在合理的计算时间内达到正确的数值精度，进行了网格无关性验证。本研究采用非结构化自由三角形网格，选取了不同网格单元数、时间为 4 ms 时氧气入口中心压力的变化值作为独立性验证条件，如图 3 所示。

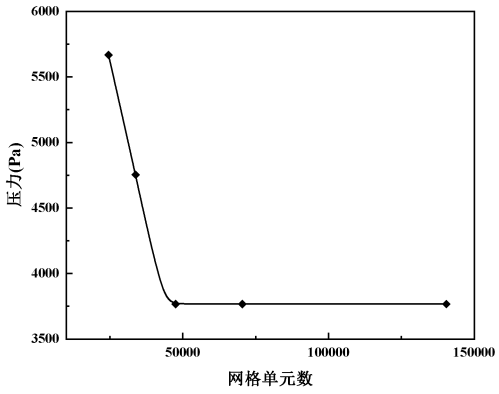


图 3 网格无关性验证

Fig. 3 Verification of grid-independence

图中网格数依次是 24514、33806、47498、70454、140406，对比不同网格数量模型所求解的结果，最后选取了网格数为 47948 的非结构化自由三角形网格进行模拟计算。

2 模拟结果分析

2.1 氧气的输运路径分析

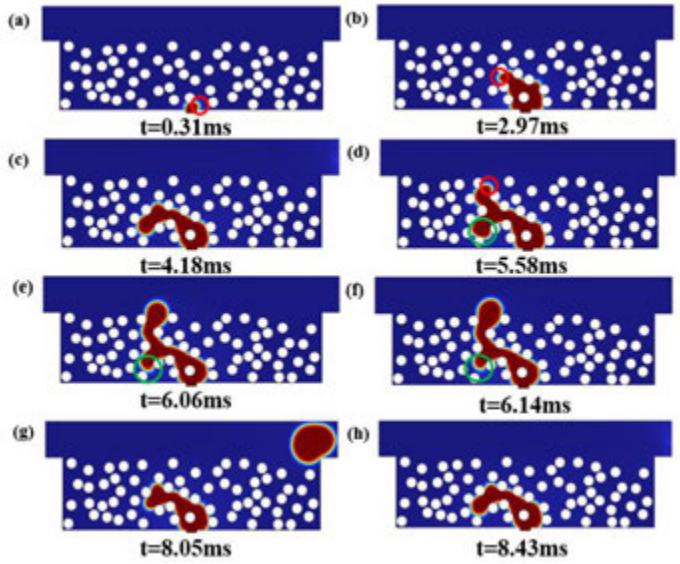


图 4 氧气在流域内的输运过程

Fig. 4 Oxygen Transport Processes in Watersheds

对不同时间液态水及氧气的分布情况进行了二维绘图，如图 4 所示，整个计算过程氧气入口中心压力和流域内氧气体积分数变化，如图 5(a)和图 5(b)所示。当氧气进入到扩散层后会逐渐积累，但周边的圆形纤维会对其运动产生阻碍作用，随后氧气入口中心压力逐渐增大，直到氧气能够突破圆形纤维所组成的孔喉，突破后氧气入口中心压力急剧下降，氧气进入下一个累积空间，氧气入口中心压力逐渐上升，这是因为氧气在 PTL 中输运主要受到毛细力的影响，氧气在突破限制喉部时受到的毛细力变大，完成突破后进入较宽空间，受到的毛细力变小。随着氧气的累积继续突破孔喉，氧气在扩散层中的运动重复着上述过程，如图 4(a)、图 4(b)、图 4(d)所示，其压力变化图如图 5(a)中红色圆圈标记的氧气入口中心压力的最大点。

氧气在 PTL 内的不断突破能够优化选择最容易突破的路径，因此可能出现突破某个限制孔喉进入新的累积空间后其孔喉阻力更大，需要在上一个突破孔喉周边重新进行突破，如图 4(c)、图 4(d)所示，形成了氧气路径突破过程中的分支，而当氧气突破 PTL 最后一个限制孔喉进入流道后，原有分支中的氧气逐渐汇入氧气突破的主干路径，如图 4(d)、图 4(e)和图 4(f)所示。

氧气突破最后一个限制孔喉进入流道后会附着在 PTL 表面逐渐增大，最终在液态水的作用下脱离并离开流道。从图 5(b)可以看出，随着氧气的注入，流域内氧气的体积分数在 t=8.05 ms 时达到最大值，为 0.115，随后流道内的氧气随液态水排出 PEM 电解池，在 t=8.43 ms 时完全排出，流域内氧气体积分数为 0.066。比较图 4(c)和图 4(h)，可以发现两个时间节

点 PTL 内氧气输运路径几乎一致。结果表明，氧气首次突破后其输运路径固定，后续氧气突破过程具有重复性，因此流域内氧气入口中心压力和体积分数呈现周期性波动。

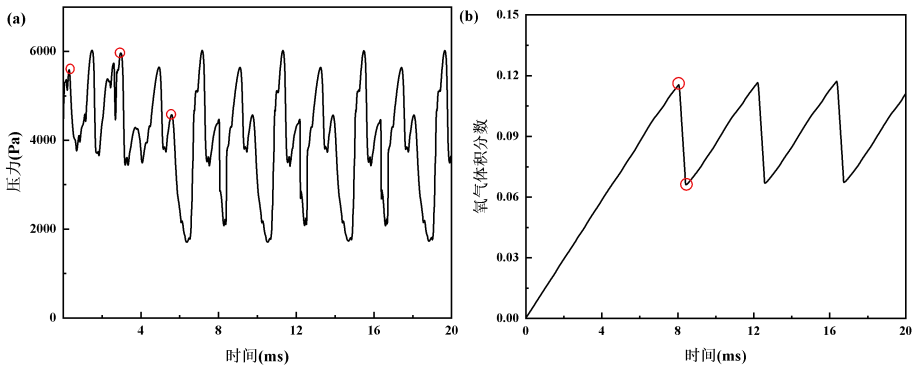


图 5 (a)氧气入口中心压力随时间的变化 (b)流域内氧气体积分数随时间的变化

Fig. 5 (a) Oxygen inlet center pressure as a function of time (b) Oxygen volume fraction in the basin as a function of time

2.2 液态水流速对两相流动中氧气输运的影响

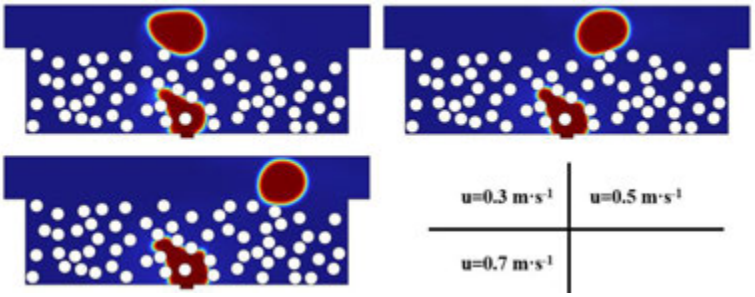


图 6 t=6.7 ms 时不同液态水流速下流域内氧气的输运状况

Fig. 6 Oxygen transport in the basin at different liquid water flow rates at t = 6.7 ms

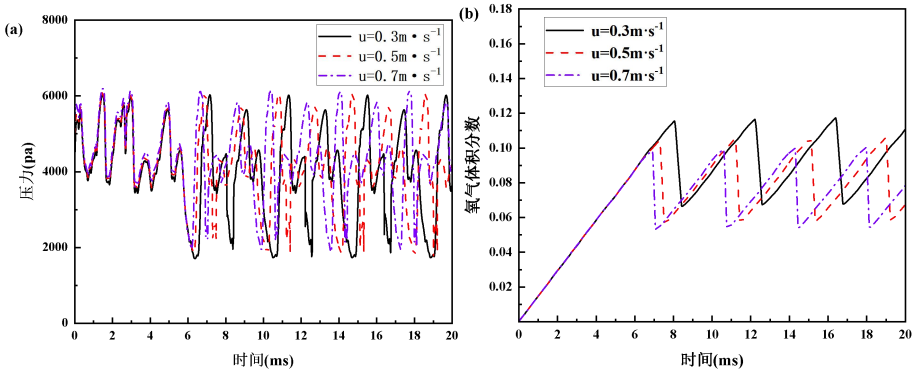


图 7 (a) 不同液态水流速下氧气入口中心压力随时间的变化 (b) 不同液态水流速下流域内氧气体积分数随时间的变化

Fig. 7 (a) Oxygen inlet center pressure versus time for different liquid water flow rates (b) Oxygen volume fraction in the basin versus time for different liquid water flow rates

图 6 为 t=6.7 ms 时不同液态水流速下氧气在流域内的输运状况，可以看出，随着液态水流速的提高，氧气泡越接近流道出口，同时流道内部氧气泡体积越小，PTL 内部存留氧气越多。这是因为随着液态水的流速越大，附着在 PTL 表面的氧气泡受到的拖拽力也就越大，

导致氧气泡能够以较小体积脱离 PTL，并快速的排出 PEM 电解池。

图 7(a)和图 7(b)分别是不同液态水流速下氧气入口中心压力和流域内氧气体积分数随时间的变化。以氧气首次突破阳极扩散层最后一个孔喉的时间节点为基准,可以发现，从氧气开始侵入扩散层到突破最后一个孔喉(t<5.58 ms)，不同液态水流速下氧气入口中心压力和流域内氧气体积分数保持一致，即液态水流速对氧气在扩散层中的输运过程没有影响；氧气突破最后的限制喉部后(即 t>5.58 ms)，随着液态水流速增大，氧气受到更大的拖拽力，氧气以更小的体积脱离 PTL 进入流道。随着氧气突破主干路径的形成，氧气入口中心压力和流域内气体体积分数开始呈现周期性变化，液态水流速越大，其周期性变化的时间越短。因此，液态水流速的增加对 PTL 中氧气突破路径没有影响，但能促进氧气脱离 PTL 和离开电解池。

2.3 接触角对两相流动中氧气输运的影响

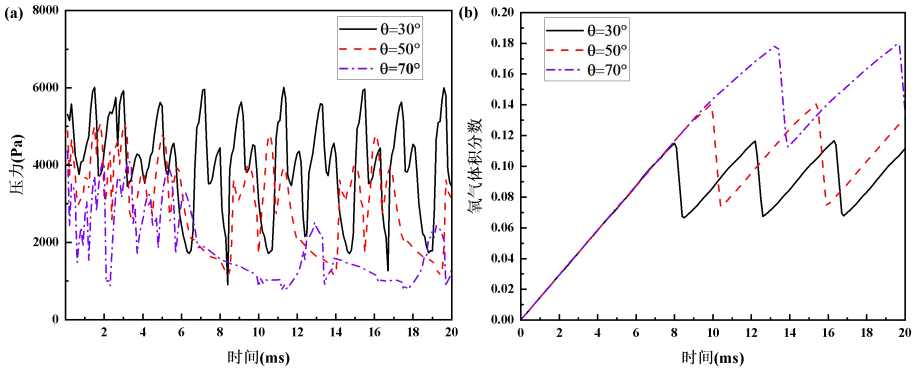


图 8 (a) 不同接触角下氧气入口中心压力随时间的变化 (b) 不同接触角下流域内氧气体积分数随时间的变化

Fig. 8 (a) Variation of oxygen inlet center pressure with time for different contact angles (b) Variation of oxygen volume fraction in the basin with time for different contact angles

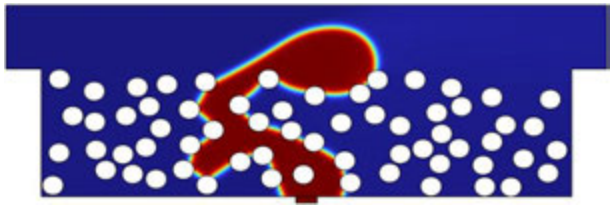


图 9 接触角为 70、t=11.3 ms 时氧气的输运图

Fig. 9 Oxygen transport at a contact angle of 70 and t=11.3 ms

图 8(a)和图 8(b)分别表示不同接触角下氧气入口中心压力和流域内氧气体积分数随时间的变化。随着接触角的减小，1）氧气入口中心压力增大；2）氧气输运路径稳定后周期性变化时间减小；3）氧气体积分数变化转折点提前；4）流域内氧气体积分数减小。这是因为接触角减小，其亲水性增加，液态水更容易侵入 PTL，且与多孔介质的接触面积增大，占据狭窄喉部，造成氧气突破孔喉所需的压力增大；而接触角增大虽然会降低所需要的压力，但会造成氧气突破最后一个孔喉后脱离 PTL 的困难。如图 9 所示，图为接触角为 70、t=11.3 ms

时氧气的输运图，可以发现 PTL 中的氧气输运的支路并未消失减小并入主干路径中，流道中的氧气泡粘附在后面的扩散层上并持续增大，造成流域内氧气体积分数的持续增大。因此接触角对氧气在 PTL 传输的影响是双重的，需要选择合理的接触角。

2.4 表面张力对两相流动中氧气输运的影响

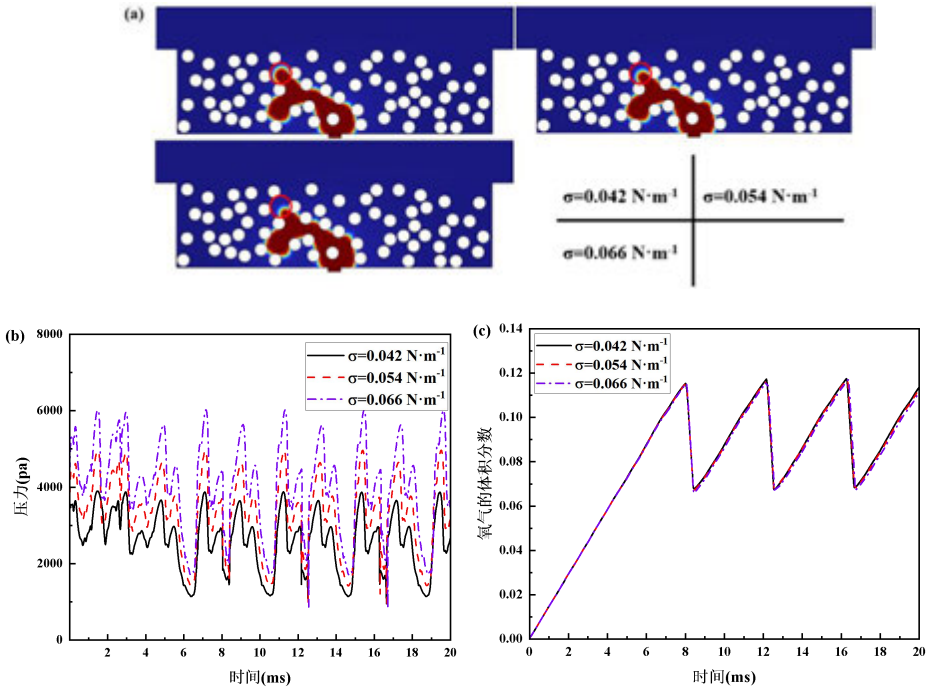


图 10 (a) t=5 ms 时不同表面张力下氧气突破限制孔喉图像 (b) 不同表面张力下氧气入口中心压力随时间的变化 (c) 不同表面张力下流域内氧气体积分数随时间的变化

Fig. 10 (a) Oxygen breakthrough restriction orifice throat images at different surface tensions at t=5 ms (b) Oxygen inlet center pressure versus time at different surface tensions (c) Oxygen volume fraction in the basin versus time at different surface tensions

磁场预处理液态水能够减小电解池中的传质损耗[8]，而液态水经过磁场处理后其表面张力发生改变[9]，因此本节探究表面张力对质子交换膜电解池阳极扩散层氧气输运的影响。

图 10(a)为 t=5 ms 时不同表面张力下氧气突破限制孔喉图像。可以发现，在表面张力较小的情况下，氧气更容易突破限制孔喉，但表面张力的改变并未对氧气突破路径产生影响。

图 10(b)和图 10(c)为不同表面张力下氧气入口中心压力和氧气体积分数随时间的变化，结合图 10(a)可以发现虽然表面张力越小氧气更容易突破，但在给定边界条件下，氧气输运及突破过程相差并不大，其最明显的区别在于氧气入口中心压力，取 7.1 ms 左右，表面张力为 0.042 N/m 和 0.066 N/m 时突破最大孔喉时所需的压力分别为 3875 Pa 和 6024 Pa。这是因为表面张力阻碍氧气的突破，当减小表面张力后突破所需要的压力减小。因此结合电解池运行实际情况，通过磁场预处理液态水减低其表面张力，在相同电流密度下，氧气更容易突破扩散层并被液态水带离电解池，可以降低传质阻力，有效提高电解池制氢性能。

3 结　论

本文基于相场法通过COMSOL软件建立了质子交换膜电解水阳极扩散层两相流动的二维瞬态模型，详细分析了氧气在扩散层两相流动中的运动状态，同时研究了液态水流速、接触角、表面张力等参数对氧气输运过的影响。得出以下结论：

（1） 氧气在PTL中的突破受到毛细力影响，突破喉部时压力增大，突破后氧气进入较宽空间，压力下降；当氧气突破PTL最后一个孔喉时，不会立刻脱离PTL表面，氧气泡会不断增大最后在流道内液态水的作用下脱离并离开流道。在氧气泡第一次离开PTL表面后，PTL内部形成一条稳定的氧气传输路径。

（2） 液态水流速的改变并不会影响PTL中氧气输运路径，但提高液态水流速可以使气泡更早的脱离PTL并缩短气泡到达出口的时间。

（3） PTL需要选择合适的接触角，过小会使氧气突破孔喉所需压力增大，过大又会造成氧气脱离PTL的困难。

（4） 减小表面张力有利于氧气突破限制孔喉，能有效的降低传质阻力，提高电池性能。

参考文献

[1] Ma Z, Witteman L, Wrubel J A, et al. A comprehensive modeling method for proton exchange membrane electrolyzer development. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(34): 17627-17643.

[2] Yang G, Mo J, Kang Z, et al. Additive manufactured bipolar plate for high-efficiency hydrogen production in proton exchange membrane electrolyzer cells. international journal of hydrogen energy, 2017, 42(21): 14734-14740.

[3] Lee C H, Banerjee R, Arbabi F, et al. Porous transport layer related mass transport losses in polymerelectrolyte membrane electrolysis: a review International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels. American Society of Mechanical Engineers, 2016, 50343: V001T07A003.

[4] Arbabi F, Montazeri H, Abouatallah R, et al. Three-dimensional computational fluid dynamics modelling of oxygen bubble transport in polymer electrolyte membrane electrolyzer porous transport layers. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(11): F3062.

[5] Vorhauer N, Altaf H, Tsotsas E, et al. Pore network simulation of gas-liquid distribution in porous transport layers. Processes, 2019, 7(9): 558.

[6] S. Z. Hoseini Larimi,A. Ramiar,Q. Esmaili,R. Shafaghat. The effect of inlet velocity of water on the two-phase flow regime in the porous transport layer of polymer electrolyte membrane electrolyzer. Heat and Mass Transfer,2019,55(7).

[7] Arbabi F, Kalantarian A, Abouatallah R, et al. Feasibility study of using microfluidic platforms for visualizing bubble flows in electrolyzer gas diffusion layers[J]. Journal of Power Sources, 2014, 258: 142-149.

[8] Li K, Zhang H, Zheng X, et al. Hydrogen Production by Water Electrolysis with Low Power and High Efficiency Based on Pre-Magnetic Polarization. Energies, 2022, 15(5): 1878.

[9] 刘剑术. 磁场对水的表面张力及其沸腾特性的影响研究: [硕士论文]. 山东: 山东大学, 2021.
Liu Jianshu. Study on the effect of magnetic field on the surface tension of water and its boiling characteristics: [M.S. Thesis]. Shandong: Shan Dong University, 2021

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233158

基于强迫对流的单向流动式光热蒸发结构

张垚鑫
上海交通大学中英国际低碳学院，上海，201306
Tel:18521080775, Email:zhangyaoxin@sjtu.edu.cn

摘要：主流的漂浮式光热界面蒸发器因界面热局域效应与水盐输运不平衡等原因，存在蒸发界面盐污染的问题，从而阻碍其在长期海水蒸发淡化中的应用。不同于以扩散为主要输运方式的漂浮式蒸发器，本文介绍了一种基于强迫对流的单向流动式光热蒸发结构，实现了可靠耐盐性能与长时间稳定蒸发。该结构可同时具有高达 91%的均值蒸发效率，克服了扩散机制下大通量水盐交换与高值热转换效率难以兼顾的难题。

关键词：光热界面水蒸发，海水淡化，水盐输运，热质调控，强迫对流

0 前言

提升太阳能到蒸汽的转化效率一直是光热界面蒸发领域研究的重点。在材料方面，多类具有全光谱（250-2500nm）太阳能吸收的微纳吸收体材料相继被报道[1]，超高的光吸收（吸光率>98%）为蒸发效率的突破提供了理论支持。在蒸发器结构的设计与优化方面，热管理策略进一步降低了以传导为主的热损耗，最终使>90%的光热蒸发效率成为现实[2]。然而，高蒸发效率在海水光热蒸发体系中往往难以维持。这是因为，高能效带来的高蒸发速率（单位：$kg\ m^{-2}\ h^{-1}$）会加速海水中盐分在吸收体表面的析出、聚集，形成盐污染并阻断后续的蒸发。具体而言，盐离子本身在水溶液中具有极低的扩散系数（以 NaCl 为例：$1.99 \times 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$），在低维水传输与隔热体系中，盐扩散具有通路少、距离长的劣势，对流作用且不明显，导致其无法及时回流到水体[3]，最终在吸收体表面达到饱和并形成沉淀，导致蒸发器失效。不难看出，以牺牲输运通量为代价的高效率海水蒸发器注定无法长期稳定运行。

提升水盐输运从而强化扩散机制的策略可有效避免漂浮式蒸发器的界面盐污染问题，如采用在木质蒸发器上打孔的方式[4]。然而，热质传递的高度耦合使大通量水盐传输的耐盐蒸发结构难以维持蒸发界面的高度热局域化，因此这类结构在水盐交换、回流的过程中易产生较多的热损，导致稳态下蒸发效率往往受限，难以有进一步的突破。

在经典流体力学中，盐在多孔介质共有两种主要的传输方式，即扩散过程和对流过程。鉴于多孔光热界面多相共存的复杂关系，国内外研究学者对多孔光热蒸发界面的盐离子传输机制大多仅限于扩散方式，对于对流的探索相对较少[5]。本文从强迫对流的角度出发，提出并探讨了一种单向流动式光热界面蒸发结构，结果表明强迫对流水传输的方式可以兼具蒸发界面的耐盐稳定性与高值蒸发效率（91%）。

1 结构设计

设计了如图 1a 所示的单向流动式蒸发结构，并采用了光吸收率高达 97%的金属有机框架（MOF）-衍生碳为光吸收体材料开展研究。其中，单向流的驱动力来自于左右容器的水头差（ΔH），海水自发在芯吸介质中从左端流向右端，吸收体材料置于中间位置。在水流通吸收体的过程中产生光热水蒸气，与此同时，蒸发器内部中的海水被浓缩，盐浓度逐渐提高。因此，仅需使出水端的盐浓度低于盐结晶线即可保障蒸发器表面不会产生盐沉积（图 1b）。

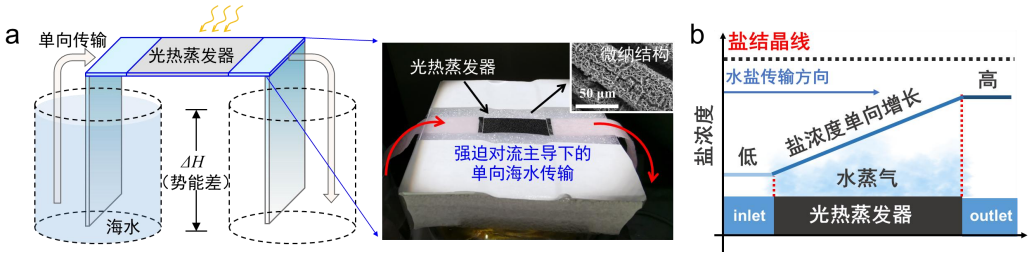


图 1. a 单向流动式光热蒸发结构示意图与装置照片；b 耐盐机理示意图

2 材料合成与表征

本工作采用的蒸发器材料根据图 2a 给出的合成路径制备获得，即在碳布基底上原位生长了一层 MOF-衍生碳材料（MC-NFAs）。相较于碳布基底纤维光滑的表面，MC-NFAs 具备致密有序的介孔结构（图 2b）。因此，在上述微纳结构对光的限域作用下，MC-NFAs 在全光谱范围内表现出 97%的光吸收性能，而碳布基底仅有 90%左右的光吸收值。此外，由于其自身优良的导热性，MC-NFAs 可以实现快速的光热响应与温升效果，标准光照下，其表面温度可以在 2 分钟内达到稳定值（图 2c）。以上结果表明，MC-NFAs 展现出了巨大的光热应用潜力。

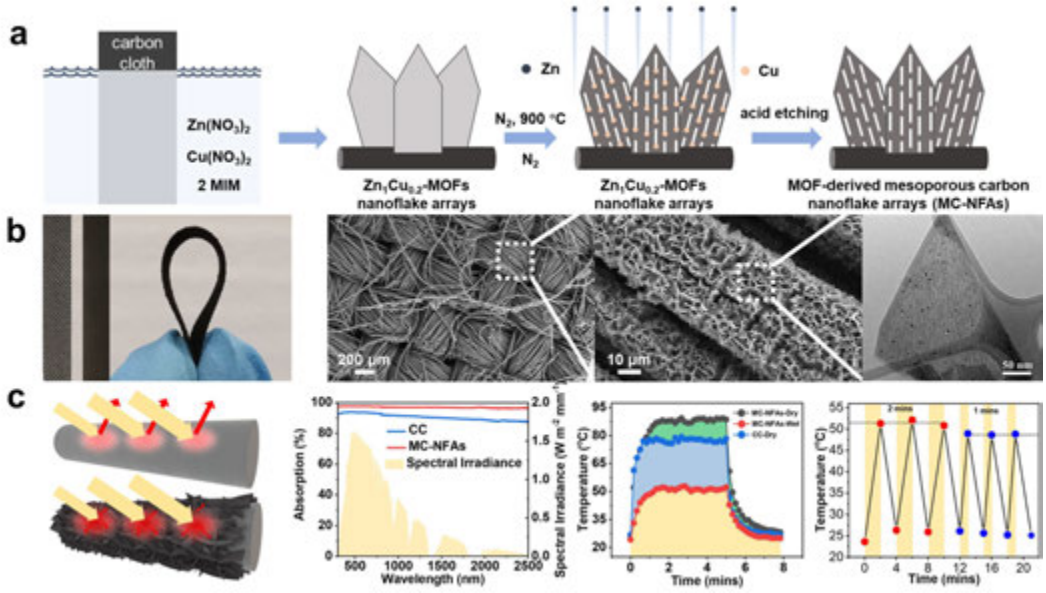


图 2. a 材料合成示意图；b 光吸收体微纳结构数码照片与电镜图；c 光吸收与温度数据

3 蒸发性能分析

在标准的模拟太阳光（1 kW/m^2，AM 1.5G）下，上述蒸发结构实现了长时间的稳定运行。实验结果表明，至少在 100h 内光热界面维持了极为稳定的蒸发表现（图 3a），且吸收体表面并没有观察到盐结晶（图 3b），充分验证了基于强迫对流的单向流结构具有出色的抗盐污染特性。结果还表明，该结构实现了 91%的蒸发效率，远高于常规扩散主导的漂浮式蒸发器的性能，分析其能量分布图后可以总结出以下两点原因：1）吸收体完全避免了与水体的直接接触，因此该体系的热传导损耗几乎为 0；2）流体带走的热量有限。因此，单向流动式蒸发结构可以兼具高值蒸发效率与耐盐稳定性。

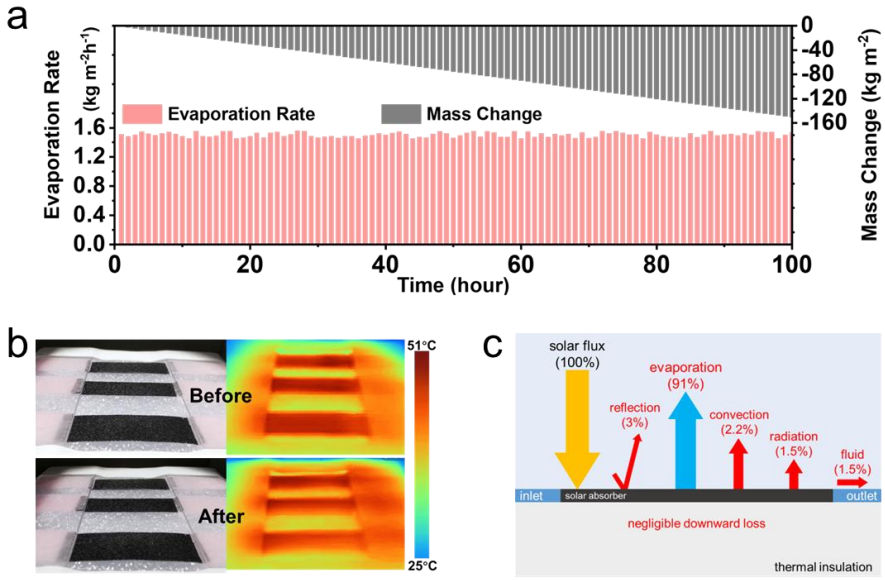


图 3. a 长循环蒸发测试；b 蒸发器在 100h 循环前后的照片；c 蒸发界面能量分布图

4 机理分析与几何优化

为完全保障蒸发界面的耐盐特性，本文对系统的关键参数开展了进一步探讨，从而揭露其耐盐机理。由于ΔH 决定了海水流体在蒸发器内部的流速，提升ΔH 将提高流速，出水端的盐浓度则会降低，蒸发界面盐污染发生的可能性就越低，因此，在工况（如初始盐浓度）确定以及蒸发器几何参数一定的情况下，存在一个最小ΔH 确保盐结晶不会发生，这一最小ΔH 会随着初始盐浓度的提高而提升。如图 4a 所示，同样的条件下（例如ΔH=3cm），常规盐浓度（3.5 wt%）的海水可以实现耐盐蒸发，但在高浓度海水下（10 wt%）出水口处的盐浓度已经达到饱和值。

相应的，在长度方面蒸发器无法做到无限长并存在一个最大值。这是由于，盐浓度沿长度方向升高，并将最终达到饱和极限。这一极限值可根据单位面积的蒸发速率与流体的保水量获得。初始盐浓度同样对其有决定作用，初始盐浓度越低，那么长度极限值则越高（图 4b）。

在蒸发器的几何构型方面，探讨了芯吸介质与吸收体材料尺寸的匹配问题。以图 4c-d 中所示，如果芯吸介质宽度明显小于吸收体宽度，CFD 模拟与实验测试均表明，盐分依旧会沉积在吸收体的角落位置。为此，我们需要对芯吸介质与吸收体的几何构型进行合

理优化，从而完全避免盐结晶的出现。在这一过程中，模拟工具可以有效地发挥指导作用。

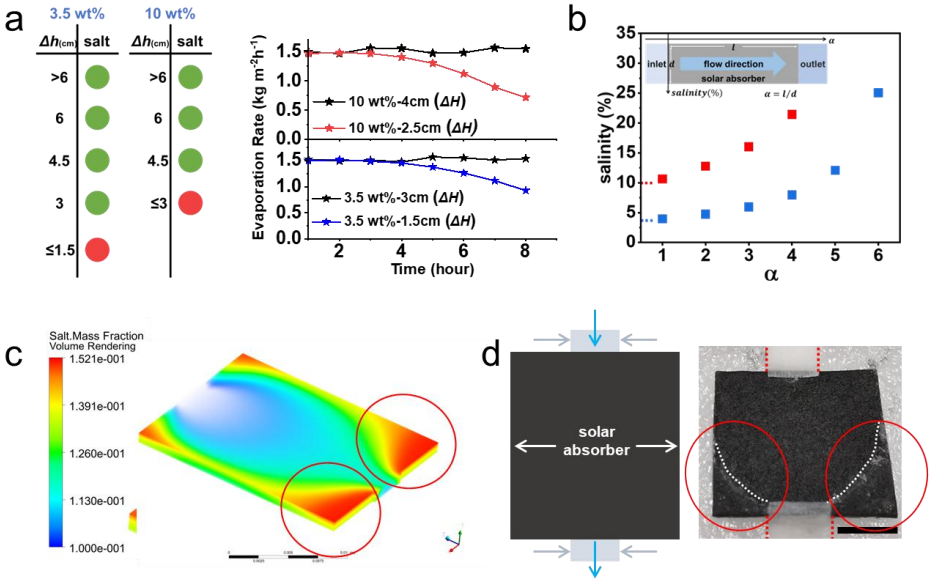


图 4. a 不同工况下对临界ΔH 的探讨; b 对蒸发器极限长度的研究；c 不同几何构型下的盐浓度分布模拟数据图；d 宽构型下盐结晶的实验验证

5 其他优势

除耐盐特性与高效率的优势外，单向流动式光热蒸发结构还具有以下独特的优势：

1）防生物淤积。以多孔芯吸材料（如无纺布）为介质的单向流本身也是一种自发的过滤过程，因此，入水端可以实现对水生微生物（如微米级的小球藻）的有效过滤，从而防止长期运行过程中水体对吸收体材料的生物污染（图 5a）。

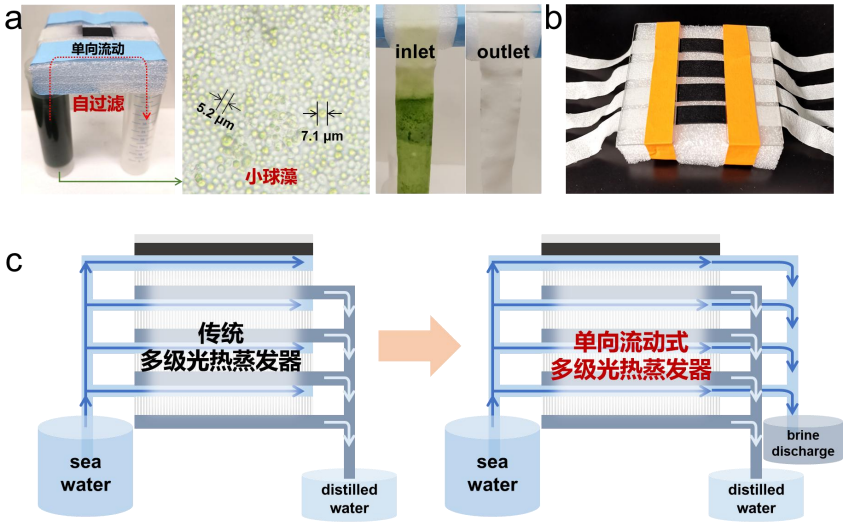


图 5. a 以小球藻为例，单向流动式光热蒸发结构具有过滤与防生物淤积的功效；b 该结构可以适配与各类平面二维吸收体材料；c 单向流动式光热蒸发结构可同时兼容于多级光热蒸发装置

2）普遍材料适用性。不难看出，单向流动式光热蒸发结构可以适配与各类平面二维吸收体材料（图 5b）。

3）兼容多级光热蒸发装置。单向流动式设计可同时兼容于多级光热蒸发装置，而且改装过程较为简单，仅需将芯吸介质延申出蒸发区域即可（图 5c）。

6 结论

主流的漂浮式光热界面蒸发器因其内部水盐迁移受扩散机制主导，而面临着严重的界面盐污染问题，强化水盐输运可以避免该问题，但无法兼具高效率。鉴于此，本文从强迫对流的研究思路出发，构建了一种单向流动式光热界面蒸发结构。该结构实现了稳定可靠的耐盐性能，并同时取得了 91%的蒸发效率。此外，该结构具有防生物淤积兼容多级装置等优势，进一步强化了其应用前景与范围。本文成果将对流机制引入光热界面蒸发领域，为基于该输运机制的后续研究奠定了理论基础。

参考文献

[1] Fei Zhao, Youhong Guo, Xingyi Zhou, Wen Shi, Guihua Yu. Materials for solar-powered water evaporation. Nature Review Materials, 2020, 5: 388-401

[2] 魏天骐，李秀强，李金磊，周林，祝世宁，朱嘉. 界面光蒸汽转化研究进展. 科学通报, 2018, 63 (14): 1405-1416

Wei Tianqi, Li Xiuqiang, Li Jinlei, Zhou Lin, Zhu Shining, Zhu Jia. Research development of interfacial solar steam generation. Science Bulletin, 2018, 63 (14): 1405-1416

[3] George Ni, Seyed Hadi Zandavi, Seyyed Morteza Javid, Svetlana V Boriskina, Svetlana V Cooper, Gang Chen. A salt-rejecting floating solar still for low-cost desalination. Energy Environmental Science, 2018, 11(6): 1510-1519

[4] Yudi Kuang, Chaoji Chen, Shuaiming He, Emily M Hitz, Yilin Wang, Wentao Gan, Ruiyu Mi, Liangbing Hu. A high-performance self-regenerating solar evaporator for continuous water desalination. Advanced Materials, 2019, 31(23): 1900498.

[5] Lenan Zhang, Zhenyuan Xu, Lin Zhao, Bikram Bhatia, Yang Zhong, Shuai Gong, Evelyn N Wang. Passive, high-efficiency thermally-localized solar desalination. Energy Environmental Science, 2021, 14(4): 1771-1793.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：xxxxxx

外电场强化热再生氨电池传质及产电性能

安一超[1,2]，石雨[1,2]，李楠[1,2]，张亮[1,2,*]，李俊[1,2]，付乾[1,2]，朱恂[1,2]，廖强[1,2]
（1 重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室，重庆 400030； 2 重庆大学工程热物理研究所，重庆 400030）
(023-65103102，Email: liangzhang@cqu.edu.cn)

摘要：本文通过外电场来强化物质传输和提升热再生电池性能，研究了不同电场方向和强度对电池性能及效率的影响。结果表明，施加负电场（由阴极指向阳极的电场）强化了阴极反应物和阳极产物的传输，电池性能提升了 20.8%。提升电场强度后发现电池的最大功率、产电电量及能量密度和热效率不断下降，这主要是由于进一步增加电场强度对阴极反应物和阳极产物的传输强化提升有限，但对阴离子跨膜传输的抑制作用增强，导致电池欧姆内阻增大。

关键词：热再生氨电池，外电场，物质传输，最大功率

0 引言

工业生产中约 60%的能量以废热的形式排放，其中超过 50%是低温废热[1,2]。有效回收低温废热可以提高能源利用率实现节能减排，促进“碳中和”和“碳达峰”[3,4]。目前利用低温废热进行产电的技术主要有：有机朗肯循环系统发电技术(Organic Rankine Cycles，ORCs)[5,6]、热电化学电池(Thermoelectrochemical cells, TECs)[7]、热渗透能量转换产电技术 (Thermo-osmotic Energy Conversion, TOEC)[8] 和热再生电化学循环 (Thermally Regenerative Electrochemical Cycles, TRECs)[9]等。但是以上技术均存在成本高，系统复杂等问题，限制了它们的实际应用[10]。近期，有学者提出了反应条件温和，构建成本低，产电效率高的热再生氨电池（Thermally Regenerative Ammonia-based Batteries， TRAB）[11]。TRAB 利用低温废热使产电后的阳极废液中的铜氨络合物破络合，实现电解液活性物质的热再生，并将其应用于下一个批次的产电循环，其产电工作原理如图 1a 所示。TRAB 作为一种将低温废热转换为电能的新型热电转换系统，引起了广大学者的关注。

自 2015 年 TRAB 被提出以来，许多学者为了提高其实用性进行了产电性能强化等方面的研究。Zhang[11,12]等首先验证了 TRAB 产电及热再生的可行性，并在此基础上探究了温度对 TRAB 产电性能的影响。之后的很多学者通过优化电极结构和改变活性物质实现了 TRAB 产电性能的提升。Zhang 等[13]以三维泡沫铜替代铜片电极，并探究了不同氨浓度对 TRAB 性能的影响。考虑到氨腐蚀铜电极骨架的现象，Shi 等[14]提出了 Cu/Ni 电极以提高电极产电稳定性和阳极库伦效率。在此基础上，Chen 等[15]基于生物质衍生谈构建分级多孔复合电极提升了电极比表面积，进一步优化了 TRAB 的产电特性。由于活性物质氨对电极的腐蚀会导致 TRAB 库伦效率的下降，因此 Mohammad 等[16]以乙二

基金项目：国家自然科学基金(No. 51976018)，国家自然科学基金创新课题组资助(No. 52021004)，重庆市自然科学基金项目(No. CSTB2022NSCQ-MSX1596)，重庆归国留学人员科研基金(No. cx2021088)
第一作者：安一超(1995--)，男，硕士研究生，从事电化学能源转换研究。
通信作者：张亮，副教授，liangzhang@cqu.edu.cn

胺替代氨作为配体，使电池的最大功率密度和库伦效率得到大幅提升。此外，还提出并证明了银-碳电极在 TRAB 中优异的可逆性，实现了 100 次稳定放电循环[17]。Wang 等[18]提出了铜-锌电极实现了热再生电池开路电压和功率密度的大幅提升。Sunny 等[19]以乙腈替代氨作为活性物质，利用有机溶剂中的铜乙腈络合反应显著强化了热再生电池的开路电压和功率密度。此外，李洞等[20]构建了非水系纳米流体热再生液流串联电堆并研究了操作参数对电堆性能的影响，为面向放大化与实际应用提供借鉴。

此外，传质也是影响 TRAB 产电性能的关键因素，主要包括反应物向电极内的传输、产物向电极外的传输以及离子跨膜传输，尤其是采用具有高比表面积的多孔电极后，电极内传质阻力增大，这有可能限制电池电化学反应的进行。为此，研究学者提出构建流动式反应器、梯度孔及可渗透电极和提升反应物浓度等来强化电极内物质传输，提升了 TRAB 产电性能[21-23]。此外，离子跨膜传输也极大影响 TRAB 欧姆内阻[24]。目前关于 TRAB 传质强化的研究主要集中在反应器结构和反应物的浓度方面，提升反应物浓度或者电解液流速能够有效强化电极界面物质传输[23, 25]。然而，提升反应物浓度势必会牺牲电解质浓度，这一定程度上会增加离子传输阻力。同时，TRAB 存在氨渗透现象会导致电池性能下降，而提升阳极氨浓度或增大电解液流量可能会加剧氨渗透。为此，本文提出引入外场作用来调控反应物及离子的传输，电场可以增强离子的扩散速率，从而到达强化传质的作用。分析可知，TRAB 中主要离子传输包括阴极反应物 Cu^{2+}向电极内部扩散，阳极产物 $Cu(NH_3)_4^{2+}$由电极内部向外传输，电解质中 SO_4^{2-}跨膜传输。当施加外电场作用后，不同离子会受到电场力作用而强化或弱化定向传输，电场方向和不同电场强度对离子传输均有较大影响（图 1b）。通过研究施加外电场对电池内离子传输的影响规律有望进一步提升电池性能。

本文提出外电场强化 TRAB 内离子传输来提升 TRAB 产电性能，通过在阳极施加电压来研究电场方向和电场强度的影响规律，获得最佳外电场方向，并进一步研究了电池强度对电池最大功率密度、产电特性、放电效率及热效率的影响规律。

1 实验材料及方法

1.1 TRAB 构建及运行

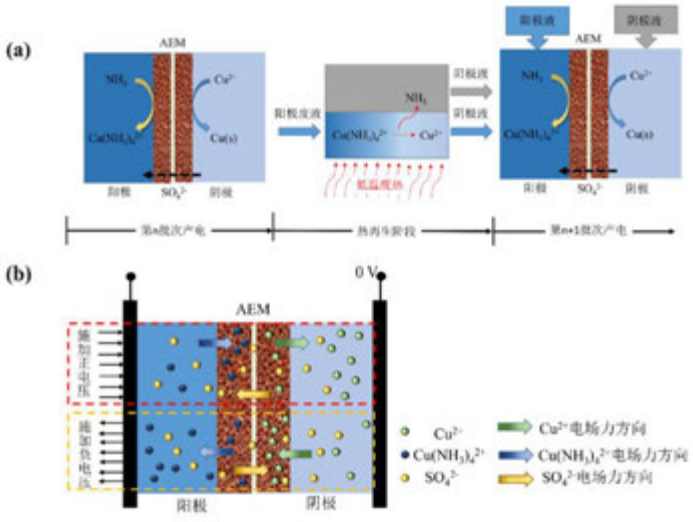


图 1 TRAB 工作原理（a）及外电场下作用下物质传输（b）

本研究采用内置圆柱腔室（半径 1.5 cm，长度 2 cm）的 Cubic 反应器（亚克力材料，容积 15 cm^3），分为阴极腔室和阳极腔室，并采用阴离子交换膜（Anion Exchange Membrane, AEM）将其隔开。反应器通过螺栓（直径 5 cm）固定。为了防止漏液，阴阳极腔室、端板和 AEM 之间铺垫硅胶垫片。阴阳极电极均为 3 mm 厚，直径为 3 cm 的泡沫铜。阴极液为 2.5 mol/L $(NH_4)_2SO_4$ 与 0.1 mol/L $CuSO_4•5H_2O$ 的混合溶液，加入 1 mol/L 的 $NH_3•H_2O$ 构成阳极液，并依此形成阴阳极电势差。阴阳极电势测试过程中，采用 Ag/AgCl 参比电极(0.211 V vs . SHE)检测阴极电势。相关实验均在恒温室（25 ºC）内，电解液无流动的条件下进行。采用电源施加不同电场方向和不同电场强度的外电场。

1.2 测试及方法

利用数据采集仪（Agilent 34970）和精密电阻箱对 TRAB 进行极化性能测试，电池电压稳定时为 TRAB 的开路电压。之后利用精密电阻箱调控外加电阻，记录各电阻对应的电压得到 TRAB 的极化曲线和功率曲线。TRAB 的功率计算公式：P(W)=UI。放电测试均采用恒电阻（4 Ω）放电，每 30 秒钟记录一次外部电阻上的电压。测试电压区间为工作电压到 20 mV。放电过程中的总放电量的计算公式：$Q=\int Idt_s$，其中 I 是放电电流，t_s 为放电时间。TRAB 的能量密度计算公式：$E=\int UIdt_s/V$，其中 V 指的是 TRAB 中反应腔室的体积。

TRAB 的放电效率计算公式基于阴极电解液 Cu^{2+}完全反应，计算公式：$\eta_d = Q/2C_iV_cF$，其中 C_i (0.1 mol/L)是铜离子的初始浓度，V_c (0.015 L)是阴极腔室的体积，为 F为法拉第常数（96485 C/mol）。η_d的值表示TRAB的放电效率。热效率计算公式：$\eta_t=E/H$，其中 E 代表热再生电池的能量密度，H 代表理论计算热再生过程需要耗费的热能。假定热再生过程中阳极废液进口温度为 T_1（K），再沸器温度为 T_2（K），卡诺效率（η_c）计算公式：η_c=1-T_1/T_2。相对卡诺效率（$\eta_{r,c}$）的计算公式为：$\eta_{r,c}=\eta_t/\eta_c$。

2 结果与讨论

2.1 电场方向对电池性能的影响

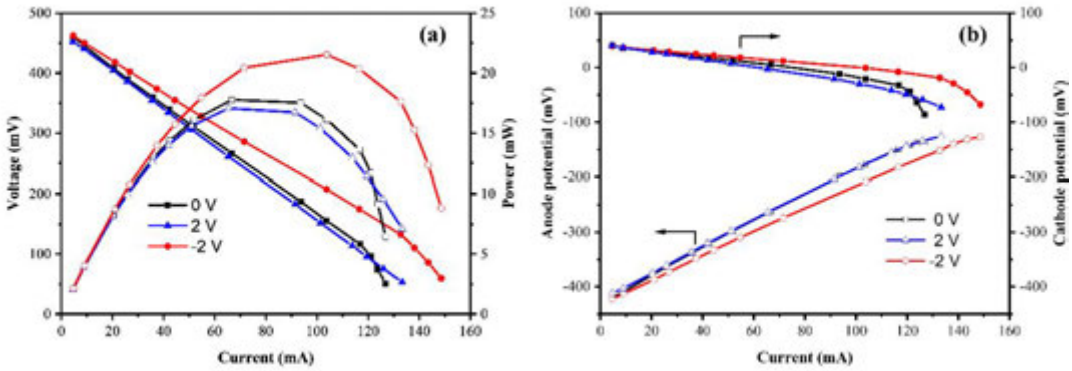


图 2 不同电场方向下功率曲线和极化曲线（a）及阴阳极电势曲线（b）

为探究不同电场方向对热再生氨电池产电性能的影响，分别设置正电场（阳极指向阴极的电场方向）和负电场（阴极指向阳极的电场方向），对热再生氨电池进行了极化性能测试并监测其阴阳极电势，结果如图 2 所示。由图 2a 可知，外加正电场时 TRAB

的最大功率为 17.1 W，相较于无电场条件（17.8 W），性能反而下降了 4%。这主要是因为，虽然正电场强化了 SO_4^{2-}的跨膜传输，但是阴极反应物 Cu^{2+}在电场力驱动下远离电极表面，使阴极界面反应物浓度降低，限制了阴极反应。同时阳极产物 $Cu(NH_3)_4^{2+}$在电场力的驱动下滞留在阳极电极内，导致阳极界面 $Cu(NH_3)_4^{2+}$的浓度升高，抑制了阳极反应。反之，外加负电场使 TRAB 的最大功率（21.5 W）提升了 20.8%。这是由于 Cu^{2+}在电场驱动下向阴极电极内传输，提升了阴极界面反应物的浓度。同时促进了阳极内 $Cu(NH_3)_4^{2+}$远离阳极界面，有利于阳极反应的进行。以上导致了阴极电势增加和阳极电势下降（图 2b）。综上所述，外加负电场强化了阴极反应物 Cu^{2+}和阳极产物 $Cu(NH_3)_4^{2+}$的传输，提升了阴极反应物浓度和降低了阳极产物浓度，促进了电化学反应的进行，进而提升了 TRAB 最大输出功率。

2.2 电场强度对最大功率的影响

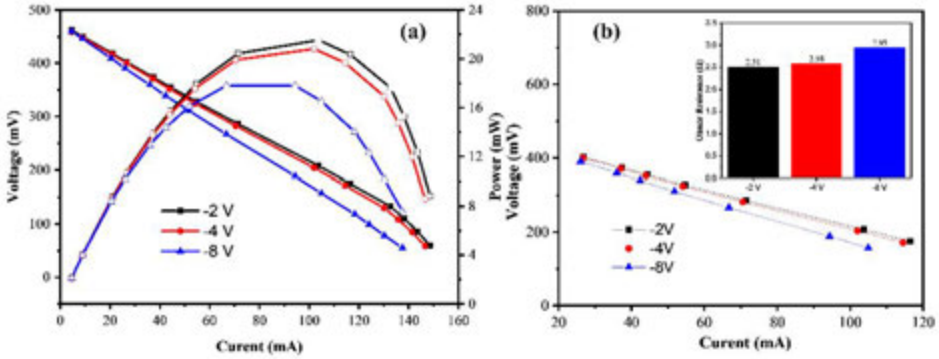


图 3 不同电场强度下 TRAB 功率曲线和极化曲线（a）和欧姆内阻拟合（b）

上述结果表明负电场能优化 TRAB 的产电性能，因此，为了探究不同电场强度对 TRAB 产电性能的影响，对不同电场强度下 TRAB 进行了电化学性能测试，结果如图 3 所示。随着负电场强度的增大（梯度为-2 V），TRAB 最大功率依次下降了 3.3%（20.8 W）和 14.4%（17.8 W）。这主要是由于负电场强化电极界面离子传输的同时，增大了阴离子跨膜传输阻力，致使电池欧姆内阻增大，当电场强度为-8 V 时，欧姆内阻增至 2.95 Ω，相对-2 V 提升了 14.9%。并且负电场的增强对电极界面离子传输强化作用有限，更高的欧姆内阻使 TRAB 产电性能急剧下降。本文中负电场的强度为-2 V 时 TRAB 获得最大功率（21.5 W），随着负电场强度的增大，由于电极界面传质不受限且阴离子跨膜传输阻力的增大，TRAB 产电性能下降。

2.3 电场强度对产电特性的影响

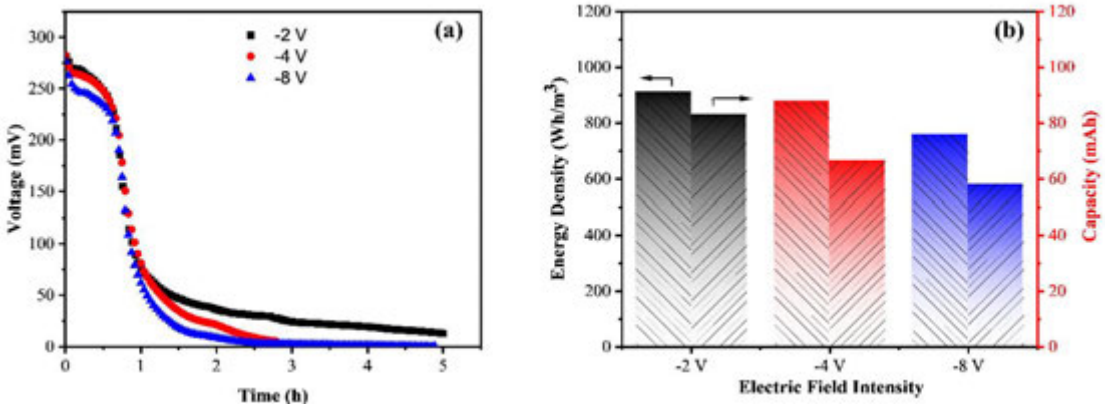


图 4 不同电场强度下 TRAB 放电曲线（a）及其产电量和能量密度（b）

此外，为了探究负电场强度对热再生氨电池产电特性的影响，对不同场强条件下的热再生氨电池进行了恒电阻放电测试（4 Ω），结果如图 4 所示。由图 4a 可知，不同电场强度下 TRAB 放电曲线趋势基本一致，电压均在 1h 时陡降。随着场强的增大，TRAB 的能量密度和容量均有所下降。负电场场强由-2 V 提升至-4 V，TRAB 能量密度（878.7 Wh/m^3）下降了 4%，容量为（66.5 mAh）下降了 20%，这主要是由于更高强度的负电场严重限制了阴离子（SO_4^{2-}）的跨膜运输，增大了 TRAB 的跨膜传质阻力。并且更强的负电场对阴极反应物和阳极产物的定向传输强化作用有限，使 TRAB 的产电受限。负电场强度增至-8 V 时，TRAB 的能量密度（756.7 Wh/m^3）和容量（58.0 mAh）进一步下降。由此可见，外加负电场强度的增大导致欧姆内阻增大，严重限制了 TRAB 的产电。本文中负电场强度为-2 V 时，能量密度（911.3 Wh/m^3）和容量（83.1 mAh）最高。

2.4 电场强度对电池效率的影响

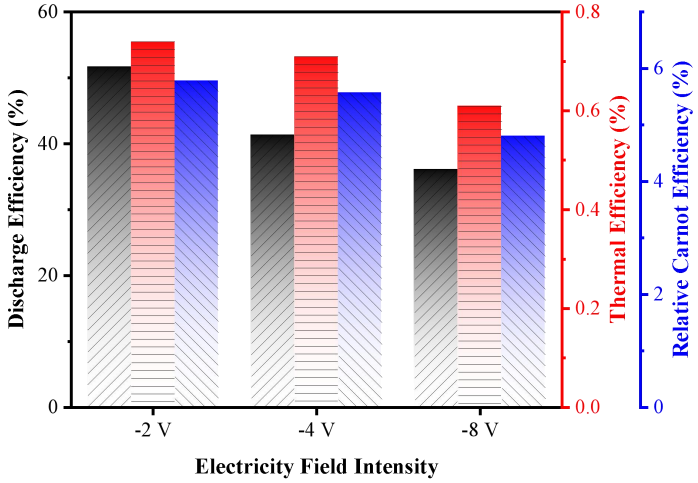


图 5 不同电场强度下 TRAB 放电效率、热效率和相对卡诺效率

由上述结果可知，负电场能强化电极界面离子的定向传输，提高阴极反应物浓度并降低阳极产物浓度，促进阴阳极反应的进行，从而提升 TRAB 的产电性能，但是由于负电场对 SO_4^{2-}跨膜传输的阻碍作用，随着负电场强度的增大，TRAB 欧姆内阻增大，产电性能逐渐下降。对比阴极理论放电量可知，在负电场强度为-2 V 时，TRAB 的产电效率达到最大值（51.7%）。随着负电场强度的增大，产电效率逐渐降低。负电场强度为-8

V 时，TRAB 的放电效率（36.1%）最低。假设热再生氨电池热再生环节阳极进口废液的温度为 300 K，再沸器设定温度为 344 K。以此计算出热再生氨电池不同强度负电场的热效率和相对卡诺效率，如图 5 所示。负电场场强为-2 V 时，TRAB 的热效率（0.74%）和相对卡诺效率（5.78%）最高，随着负电场场强的增大，热效率和相对卡诺效率随之下降。电场场强为-8 V 时，热效率（0.61%）和相对卡诺效率（4.80%）最低。

2.5 电场强化传质分析及展望

以上结果表明施加合适的电场能够强化 TRAB 多孔电极内反应物的传入和产物的传出，有利于电化学反应的进行和电池性能的提升。TRAB 中传输过程主要包括阳极多孔电极内氨的传入和 $Cu(NH_3)_4^{2+}$的传出，阴极多孔电极内 Cu^{2+}的传入，阴阳极之间 SO_4^{2-}的跨膜传输。不同电场方向研究结果表明，当前条件下阴、阳极电极内物质传输是电池性能的受限因素。虽然采用负电场会一定程度上抑制 SO_4^{2-}的跨膜渗透，但本文采用了紧凑式电池结构和较高的电解质浓度，这使电池欧姆内阻不会限制电池性能。随着负电场强度的增大，SO_4^{2-}跨膜阻力增强，而阴阳极电极内的物质传输强化有限，这使 TRAB 的产电性能逐渐下降。利用电源为 TRAB 施加外电场，增大了 TRAB 经济成本。据文献报道，电场和磁场等外加场均对电池的电化学性能均有一定的促进作用[26]。电场与磁场相辅相成，构建电池内部磁场能够有效强化 TRAB 内部离子传输[27]。天然磁铁矿成本低廉，以其作为原材料构建电极能够为 TRAB 提供内部磁场替代恒压源产生的电场，从而进一步提升 TRAB 的产电性能。未来实际应用中，应用磁铁矿构建 TRAB 内部电磁场，可以有效节约 TRAB 组装成本，进一步提高 TRAB 的经济性。

3 结论

本文采用外加电场的方法改善 TRAB 物质传输和产电特性。对于施加电场的 TRAB，阴极反应物和阳极产物的传输强化与阴离子跨膜传输强化相互制约，因此探究了不同电场方向和不同电场强度对 TRAB 产电性能的影响。得到了以下主要结论：

1) 为 TRAB 施加负电场（阴极指向阳极）能有效强化阴极反应物的传入和阳极产物的传出，促进了电化学反应的进行，提升了 TRAB 产电性能（20.8%）。

2) 增大负电场强度，对 TRAB 阳极产物的传出和阴极反应物的传入强化程度有限，阴离子跨膜传输阻力增强，TRAB 欧姆内阻增大，从而导致 TRAB 产电性能下降。负电场强度为-2 V 时，TRAB 的最大输出功率为 21.5 W。

3) 随着负电场强度的增大，TRAB 产电量、能量密度、放电效率和热效率等均随之降低。本文中负电场强度为-2 V 时，TRAB 获得最高的产电量（83.1 mAh）、能量密度（911.3 Wh/m^3）、放电效率（51.7%）和热效率（0.74%）。

参考文献

[1] Bu Z, Zhang X, Hu Y, et al. A record thermoelectric efficiency in tellurium-free modules for low-grade waste heat recovery[J]. Nature Communications, 2022,13(1):237.

[2] Ying P, He R, Mao J, et al. Towards tellurium-free thermoelectric modules for power generation from low-grade heat[J]. Nature Communications, 2021,12(1):1121.

[3] 张永胜, 张亮, 李俊, 等. 采用阴/阳极通流的热再生氨电池性能[J]. 工程热物理学报, 2021,42(12):3274-3280.
ZHANG Yongsheng, ZHANG Liang, LI Jun, et al. Performance of heat-regenerated ammonia batteries

with cathodic/anode flow. Journal of Engineering Thermophysics, 2021,42(12):3274-3280.

[4] 陈鹏宇, 张亮, 李俊, 等. 具有嵌入式流道的贯穿电极热再生电池性能特性[J]. 工程热物理学报, 2023,44(03):812-817.
CHEN Pengyu, ZHANG Liang, LI Jun, et al. Performance of thermally regenerative batteries using flow-through porous electrodes with embedded flow channels. Journal of Engineering Thermophysics, 2023,44(03):812-817.

[5] 吴志祥, 冯辉君, 陈林根, 等. 基于热效率最大的卡琳娜–有机朗肯联合循环构形热力学优化[J]. 工程热物理学报, 2023,44(01):31-37.
WU Zhixiang, LIANG Huijun, CHEN Lingen, et al. Thermodynamic optimization of Karina–organic Rankine combined cycle configuration with the greatest thermal efficiency. Journal of Engineering Thermophysics, 2023,44(01):31-37.

[6] 张雪峰, 王紫璇, 王丽伟. 采用R245fa/DMF为工质的有机朗肯循环性能分析[J]. 工程热物理学报, 2021,42(02):280-286.
ZHANG Xuefeng, WANG Zixuan, Wang Liwei. Analysis of organic Rankine cycle performance using R245fa/DMF as working fluid. Journal of Engineering Thermophysics, 2021,42(02):280-286.

[7] Dupont M F, MacFarlane D R, Pringle J M. Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting – progress and perspectives[J]. Chemical Communications, 2017,53(47):6288-6302.

[8] Straub A P, Yip N Y, Lin S, et al. Harvesting low-grade heat energy using thermo-osmotic vapour transport through nanoporous membranes[J]. Nature Energy, 2016,1(7):16090.

[9] Lee S W, Yang Y, Lee H, et al. An electrochemical system for efficiently harvesting low-grade heat energy[J]. Nature Communications, 2014,5(1):3942.

[10] Huo D, Tian H, Shu G, et al. Progress and prospects for low-grade heat recovery electrochemical technologies[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022,49:101802.

[11] Zhang F, Liu J, Yang W, et al. A thermally regenerative ammonia-based battery for efficient harvesting of low-grade thermal energy as electrical power[J]. Energy & Environmental Science, 2015,8(1):343-349.

[12] Zhang F, LaBarge N, Yang W, et al. Enhancing Low-Grade Thermal Energy Recovery in a Thermally Regenerative Ammonia Battery Using Elevated Temperatures[J]. ChemSusChem, 2015,8(6):1043-1048.

[13] Zhang L, Li Y, Zhu X, et al. Copper Foam Electrodes for Increased Power Generation in Thermally Regenerative Ammonia-Based Batteries for Low-Grade Waste Heat Recovery[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019,58(17):7408-7415.

[14] Shi Y, Zhang L, Li J, et al. Cu/Ni composite electrodes for increased anodic coulombic efficiency and electrode operation time in a thermally regenerative ammonia-based battery for converting low-grade waste heat into electricity[J]. Renewable Energy, 2020,159:162-171.

[15] Chen P, Zhang L, Shi Y, et al. Biomass waste-derived hierarchical porous composite electrodes for high-performance thermally regenerative ammonia-based batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022,517:230719.

[16] Rahimi M, D'Angelo A, Gorski C A, et al. Electrical power production from low-grade waste heat using a thermally regenerative ethylenediamine battery[J]. Journal of Power Sources, 2017,351:45-50.

[17] Rahimi M, Kim T, Gorski C A, et al. A thermally regenerative ammonia battery with carbon-silver

electrodes for converting low-grade waste heat to electricity[J]. Journal of Power Sources, 2018,373:95-102.

[18] Wang W, Shu G, Tian H, et al. A bimetallic thermally-regenerative ammonia-based flow battery for low-grade waste heat recovery[J]. Journal of Power Sources, 2019,424:184-192.

[19] Maye S, Girault H H, Peljo P. Thermally regenerative copper nanoslurry flow batteries for heat-to-power conversion with low-grade thermal energy[J]. Energy & Environmental Science, 2020,13(7):2191-2199.

[20] 李洞，王倩倩，张亮，等. 非水系纳米流体热再生液流电池串联堆性能特性[J]. 化工进展，2023:1-12.

LI Dong, WANG Qianqian, ZHANG Liang, et al. Performance characteristics of series stacks of non-aqueous nanofluidic thermal regeneration flow batteries. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023: 1-12.

[21] Lu Z, Zhang Y, Zhang L, et al. Performance of a thermally regenerative ammonia-based battery using gradient-porous copper foam electrodes[J]. Science China Technological Sciences, 2021,64(4):696-704.

[22] Shi Y, Zhang L, Li J, et al. 3-D printed gradient porous composite electrodes improve anodic current distribution and performance in thermally regenerative flow battery for low-grade waste heat recovery[J]. Journal of Power Sources, 2020,473:228525.

[23] Zhang Y, Zhang L, Li J, et al. Performance of a thermally regenerative ammonia-based flow battery with 3D porous electrodes: Effect of reactor and electrode design[J]. Electrochimica Acta, 2020,331:135442.

[24] Rahimi M, Zhu L, Kowalski K L, et al. Improved electrical power production of thermally regenerative batteries using a poly(phenylene oxide) based anion exchange membrane[J]. Journal of Power Sources, 2017,342:956-963.

[25] Zhu X, Rahimi M, Gorski C A, et al. A Thermally-Regenerative Ammonia-Based Flow Battery for Electrical Energy Recovery from Waste Heat[J]. ChemSusChem, 2016,9(8):873-879.

[26] Wang W, Lu Y. External field–assisted batteries toward performance improvement[J]. SusMat, 2023,3(2):146-159.

[27] Zhu Z, Lv Q, Ni Y, et al. Internal Electric Field and Interfacial Bonding Engineered Step-Scheme Junction for a Visible-Light-Involved Lithium–Oxygen Battery[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022,61(12):e202116699.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：233180

耦合流动传热的双网络模型研究
—以球堆积床为例

瞿铭良[1]、杨进平[1]、张艺凡[1]、林青阳[1,2*]、范利武[1,2]、俞自涛[1,2,*]

(1. 浙江大学热工与动力系统研究所，杭州 310027；
2. 浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室，杭州 310027)

(Tel: 15858262362, Email: mingliangqu@zju.edu.cn)

摘要：多孔介质的数值模拟相比实验可以提供更加丰富的过程信息。基于均质化假设的宏观模型忽略了孔尺度结构，而直接数值模拟方法计算成本高昂，难以应用于反应器尺度的研究。本文基于高计算效率的等效网络模型，构建了包含孔隙/固体相的双网络模型，实现从孔尺度到反应器尺度的耦合流动传热模拟。验证发现模型误差小于<10%，之后探究了不同孔隙率下多孔介质内部传热机制同流速之间的关系，发现多孔介质内部传热机制随流速和孔隙率变化而变化。

关键词：双网络模型；流动传热；球堆积床；多孔介质；传热机制分析

0 前言

多孔介质结构被广泛存在于化工反应[1]，储能过程[2-4]，CO_2地质封存场景[5]中，以球堆积床为例，其内部由球型颗粒堆积形成的复杂孔隙结构为反应过程提供了空间的同时也使得内部的传热传质过程变得更为复杂。而多孔介质内部传热传质的复杂主要体现在内部微观结构和过程难以观测和内部微观过程对于宏观现象的高度非线性影响。相比于实验手段方法测试系统的宏观平均值[6]，数值模拟方法可以提供更加丰富的局部过程信息，提升对复杂多孔介质内部传热传质过程的认识。长期以来，基于均质化假设的连续性模型（Continuum model）被广泛应用在多孔介质内热质输运研究中，2004 年，Jiang 等[7]通过实验和连续性模型研究了不同材质小球堆积的对流换热系数与流速之间的关系，该方法计算简单，效率高，适用性强，但忽略了实际结构中存在的局部非均质性，难以对非均质结构进行选型优化。随着数值计算方法和微尺度成像技术的快速发展，如今通过计算机断层扫描技术（Micro/Nano-Computed Tomography，Micro/Nano-CT）可以对于多孔介质内部微观结构进行细致的表征，输入微观结构进行直接数值模拟方法（Direct numerical simulation，DNS）的模型框架也得到了快速的发展[8]。Weng 等[9]提出了一种粒子分辨数值方法（Particle resolved computational fluid dynamics，particle-resolved CFD），用于计算具有不同管径与粒子直径比的球体填充床中的质量和传

[1]**基金项目**：国家自然科学基金(52076189, 52206119).

作者简介：瞿铭良（1996—），男，研究生，从事多孔介质传热传质特性研究. E-mail: mingliangqu@zju.edu.cn

通讯联系人：俞自涛，男，教授. E-mail: yuzitao@zju.edu.cn. 林青阳，男，研究员. E-mail: qingyang_lin@zju.edu.cn.

热系数。这种方法需要精细的计算网格（超过 760 万个网格），但只考虑了具有恒定粘度的相当小的样品（容器直径小于 31 毫米）。Nguyen 等[10]采用格子玻尔兹曼（Lattice Boltzmann method，LBM）研究孔隙流体速度分布与孔径分布之间的关系，计算区域只有约为 2 mm^3。综上可以看出 DNS 方法的计算成本较高，在模拟域的尺寸方面具有限制[11]，举例来说 DNS 方法可以使用百万级网格刻画数十乃至数百个孔内在微尺度（μm）下详细流动传热过程，却难以用于中含有数十万孔隙的实际多孔体系中，而一些实际结构中存在宏观非均质结构，如优先流动通道、裂隙流等[12-13]，这就存在将微尺度（μm）模拟放大到反应器尺度（cm）过程的不匹配问题[14]。

孔隙网络模型（Pore-network model，PNM）是一种基于实际孔隙结构的数值模拟方法[15][16]。通过图形学和拓扑学算法对多孔介质中的孔隙相进行孔隙划分，并提取孔隙信息进入网络模型：将孔隙单元转化为空间节点，孔隙单元之间的连接使用喉道连接表示。该方法通过简化微观结构的方式最大程度上兼顾了微观结构和计算效率。Liu 等[17]和 Fathiganjehlou 等[18]均使用 PNM 针对堆积床的压降展开研究，验证了其就有一定的准确度，也表明了其在模拟反应器尺度稳态流动的潜力。但传统 PNM 研究主要针对流动过程，对于传热流动耦合过程缺乏研究[19]。而传热过程对于化工、储能等多个场景具有重要作用。

文本构建了耦合传热流动的双网络模型（Dual-network model, DNM）以反应器尺度的堆积床结构为例，展开多孔介质内流动传热模拟研究，本文模拟工质为液态水，假设其不可压缩，不发生相变，并在多孔介质内部发生一维层流流动，且不与固体发生物质交换，不改变堆积床固体结构。本文首先使用经验模型和实验数据对流动压降和局部/整体换热系数进行验证，之后利用形态学膨胀方法构建了不同孔隙率的多孔结构，探究不同孔隙率、流速、压力下多孔介质内主要传热机制。

1 模型构建

本文使用基于离散元法（Discrete numerical model，DEM）的开源软件 LIGGGHTS（www.LIGGGHTS.com）生成由随机填充的球体组成的填充床结构。构建了一个物理尺寸为 0.00642 × 0.00214 × 0.00214 m^3 的图像，其中包含 691013 个直径为 0.428 mm 的小球，后文所用物理模型均是该结构的子集。

1.1 双网络提取

如 Fig. 1 所示是双网络模型的构建流程示意图，相比传统 PNM 仅对孔隙相进行网络提取[20]，双网络模型的构建需要孔隙相和固体相的双网络提取，并确定相关网络中孔隙和固体节点之间的几何和拓扑连接。为适应两相结构的提取，在本研究中，我们应用了两种网络提取算法。对于简单的小球结构，本文使用 Python 中的 SCIKIT-IMAGE 包[21]基于标准的分水岭分割方法（Watershed algorithm）进行颗粒划分。该算法将灰度图像视为地形起伏，每个局部最小值及其相邻像素形成汇水盆地。对于更复杂的结构（例如孔隙空间和含有不规则形状颗粒的固相），我们使用最大球理论的网络提取算法（Maximum ball algorithm）[15]。最大球方法通过找到在孔隙中同其他相边界的区域的最大内切球。然后，根据生成的所有内切球生成球簇，而那些包含在其他球中的球被去

除，剩下的球被保留为最大球。将最大球视为孔隙节点（node），而在球簇上连接其他最大球的非最大球被识别为喉道（link）[20]。

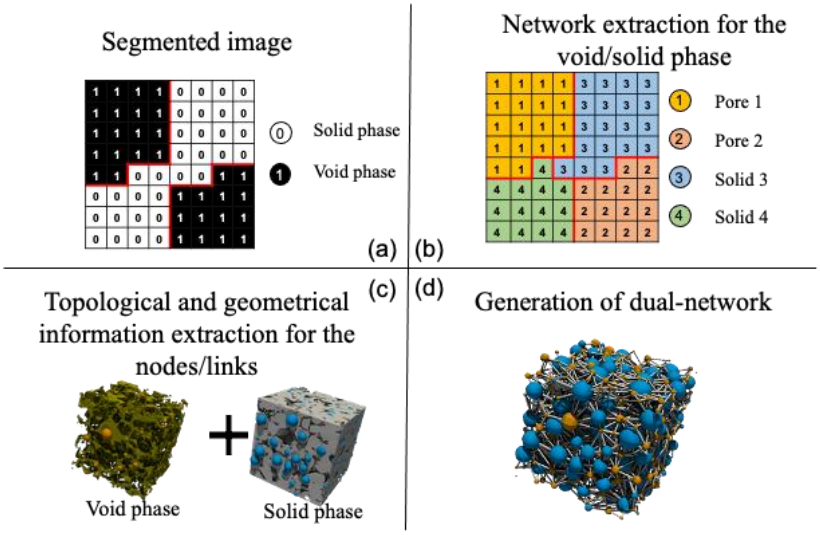


Fig. 1.　双网络模型构建流程图

1.2 流动与传热控制方程

双网络模型基于质量和能量守恒确定压力和温度分布。本模型做以下假设：固体和孔隙空间的几何形状与温度和压力无关，模拟使用不可压缩的单相流，流体密度固定，固体和孔隙之间没有质量交换，模拟稳态过程。因此，质量守恒等效于体积守恒：

$$\sum_{j=1}^{N_j} q_{ij} = 0 \tag{1}$$

其中q_{ij}为喉道内体积流量（m^3/s）。Fig. 2 所示为压降计算示意图，孔隙节点之间的总压降主要受到三项影响，分别是喉道内流动系数g_{ij}，流体离开喉道进入下游节点的阻力项E_{ij}，流体从上游节点进入喉道的阻力项C_{ij}[22]。其中总压差计算公式如 Eq. 2 所示[22]

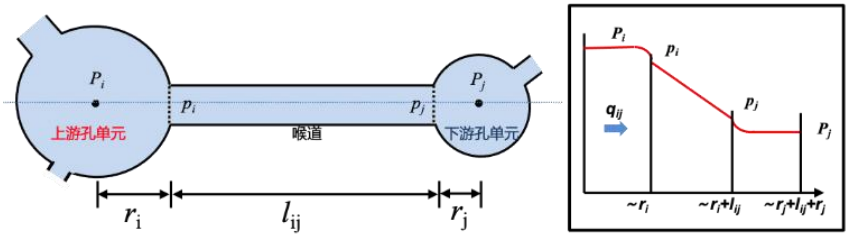


Fig. 2.　压降计算示意图

$$P_i - P_j = \left(\frac{1}{g_{ij}} + E_{ij} + C_{ij}\right) q_{ij} \tag{2}$$

其中P_i为节点 i 内压力（Pa），l_{ij}为喉道长度（m），喉道内的流动为一维的泊肃叶流，其

中传质系数g_{ij}定义为：

$$(p_i - p_j) = \frac{q_{ij}}{g_{ij}} = \frac{\mu l_{ij}}{k{A_{ij}}^2 G} q_{ij} \tag{3}$$

其中A_{ij}为喉道截面积，k 为形状参数，当喉道形状分别圆柱、棱柱和方形柱的时候，k 分别为 0.5、0.6 和 0.5623，具体取决于 G 的值，具体解释参照文献[20]，p_i为靠近节点 i 处的喉道内压力，μ为动力粘度（Pa·s），本文的动力粘度由 Eq. 4 计算[23]：

$$\mu = \mu_0 exp\left[aP + \frac{E - bP}{R(T - \theta - cP)}\right] \tag{4}$$

其中 E 为 4.753 kJ/mol，μ_0为 2.4055×10^{-5} Pa·s，θ为 139.7 K，a、b、c 为拟合参数，分别为 44.2 1/Pa、95.65 kJ/（mol·Pa）和 124 K/Pa，R 为理想气体常数 8.314 J/（mol.K）。

流体离开喉道进入下游节点的阻力项E_{ij}由 Eq. 5 所示：

$$(p_j - P_j) = E_{ij} q_{ij} = \left[\frac{\rho_f q_{ij}}{2\pi^2 {A_{ij}}^2}\left[\left(\frac{E_0}{Re_{ij}}\right)^m + \left(1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_j}\right)^2\right)^{2m}\right] - \frac{\gamma}{2\pi^2}\rho_f q_{ij}\left(\frac{1}{r_{ij}^4} - \frac{1}{r_j^4}\right)\right] q_{ij} \tag{5}$$

其中r_{ij}为喉道等效半径，r_j为节点 j 的等效半径，Re_{ij}为喉道内的 Reynolds 数，E_0为层流出口校准系数 27，m 为迂曲度系数 1.1，γ流型常数 1[22]。流体从上游节点进入喉道的阻力项C_{ij}，如 Eq. 6 所示：

$$(P_i - p_i) = C_{ij} q_{ij} = \left[\frac{\rho_f q_{ij}}{2\pi^2 {A_{ij}}^2}\left[\left(\frac{C_0}{Re_{ij}}\right)^n + \left(\left(1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_i}\right)^2\right)/2\right)^n\right] - \frac{\gamma}{2\pi^2}\rho_f q_{ij}\left(\frac{1}{r_i^4} - \frac{1}{r_{ij}^4}\right)\right] q_{ij} \tag{6}$$

其中r_i为节点 i 的等效半径，C_0为层流入口校准系数 25，n 为迂曲度系数 0.3[22]。

其中孔隙节点传热的控制方程 Eq.7 所示，分为对流项和扩散项：

$$\sum_{j=1}^{N_{j,v}} q_{ij} c_{p,f} \rho_f T_{i/j,v} - \sum_{j=1}^{N_{j,s}} A_{ij}(T_{i,v} - T_{j,s}) h_{sf} - \sum_{j=1}^{N_{j,v}} \frac{A_{ij}}{l_{ij}}(T_{i,v} - T_{j,v})\lambda_f = 0 \tag{7}$$

其中$N_{j,v}$是连接到孔隙节点 j 的周围孔隙节点的数目，$N_{j,s}$是连接到孔隙节点 j 的周围固体节点的数目，h_{sf}为固-流体传热系数（W/(m^2·K)），λ_f为流体导热系数（W/(m·K)），$c_{p,f}$是流体的定压比热（J/(kg·K)）。

$$\sum_{j=1}^{N_{j,s}} \frac{A_{ij}}{l_{ij}}(T_{i,s} - T_{j,s})\lambda_s + \sum_{j=1}^{N_{j,v}} A_{ij}(T_{i,s} - T_{j,v}) h_{sf} = 0 \tag{8}$$

其中$N_{j,s}$是连接到固体节点 j 的周围固体节点的数目，λ_s为固体导热系数（W/(m·K)）。其中h_{sf}定义为[24]

$$h_{sf} = \frac{1}{\frac{l_{i,v}}{Nu_{i,v}\lambda_f} + \frac{l_{j,s}}{\beta\lambda_s}} \tag{9}$$

$$l_{i,v} = \frac{l_{ij} r_{i,v}}{r_{i,v} + r_{j,s}},\ l_{j,s} = \frac{l_{ij} r_{j,s}}{r_{i,v} + r_{j,s}} \tag{10}$$

其中Nu是 Nusselt 数，$l_{i,v}$是 i 孔隙节点的等效长度（m），$l_{j,s}$是 j 固体节点的等效长度，β 为形状修正参数。Nu 数由 Eqs. 11-12 给出[25]：

$$Nu_{i,v} = 2 + \left(0.4Re_i^{1/2} + 0.06Re_i^{2/3}\right)Pr_i^{0.4} \tag{11}$$

$$\begin{cases} Re_i = \rho_f v_i d_{i,v}/\mu \\ d_{i,v} = 4V_{i,v}/A_{i,v} \\ Pr_i = \mu_i c_p/\lambda_f \end{cases} \tag{12}$$

其中 Pr 为 Prandtl 数，$d_{i,v}$为孔隙节点的水利直径（m），v_i为节点内流速（m/s）。

2 模型验证

本节主要通过经验公式和 Jiang 等[26]的实验结果对不同入口雷诺数Re_D下的压降和对流换热系数结果进行验证。使用的物理模型来自上节所述堆积结构，物理尺寸为 0.05564×0.0107×0.00535 m^3，共有 53023 个球型颗粒堆积组成，其中球与球平均接触面积 7.52×10^{-9} m^2，该结构同文献所用的实际堆积结构具有相似的尺寸。值得一提的是包含如此数量球形颗粒的堆积床难以通过孔尺度直接数值模拟进行研究。模型输入参数如 Table 1 所示，其中入口雷诺数Re_D定义如下。

$$Re_D = \frac{\rho u D_e}{\mu} \tag{13}$$

其中D_e为系统液压直径（D_e=2HW/(H+W)），W 为宽度，H 为填料高度），ρ为流体的密度。

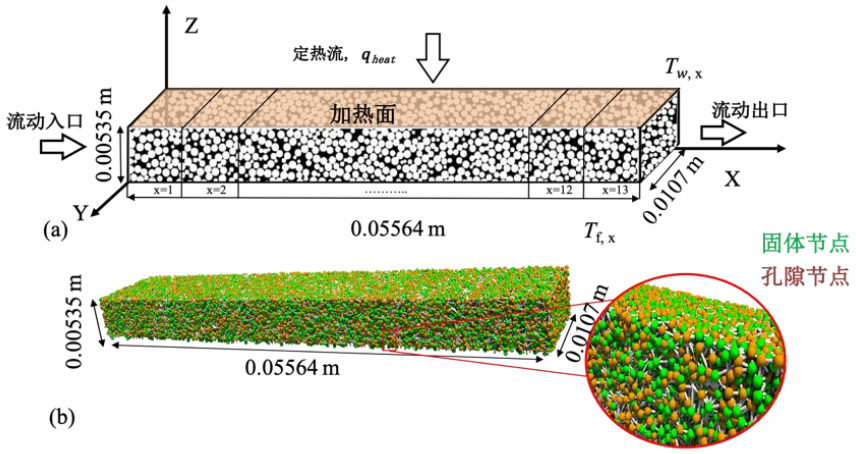


Fig. 3. 物理模型和网络模型示意图

Table 1. 模型输入参数

Parameter	Value	Parameter	Value

L	0.05564 m	W	0.0107 m
H	0.00535 m	$c_{p,f}$	4,200 J/(kg·K)
λ_f	0.679 W/(K·m)	K	1.04×10^{-10} m^2
λ_s	75 W/(K·m)	T_{f0}	300 K
d	0.428 mm	ρ	998 kg/m^3
ϕ	0.337	q_{heat}	2×10^5 W/m^2

2.1 压降结果验证

本节首先对模型的压降结果进行验证，我们将模型计算结果同经验方程[27]和 Jiang 等[26]的实验结果进行了比较。经验方程如下式所示：

$$\frac{\Delta P}{L}=\alpha\frac{(1-\phi)^2\mu_{300}u}{2\phi^3d^2}+\beta\frac{(1-\phi)\rho u^2}{\phi^3d} \tag{14}$$

其中 u 是多孔介质中流动的达西速度（m/s），μ_{300}是 300K 下的流体的动力粘度（Pa·s），α和β是形状因子，其中 Ergun 使用 150 和 1.75 [27]，Vafai 推荐 120 和 2.3 [29]；ϕ是填充床的孔隙率，d 是填充床中珠粒的直径（如 Table 1 所示）。模型所用物理如 Fig. 3 所示，其中模型的出口边界条件为固定压力，入口设为固定流量的第二类边界，而模型的其他边界为固体壁面与内部无物质交换。在流动验证中不考虑加热边界，假设流体温度恒定为 300 K。

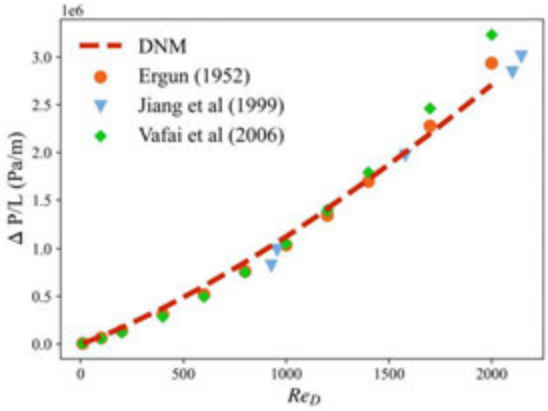


Fig. 4. 由双网络模型结果同经验方程和实验结果的对比

如 Fig. 4 所示，可以看到当Re_D < 1500 时，模型结果同经验公式和实验结果符合较好（R^2 = 0.992），当Re_D>1500 时，模型同实验结果符合，但同经验公式存在偏差，可能原因是经验公式只考虑了孔隙率和颗粒直径，假设结构为完全均质，但实际结构中还存在非均质结构。在Re_D较高时，非均质结构对于流动影响会进一步放大。

2.2 对流传热验证

本节使用物理模型结构和边界条件如 Fig. 3 所示，其中流体以恒定的温度（300K）进入多孔介质。上表面为恒定加热面，加热功率为q_{heat}，其他边界为绝热壁面，与内部无物质交换，流动边界同上节所述。我们沿着流动方向将系统分为 13 个区块，对于每个区域，计算局部传热系数h_x：

$$h_x = \frac{q_{heat}}{T_{w,x} - T_{f,x}} \tag{15}$$

其中，$T_{w,x}$是块中被加热表面的平均壁温度，$T_{f,x}$是与被加热表面相对的壁附近的平均流体温度。除了h_x外，我们还通过下式计算了平均传热系数h_m。

$$h_m = \frac{q_{heat}}{\left(T_{w,m} - T_{f,m}\right)} \tag{16}$$

其中$T_{w,m}$是加热上壁面的平均壁温度，$T_{f,m}$为靠近底面的平均流体温度。

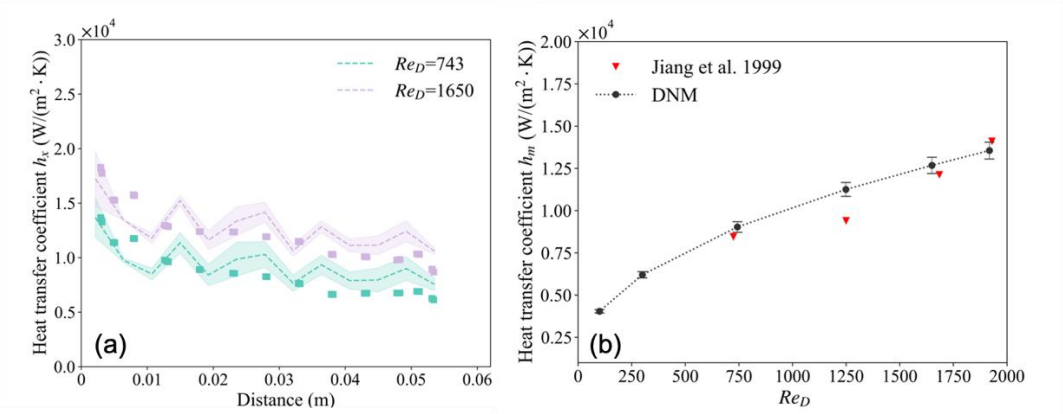


Fig. 5. DNM 同实验结果对比（a）局部对流换热系数h_x随入口距离变化（阴影区域表示 DNM 计算的不确定性）；（b）平均传热系数h_m随Re_D变化。

如 Fig. 5 所示，本模型与宏观的平均对流换热系数h_m结果的平均平方根误差为 9.45%。总的来看相比实验结果，模拟结果高估了对流换热系数，误差来源可能来自两个方面，首先是使用 DEM 堆积的小球为完全一样的球形颗粒，其理论上流体-固体接触面积是最想的，但实际使用的小球结构和直径分布更为不规则，同液体的接触的换热面积也更小；此外，本模型忽略了固体和固体之间接触热阻也对可能模拟结果产生了一些偏差。但对于一个含有 5 万多个金属小球的系统，目前还没有其他孔尺度模型可以对其进行孔隙尺度流动传热过程研究和分析。

3 结果与分析

基于上述结果可以说明本模型在对堆积床结构的流动传热模拟具有一定的准确度，可以用来研究复杂堆积结构内的流动传热问题。本节选用了物理尺寸为 0.00535 × 0.00535 × 0.00535 m^3 的堆积结构作为模型的输入结构，其中包含了 696 个青铜球（直径 0.00428 m）。其他模拟参数如 Table 1 所示。

3.1 孔隙率与渗透系数

本文通过形态学膨胀方法[21]，改变原有堆积床结构的球形颗粒的直径，如 Fig. 6（a）所示，随着膨胀算法的使用，颗粒直径逐渐变大，孔隙率随之降低。如 Fig. 6（b）所示，随着孔隙率降低，以Re_D=10 的绝对渗透系数为例，其随孔隙率以非线性方式降低，从 1.36×10^{-10} m^2 降低到 4.3×10^{-13} m^2。如 Fig. 6（c）所示，随着孔隙率降低，材料内比表面积从 2.83×10^{4} m^2/m^3 提高到 5.95×10^{4} m^2/m^3。

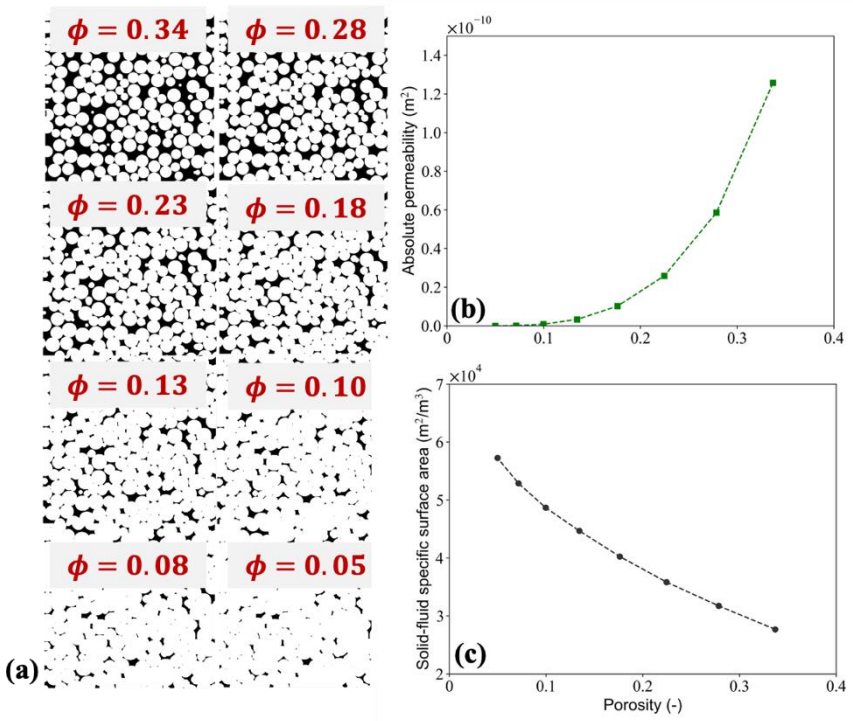


Fig. 6. （a）填充床的横截面（应用形态学膨胀算法来改变其孔隙率）；（b）Re_D=10 时的绝对渗透率和孔隙率之间关系（c）比表面面积和孔隙率之间关系。

3.2 对流换热系数

在本节中主要探究了不同孔隙率（0.05-0.337）下，对流换热系数与系统总压降（25-8000 Pa）和入口流速（5×10^{-7} m/s - 1×10^{-1} m/s）之间关系。通过系统换热系数h_{sy}来评价整体的换热能力（Eq. 17）：

$$h_{sy} = \frac{q_{heat}}{(T_{w,m} - T_{f,in})} \tag{17}$$

其中$T_{f,in}$是入口流体温度（300K），$T_{w,m}$是受热表面的平均壁温。

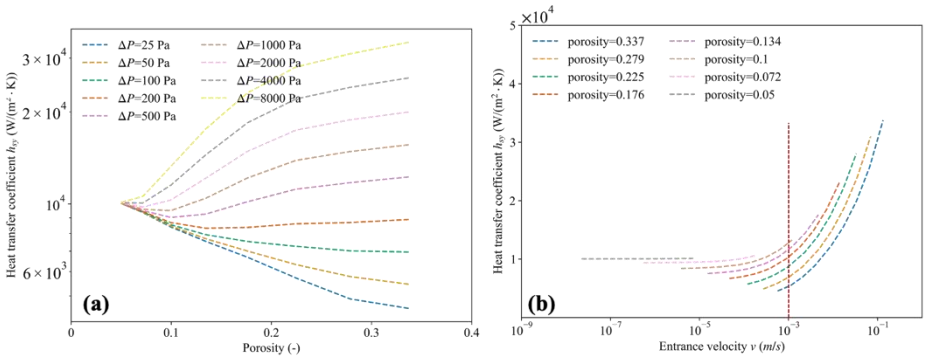


Fig. 7. (a)模拟了在不同压降下，孔隙率对系统换热系数h_{sy}的影响；(b)模拟了不同孔隙率的填充床入口速度对系统换热系数h_{sy}的影响。红色虚线表示入口流速大于 3×10^{-4}m/s 时，传热方式发生改变，由热传导为主转化为对流传热为主。

Fig. 7（a）展示了在不同压降下，孔隙率对换热能力的影响。对于低压降（≤200 Pa），热传导是主要的传热方式，可以看到低孔隙率结构的换热能力更好，因为流体导热系数低于固体导热，随着固体体积减小，h_{sy}也随之下降。对于高于 200 Pa 的工况，孔隙率的增加，h_{sy}也随之增加，这表明在此时对流是主要的热传递机制。同时也说明多孔介质中对流换热和热传导的主导关系不仅取决于孔隙结构，还取决于实际的内部的流动状态。Fig. 7（b）展示了h_{sy}与入口速度之间的关系。可以看到在相同流速下，不同结构的换热能力也不同，但低孔隙率结构的系统换热系数总是高于高孔隙率结构。这是因为在流速相同的情况下，低孔隙率的比表面积更大，换热能力更强；另一个原因是低孔隙率结构的固体体积更多，而固体导热要高于液体导热，此时导热带来的换热能力也得到了强化。此外，对于低孔隙率（0.05、0.072 和 0.1），随着进口速度的增加，热传递系数几乎不变，这也表明在这低流速条件下，热传导是主要的传热机制。

另外值得一提的是本模型具有较高的计算速率，本节中每个结构使用单核计算机，平均计算时间为 2.72 s，而根据文献对比[30]，在相同尺寸下，使用传统 DNS 方法进行孔隙尺度模拟需要接近 200 个核时。相比而言，本模型计算效率是 DNS 方法的 1×10^{5} 倍以上。这是由于传统孔隙尺度 CFD 方法需要数千万精细网格对内部的复杂结构进行描述，而本模型只需要数千个节点进行描述。

4 结论与展望

本文首先建立了一种双网络模型用于对球形堆积床多孔结构内的流动传热过程进行研究。相比传统孔隙网络模型，双网络模型不仅对孔隙相进行网络提取，同时对固体相进行了网络提取，从而能应用于兼顾固体和孔隙的流动传热过程。之后本文通过经验公式（Ergun 和 Vafai），实验测试（Jiang 等）等方式对堆积床的压降和传热系数进行验证，可以发现本模型具有一定的准确度，平均误差低于 10%。在这之后，使用形态学膨胀算法生成不同孔隙率下的多孔结构，并通过模型探究了孔隙率与渗透率和比表面积之

间的关系。同时为深入探究多孔介质内部传热机制，还计算了不同孔隙率、不同压降、不同入口流速下的系统换热系数，从中看出在在固定流体和固体物理性质的性质的前提下，多孔介质内部传热机制随流速和孔隙率变化：在低压降或者低入口流速下，热传导占主导，随着孔隙率减小，系统换热能力提升；在相同流速下，低孔隙率结构的系统换热系数要高于高孔隙率，这是因为比表面积和固体体积增加导致的。所以在考虑多孔换热器结构设计时需要综合考虑流速、压降和孔隙率之间的复杂关系。另外，对比文献发现，该模型具有较高的计算效率，相比传统孔隙尺度模拟提升接近 1 百万倍。通过本文可以证明本模型可以用于指导大型多孔换热器的快速选型和结构设计。

总的来看，本模型牺牲了部分对于孔隙内过程的详细描述，简化了其内部复杂流动和传热过程，专注于系统最主要的参数变化，着眼于体现微观过程对宏观现象的影响，具有较高的计算效率。通过实验和微观模拟来校准模型，在保证一定精度的情况下，该模型可以服务于一些大型均质/非均质多孔结构的传热传质机理和应用研究，利用其较高的计算效率结合数字结构生成、三维重构和增材制造等技术，可以快速筛选和设计适用于不同场景下的多孔结构。

参考文献

[1] Wu Zhihong, Wang Jingyu, Xie Bingjing, et al. Methane steam reforming with axial variable diameter particle structures in grille-sphere composite packed bed: A numerical study of hydrogen production performance, Energy Conversion and Management, 240: 114163, 2021

[2] 朱恂,冯云鹏,李曾敏.颗粒型固-固相变材料堆积床蓄热与放热实验[J].重庆大学学报(自然科学版),2004(12):42-44.

[3] 陈黎. 能源与环境学科中的多尺度多物理化学耦合反应输运过程数值模拟研究[D].西安交通大学,2017.

[4] 施伟,葛新石,张寅平.球形堆积床潜热蓄冷的理论研究[J].流体机械,1998(01):46-50.

[5] 胥蕊娜,吉天成,陆韬杰,姜培学.二氧化碳地质封存与增产油/气/热利用技术中关键热质传递问题研究进展[J].清华大学学报(自然科学版),2022,62(04):634-654.DOI:10.16511/j.cnki.qhdxxb.2022.25.043.

[6] 王晶钰,刘衍,杨剑,丁旭刚,王秋旺.颗粒无序堆积床内颗粒-流体对流传热系数的研究.工程热物理学报,2016,37(10):2202-2205.

[7] Jiang Peixue, Si Guangshu, Li Meng, et al. Experimental and numerical investigation of forced convection heat transfer of air in non-sintered porous media. Experimental Thermal and Fluid Science, 2004, 28(6): 545-555.

[8] Chen Li, He An, Zhao Jianlin, et al. Pore-scale modeling of complex transport phenomena in porous media. Progress in Energy and Combustion Science, 2022, 88: 100968.

[9] Weng Junqi, Zhang Qunfeng, Yu Jiahao, et al. Numerical Determination of Fluid-to-Particle Mass and Heat Transfer Coefficients in Packed Bed Reactors. AIChE Journal, e17980.

[10] Nguyen VT, Pham NH, Papavassiliou D v. Relationship between pore fluid velocity distribution and pore size distribution. *AIChE Journal*. Published online December 26, 2022.

[11] Chen Li, Zhang Lei, Kang Qinjun, et al. Nanoscale simulation of shale transport properties using the

lattice Boltzmann method: permeability and diffusivity. *Sci Rep*. 2015;5(1):8089.

[12] Al-Khulaifi Y, Lin Q, Blunt M J, et al. Pore-scale dissolution by CO2 saturated brine in a multimineral carbonate at reservoir conditions: Impact of physical and chemical heterogeneity[J]. Water Resources Research, 2019, 55(4): 3171-3193.

[13] Al-Khulaifi Y, Lin Q, Blunt M J, et al. Reaction rates in chemically heterogeneous rock: Coupled impact of structure and flow properties studied by X-ray microtomography[J]. Environmental science & technology, 2017, 51(7): 4108-4116.

[14] Hernandez-Aguirre A, Hernandez-Martinez E, López-Isunza F, et al. Framing a novel approach for pseudo continuous modeling using Direct Numerical Simulations (DNS): Fluid dynamics in a packed bed reactor. Chemical Engineering Journal. 2022;429.

[15] Raeini AQ, Bijeljic B, Blunt MJ. Generalized network modeling: Network extraction as a coarse-scale discretization of the void space of porous media. *Phys Rev E*. 2017;96(1):013312.

[16] Yang H, Balhoff MT. Pore-network modeling of particle retention in porous media. AIChE Journal. 2017;63(7):3118-3131.

[17] Liu Xinlei, Peng Chong, Bai Hongxin, et al. A pore network model for calculating pressure drop in packed beds of arbitrary-shaped particles. AIChE Journal, 2020, 66(9): e16258.

[18] Fathiganjehlou A, Eghbalmanesh A, Baltussen M W, et al. Pore network modelling of slender packed bed reactors. Chemical Engineering Science, 2023, 273: 118626.

[19] Khan ZA, Tranter T, Agnaou M, et al. Dual network extraction algorithm to investigate multiple transport processes in porous materials: Image-based modeling of pore and grain scale processes. *Comput Chem Eng*. 2019;123:64-77.

[20] Dong Hu, Blunt MJ. Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images. Phys Rev E. 2009;80(3):036307.

[21] Van Der Walt S, Schönberger JL, Nunez-Iglesias J, et al. Scikit-image: Image processing in python. *PeerJ*. 2014;2014(1).

[22] Larachi F, Hannaoui R, Horgue P, et al. X-ray micro-tomography and pore network modeling of single-phase fixed-bed reactors. Chemical Engineering Journal. 2014;240:290-306.

[23] Likhachev ER. Dependence of water viscosity on temperature and pressure. *Technical Physics*. 2003;48(4):514-515.

[24] Dixon A G, Cresswell D L. Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds[J]. AIChE Journal, 1979, 25(4): 663-676.

[25] Whitaker S. Forced Convection Heat Transfer Correlations for Flow In Pipes, Past Flat Plates, Single. *AIChE Journal*. 1972;18(2):361-371.

[26] Jiang Peixue, Wang Zhan, Ren Zipei, et al. Experimental research of fluid flow and convection heat transfer in plate channels filled with glass or metallic particles. Exp Therm Fluid Sci. 1999;20(1):45-54.

[27] Mahmoudi, Yasser, Kamel Hooman, and Kambiz Vafai, eds. Convective heat transfer in porous media. CRC Press, 2019.

[28] Ergun S. Fluid flow through packed columns. *Chem Eng Prog*. 1952;48.

[29] Vafai K., A. Bejan, W. J. Minkowycz, K. Khanafer, A Critical synthesis of pertinent models for turbulent transport through porous media, Advances in Numerical Heat Transfer, Vol. 2, Chapter 12, pp. 389–416, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2006.

[30] Koch T, Weishaupt K, Müller J, et al. A (Dual) Network Model for Heat Transfer in Porous Media. Transp Porous Media. 2021;140(1):107-141.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233182

基于显式格式的锂离子电池电化学-热耦合模型

李伟卓[1]，包志铭[1]，高清臣[1]，杜青[1*]，焦魁[1*]
（[1]天津大学，内燃机燃烧学国家重点实验室 300350）
(Email: duqing@tju.edu.cn; kjiao@tju.edu.cn)

摘要：在大尺度热管理系统仿真过程中，考虑到计算成本，锂离子电池的产热模型通常基于非耦合热模型或者电-热耦合模型。较电化学-热耦合模型而言，这两种模型对实验数据的依赖性更强，适用性更弱，且难以更准确地描述锂离子电池在运行过程中发生的电化学反应和释放的热能。本文基于OpenFOAM开源平台搭建了可用于大尺度热管理仿真的锂离子电池电化学-热耦合模型，其中电化学子模型以一维显式格式与三维热子模型相耦合，耦合过程遍历热模型每一个网格。该模型可以快速准确地反映电池在不同倍率下的放电电压和温度变化。基于该模型进一步探究了电池阻抗变化、产热机理和单体不一致对模组温度分布的影响。分析结果表明，在高倍率下，欧姆热会成为电池产热的主要热源。当不一致电池位于模组最外侧时，模组中最大温差越大，但随其位置逐渐向中间位置移动，模组中的最大温差逐渐降低。

关键词：锂离子电池；电化学热耦合；显式格式；热特性；数值计算。

0 前言

全球气候变暖对人类社会赖以生存的自然环境构成了巨大威胁，已经成为当今人类社会可持续发展的重大挑战之一。截至目前，世界上大约有130个国家和地区已经提出了实现碳中和的倡议和目标。绿色、低碳和可持续发展已经成为当今国际共识。电动汽车包括纯电动汽车、插电式混合动力汽车和混合动力汽车可以减轻对化石燃料的依赖，降低温室气体的排放，因此近些年来吸引了政策制定者和汽车制造商的广泛关注[1]。锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、低成本和低自放电率等优势，是目前电动汽车动力源的首选[2]。但是锂离子电池对工作温度区间要求严格，从安全性和寿命的角度考虑，其最佳工作温度范围通常在20~40℃[3]。因此，解析锂离子电池运行过程中的产热机理和发展高精度温控技术是最大限度发挥锂离子电池性能的重要途径。

数值仿真技术具有消耗资源少、迭代周期短等优势，被广泛应用于锂离子电池热特性分析和热管理系统开发中[4]。在电池热管理仿真过程中，锂离子电池热模型的准确性将直接决定着仿真结果的有效性。锂离子电池是一个复杂的电化学系统，涉及强耦合的传热传质过程和电化学反应。根据建模原理，锂离子电池热模型可以分为非耦合热模型、电-热耦合模型和电化学-热耦合模型[5]。其中非热耦合模型和电-热耦合模型主要基于经验模型和等效电路模型，其精度高度依赖宏观实验测试数据，适用性较弱；难以反映电

基金项目：国家自然科学基金 (No.51921004, No. 51976138)

池内部多物理场分布信息；难以描述电池内部热生成机制。电化学–热耦合模型将电化学模型与热模型进行耦合，利用电化学模型得到的电流和电势来计算热模型的生成热。电化学模型，即纽曼 P2D 模型[6]，可以描述电池基本组件包括集流板、电极和隔膜在内的物理化学过程，揭示电池内部浓度场和电势场的分布信息。因此，电化学—热耦合模型具有更高的计算精度，被广泛应用于电池结构优化以及电化学和热特性分析。例如，Samba 等人[7]基于三维层状电化学—热耦合模型探究了软包电池极耳布置的影响。他们的结果表明对称布置的极耳设计较同侧布置设计具有更加均匀的电势和温度分布以及更高的活性材料利用率。Li 等人[8]通过三维电化学—热耦合模拟，揭示了定向孔电极结构对锂离子传输的促进机理。但是当计算尺度上升到电芯尺度时，考虑部件具体结构的三维层状电化学–热耦合模型将会面临巨大的计算需求且难以收敛。集总热模型忽略电池内部层状结构，将电化学模型以一维形式与三维热模型相耦合可以很好地满足电芯尺度的仿真需求。并且，电化学模型仍然保留了沿厚度方向的物理场空间分布信息。Mei 等人[9]建立了 26650 圆柱电池的三维集总热模型 ，并且对比分析了电池充放电过程中的热特性。他们还探究了软包电池中电极设计参数包括电极厚度、颗粒半径和孔隙率等参数对电池性能以及内部分布的影响[10]。但是，现有的集总热模型简化过多，热模型的全部计算域均共用一个电化学模型，如图 1a 所示。电化学模型和热模型之间的温度和热源项交换均为各自系统的平均值。这样就难以反映电芯内部因温度不均匀分布导致的电化学特征差异。此外，随着仿真尺度进一步上升到模组甚至电堆层级，特别是与流体计算耦合时，常规的电化学-热耦合模型又难以满足大尺度的计算需求，因此又需要对该模型进一步简化降阶。

本文基于 OpenFOAM 开源软件开发了基于显式格式的锂离子电池电化学-热耦合模型。该模型忽略了物理场在电池部件中的不均匀分布，将电化学子模型以一维显式格式与三维热模型相耦合，并且该过程遍历热模型的每一个网格。该模型具有良好的精度，可以准确预测不同倍率下电芯的放电电压与温度变化，分析电芯内部热生成机制，并且具有较高的仿真效率，可用作大尺度电池热管理仿真系统中的产热模型。

1 模型开发

1.1 模型描述和假设

电化学-热耦合模型示意图如图 1b 所示。电芯作为电池的核心工作单元由极片叠加或卷绕制成。单层极片由负极集流体（通常为铜箔）、负极、隔膜、正极和正极集流体（通常为铝箔）组成。在本文模型中，负极材料为石墨，正极材料为 NCM，并假定正负极活性材料为大小一致且均匀分布的球体颗粒，反应过程中无气体和其它副反应发生。该模型根据功能可以分为两个子模型：热子模型和电化学子模型。其中热模型为三维模型，用于描述热沿电池各个方向的传递。电化学模型为一维模型，只考虑物理场沿极片厚度方向的变化，忽略了沿高度方向的不均匀效应。为了进一步提升计算效率，模型在厚度方向，忽略了部件中的不均匀分布，将各个部件简化为一点。两个子模型之间物理量的交换过程遍历热模型的每一个网格，如此因温度分布不均匀导致的电化学特征差异便可以囊括其中。

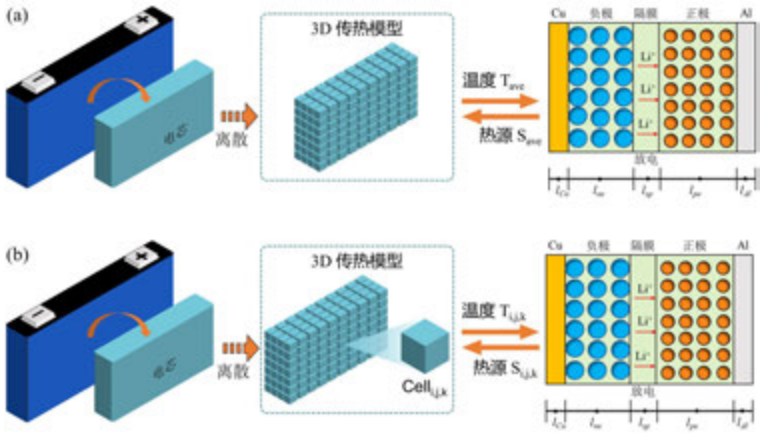


图 1 电化学—热耦合模型示意图：(a)常规集总热模型；(b)细化集总热模型

1.2 控制方程

电化学子模型主要由离子电势守恒方程、电子电势守恒方程、固相组分守恒方程和液相组分守恒方程组成，具体如下：

固相电势守恒方程：

$$\frac{\partial}{\partial x}(\sigma_s^{eff}\frac{\partial \varphi_s}{\partial x})-j=0 \tag{1}$$

式中：φ_s 为固相电势，V；σ_s^{eff} 为固相有效电导率，S/m；j 为体积交换电流密度，A/m^3。

液相电势守恒方程：

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\sigma_e^{eff}\frac{\partial \varphi_e}{\partial x}+k_D^{eff}\frac{\partial(\ln c_e)}{\partial x}\right)+j=0 \tag{2}$$

式中：φ_e 为固相电势，V；σ_e^{eff} 为液相有效电导率，S/m；R 为通用气体常数，J/(mol·K)；F 为法拉第常数，C/mol。

固相锂离子守恒方程：

$$\frac{\partial c_s}{\partial t}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(D_s r^2\frac{\partial c_s}{\partial r}\right) \tag{3a}$$

$$-D_s\frac{\partial c_s}{\partial r}\bigg|_{r=r_s}=\frac{j}{a_s F} \tag{3b}$$

式中：c_s 为固相中锂离子的浓度，mol/m^3；D_s 为固相扩散系数，m^2/s，a_s 为比表面积（定义为 $3\varepsilon_s/r_s$），1/m；

液相锂离子守恒方程：

$$\frac{\partial(\varepsilon_e c_e)}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D_e^{eff}\frac{\partial c_e}{\partial x}\right)+\frac{(1-t_+)}{F}j \tag{5}$$

式中：c_e 为固相中锂离子的浓度，mol/m^3；D_e 为固相扩散系数，m^2/s；ε_e 为液相体积分数；t_+ 为离子转移系数。

锂离子在固液界面的脱嵌由 Butler-Volmer 来描述：

$$j = a_s i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right\} \tag{6}$$

式中：i_0为参考交换电流密度，A/m²；α_a和α_c分别为阳极和阴极转移系数；η为过电势，V。其中参考交换电流密度和过电势分别定义如下，

$$i_0 = Fkc_e^{\alpha_a} \left(c_{s,\max} - c_{s,sur} \right)^{\alpha_a} c_{s,sur}^{\alpha_c} \tag{7a}$$

$$\eta = \varphi_s - \varphi_e - U - \frac{j}{a_s} R_{film} \tag{7b}$$

式中：k为反应速率常数，$m^{2.5}/(mol^{0.5}\cdot s)$；$c_{s,max}$和$c_{s,sur}$为固相最大锂离子浓度和颗粒表层锂离子浓度，$mol/m^3$；$U$为开路电压，V；$R_{film}$为薄膜阻抗，$\Omega\cdot m^2$。

热子模型仅包含能量守恒方程并且忽略电池内部的对流传热和辐射传热，表述如下

$$\frac{\partial \left(\rho C_p T \right)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\lambda \nabla T \right) + S_{T,rea} + S_{T,act} + S_{T,ohm} \tag{9}$$

式中：ρ为组件密度，kg/m^3；C_p为定压比热容，J/(kg·K)；T为温度，K；λ为热导率，W/(m·K)；$S_{T,rea}$，$S_{T,act}$和$S_{T,ohm}$分别为反应热 、活化热和欧姆热，W/m^3。电化学模型与热模型的耦合通过上述三个热源项来实现，表达式如下，

$$S_{T,rea} = \int_0^L jT \frac{\Delta S}{F} \, \mathrm{d}x / L \tag{10a}$$

$$S_{T,act} = \int_0^L j \left(\varphi_s - \varphi_e - U \right) \mathrm{d}x / L \tag{10b}$$

$$S_{ohm} = \int_0^L \sigma_s^{\mathrm{eff}} \left(\frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right)^2 + \sigma_e^{\mathrm{eff}} \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \right)^2 + k_D^{\mathrm{eff}} \left(\frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \right) \mathrm{d}x / L \tag{10c}$$

三维热模型中为匀质模型，忽略了电池的层状结构，整体参数定义如下：

$$\rho = \frac{\sum \rho_i V_i}{\sum V_i} \tag{11a}$$

$$C_p = \frac{\sum C_{p,i} V_i}{\sum V_i} \tag{11b}$$

$$\lambda_y = \lambda_z = \frac{\sum \lambda_i l_i}{\sum l_i} \tag{11c}$$

$$\lambda_x = \sum l_i / \sum \frac{l_i}{\lambda_i} \tag{11d}$$

上述模型相关参数和表达式见表 1 和表 2。

表 1 模型参数

参数	单位	负极集流体	负极	隔膜	正极	正极集流体	电解液
l	μm	10	64	25	53	15	

ε_s			0.55	0.6	0.43		
ε_e			0.32	0.4	0.33		
r_s	μm		10		5		
$c_{s,max}$	mol/m^3		31370		68160		
x_0/y_0	mol/m^3		0.9		0.38		
$c_{e,0}$	mol/m^3						1000
σ	S/m		100		10		
α_a/α_c			0.5		0.5		
k	m$^{2.5}$/(mol$^{0.5}$s)		2.507e-10		3.846e-11		
E_k	kJ/mol		68		50		
R_{film}	Ω cm^2		10		10		
D_s	m^2/s		1.6e-14(1.5-x)$^{1.5}$		3e-14		
E_D	kJ/mol		26		26		
ρ	kg/m^3	8700	1889	492	2918	2700	1210
C_p	J/(kg K)	396	641	1883	800	897	1518
λ	W/(m K)	398	1.04	0.5	1.48	237	0.099

表 2 温度相关参数

参数	表达式
固相扩散系数	$D_s = D_{s,ref}\exp\left(-\frac{E_D}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$
液相扩散系数	$D_e = 1010\exp\left(1.01c_e\right)\exp\left(\frac{-1560}{T}\right)\exp\left(\frac{-487}{T}c_e\right)10^{-10}\varepsilon^{1.5}$
离子电导率	$\sigma_e = 0.521\left(1+\left(T-228\right)\right)c_e\frac{\left(1-1.06\sqrt{c_e}+0.353c_e\left(1-0.00359\exp\left(\frac{1000}{T}\right)\right)\right)}{1+c_e^4\left(0.00148\exp\left(\frac{1000}{T}\right)\right)}0.1\varepsilon^{1.5}$
热力学因子	$k_D^{eff} = -\frac{2RT\sigma_e^{eff}}{F}\left(0.601-0.24c_e^{0.5}+0.982\left(1-0.0052\left(T-294\right)\right)c_e^{1.5}\right)$
反应速率	$k = k_{ref}\exp\left(-\frac{E_k}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$

开路电压

$$U = U_{oc,ref} + \frac{\Delta S}{F}\left(T - T_{ref}\right)$$

$$U_{oc,ref,an} = 0.1493 + 0.8439\exp\left(-61.79x\right) + 0.3824\exp\left(-665.8x\right) - \exp\left(39.42x - 41.92\right) - 0.0313\arctan\left(25.59x - 4.099\right)$$

$$U_{oc,ref,ca} = 6.0826 - 6.9922y + 7.1062y^2 - 0.54549\times10^{-4}\exp\left(124.23y - 114.2593\right) - 2.5947y^3$$

$$x / y = c_s / c_{s,\max}$$

1.3 数值方法

本文将部件沿其厚度方向简化成一点，采用显式离散算法来直接求解一维电化学子模型，省去耗时的迭代过程，从而提高电化学-热耦合模型计算效率，使其能够代替大尺度热管理仿真系统中的产热模型。

电势守恒方程离散化处理后，表达式如下：

$$\varphi_{s,nc}^{t} = \frac{I_{app}}{\sigma_{nc}} \cdot \frac{l_{nc}}{2} \tag{12a}$$

$$\varphi_{s,ne}^{t} = \frac{I_{app}}{\sigma_{ncne}} \cdot \left(\frac{l_{nc} + l_{ne}}{2}\right) + \varphi_{s,nc}^{t} \tag{12b}$$

$$\varphi_{e,ne}^{t} = \varphi_{s,ne}^{t} - U_{ne} - iR_f - \frac{RT}{\alpha F}\operatorname{asinh}\left(\frac{-I_{app}}{2i_0 a_{s,ne} l_{ne}}\right) \tag{12c}$$

$$\varphi_{e,sp}^{t} = \frac{I_{app}}{k_{nesp}} \cdot \left(\frac{l_{sp} + l_{ne}}{2}\right) + \varphi_{e,ne}^{t} + \frac{2\mathrm{RT}}{F}\nu\left(\ln c_{sp}^{t} - \ln c_{ne}^{t}\right) \tag{12d}$$

$$\varphi_{e,pe}^{t} = \frac{I_{app}}{k_{pesp}} \cdot \left(\frac{l_{sp} + l_{pe}}{2}\right) + \varphi_{e,sp}^{t} + \frac{2RT}{F}\nu\left(\ln c_{pe}^{t} - \ln c_{sp}^{t}\right) \tag{12e}$$

$$\varphi_{s,pe}^{t} = \varphi_{e,pe}^{t} + U_{pe} + iR_f + \frac{RT}{\alpha F}\operatorname{asinh}\left(\frac{I_{app}}{2i_0 a_{s,pe} l_{pe}}\right) \tag{12f}$$

$$\varphi_{s,pc}^{t} = \frac{I_{app}}{\sigma_{pcpe}} \cdot \left(\frac{l_{pc} + l_{pe}}{2}\right) + \varphi_{s,pe}^{t} \tag{12g}$$

式中下标 ncne、nesp、pesp、pcpe 分别代表负极集流板与负极交界面，负极与隔膜交界面，正极与隔膜交界面，正极集流板与正极交界面。界面处物性参数采用调和平均法计算得出。

液相组分守恒方程显式离散后表达如下：

$$c_{e,ne}^{t+\Delta t} = c_{e,ne}^{t} + \frac{D_{e,nesp}\Delta t}{\varepsilon_{e,ne} l_{ne}} \frac{c_{e,sp}^{t} - c_{e,ne}^{t}}{\frac{l_{sp} + l_{ne}}{2}} - \frac{\left(1 - t_{+}\right) I_{app}\Delta t}{\varepsilon_{e,ne} l_{ne} F} \tag{13a}$$

$$c_{e,sp}^{t+\Delta t}=c_{e,sp}^{t}+\frac{\Delta t}{\varepsilon_{e,sp}l_{sp}}\left(D_{e,nesp}\frac{c_{e,ne}^{t}-c_{e,sp}^{t}}{\frac{l_{ne}+l_{sp}}{2}}+D_{e,pesp}\frac{c_{e,pe}^{t}-c_{e,sp}^{t}}{\frac{l_{pe}+l_{sp}}{2}}\right) \tag{13b}$$

$$c_{e,pe}^{t+\Delta t}=c_{e,pe}^{t}+\frac{D_{e,pesp}\Delta t}{\varepsilon_{e}l_{pe}}\frac{c_{e,sp}^{t}-c_{e,pe}^{t}}{\frac{l_{sp}+l_{pe}}{2}}+\frac{(1-t_{+})I_{app}\Delta t}{\varepsilon_{e}l_{pe}F} \tag{13c}$$

固相组分守恒方程沿颗粒径向方向显式离散（5 层节点），表达式如下：

$$c_{s,1}^{t+\Delta t}=\frac{3D\Delta t}{r^{2}}c_{s,2}^{t}+\left(1-\frac{3D\Delta t}{r^{2}}\right)c_{s,1}^{t} \tag{14a}$$

$$c_{s,2}^{t+\Delta t}=\frac{12D\Delta t}{7r^{2}}c_{s,3}^{t}+\left(1-\frac{15D\Delta t}{7r^{2}}\right)c_{s,2}^{t}+\frac{3D\Delta t}{7r^{2}}c_{s,1}^{t} \tag{14b}$$

$$c_{s,3}^{t+\Delta t}=\frac{27D\Delta t}{19r^{2}}c_{s,4}^{t}+\left(1-\frac{39D\Delta t}{19r^{2}}\right)c_{s,3}^{t}+\frac{12D\Delta t}{19r^{2}}c_{s,2}^{t} \tag{15c}$$

$$c_{s,4}^{t+\Delta t}=\frac{48D\Delta t}{37r^{2}}c_{s,5}^{t}+\left(1-\frac{75D\Delta t}{37r^{2}}\right)c_{s,4}^{t}+\frac{27D\Delta t}{37r^{2}}c_{s,3}^{t} \tag{15d}$$

$$c_{s,5}^{t+\Delta t}=\left(1-\frac{48D\Delta t}{61r^{2}}\right)c_{s,5}^{t}+\frac{48D\Delta t}{61r^{2}}c_{s,4}^{t}+\frac{75Q\Delta t}{61r} \tag{15e}$$

2 结果与讨论

2.1 模型验证

图 2 示出了在强制对流条件下 h=60W/(m^{2}K)，模型预测的充、放电电压和温度变化曲线与相应实验数据[11]的对比结果。可以看出随着放电倍率的增加，电池电压逐渐降低，充电过程反之，但充放电过程的温升均随倍率的增加而逐渐加快。这主要是因为较大的电流造成了电池内部较大的极化。还可以看出，在充电过程中电芯温升速率逐渐降低；在放电过程中，温升速率呈快-慢-快的趋势，这一规律将在后续的分析中进行解释。整体来看，在充-放电倍率 1 C 到 5 C 之间，模型对充放电过程的预测结果能够较好地与实验值相吻合。但是两者之间也存在较小的误差，并且误差随倍率的增加而增大，特别是温度曲线的误差。这些误差可能来源于忽略了组件内部的不均匀分布效应，倍率越高，内部不均匀效应的影响越大。

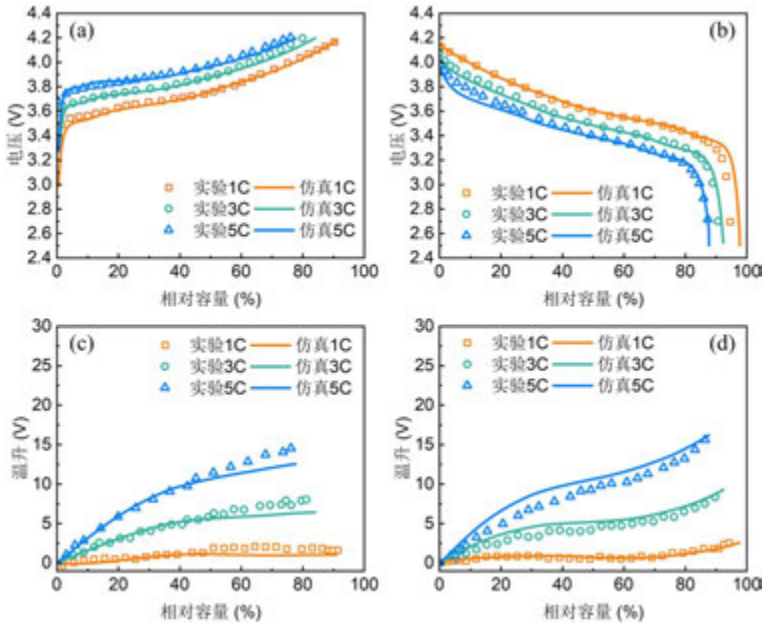


图 2 模型验证：放电电压与温升曲线[11]：(a) 充电电压；(b) 放电电压；(c) 充电温升；(d) 放电温升

2.2 阻抗特性分析

图 3 给出了电芯在充-放电过程中面积比阻抗的变化规律。阻抗的定义可以参见文献[12]。从图中可以看出充-放电过程中扩散阻抗和界面反应阻抗呈大体对称分布。扩散阻抗的变化与电极平衡电位直接相关，随着充-放电深度的增加，阳极扩散阻抗呈现出两个驼峰，分别对应石墨平衡电压中的两个波动点。负极界面反应阻抗高于正极，主要是因为正极活性物质颗粒较大，比表面积较高所致。离子阻抗呈现出先增加后降低的变化规律，这主要是因为锂离子脱嵌过程优先发生在隔膜附近，离子传输距离短。随着反应的进行离子传输距离增加，所以在初期呈现出阻抗增加的规律。但是由于反应产热，电池温度不断升高，离子扩散速率和电导率均之间增加，从而会导致充-放电后期阻抗的降低。此外，从整体来看，电解液中离子阻抗高于界面反应阻抗高于颗粒中扩散阻抗。模型所体现的规律与文献中[13]相一致。从而也可以说明，本文建立的电化学-热耦合模型不仅能从电压和温度上预测电池行为，也能够正确体现电池内阻的变化规律。

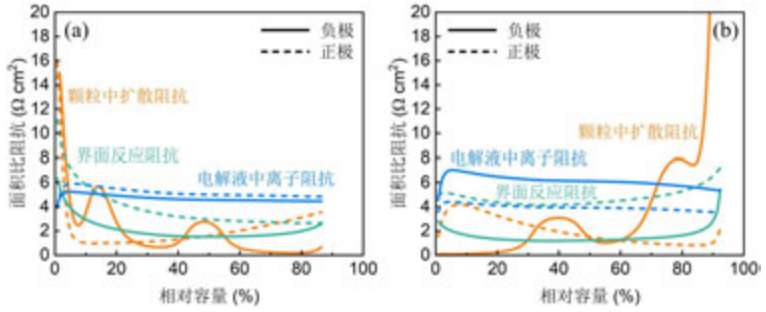


图 3 充-放电倍率 3C 条件下阻抗特性：(a) 充电；(b) 放电。

2.2 热特性分析

电池在运行过程中会连续不断地产生热量，热量不断积累引起电池温度上升。因此，

进一步探究电池内部产热规律对开发高效热管理系统显得尤为重要。热量按照其来源可以被分为可逆热和不可逆热，不可逆热包括欧姆热和活化热。本节基于锂离子电池显式电化学-热耦合模型详细分析了在不同充-放电倍率下各种热源随充-放电深度的变化规律以及电芯内部温度的分布情况。

图 4 a-e 分别给出了电池在充-放倍率为 1C、3C 和 5C 条件下，电芯活化热、反应热、欧姆热以及它们的总产热功率随充-放电深度的变化规律。可以看出，在低倍率 1 C 时，总产热功率的变化趋势与可逆热几乎相一致，活化热与欧姆热变化平缓且贡献率大致相当。可逆热的变化规律主要取决于正负极材料的的熵变特性。随着充-放电倍率的增加，液相欧姆热贡献率逐渐超过活化热贡献率。并且欧姆热呈现出先增加后降低的变化趋势。这是因为在充-放电初期较快的反应速率和迟缓的离子扩散速度导致了液相浓度在电极内部较大的浓度梯度，致使离子欧姆阻抗增加。反过来，由于阻抗增加导致的温度快速上升又加速了离子传输速度，致使欧姆阻抗逐渐降低。

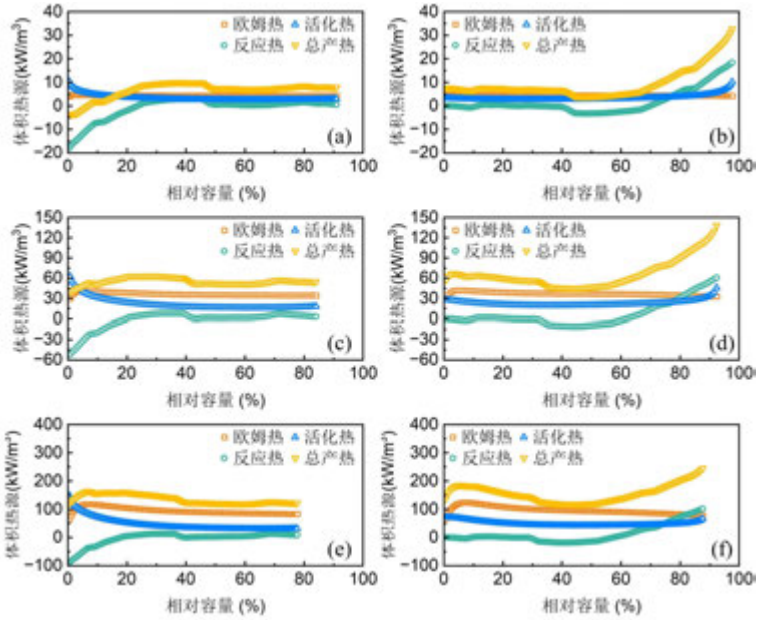


图 4 不同充、放电倍率下电芯体积平均产热功率：(a) 1C 充电；(b) 1C 放电；(c) 3C 充电；(d) 3C 放电；(e) 5C 充电；(f) 5C 放电。

图 5 给出了在倍率为 3C 时，不同充-放电阶段电芯中心截面温度分布云图。电池四周均为对流换热边界。温度标尺范围按照实际最大最小温度设置，其差值可以反映电池内部最大温差。从图中可以看出电芯中部温度最高，沿四周逐渐降低。温度梯度主要沿电芯厚度方向，这是该方向较低的热导率造成的。另外可以看出电芯顶部温度低于电芯底部，这是因为方形电池顶部的盖板结构容纳和导走了更多的热量。随着充-放电深度从 20%增加到 80%电芯温度及内部温差逐渐增加。充电过程电芯最大温差增加到 1.01K，放电过程最大温差略高于充电过程为 1.17K。还可以看出在充-放电初期阶段（相对容量 20%），充电过程的电芯温度略小于放电过程，这是由于在充电过程中可逆反应初期的吸热过程导致的。随着充-放电深度逐渐增加到 50%，充电总产热功率逐渐增加，而放电总

产热功率逐渐降低，因此在充-放电过程中期充电温度及温差要稍微高于放电过程。但是随着放电后期电芯产热功率的增加，电芯温度与温差又超过充电过程。

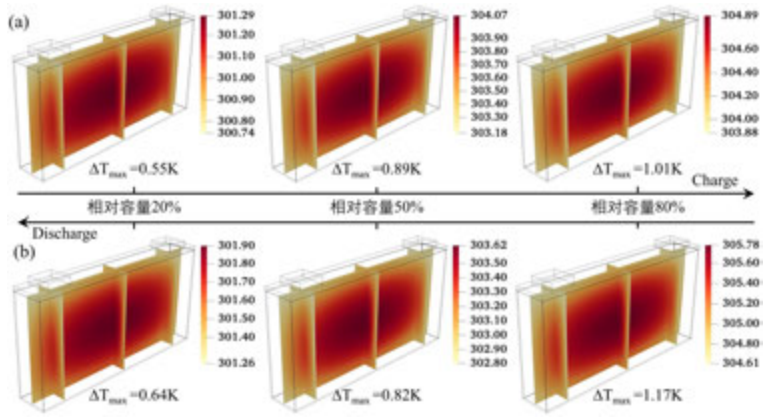


图 5 3C 充-放电过程中电芯截面温度分布: (a)充电；(b)放电。

2.3 单体不一致性对模组温度分布的影响

图 6(a)给出了一个由 8 块电芯组成的模组结构示意图。在长期的使用过程中，由于散热的不均匀性，会出现电池容量衰减导致的单体不一致问题。因为电池内阻随 SOC 的变化而变化，而内阻会进一步影响电池热生成速率，所以单体不一致性又会导致温度的不均匀性。本节探究了在 3C 放电条件下，模组中不同位置的电池不一致性对最大温差和温度分布的影响。

图 6(b)展示出了在绝热边界条件下，不同位置电芯初始 SOC 变化对最大温差的影响。例如，当探究放电过程中最外侧电池不一致影响时，将电芯 1 的初始 SOC 设置为 0.8，其它电芯均设置为 1。后续电芯 2、3、4 也进行同样的设置。从图 6(b)中可以看出最外侧电池不一致对模组最大温差的影响最为显著，越靠近内部影响越小。最大温差随着放电过程的深入呈先增加后降低再增加的变化趋势，在放电结束时，温度差异最大。电芯 1、2、3 和 4 的初始 SOC 变化对应的最大温差依次为 2.70 ℃，2.12 ℃，2.02 ℃和 1.95 ℃。最大温差的变化趋势主要受热生成速率随 SOC 变化的影响。如图 6 所示，在放电后期电芯热生成速率逐渐加快。因此，设定初始 SOC 变化的电池会率先进入放电后期的快速升温阶段，其它正常电池的产热速率相对较低，导致单体电池间的温差快速增加。

图 6 示出了在不同位置的单体电芯初始 SOC 不一致条件下模组温度的分布与演变云图。以最外侧电芯初始 SOC 不一致为例，如图 6(a)所示，当电芯 1 的提取容量在 30%~60%区间时，其热生成速率最低，因此导致其温度最低，热量会从旁边的电池向其传递。当电芯 1 提取容量逐渐增加到 60%时，电芯 1 的产热速率开始增加，此阶段其它电池的产热速率相对较低。但是随着电芯 1 的提取容量进一步从 60%增加到 90%，电芯 1 温度快速升高，其它电芯升温缓慢，单体间温度差异逐渐拉大。此外，随着差异化的电池位置向内部移动，模组的温度差异逐渐降低。这是因为位于内部的电芯温差可以更好的被其周围电池消除。

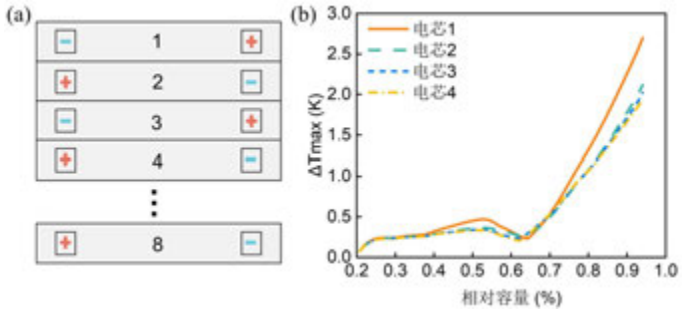


图 6 单体不一致对最大温差的影响

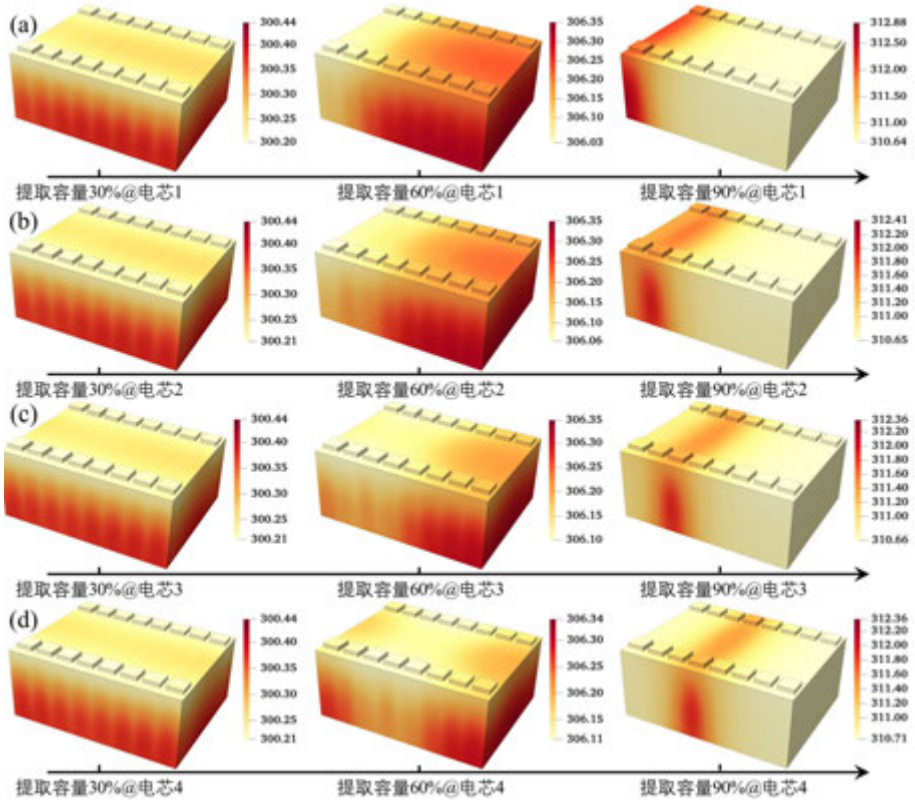


图 6 单体不一致对温度分布的影响: (a) SOC1=20%; (b) SOC2=20%; (c) SOC3=20%

3 结　论

本文基于 OpenFOAM 软件搭建了锂离子电池电化学-热耦合模型，其中电化学子模型以一维显式格式与三维热子模型相耦合。该模型能够较准确地模拟电池在不同倍率的放电过程中电压和温度的变化，并且显式格式较隐式格式具有更快的计算速度，使得该模型可用作大尺度电池热管理仿真中的产热模型。此外，基于该模型进一步分析了电池内部的热生成机制和单体不一致对电池热分布的影响。结果表明，在低倍率放电条件下，欧姆热与活化热贡献率大致相当，但随着倍率的增加，欧姆热会逐渐超过活化热。电池单体不一致会影响模组中的温度分布的均匀性。通过对不同位置电池的不一致性探究得

出，当不一致电池位于模组最外侧时，放电结束时模组的最大温差最大，而当不一致电池位于靠近中间位置时，模组温度一致性相对更好。

参考文献

[1] R. Cagtay Sahin, Sinan Gocmen, Erdal Cetkin. Thermal management system for air-cooled battery packs with flow-disturbing structures. Journal of Power Sources, 2022, 551:232214.

[2] 韦雪晴, 邓海鹏, 周 宇, 王冰川. 锂离子电池组的三维电化学-热耦合仿真分析. 储能科学与技术, 2022, 11(12):3965-3977.

[3] Zhang Shun-Bo, He Xuan, Long Nan-Chong, et al. Improving the air-cooling performance for lithium-ion battery packs by changing the air flow pattern. Applied Thermal Engineering, 2023, 221:119825.

[4] 徐文军, 胡 芃. 基于电化学－热耦合模型的 21700 型锂离子电池充放电过程热行为分析. 中国科学技术大学学报, 2020, 50(5):645-653.

[5] 张杭, 云凤玲, 沈雪玲等. 锂离子电池热模型研究进展. 中国有色金属学报, 2023, 33(3):817-828.

[6] Marc Doyle, Thomas F. Fuller, John Newman. Modeling of GalvanostaticCharge and Discharge of the Lithium/Polymer/InsertionCell. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(6): 1526-1533.

[7] Ahmadou Samba, Noshin Omar, Hamid Gualous, et al. Impact of Tab Location on Large Format Lithium-Ion Pouch Cell Based on Fully Coupled Tree-Dimensional Electrochemical-Thermal Modeling. Electrochimica Acta, 2014, 147:319-329.

[8] Weizhuo Li, Qing Du, Guannan Guo. Enhanced electrochemical and thermal behavior of lithium-ion batteries with ultrathick electrodes via oriented pores. Applied Thermal Engineering, 2023, 228:120555.

[9] Wenxin Mei, Huang Li, Chunpeng Zhao, et al. Numerical study on thermal characteristics comparison between charge and discharge process for lithium ion battery. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 162:120319.

[10] Wenxin Mei, Haodong Chen, Jinhua Sun, et al. The effect of electrode design parameters on battery performance and optimization of electrode thickness based on the electrochemical-thermal coupling model. Sustainable Energy Fuels, 2019, 3, 148-165.

[11] Chao-Yang Wang, Terrence Xu, Shanhai Ge, et al. A Fast Rechargeable Lithium-Ion Battery at Subfreezing Temperatures. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163:A1944-A1950.

[12] Weizhuo Li, Zhiming Bao, Jiaqi Wang, et al. Comparative simulation of thin-film and bulk-type all-solid-state batteries under adiabatic and isothermal conditions. Applied Thermal Engineering, 2023, 223: 119957.

[13] Yan Ji, Yancheng Zhang, Chao-Yang Wang. Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160 : A636-A649.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：14xxxx

$Ca(OH)_2$ 脱水过程数值研究及强化

张严心[1]，陈黎*[1]，周宇昊[2]，陶文铨[1]
1.西安交通大学·能源与动力工程学院·热流科学与工程教育部重点实验室，西安·710049
2.华电电力科学研究院有限公司，杭州 310030
Tel: 18966722665 Email: lichennht08@mail.xjtu.edu.cn

摘要：建立了 $Ca(OH)_2/CaO$ 反应器脱水过程的多孔介质流动换热模型，对 $Ca(OH)_2/CaO$ 热化学储能系统的脱水过程进行了三维数值模拟研究，分析了储能系统在脱水过程中温度、反应物浓度、反应程度的动态变化规律，并针对该反应系统设计了十字交叉的多孔通道及金属板来强化传热及传质。结果表明：添加多孔通道一方面可以强化传热，另一方面多孔结构可以作为水蒸气的扩散通道，减小蒸汽扩散阻力，强化传质；添加金属板可以强化传热，且其脱水性能优于添加多孔通道的工况；对于研究尺寸下的反应器，强化传热对反应系统性能的提升作用优于强化传质。研究结果可为热化学储能反应器的结构优化与性能提升提供一定的参考价值。

关键词：热化学储能；$Ca(OH)_2/CaO$；多孔介质；多孔通道

0 前言

风能、太阳能等可再生能源受到人们的广泛关注。为实现可再生能源利用从间歇性向持续性的转变，热化学储能（Thermochemical Energy Storage，TCES）技术应运而生。热化学储能具有储能量大、可灵活调控、安全可靠、长期储存热损失小、价格低廉等诸多优点[1]，因此被认为是未来最有前景的储热方式之一。

目前关于 TCES 的研究还集中在基础研究阶段，主要包括以下几个方面：热化学储能复合材料的制备与研究[2-3]、储能材料热循环稳定性研究[4]、储能反应反应器设计及实验条件分析及储能系统优化[5]。针对 $Ca(OH)_2/CaO$ 体系的反应器设计及反应过程规律，研究者主要开展了模拟及实验研究。Schaube[6]等对直接接触式固定床反应器中 $Ca(OH)_2/CaO$ 脱水/水合过程进行了数值模拟研究，分析了脱水/水合过程中主要参数的影响，并通过实验对数值模拟结果进行了验证[7]。Risthaus[8]等使用基于犁式混合器的流化床反应器进行了 $Ca(OH)_2/CaO$ 水合实验，获得了较好的传热性能，测量了反应器在固定床和机械流化床的操作模式下的功率密度，分别为 380±76 W/m^2 和 3080 ± 650 W/m^2。Bian[9]等设计了 $Ca(OH)_2/CaO$ 大型流化床反应器，研究了粒径、流化次数、水合蒸汽浓度、初始温度等因素对流化床反应器中 CaO 放热性能的影响。Uchino[10]等研究了 $Ca(OH)_2/CaO$ 热化学储能集成系统的发电过程，从储能效率和整体能效的角度对集成系统性能进行了评估。

在数值模拟方面，Liu[11]等建立了 $Ca(OH)_2/CaO$ 预埋式管束反应器模型，从储热速率和反应时间两个方面分析了反应器的储热性能，分析了孔隙率、排气压力、热管半径

等参数对反应性能的影响。Han[12]等设计了多层反应区反应器，并基于该多层反应器建立了多物理场耦合的热化学储能数学模型，得到的温度、压力、转化率等特性数据为热化学储能反应器设计与优化提供了参考。Uchino[13]等建立了基于 $Ca(OH)_2/CaO$ 热化学储能流化床反应器的动态模型，以波动的可再生能源作为热源对反应系统进行了评估，分别使用水蒸气和氮气作为传热流体储热效率分别为 14.1%和 29.9%。Ranjiha[14]等对 $Ca(OH)_2/CaO$ 热化学储能间接加热反应器中脱水-水合过程进行了数值模拟，使用翅片强化了反应物一侧传热过程。Wang[15]等在反应器中嵌入具有高导热性和高渗透性的多孔介质通道，发现其能够显著增强 $Ca(OH)_2/CaO$ 脱水过程，反应时间缩短了 22.39%。

目前，热化学储能系统的储热效率主要受到反应物导热系数低的限制。此外，对于气固类型的 TCES 系统，气体扩散阻力也是影响储能效率的主要因素。因此，强化传热传质是解决该问题的核心手段。本文针对 $Ca(OH)_2/CaO$ 圆柱型反应器中的脱水过程，采用多种强化传热传质方法，如添加多孔通道及金属板等，根据反应温度、压力、反应程度等指标的变化对储热系统性能的提升进行分析。本文工作为 $Ca(OH)_2/CaO$ 反应系统的设计与开发提供了指导。

1 物理及数学模型

1.1 物理模型

本文所研究的圆柱型不锈钢制反应器高 420 mm，内径 151 mm，壁厚 4mm，固体反应物 $Ca(OH)_2$（颗粒粒径 5 μm）装填在其中。考虑到结构的对称性，计算区域为三维区域的半结构，如图 1 所示。反应器外壁面始终保持较高温度 873 K，加热反应器中的反应物。反应器上表面为水蒸气出口，底面密封。选取轴心纵切面上高度为 400 mm 处相距 25 mm 的三个等距观测点 A、B、C 以及位于圆柱中心线上高度分别为 20 mm 和 210 mm 的测点 D 和 E。

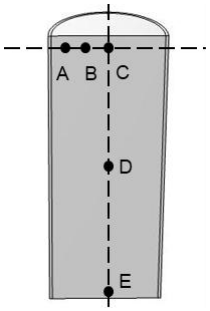


图 1　$Ca(OH)_2/CaO$ 圆柱型反应器计算区域示意图

1.2 控制方程

脱水反应过程的流动传热传质模型构建基于以下假设[16-18]：

①采用多孔介质传热平衡模型，即固体反应物与水蒸气处于局部热平衡状态；

②$Ca(OH)_2$ 和 CaO 的导热系数不随温度变化；

③水蒸气为理想气体[15]；

④反应物的粒径及孔隙率不随反应变化；

⑤忽略反应器向周围环境散热引起的热损失。

脱水过程的温度与压力之间的平衡如下式[19]

$$\ln(\frac{p}{100000}) = 16.508 - \frac{12845}{T_{\mathrm{eq}}} \tag{1}$$

其中 p 为水蒸气压力，$T_{\mathbf{eq}}$ 为水蒸气压力下的平衡温度。

脱水过程中 $Ca(OH)_2$ 的浓度变化为：

$$\frac{\partial c_{\mathrm{Ca(OH)_2}}}{\partial t} = -K \cdot c_{\mathrm{Ca(OH)_2}} \tag{2}$$

脱水反应的反应程度为已消耗的反应物占反应物总量的比例：

$$X = 1 - \frac{c_{\mathrm{Ca(OH)_2}}}{c_{0,\mathrm{Ca(OH)_2}}} \tag{3}$$

反应速率系数 K 为温度和压力的函数[20]

$$K = A \times \exp(-\frac{E}{R_{\mathrm{g}}T}) \times (\frac{T}{T_{\mathrm{eq}}} - 1) \tag{4}$$

其中 A 为脱水反应的指前因子，E 为脱水反应的活化能，通常通过实验测得。

水蒸气的质量守恒方程为：

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_{\mathrm{vapor}})}{\partial t} + \nabla(\rho_{\mathrm{vapor}}\mathbf{u}) = Q_m \tag{5}$$

其中 $\mathbf{u}$ 为水蒸气在多孔介质中的表观速度，Q_{m} 为脱水反应的质量源项，计算如下：

$$Q_{\mathrm{m}} = M_{\mathrm{vapor}} \cdot Kc_{\mathrm{Ca(OH)_2}} \tag{6}$$

水蒸气的动量方程为：

$$\frac{\partial(\rho_{\mathrm{vapor}}\mathbf{u})}{\partial t} + \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon} \cdot \nabla(\rho_{\mathrm{vapor}}\mathbf{u}) = -\varepsilon\nabla p + \mu_{\mathrm{vapor}}\nabla^2\mathbf{u} + \mathbf{F} \tag{7}$$

$$\mathbf{F} = -\frac{\mu_{\mathrm{vapor}}}{k}\mathbf{u} \tag{8}$$

其中 k 为反应物的渗透率，通过 Kozeny-Carman 方程计算：

$$k = \frac{D_{\mathrm{p}}^2\varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} \tag{9}$$

其中 D_{p} 为反应物粒径。

根据局部热平衡假设，能量方程为:

$$\frac{\partial(\rho c_{\mathrm{p}})_{\mathrm{eff}}T}{\partial t}+\mathbf{u}\nabla(\rho c_{\mathrm{p}})_{\mathrm{vapor}}T)=\nabla(\lambda_{\mathrm{eff}}\nabla T)+\dot{S} \tag{10}$$

$$\dot{S}=-\Delta H\cdot Kc_{\mathrm{Ca(OH)_2}} \tag{11}$$

考虑到反应程度及反应物孔隙率的影响，式中的有效物性参数如下：

$$(\rho c_{\mathrm{p}})_{\mathrm{eff}}=\varepsilon(\rho c_{\mathrm{p}})_{\mathrm{vapor}}+(1-\varepsilon)(\rho c_{\mathrm{p}})_{\mathrm{solid}} \tag{12}$$

$$\lambda_{\mathrm{eff}}=\varepsilon\lambda_{\mathrm{vapor}}+(1-\varepsilon)\lambda_{\mathrm{solid}} \tag{13}$$

固体反应物的比热容及密度随脱水反应程度的变化而改变，因此计算如下：

$$c_{\mathrm{p,solid}}=Xc_{\mathrm{p,CaO}}+(1-X)c_{\mathrm{p,Ca(OH)_2}} \tag{14}$$

$$\rho_{\mathrm{solid}}=X\rho_{\mathrm{CaO}}+(1-X)\rho_{\mathrm{Ca(OH)_2}} \tag{15}$$

固体反应物导热系数设为定值 $2\ \mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$，水蒸气导热系数为温度的函数：

$$\lambda_{\mathrm{vapor}}=[0.09+0.0001*(T-473)]\times 0.8\quad \mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}} \tag{16}$$

反应物的比热容是温度的函数：

$$c_{\mathrm{p,CaO}}=0.1643T+799.15\quad \mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}} \tag{17}$$

$$c_{\mathrm{p,Ca(OH)_2}}=0.3829T+1218.87\quad \mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}} \tag{18}$$

水蒸气的密度根据理想气体状态方程计算。

反应器壁面的能量方程为：

$$\frac{\partial(\rho c_{\mathrm{p}})_{\mathrm{w}}T_{\mathrm{w}}}{\partial t}=\nabla(\lambda_{\mathrm{w}}\nabla T_{\mathrm{w}}) \tag{19}$$

1.3 初始及边界条件

初始时刻，计算区域温度为723 K，水蒸气压力为初始温度下的平衡压力为28415 Pa，反应物孔隙率为 0.8，初始浓度为 5945 mol/m^3。反应器上表面为水蒸气出口，压力恒为 28415 Pa。反应器外壁面温度为 873 K，底面绝热密封边界。当反应程度达到 90%时认为脱水反应完全。

2 网格独立性考核及模型验证

2.1 网格独立性考核

首先进行网格独立性验证，分别生成了 18572、36672、66517、115335、226653、407865、798306 的网格，对脱水过程进行模拟。如图 2 所示，当网格数达到 226653 时，脱水反应总时间及 t=5000 s 时中心测点温度基本不变，满足网格独立性要求。

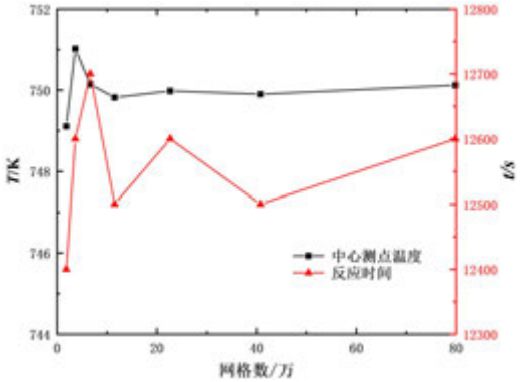


图 2 网格独立性验证

2.2 模型验证

Chen 等[21]模拟研究了的圆柱形反应器中的脱水过程，二维计算域为四分之一反应器。反应器中心管为恒压水蒸气出口(28415 Pa)，中间的换热管管壁为定温边界（873 K），反应器外壁面为绝热密封边界，计算区域初始温度 723 K，初始压力 28415 Pa。保持初始及边界条件一致，采用本文 1.2 节的脱水反应数学模型对上述过程进行模拟。如图 3 所示，本文模型模拟的结果与 Chen 等[21]模拟结果吻合较好，模型得到了验证。

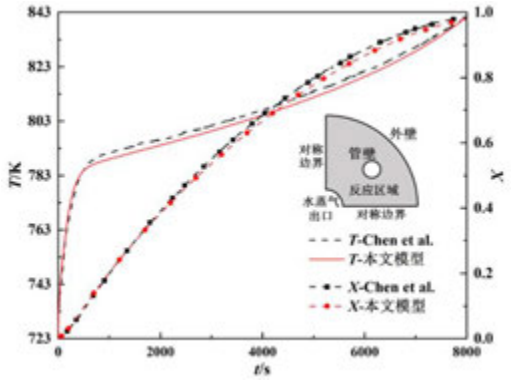


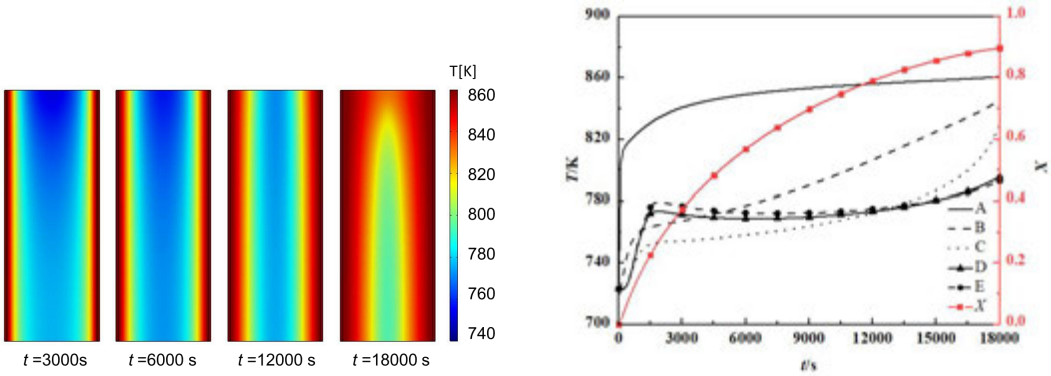
图 3 脱水模型验证[21]

3 结果与讨论

3.1 基本工况

根据上述数学模型及相关初始和边界条件，模拟了圆柱型反应器中脱水过程的参考工况。脱水反应所需时间为 18500 s。不同时刻反应器轴心纵切面反应温度分布如图 4(a)所示。温度分布主要受高温壁面导热影响，靠近壁面处传热距离最短，温度最先升高，计算区域中的温度梯度沿径向从反应器壁面逐渐扩大至计算区域中心。图 4(b)为脱水反应过程中点 A、B、C、D、E 温度随时间变化结果，其中靠近高温壁面的 A 点温度在反

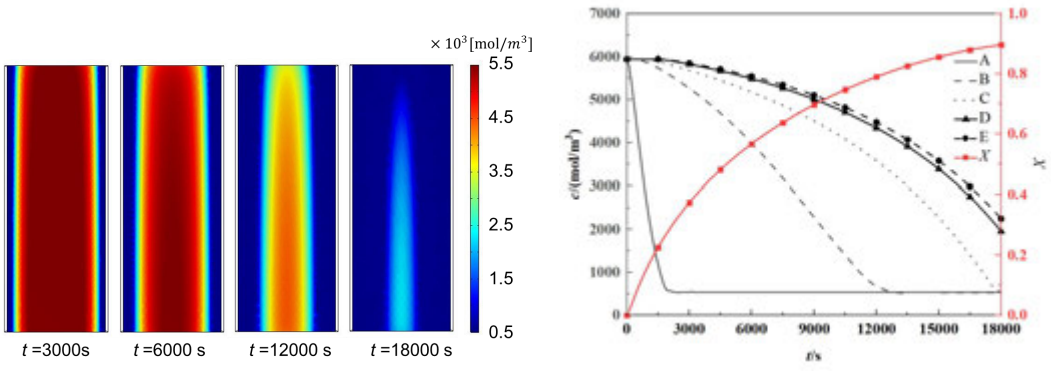
应初期即迅速升高，高温导致吸热反应速率较高，因此 A 点温升速率很快变慢，并逐渐接近壁面温度。B、C 点温度变化趋势与 A 点相似，在反应初期温度升高较快，随着局部脱水反应开始进行反应,吸热量增大，温升速度变慢；同时由于距离高温壁面更远，B、C 点温度始终低于 A 点。位于反应器中轴线上的点 D、E 距离高温壁面较远，反应初期温度较低，但由于距离反应器出口较远，蒸汽扩散阻力与 C 点相比更大，因此反应速率更低，吸热量更少，随着局部脱水反应的进行，温度逐渐升高并超过 C 点。



(a) 不同时刻温度分布　　(b) 不同测温点温度变化

图 4　脱水过程温度变化模拟结果

不同时刻下反应器轴心纵切面反应物浓度分布图如图 5(a)所示。由于靠近壁面区域温度较高，反应速率快，反应程度较高，反应物浓度也相应较低。此外，靠近出口处的反应物浓度更低，这主要是因为靠近反应器出口，水蒸气压力更低，由式(1-2)可知，反应速率相应地更高，反应程度更高，反应物浓度更低。这也解释了图 4(a)中反应初期反应器出口处温度更低，反应后期（t=18000 s）靠近出口处温度更高的模拟结果：由于靠近出口处反应速率高，吸热量较大，因此在反应初期温度更低；随着反应的进行此区域的反应开始变慢并结束更早，吸热量减少，因此温度变高。图 5(b)各点的反应物浓度随时间变化图，A、B、C、D 四个测点反应物浓度都随时间不断降低，且反应初期反应物消耗速率最大，随着脱水反应的进行，反应速率逐渐减慢，反应物浓度降低速率变缓。



(a) 不同时刻反应物浓度分布　　(b) 不同测温点反应物浓度变化

图 5　脱水过程反应物浓度变化模拟结果

靠近高温壁面且反应速率较快的 A 点上反应物浓度在反应初期就急剧降低，在 t=1800 s 左右几乎反应完全。随着与高温壁面距离变大，传热距离变长，点 B 和点 C 上反应物浓度的下降速度逐渐变慢。这表明温度是限制脱水反应进行的主要因素，温度越高，反应速率越高，反应物浓度下降也越快。点 D、E 上的反应物浓度变化趋势则比较接近，且均比点 A 上反应物浓度下降速度慢。这是因为这两点位于反应器中心线处距离高温壁面最远，同时位于反应器内部，距离反应器出口较远因此传热距离最远且产生的水蒸气流出反应器阻力较大。除了温度因素，水蒸气流动受限也是限制脱水反应进行的一方面因素。

3.2 添加多孔通道/金属板对脱水过程的影响

在反应器内添加具有高导热系数和高渗透率的十字交叉多孔通道（泡沫金属）来强化传热传质，多孔通道的孔隙率为 0.8，导热系数为 44 W/m/K。一方面，多孔通道自身的高导热性能可以强化脱水反应的热量传递过程，另一方面，多孔结构也可作为蒸气流通通道，从而降低蒸气扩散阻力，提高反应器的脱水速率。为了在当前反应器规模下比较强化传热与强化传质对脱水速率的影响，又对添加具有高导热性的十字交叉金属板的反应器脱水工况进行模拟，金属板的导热系数为 213 W/m/K。在圆柱型反应器内部安装十字交叉形多孔通道和金属板（多孔通道和金属板长 0.42 m，宽 0.151 m，厚 0.005 m，由两块板十字交叉构成），保持通道总体积和通道宽度不变，图 6 为添加多孔/金属板反应器中心横截面反应温度与基本工况对比结果。可以看到，添加多孔通道有利于强化传热，提高整场温度分布均匀性。其中添加金属板的反应器温度分布更均匀，相同时刻整场温度更高，说明金属板在强化传热方面性能优于多孔通道。

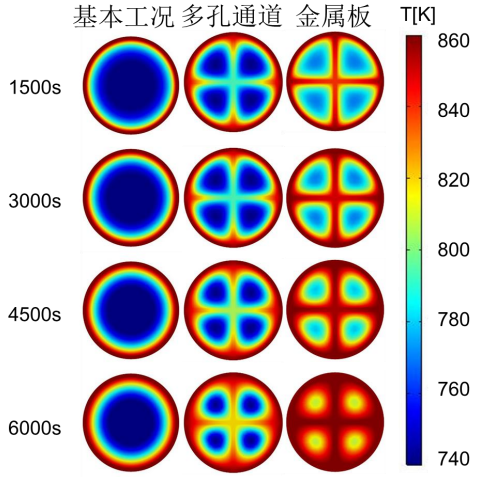


图 6 添加十字交叉多孔/金属板反应温度分布对比图

图 7 比较了一半反应程度时添加多孔/金属板沿轴向的反应器压力分布，可以看出，添加多孔通道的反应器在脱水过程中蒸汽压力梯度更小，整场压力更低，根据式(1)，蒸汽分压越低，对应的平衡温度越低，脱水反应速率越高。说明添加多孔通道确实可以通

过减小蒸汽扩散阻力来提高脱水反应速率。

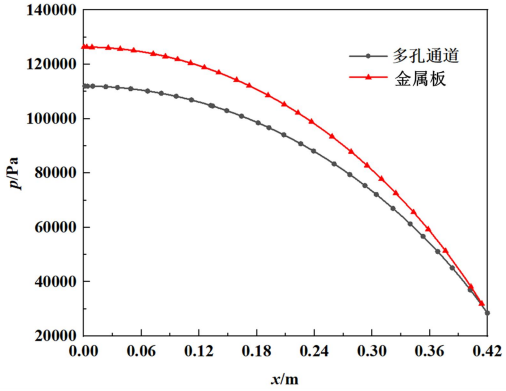


图 7　*X*=0.5 时添加多孔/金属板反应器压力分布图

图 8 对比了添加多孔和金属板反应器中心横截面的反应程度，发现相同时刻下，添加金属板的反应器其反应程度略高于多孔通道，从脱水总时间来看，添加多孔通道的反应系统脱水时间为 7200s，大于添加金属板的反应系统脱水时间 6100s。从强化传热角度分析，添加实心金属板的反应器脱水性能优于添加多孔通道的反应器；从强化传质角度分析，添加多孔通道有利于降低蒸汽扩散阻力，提高反应器脱水性能。猜测可能是由于对当前尺寸及反应物孔隙率下的反应系统，强化传热对提高反应系统性能起主导作用，使得添加实心金属板的反应器脱水性能更佳。

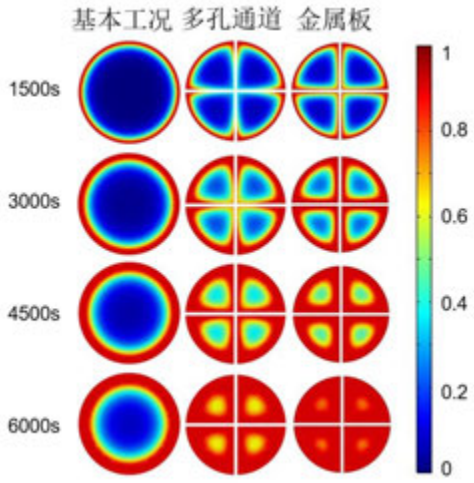


图 8 添加十字交叉多孔/金属板反应程度分布对比图

4 结论

强化传热及传质是提高 TCES 系统储能效率的重要措施。本文对基于圆柱型反应器的 $Ca(OH)_2/CaO$ 热化学储能系统脱水过程进行了数值模拟，分析了反应系统温度及反应物浓度的变化规律，主要结论如下：

（1）反应温度沿径向的变化主要受到高温壁面导热的影响：靠近壁面处温度最先升高，中心轴线处温度最低；反应温度沿轴向的变化主要受到水蒸气扩散阻力的影响：靠近反应器出口处由于水蒸气扩散阻力小，反应程度较高，温度较低。

（2）针对储能系统效率低的问题，采用添加多孔或金属板的方法来强化传热及传质过程，得到以下结论：添加具有高导热性和高渗透性的十字交叉多孔通道或十字交叉金属板都能够极大缩短脱水过程总时间，其中添加金属板的反应器脱水总时间更短，为6100s，说明对当前尺寸下的反应器，受到反应物孔隙率、反应规模的限制，强化传热比强化传质对储能系统性能的影响效果更明显。

参考文献

[1] Kai Wang, Ting Yan, R.K. Li, et al. A review for $Ca(OH)_2$/CaO thermochemical energy storage systems[J]. Journal of Energy Storage,2022 ,50: 104612.

[2] Calabrese L, Brancato V, Palomba V, et al. Magnesium sulphate-silicone foam composites for thermochemical energy storage: Assessment of dehydration behaviour and mechanical stability[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 200: 109992.

[3] Huang C, Xu M, Huai X. Experimental investigation on thermodynamic and kinetic of calcium hydroxide dehydration with hexagonal boron nitride doping for thermochemical energy storage[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 206: 518-526.

[4] Dai L, Long X F, Lou B, et al. Thermal cycling stability of thermochemical energy storage system Ca (OH) 2/CaO[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 133: 261-268.

[5] Sakellariou K G, Criado Y A, Tsongidis N I, et al. Multi-cyclic evaluation of composite CaO-based structured bodies for thermochemical heat storage via the CaO/Ca (OH) 2 reaction scheme[J]. Solar Energy, 2017, 146: 65-78.

[6] Schaube F, Kohzer A, Schütz J, et al. De-and rehydration of Ca (OH) 2 in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. Part A: Experimental results[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(5): 856-864.

[7] Schaube F, Utz I, Wörner A, et al. De-and rehydration of Ca (OH) 2 in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. Part B: Validation of model[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(5): 865-873.

[8] Risthaus K, Linder M, Schmidt M. Experimental investigation of a novel mechanically fluidized bed reactor for thermochemical energy storage with calcium hydroxide/calcium oxide[J]. Applied Energy, 2022, 315: 118976.

[9] Bian Z, Li Y, Zhang C, et al. Heat release performance and evolution of CaO particles under fluidization for CaO/Ca (OH) 2 thermochemical heat storage[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 155: 166-176.

[10] Uchino T, Yasui T, Fushimi C. Design of biomass power plant integrated with thermochemical heat storage using Ca (OH) 2/CaO and evaluation of the flexibility of power generation: Dynamic simulation and

energy analysis[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 243: 114366.
[11] Liu X, Duan L, Zhu Z, et al. Energy storage characteristics and size optimization of Ca (OH) 2/CaO reactor with the embedded heating tube bundle[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 221: 119861.
[12] Han X C, Xu H J, Zhao C Y. Design and performance evaluation of multi-layered reactor for calcium-based thermochemical heat storage with multi-physics coupling[J]. Renewable Energy, 2022, 195: 1324-1340.
[13] Uchino T, Fushimi C. Fluidized bed reactor for thermochemical heat storage using Ca (OH) 2/CaO to absorb the fluctuations of electric power supplied by variable renewable energy sources: A dynamic model[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129571.
[14] Ranjha Q, Vahedi N, Oztekin A. High-temperature thermochemical energy storage–heat transfer enhancements within reaction bed[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 163: 114407.
[15] Wang M, Chen L, He P, et al. Numerical study and enhancement of Ca (OH) 2/CaO dehydration process with porous channels embedded in reactors[J]. Energy, 2019, 181: 417-428.
[16] Risthaus K, Bürger I, Linder M, et al. Numerical analysis of the hydration of calcium oxide in a fixed bed reactor based on lab-scale experiments. Apply Energy, 2020;261:114351.
[17] Ranjha QO, Alparslan. Numerical analyses of three-dimensional fixed reaction bed for thermochemical energy storage. Renew Energy. 2017;111:825-35.
[18] Qasim A. Ranjha NV, Alparslan Oztekin. High Temperature Thermochemical Energy Storage Using Packed Beds. International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Phoenix, Arizona, USA 2016.
[19] Wang M, Chen L, He P, et al. Numerical study and enhancement of Ca (OH) 2/CaO dehydration process with porous channels embedded in reactors[J]. Energy, 2019, 181: 417-428.
[20] Calabrese L, Brancato V, Palomba V, et al. Magnesium sulphate-silicone foam composites for thermochemical energy storage: Assessment of dehydration behaviour and mechanical stability[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 200: 109992.
[21] Chen JT, Xia BQ, Zhao CY. Topology optimization for heat transfer enhancement in thermochemical heat storage[J]. Int J Heat Mass Transf, 2020,154:119785.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：

表面ζ-电位强化离子凝胶电荷输运特性的研究

董桐宇，贺楠，张昊天，王炳森，李凡，李林*，唐大伟*
(大连理工大学能源与动力学院，大连理工大学，116024)
(Tel:18804200430，Email:lilinnd@dlut.edu.cn& dwtang@dlut.edu.cn zuochunmeng@mail.dlut.edu.cn)

摘要：水中蕴藏着巨大的能量，在其自然蒸发过程中，水流驱动的电荷定向迁移可以持续的输出电力为设备供能。然而由于电荷在器件孔道内输运能力差，严重制约了产电性能，使得能量未得到充分利用。为解决该问题，本文提出了一种提高离子凝胶产电性能的策略，即调控离子凝胶孔径的同时提高了其表面 Zeta 电位，从而将开路电压和短路电流分别提升了约 2 倍和 6 倍。本研究为提升水蒸发驱动产电性能提升提出了新思路。

关键词：水蒸发；离子凝胶；电荷输运

0 前言

能源是人类文明得以持续发展的重要因素，然而过度依赖化石能源无疑对环境和气候造成了不可逆转的损害，因此亟待开发利用清洁能源和绿色能源。水是地球上最为丰富的可再生资源，约占地球表面积的 71%[1]。水蒸发是一种普遍存在的将显热转化成潜热的过程，每克水从液态到汽态的过程会转化 2.26 kJ 的能量。据统计，水的蒸发能占据了水消耗总能量的 66%，产生了高达 80 W m^{-2} 的功率密度[2]。尽管人们利用蒸汽的热能转换成机械能的技术已趋于成熟，但自然水蒸发的这一过程产生的能量尚未得到充分利用和有效收集。基于此，水蒸发驱动发电技术引起了关注，这种新型发电技术不需要额外的机械功，有望解决人们日常所需的供电问题。

基于水蒸发驱动发电的机理——电动效应可知，固-液界面处的水蒸发这一自然过程可以驱动电荷在表面带电固体的微通道内定向传输，从而实现产电。Guo 等[3]首次提出利用多孔炭黑膜在自然条件下水分蒸发，获得了电流密度为 40 nA cm^{-2} 的持续电力输出，当水分子通过表面带电材料形成的毛细通道时，毛细通道内双电层(Electrical Double Layer，简写为 EDL)带有与微通道表面电性相反的电荷，这些电荷随水流移动，从而产生电势和电流。但目前该技术产电性能较低仍是水蒸发发电驱动领域面临的巨大挑战。

丰富的纳米通道能够促进水与材料表面相互作用，因而与提高水和离子动能相关[4]，此外，改变电解质浓度和调节通道壁面的表面电位，可以增强通道内部的电荷传递，从而提高性能。离子凝胶作为一种含水量充足，运输水迅速，且可在多工况下实现水蒸发的柔性材料，具有广泛的应用前景[5]。但传统离子凝胶由于吸水溶胀后聚合链间松动，离子传输能力十分有限，大幅降低了其导电性[6]。考虑到金属有机框架(Metal organic Framework，简写为 MOF)是一种具有高孔隙率，良好的电荷输运能力的新型材料，在从环境中收集清洁能源方面展现很好的应用前景[7]，在本文在聚丙烯酰胺(PAM)离子凝胶体系中成功引入粒径为 100-500 nm 的 uio-66 颗粒。然而大多的 MOF 总是在其缺陷表面发生降解，被认为“水敏感”，即在水环境中不稳定[8]。因此为了增强 MOF 颗粒在离子凝胶中的稳定性，在 PAM/uio-66 复合离子凝胶中加入聚苯胺，最终合成了聚苯胺(PANI)涂层的 MOF 基聚丙烯酰胺离子凝胶(PANI/MOF/PAM)水蒸发驱动发电机(PMP HEGs)，该复合离子凝胶成功将 PAM 离子凝

基金项目：国家自然科学基金面上项目 (No.52076028)

胶的孔道直径减少了一个数量级，并在特定水环境下，实验测量改变离子凝胶 Zeta 电位前后的产电性能，测得开路电压和短路电流分别提升了约 2 倍和 6 倍。离子凝胶因其灵活性及柔性的特点，极大拓宽了水蒸发驱动发电器件的适用范围，例如与智能家居结合，为水蒸发驱动产电领域的性能提升提供新的参考的同时也为日常实际供电应用提供了新思路。

1 基本原理

当液体在固体表面流动时，双电层(EDL)的动态变化将会产生电动效应。图 1 所示，在流势的作用下压力梯度作用下微通道内流体流动行为的坐标系统。

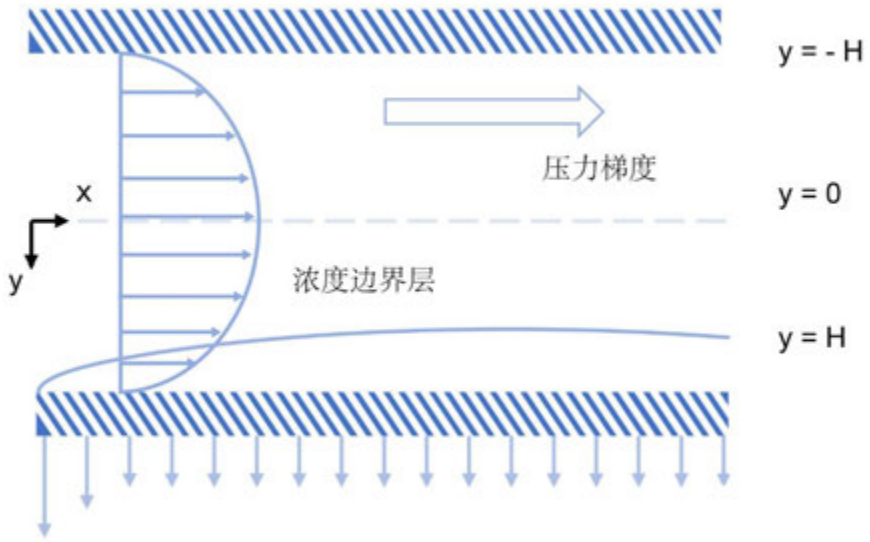


图 1 通道内的流体流动剖面和浓度边界层示意图

电解质由孔道尺寸与该电解质 Debye 长度相近的时候所产生的压力梯度驱动，通道内带电荷的内壁将导致 EDL 的重叠，因而产生电流，该电流称为流电流(I_{str})[9]，该电流沿流体流动方向流动，因此离子会在通道下游部分积累形成电场，产生了传导电流(I_{cond})，方向与压力梯度驱动流体流动方向相反。因此，净离子电流(I_{ionic})可以表示成流电流和传导电流的加和，则有：

$$I_{ionic} = I_{str} + I_{cond} \tag{式 1}$$

考虑到本项工作电解液是去离子水且纯压力梯度驱动，因此在稳定状态下，净离子电流为 0($I_{ionic} = 0$)，最大的流动电位存在于纳米通道的电势差，可以表示为：

$$V_{max} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r P_1 \zeta}{\sigma \eta} \tag{式 2}$$

式中，ε_0，ε_r，σ ，η 分别真空介电常数、水的相对介电常数及其电导率和粘度系数；P_1 为毛细力驱动引起的压降。

此外，根据电势差与场强以及场强与表面电荷密度的关系，电压也可以根据材料内表面附近剪切面上的表面电荷密度间接比较，其中表面电荷密度可以表示为：

$$\sigma^d = (sign\zeta)(2c\varepsilon_0\varepsilon_r RT)^{\frac{1}{2}} \times [v_+ \exp(-\frac{z_+ F\zeta}{RT}) + v_- \exp(-\frac{z_- F\zeta}{RT}) - v_+ - v_-]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(式 3)}$$

式中，c 为电解质溶液的摩尔浓度(mol·L^{-1})；v_+，v_- 分别为构成电解质的正离子和负离子的化学计量系数；z_+，z_- 分别为正离子和负离子的价态，R 和 F 分别为气体常数和法拉第常数；T 为温度。

本文表面电位 $\zeta \le 50mV$，则上述公式可简化为：

$$\sigma^d = \varepsilon\zeta / \kappa^{-1} \quad \text{(式 4)}$$

式中，κ^{-1} 为德拜长度，公式为：

$$\kappa = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{N} e^2 z_i^2 n_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{(式 5)}$$

其中，e 为基本电荷；z_i，n_i 为离子 i (溶液中含有 N 种离子) 的电荷数和离子数浓度；k 为玻尔兹曼常数。计算可得去离子水的德拜长度为 0.96 μm。

当电解液与带电内壁接触时，与固体表面电荷电性相反的离子会因吸附在固体表面而导致浓度减少，为了促进平衡，一定量的水分子将会解离成：

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad \text{(式 6)}$$

通道允许电性相反的离子通过，则流电流可以定义为：

$$I_{str} = \frac{A\varepsilon_0\varepsilon_r P_1 \zeta}{\eta r} \quad \text{(式 7)}$$

最后将压差的计算公式：$P_1 = \frac{4\gamma\cos\theta}{L}$ 带入到上述 V_{max} 及 I_{str} 的表达式中，得到：

$$V_{max} = \frac{4A\varepsilon_0\varepsilon_r cos\theta\gamma\zeta}{\sigma\eta} \quad \text{(式 8)}$$

$$I_{str} = \frac{4A\varepsilon_0\varepsilon_r cos\theta\gamma\zeta}{\eta r L} \quad \text{(式 9)}$$

式中，γ为表面张力；θ为接触角；L 为毛细管长。

最大输出功率密度计算公式为：$Power - density_{volume} = \frac{P_{max}}{volume}$

其中，$P_{\max} = \frac{1}{4} V_{oc} \times I_{sc}$，$V_{oc}$和$I_{sc}$分别为实验测得的开路电压和短路电流。

2 样品及实验测量

2.1 复合离子凝胶制备

2.1.1 材料及化学试剂

丙烯酰胺(AAM)，N, N-基双丙烯酰胺(MBAA)，2-羟基-4’-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(UV-I)，琼脂糖(AG)，(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵(APTACl，75wt%)，聚苯胺(PANI)，$ZrCl_4$(99%)，对苯二甲酸(BDC，98%), N, N-二甲基甲酰胺(DMF，99.8%)，乙酸。

2.1.2 PAM 离子凝胶的制备

将 942 μL APTACl 溶液、2.92 g AAM、0.00419 g MBAA、0.0090 g UV-I、0.1 g AG 混合于 7 mL 去离子水中。然后在磁力搅拌器上加热搅拌直至溶液清澈，而后将溶液倒入模具中，静置 30 分钟左右，使溶液冷却，进行物理凝胶。最后用 45 W 辐照功率下的 365 nm 紫外光照射 1 小时，使其在光引发剂的作用下固化形成离子凝胶。

2.1.3 PANI/MOF/PAM 复合离子凝胶的制备

(1)uio-66 纳米晶体的制备

根据文献[10]制备，具体方法如下：将 30 mg $ZrCl_4$ 和 20 mg BDC 共分散到 10 mL DMF 中，加入 1 mL 乙酸形成分散液，并将其超声处理 10 分钟，然后转移到高压灭菌器中，在 120 °C 下加热 15 小时。自然冷却后，用 DMF 洗涤 3 次，然后用去离子水洗涤 3 次。

(2)PANI/MOF/PAM 复合离子凝胶的制备

将上述合成的 uio-66 纳米晶体与 PANI 溶解于水中并超声形成分散液，uio-66 纳米晶体和 PANI 的质量比为 1：1.75。将 942 μL APTACl 溶液、2.92 g AAM、0.00419 g MBAA、0.0090 g UV-I、0.1 g AG 混合于 7ml MOF 和 PANI 的分散液中，在磁力搅拌器上加热搅拌 15 分钟，而后将溶液倒入模具中，静置 30 分钟左右，使溶液冷却，进行物理凝胶。最后用 45 W 辐照功率下的 365 nm 紫外光照射 1 小时，使其在光引发剂的作用下固化形成复合离子凝胶。

2.2 实验测量

2.2.1 性能测试

本文性能测试均在 25℃，相对湿度 50%的实验室环境下进行，将 PMP HEGs 裁剪成 5 cm×1 cm×0.1 cm 大小，如示意图 2 所示，背面负载纤维布来维持连续的水供给，电极采用石墨电极和铜电极，电极间距为 2.5 cm 且均置于装有去离子水容器的水面之上以防止下方的铜电极浸入去离子水中被腐蚀。特别的是，石墨电极上会被覆盖上一层水膜，因此在铜电极上会形成新的多孔的铜离子混合物层，减少了两个铜电极和石墨电极之间的直接接触，从而避免短路问题导致测量结果的不准确[11]。

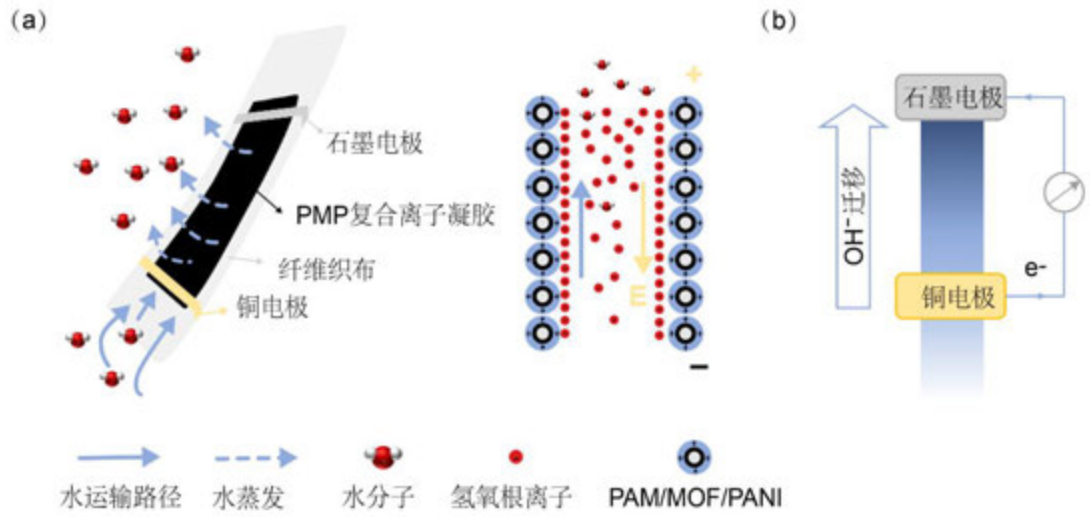


图 2 (a)PMP HEGs 工作原理图；(b)PMP 复合离子凝胶电学实验测试示意图

本文中，离子凝胶通过吸收环境热量使水分蒸发从而驱动其内部电荷的定向传输，为了

验证离子的传输是由水蒸发驱动的，并基于此提高 PMP 复合离子凝胶的电学性能，本文在模拟 1 个太阳光强下使其蒸发并记录数据。此外，为了验证孔道尺寸对于离子传递的影响，本文分别测试了 PAM/PANI 离子凝胶以及 PMP 复合离子凝胶的电学性能。此外，可以将样品参数代入上述公式中进行理论计算，并将计算结果与实验结果进行比较。

2.2.2 实验仪器

本文实验使用 Keithley 6510 数据采集仪完成；相对湿度和温度使用型号为 GSP-8A 的温湿度计测量；采用 AAA 级太阳模拟器(中科微能，CME-P1000)输出功率为 1000 W m^{-2} 来模拟太阳通量，光功率密度由光功率计(S310C，Thorlabs, USA)校准；蒸发过程中的质量变化由型号为 PTX-FA300S 的电子天平监测。

实验样品表征部分使用仪器如下：纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(Zetasizer Nano ZS ZEN3600)分析各个样品的 Zeta 电位值；生物冷冻扫描电子显微镜(FEI Quanta 450)观察 PAM/PANI 离子凝胶以及 PMP 复合离子凝胶的孔道尺寸。

3 实验结果分析

PMP 复合离子凝胶相对于 PAM/PANI 离子凝胶表面有较高的 Zeta 电位，从而形成了具有高浓度的反离子形成的 EDL，该点通过 Zeta 电位分析仪对壁面 Zeta 电位的表征得到验证。PAM 离子凝胶、PAM/MOF 离子凝胶以及 PAP 复合离子凝胶的 Zeta 电位分别为 1.64 mV、3.47 mV 和 9.00 mV(如图 3a 所示)，表面电位值的逐级增加可解释为：(1)uio-66 纳米颗粒的结构缺陷。用酸(如本文所用的乙酸)作为调制剂合成的 uio-66 由于缺少连接剂而存在缺陷，导致 Zr 簇的不饱和配位，使其表面带正电[12]，这与之前报道的具有类似特性即表面带正电的材料相吻合[10, 13]；(2)聚苯胺作为一种表面带正电的导电聚合物添加到 PAM/MOF 离子凝胶中，有效增加了 Zeta 电位值。并且根据表面 Zeta 电位可以计算出表面剪切面附近电荷密度值(σ)，可用于比较电压值[14]。

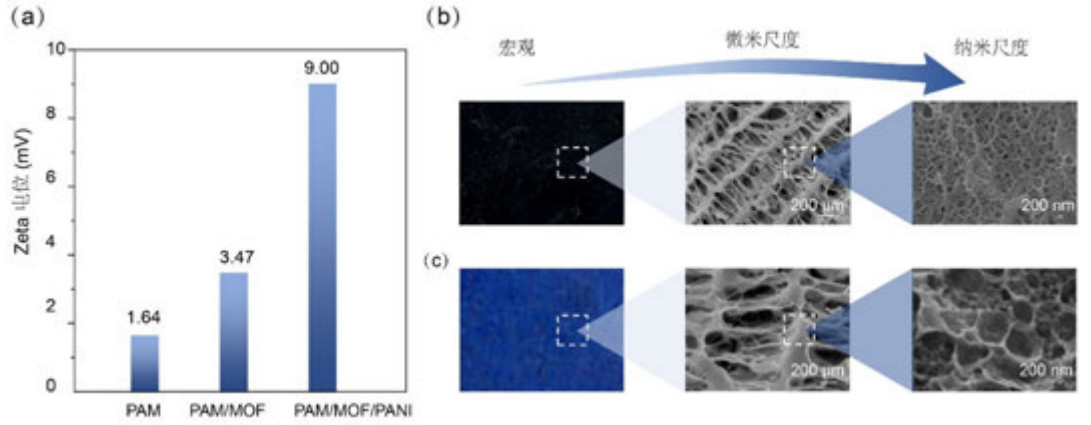


图 3(a)PAM 离子凝胶、PAM/MOF 离子凝胶以及 PAP 复合离子凝胶的 Zeta 电位值表征图；(b)PAM 离子凝胶孔径分布图；(c)PMP 复合离子凝胶孔径分布图。

由于水的蒸发，液态水在 PMP HEGs 的底部到顶部形成不对称分布，导致 OH^- 随水流的定向迁移(如图 2a 所示)，当凝胶中的大量纳米通道被水填充时，在 PMP 复合离子凝胶网络和水界面附近会自发形成 EDL。根据上述德拜长度的公式，求得去离子水的德拜长度为 0.96 μm，远大于 PMP 复合离子凝胶的孔道直径，这意味着在通道两侧形成了重叠的 EDL[5]，同时相互连接且孔道丰富的纳米网络是流动电流的必要条件，如图 3b、3c 所示，PMP 复合离子凝胶的平均孔道直径大多为几十纳米，远小于 PAM 离子凝胶的孔道直径，这说明 PMP 离子凝胶提供了更充分的水传输路径，因而增加了水电离的基团相互作用的几率，并且对与表面带有相反电荷的离子有更高的选择性[11, 14]，使得电流有明显的提升，这与测试结果基本一致(如图 4a 所示)，相较于 PAM/PANI 离子凝胶，PMP 复合离子凝胶电流由 5.28 μA 提升

至 30.70 μA，近 6 倍，并且在 4000s 内电流值保持相对稳定。

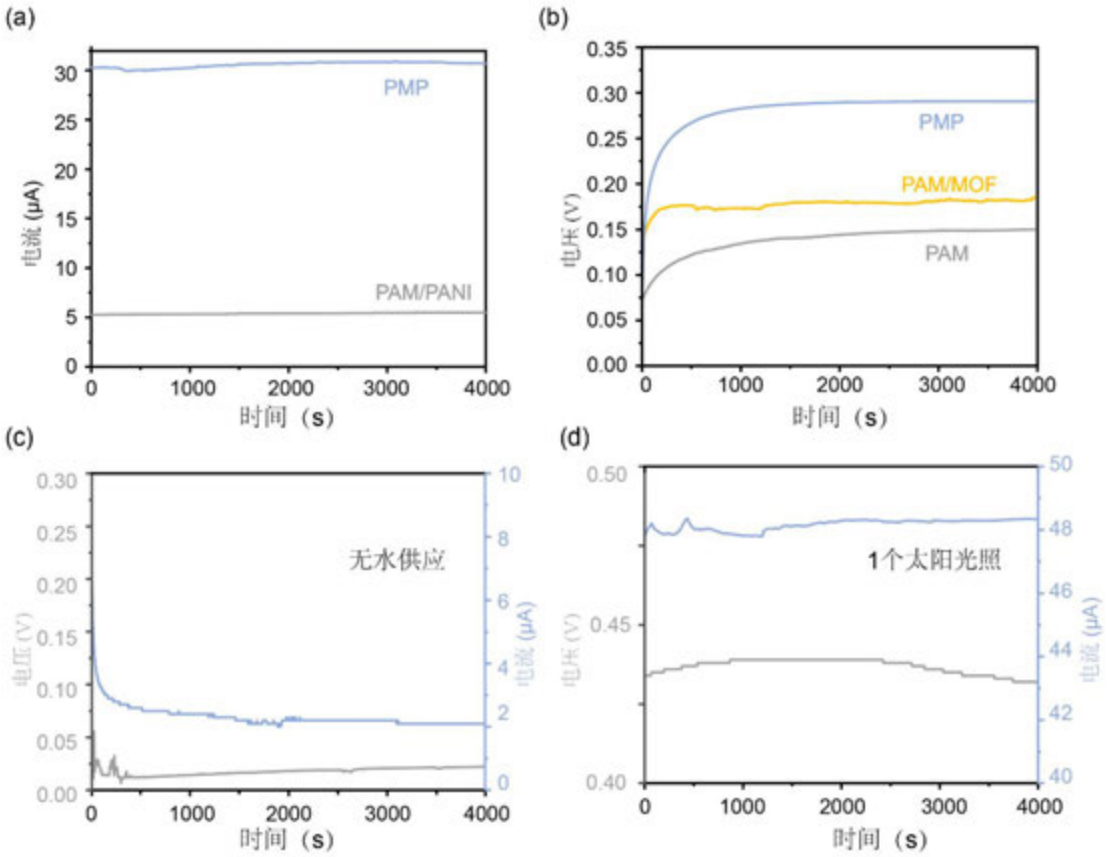


图 4(a)不同孔径的 PMP 和 PAM/PANI 两种离子凝胶短路电流测试对比图；(b)PMP、PAM/MOF、PAM 三种离子凝胶开路测试电压对比图；(c)没有水供给时 PMP 复合离子凝胶电流电压值；(d)一个太阳照射下 PMP 复合离子凝胶电学性能提升图。

为了进一步验证 2D 孔道尺寸和高表面电位的协同作用对离子传递的影响，控制变量分别测试了 PMP 复合离子凝胶、PAM/MOF 离子凝胶以及 PAM 离子凝胶从水蒸发中收取的电能(如图 4b 所示)，结果表明，这三种离子凝胶分别产生了 0.150 V、0.185 V 以及 0.291 V 的开路电压，证实了 PMP 复合离子凝胶较小的孔道尺寸以及较高的表面 Zeta 电位之间的协同作用能够促进其从环境中吸收热量进行蒸发从而驱动电荷定向迁移。

最后为了验证离子的传输是由水蒸发驱动的，在实验系统中，除去水的供应，使 PMP 复合离子凝胶暴露在环境中测其电学性能。由图 4c 可以看到器件的开路电压和短路电流分别降低至 0.02 V 和 0.20 μA，实验结果也说明了从环境中吸收热量使器件蒸发是 PMP HEGs 工作的主要驱动力。

此外，本文将实验样品放置在太阳光模拟器下，模拟在一个太阳光下 PMP HEGs 电学性能是否会有增加，从而反映对电荷传输的促进作用。如图 4d，在太阳光照射下，PMP HEGs 开路电压值在 0.45 V 附近，短路电流增加至 48.00 μA，相较于在无太阳照射的实验环境中，PMP HEGs 的电学性能具有显著提升(开路电压值提升约 1.5 倍，短路电流值提升约 1.6 倍)，这归功于聚苯胺良好的光响应特性以及光热性能[15]，极大促进了其内部水流的供应，导致孔道内相反离子的积累并产生电荷极化，进一步拓宽了 PMP HEGs 的适用范围。

4 结论

综上所述，本文提出了一种提升水蒸发驱动发电性能的策略，制备的 PMP 复合离子凝胶内部孔径的减小和表面 Zeta 电位的提升表现出增强的协同稳定性，提高了电荷的定向迁移，使得开路电压和短路电流分别提升了 2 倍和 6 倍，优于基础的 PAM 离子凝胶。此外，

复合离子凝胶参与的主要换热过程包括其表面与周围环境之间的蒸发散热，通过实验可知，从环境中吸收热量蒸发作为复合离子凝胶产电的驱动力，并且通过模拟太阳光照加大这一驱动力，结果显示电学性能增强，进一步证明了快速蒸发有助于复合离子凝胶内部有固体表面带有相反电荷的离子传输。PMP HEGs 可以有效地从环境中吸收热量为自然蒸发供能来获取电能，这为解决能源问题提供了新的途径和方法。

参考文献

[1] Zhang, Z., et al., *Emerging hydrovoltaic technology.* Nat Nanotechnol, 2018. **13**(12): p.

1109-1119.

[2] Stephens, G.L., et al., *An update on Earth's energy balance in light of the latest global observations.* Nature Geoscience, 2012. **5**(10): p. 691-696.

[3] Xue, G., et al., *Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials.* Nat Nanotechnol, 2017. **12**(4): p. 317-321.

[4] Qin, Y., et al., *Constant Electricity Generation in Nanostructured Silicon by Evaporation-Driven Water Flow.* Angew Chem Int Ed Engl, 2020. **59**(26): p. 10619-10625.

[5] Liu, J., et al., *Self-regulating and asymmetric evaporator for efficient solar water-electricity generation.* Nano Energy, 2021. **86**.

[6] Pi, M., et al., *Rapid Gelation of Tough and Anti-Swelling Hydrogels under Mild Conditions for Underwater Communication.* Advanced Functional Materials, 2022. **33**(1).

[7] Chen, L. and Q. Xu, *Metal-Organic Framework Composites for Catalysis.* Matter, 2019. **1**(1): p. 57-89.

[8] Liu, X., X. Wang, and F. Kapteijn, *Water and Metal-Organic Frameworks: From Interaction toward Utilization.* Chem Rev, 2020. **120**(16): p. 8303-8377.

[9] Zheng, C., et al., *Materials for evaporation-driven hydrovoltaic technology.* Interdisciplinary Materials, 2022.

[10] Ma, Q., et al., *Rational Design of MOF-Based Hybrid Nanomaterials for Directly Harvesting Electric Energy from Water Evaporation.* Adv Mater, 2020. **32**(37): p. e2003720.

[11] He, N., et al., *Ion engines in hydrogels boosting hydrovoltaic electricity generation.* Energy & Environmental Science, 2023.

[12] Clark, C.A., et al., *Highly Defective UiO-66 Materials for the Adsorptive Removal of Perfluorooctanesulfonate.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(7): p. 6619-6628.

[13] Shao, C., et al., *Large-Scale Production of Flexible, High-Voltage Hydroelectric Films Based on Solid Oxides.* ACS Appl Mater Interfaces, 2019. **11**(34): p. 30927-30935.

[14] Duan, C. and A. Majumdar, *Anomalous ion transport in 2-nm hydrophilic nanochannels.* Nat Nanotechnol, 2010. **5**(12): p. 848-52.

[15] Li, Z., et al., *Polyaniline-Coated MOFs Nanorod Arrays for Efficient Evaporation-Driven Electricity Generation and Solar Steam Desalination.* Adv Sci (Weinh), 2021. **8**(7): p. 2004552.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：0858

燃料电池阴极催化层铂老化过程的数值模拟研究

董恩赐，赵晗呈，张瑞元，陈黎*
西安交通大学，能源与动力工程学院，热流科学与工程教育部重点实验室，陕西西安，710049
Tel: 18966722665, Email: lichennht08@mail.xjtu.edu.cn

摘要：本研究通过构建一种质子交换膜燃料电池性能——老化耦合模型，将一维铂老化模型嵌入一维全电池模型中，铂老化模型得以引入阴极催化层内非均匀的物理场分布，而全电池模型中得以加入铂老化对电池性能的影响。数值研究了阴极催化层离子聚合物含量梯度结构对电池性能和老化的影响，结果表明在催化层内靠近膜侧放置较多离聚物可提高电池的初始性能，而相反的梯度结构可以延长电池寿命。

关键词：质子交换膜燃料电池，阴极催化层，老化，极化曲线

0 前言

近年来，质子交换膜燃料电池（Proton exchange membrane fuel cells：PEMFCs）受到越来越多的关注，其具有结构简单、运行温度低、功率密度高、零排放对环境友好、启动快速和能快速适应功率变化等特点[1]。目前，PEMFCs 已被应用于汽车、便携式电子产品、热电联供系统等领域[1]，并被认为是 21 世纪最有发展前景的能量转换系统之一[2]。然而，PEMFCs 的大规模商业化应用仍存在阻碍，成本和耐久性一直是其迫切解决的主要问题[3]。在 PEMFCs 的所有组成部件中，催化层（Catalyst Layers：CLs）占总系统成本的近 60%，而其中贵重金属催化剂 Pt 成本占 CLs 成本的 70%以上[1]。因此降低阴极催化层中的催化剂载量对降低电池成本至关重要。根据美国能源部（DOE）的展望[4]，电池内 Pt 载量应在未来应降至 0.088 mg cm^{-2}，但目前使用 CLs 内的平均 Pt 载量约为 0.25 mg cm^{-2}[2]，距离期望目标值还有很大差距。此外，降低 Pt 载量会导致电池输运功率下降，且更易发生老化。上述现状给 PEMFCs 性能和耐久性提高带来了新挑战[2,5,6]。

对于 PEMFCs 的输出性能优化和耐久性提高设计，研究 PEMFCs 内部的电化学反应动力学和物质的复杂输运过程，特别是对 CLs 的全面理解是至关重要的。然而，由于碳载 Pt 纳米颗粒的复杂微观结构和快速的形态演变过程，直接进行实验原位测量已被证明很困难[7]。基于实验的物理建模和数值模拟提供了另一种了解 CLs 内部反应过程和结构演化机制的方式，目前文献中已经发展了大量 CL 模型。最初 Nguyen 和 White 将 CL 视为边界条件[8]。后来，CL 被进一步建模为具有离子聚合物、孔隙和碳骨架的均质层，但复杂的微纳结构在均质模型中被忽略[9]，由于该缺陷，在均质模型中物质输运阻力经常被低估，导致对电池的性能预测不准确。随后发展出团聚块模型，其中 CCL 被假设为由

团聚体组成，这些团聚体是由碳颗粒、Pt 颗粒和离子聚合物以及孔隙构成的球状体[10-13]。然而，对于团聚体的具体结构和组成成分仍存在争议，并且团聚体大小和离子聚合物膜的厚度也与后续的一些实验数据并不相符[14]。Wang 等人[15]使用直接数值模拟方法开发了一个孔隙尺度模型，研究了催化剂形貌对电池性能的影响。Lange 等人[16]则通过随机重建微观结构进行了催化层孔隙尺度建模。CL 孔隙尺度建模的发展促进了孔尺度模型与宏观均质模型的耦合，进一步推动了 CL 建模的发展。Hao 等人[17]将微观氧气传输阻力，包括离子聚合物的界面阻力、氧气在离子聚合物薄膜中的扩散阻力和 Pt 的界面阻力，整合到传统的均质模型中，通过考虑 Pt 载量和电极组成对氧气局部传质阻力的影响，可以大大提高数值模型的准确性，同时保持了均质模型的简单性。简而言之，将 CL 孔隙尺度建模与宏观尺度建模相结合的方法已被证明是有价值的，并为工程设计提供了便利。

PEMFC 耐久性的一个核心问题是随时间推移，CCL 中 Pt 的质量损失[18]。目前已经揭示四种可能的 Pt 降解机理：（1）奥斯特瓦尔德成熟。较小的 Pt 颗粒在离子聚合物相中溶解并产生 Pt^{2+}离子，然后扩散并重新沉积在较大的 Pt 颗粒上[19,20]；（2）Pt 颗粒的迁移和聚集。碳载体上的 Pt 颗粒迁移并与其他 Pt 颗粒聚集形成更大的颗粒[21,22]；（3）Pt 颗粒的脱落。Pt 颗粒从依附的碳载体上脱落，这主要是由于碳载体的腐蚀，从而丧失了与导体的电子接触[23,24]；（4）膜中（MEM）Pt 的再沉淀。Pt^{2+}离子在离子聚合物相中扩散并进入 MEM，在那里遇到来自阳极交叉氢被还原并重新沉淀[19,20]。尽管对于在电池不同工作条件下的 Pt 主要降解机理存在争议，但目前的研究已经普遍认为，在 0.6 V-1.0 V 的电压范围内，这是常用来模拟 PEMFC 的负载循环测试[25]，奥斯特瓦尔德成熟和 MEM 中的 Pt 再沉淀会导致 CL 的加速老化[26]。因此，了解 Pt 溶解，再沉积和 MEM 中重新沉淀的基本机制对于延长 PEMFC 的寿命至关重要。

Darling 和 Meyers [27]首先提出了一个动力学模型来描述聚合物电解质燃料电池（PEFCs）中 Pt 纳米颗粒的氧化和溶解过程。Bi 和 Fuller[28]则提出了一个具有双峰粒径分布（PSD）的一维老化模型，用于研究奥斯特瓦尔德成熟和 Pt 的再沉淀过程。Holby 和 Morgan [29]基于基础热动力学发展了一种 PSD 演化模型，其中包括 Pt 溶解/沉积反应和氧化物形成/还原反应。基于该模型，Li 等人[18]进一步发展了一维 Pt 老化模型，用于研究 CCL 的非均匀降解，在该模型中相对湿度的影响也被考虑在内。最近，Zheng 等人[30]使用类似于 Li 等人[18]的一维模型，研究了 Pt^{2+}离子输运在 Pt 降解中的影响。然而，目前大多数 Pt 老化模型都着重于电压循环期间 CL 整体结构参数的变化，却很少关注局部参数变化对燃料电池性能损失的影响。

许多策略已被提出以减缓 PEMFC 老化并改善其输出性能，其中 CL 组成成分的非均匀结构被证明是其中一种有效方法。在沿流向的非均匀结构中，增加进口处的催化剂载量可以提高燃料电池的性能[31]。在沿 CL 厚度方向的非均匀结构中，Pt 粒径、Pt 载量和离聚物重量的不均匀分布结构对电池性能和寿命的影响也在近几年中被广泛研究。Yu 等人[32]发现，增加 CCL 中靠近 MEM 区域的 Pt 载量可以改善燃料电池的初始性能以及电压循环后的性能。在他们的进一步研究中，Yu 等人[33]还建议在 CCL 中靠近 MEM 的区域应用更大粒径的 Pt 颗粒可以缓解 Pt 的降解，这也得到了 Zheng 等人[6]数值模拟结果的支持。Xie 等人[34]研究了离子聚合物含量分级分布对催化剂性能的影响，发现在靠

近膜的 CCL 区域具有更高离子聚合物含量的情况下，电池具有更好的输出性能。

本研究的主要目标是在电压循环条件下，利用数值方法模拟燃料电池在循环前后的性能损失和 CCL 整体及局部结构参数的演变，例如电化学反应面积（The electrochemical surface area：ECSA），Pt 质量等，并评估 CCL 的梯度结构对燃料电池耐久性和性能的影响。首先，开发了一维 Pt 老化模型和一维 PEMFC 全电池模型的耦合模型。然后基于耦合模型，分析了沿 CCL 厚度方向离子聚合物重量梯度结构对 PEMFC 性能和耐久性影响。

1 一维全电池性能-Pt 老化耦合模型

1.1 一维 Pt 老化模型

本文使用的 Pt 老化模型是基于 Li 等人[18]工作的基础上开发的。在该模型中，将 CCL 视为沿厚度方向的一维结构，所有参数在截面面积 A 上均匀分布。如图 1 所示，CCL 厚度为 L 其中 $x = 0$ 表示左侧的 CMPL / CCL 界面，$x =$ CCL 表示右侧的 CCL / MEM 界面。本文假设孔隙、碳载体和 Pt 颗粒在 CCL 内均匀分布，进一步假设碳载体颗粒为球体，碳载体上的 Pt 颗粒为半球体。如图 1 所示，CCL 被分成 N 个相邻的控制体，控制体的序号用 i 表示，其大小沿着 x 方向递增。在每个控制体中，将 Pt 颗粒按直径区间分为 M 组，直径组用 j 表示。例如，下标 ij 表示第 i 个控制体中第 j 个 Pt 颗粒直径组。

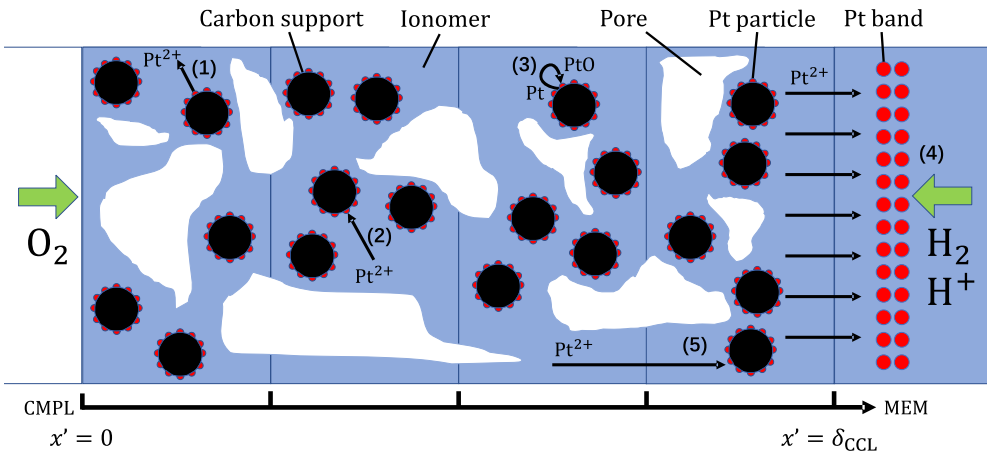


图 1 PEMFC 中 CCL 结构的一维示意图

在 PEMFC 的电压循环期间，CCL 中 Pt 颗粒上的 Pt 原子可能经历以下 5 个过程：（1）Pt 溶解、（2）Pt^{2+}的再沉积、（3）Pt 氧化、（4）Pt^{2+}重新沉淀、及（5）Pt^{2+}扩散穿过 CCL 并进入 MEM。反应（1）-（4）的电化学反应方程式如下：

$$Pt_{(s)} \rightarrow Pt^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \tag{1}$$

$$Pt^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Pt_{(s)} \tag{2}$$

$$Pt_{(s)} + H_2O_{(aq)} \leftrightarrow PtO + 2H^{+} + 2e^{-} \tag{3}$$

$$Pt^{2+}_{(aq)} + H_2 \rightarrow Pt_{(s)} + 2H^{+} + 2e^{-} \tag{4}$$

Pt 溶解和 Pt^{2+}重新沉积速率的动力学方程遵循 Holby 等人[29]提出的动力学模型。在该模型中，各动力学方程的推导基于 Butler-Volmer 速率方程，并引入了 Gibbs-Thomson 能来描述依赖于 Pt 颗粒粒径大小的不稳定化学能。此外，还引入了表面氧化物覆盖的影响。第 *i* 组第 *j* 个 Pt 颗粒的净溶解速率 r_{net} 可以写成：

$$r_{\text{net,Pt}} = \nu_1 \Gamma \exp\left[-\frac{\bar{H}_{1,\text{fit}}}{RT}\right]\left(1-\min\left(1,\theta_{ij}\right)\right)\times \left(\begin{array}{l} \exp\left[-\dfrac{n_1 F\left(1-\beta_1\right)}{RT}\left(U_{\text{eq}} - \dfrac{4\Omega\gamma_{\text{total}}}{d_{ij} n_1 F} - \Delta\Phi\right)\right] \\ -\dfrac{\nu_2}{\nu_1}\dfrac{c_{Pt^{2+}}}{c^{\text{ref}}_{Pt^{2+}}}\exp\left[\dfrac{n_1 F \beta_1}{RT}\left(U_{\text{eq}} - \dfrac{4\Omega\gamma_{\text{total}}}{d_{ij} n_1 F} - \Delta\Phi\right)\right] \end{array}\right) \tag{5}$$

Pt 表面的净氧化速率 $r_{net,oxide}$ 可以写成：

$$r_{\text{net,oxide}} = \nu_1^{*} \Gamma \exp\left[-\frac{\left(\bar{H}_{2,\text{fit}} + \lambda\theta_{ij}\right)}{RT}\right]\times \left(\begin{array}{l} \left(1-\dfrac{\theta_{ij}}{2}\right)\exp\left[-\dfrac{n_2 F\left(1-\beta_2\right)}{RT}\left(U_{\text{fit}} + \dfrac{\omega\theta_{ij}}{n_2 F} - \Delta\Phi\right)\right] \\ -\dfrac{\nu_2^{*}}{\nu_1^{*}}\left(10^{-2pH}\right)\exp\left[\dfrac{n_2 F \beta_2}{RT}\right]\left(U_{\text{fit}} + \dfrac{\omega\theta_{ij}}{n_2 F} - \Delta\Phi\right) \end{array}\right) \tag{6}$$

通过求解 CCL 一维的 Pt^{2+}的扩散方程，可以在 Pt 老化过程中更新每个控制体内 Pt^{2+}的浓度：

$$\varepsilon_{\text{ion}} \frac{\partial c_{Pt^{2+}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon_{\text{ion}}^{1.5} D \frac{\partial c_{Pt^{2+}}}{\partial x}\right) + S_{Pt^{2+}} \tag{7}$$

在 Pt 老化过程中，CL 在每个时间步的 Pt 总几何表面积（The geometric surface area：GSA）和 Pt 质量通过累加每个控制体所有直径组的 Pt 颗粒进行计算：

$$GSA_{\text{Pt}} = 2\pi \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M} Num_{ij}\left(\frac{d_{ij}}{2}\right)^2 \tag{8}$$

$$m_{\text{Pt}} = \frac{2\pi}{3} \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M} Num_{ij}\left(\frac{d_{ij}}{2}\right)^3 \rho_{\text{Pt}} \tag{9}$$

假设在 Pt 老化过程中 ECSA 与 GSA 成线性关系，则每个时间步的 ECSA 可表示为:

$$ECSA_{\text{Pt}}\left(t\right) = ECSA_{\text{Pt}}\left(0\right)\left(\frac{GSA_{\text{Pt}}\left(t\right)}{GSA_{\text{Pt}}\left(0\right)}\right) \tag{10}$$

Pt 老化模型的计算流程可归纳如下：在每个电压循环的时间步中，首先计算局部过电势，然后求解动力学方程（5）和（6）；然后根据 Pt 净溶解和净氧化速率，判断是否发生过溶解或过沉淀现象，并对溶解和再沉淀过程进行速率修正；随后根据反应速率更新催化层中相关参数，即 d_{ij}、Num_{ij} 和 θ_{ij}，以及计算 Pt^{2+} 扩散方程的源项；使用 TDMA 方法求解 Pt^{2+} 扩散方程，并根据其结果更新 CCL 控制体的 Pt^{2+} 浓度。最后，基于以上结果计算得到该时间步后 CCL 的 GSA、ECSA 和剩余的 Pt 质量。

1.2 一维全电池模型

本文使用的 PEMFC 一维全电池模型是基于 He 等[2]提出的宏观三维多相非等温 PEMFC 模型基础上开发的，在模型中做出以下假设：

（1）所有气体成分均视为理想气体[35,36]；

（2）不考虑多孔介质组件中的气体对流[37-39]；

（3）忽略电池不同组件层间的接触热电阻[35]；

（4）多孔介质为各向同性[37]；

（5）电化学反应产生的水为膜态水[9]。

图 2 为一维 PEMFC 模型的示意图，模型中求解 8 个控制方程，包括三个气体组分（H_2、O_2 和 $H_2O(g)$）的质量守恒方程、液态水饱和度守恒方程、膜态水守恒方程、电子电势、质子电势和能量守恒方程。

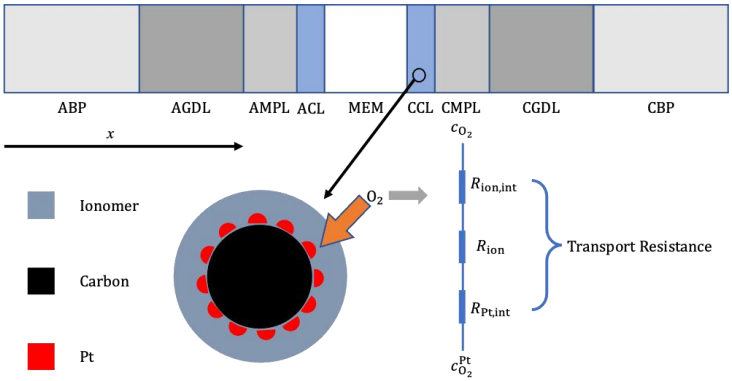


图 2 一维 PEMFC 模型示意图

在 GDLs、MPLs 和 CLs 中，求解如下气体组分守恒方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_{\text{pore}}\left(1-s_{\text{lq}}\right)c_{\text{g}}\right)=\nabla\cdot\left(D_{\text{g}}^{\text{eff}}\nabla c_{\text{g}}\right)+S_{\text{g}}\quad\left(\text{g: H}_2,\text{O}_2,\text{H}_2\text{O}\right)\tag{11}$$

在 GDLs、MPLs 和 CLs 中求解液态水饱和度方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_{\text{pore}}\rho_{\text{lq}}D_{\text{lq}}s_{\text{lq}}\right)=\nabla\cdot\left(\rho_{\text{lq}}D_{\text{lq}}\nabla s_{\text{lq}}\right)+S_{\text{lq}}\tag{12}$$

在 CLs 和 MEM 中求解膜态水守恒方程：

$$\frac{\rho_{\mathrm{MEM}}}{EW_{\mathrm{MEM}}}\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_{\mathrm{ion}}\lambda\right)=\frac{\rho_{\mathrm{MEM}}}{EW_{\mathrm{MEM}}}\nabla\cdot\left(D_{\mathrm{mw}}^{\mathrm{eff}}\nabla\lambda\right)+S_{\mathrm{mw}} \tag{13}$$

在 BPs、GDLs、MPLs 和 CLs 中求解电子电势方程：

$$0=\nabla\cdot\left(\kappa_{\mathrm{ele}}^{\mathrm{eff}}\nabla\phi_{\mathrm{ele}}\right)+S_{\mathrm{ele}} \tag{14}$$

在 CLs 和 MEM 中求解质子电势方程：

$$0=\nabla\cdot\left(\kappa_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{eff}}\nabla\phi_{\mathrm{ion}}\right)+S_{\mathrm{ion}} \tag{15}$$

在整个计算区域求解能量守恒方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_{\mathrm{pore}}s_{\mathrm{lq}}c_{\mathrm{p,lq}}T+\varepsilon_{\mathrm{pore}}\left(1-s_{\mathrm{lq}}\right)\sum c_{\mathrm{g}}c_{\mathrm{p,mol,g}}T\right)=\nabla\cdot\left(k^{\mathrm{eff}}\nabla T\right)+S_{\mathrm{E}} \tag{16}$$

根据 Butler-Volmer 方程计算阳极催化层电流密度：

$$j_{\mathrm{a}}=\left(1-s_{\mathrm{lq}}\right)j_{0,\mathrm{a}}^{\mathrm{ref}}\left(\frac{\left(1-s_{\mathrm{lq}}\right)\varepsilon_{\mathrm{pore,ACL}}c_{\mathrm{H_2}}}{c_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{ref}}}\right)^{0.5}\left(\exp\left(\frac{2F\alpha_{\mathrm{a}}}{RT}\eta_{\mathrm{act}}^{\mathrm{a}}\right)-\exp\left(-\frac{2F\alpha_{\mathrm{a}}}{RT}\eta_{\mathrm{act}}^{\mathrm{a}}\right)\right) \tag{17}$$

在上述公式中 $j^{\mathrm{ref}}{}_{0,\mathrm{a}}$ 是阳极中的参考体积电流密度；$c^{\mathrm{ref}}{}_{\mathrm{H2}}$ 是氢气的参考浓度；α_{a} 是阳极的转移系数，$\eta^{\mathrm{a}}{}_{\mathrm{act}}$ 则是阳极电化学反应过电势：

$$\eta_{\mathrm{act}}^{\mathrm{a}}=\phi_{\mathrm{ele}}-\phi_{\mathrm{ion}} \tag{18}$$

阴极催化层电流密度则采用考虑微观局部氧传质阻力的均质单颗粒模型[17]进行模拟计算：

$$j_{\mathrm{c}}=k_{\mathrm{c}}c_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{Pt}} \tag{19}$$

其中，$c^{\mathrm{Pt}}{}_{\mathrm{O2}}$ 为 Pt/C 表面的氧气浓度，反应速率系数 k_{c} 可以进一步表示为：

$$k_{\mathrm{c}}=\frac{\left(1-\theta_{\mathrm{PtO}}\right)\left(1-s_{\mathrm{lq}}\right)j_{0,\mathrm{c}}^{\mathrm{ref}}a_{\mathrm{Pt}}\exp\left(-\dfrac{\alpha_{\mathrm{c}}F}{RT}\eta_{\mathrm{act}}^{\mathrm{c}}-\dfrac{\zeta\theta_{\mathrm{PtO}}}{RT}\right)}{c_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{ref}}} \tag{20}$$

其中，θ_{PtO} 是 Pt 颗粒表面的平均氧化物覆盖率；$j^{\mathrm{ref}}{}_{0,\mathrm{c}}$ 是阴极表面的参考电流密度；a_{Pt} 是 CCL 单位体积内的 Pt 有效电化学面积；α_{c} 是阴极的转移系数；$\eta^{\mathrm{c}}{}_{\mathrm{act}}$ 是阴极的反应过电势；ζ 是 Temkin 等温线的能量参数[40]；而 $c^{\mathrm{ref}}{}_{\mathrm{O2}}$ 是参考氧气浓度。

采用有限体积法离散并采用 TDMA 求解上述控制方程。同时，在非稳态求解的内迭代过程中，以阴极和阳极电流密度是否相等作为判断内迭代收敛的标准。

2 模型耦合及验证

图 3 为电池模型和 Pt 老化模型的耦合模型示意图。将一维 Pt 老化模型作为子模型耦合在一维 PEMFC 模型中，用于模拟电池在电压循环中 CCL 中催化剂的退化过程，例如 Pt 电化学反应面积、Pt 剩余质量、Pt 表面的氧化物覆盖率等。由于两个模型的同时模拟需要大量计算和中间数据交换，为了节省计算时间和资源，采用了双时间步方法[42]，如图 3 所示。在一个电压循环周期中 PEMFC 模型通常经历微小的参数变化，一个较大的时间步长Δt 足以模拟电池的性能衰减。而对于 Pt 老化模型来说，在电压循环周期间相关参数会发生剧烈变化，因为纳米级 Pt 颗粒可能在不到 0.001s 内经历明显的形貌变化。因此，对于老化模型应用较小的时间步长 dt_1，以充分捕捉纳米级 Pt 颗粒溶解和再沉积过程。

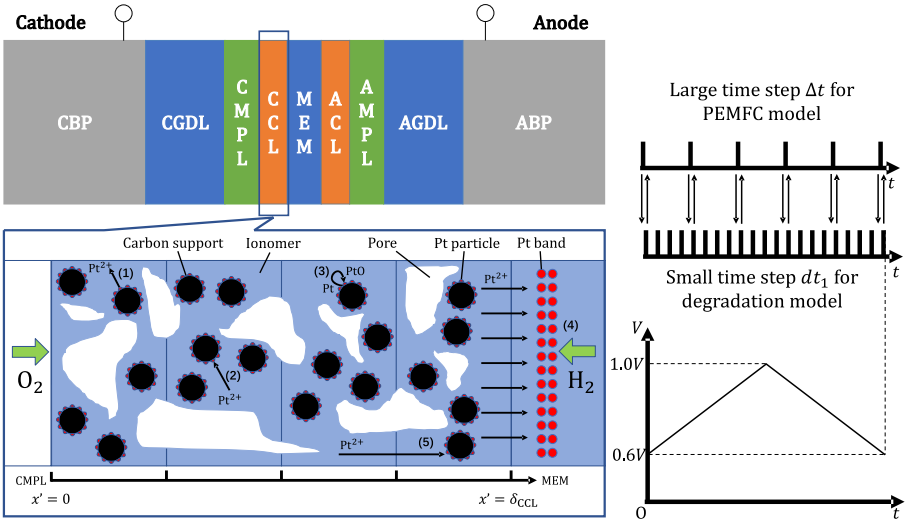


图 3 一维 PEMFC 模型和一维 Pt 老化模型的耦合模型示意图

首先对 Pt 老化模型进行验证，将数值结果与 Ferreira 等人[26]在相同条件下的实验结果进行比较，如图 4 所示。当时间步长足够小（10^{-4} s）时，模拟的 ECSA 演变曲线与实验结果非常一致。当应用更大的时间步长（10^{-3} s）时，模拟 ECSA 的降低趋势仍然与实验结果较为吻合。半球形 Pt 颗粒在碳载体上的剩余质量分布也与实验测量数据相当一致：模拟和实验结果都显示出 CCL 上的质量损失分布不均，且在靠近 MEM 侧 Pt 质量损失更大，这可以归因于来自阳极的 H_2。H_2 可以将扩散进入 MEM 的 Pt^{2+}（ $Pt^{2+} + H_2 \rightarrow Pt + 2H_+$）在离聚物相中还原沉降，导致 CCL 中 Pt^{2+}浓度分布不均，并在靠近 MEM 侧形成低 Pt^{2+}浓度区。该区域的低 Pt^{2+}浓度会进一步促进 Pt 颗粒的溶解和在 MEM 中离聚物相中的重新沉积，从而形成 Pt 耗尽区域。通过观察图 4（a）和（b），可以发现虽然应用更大的时间步长会导致模拟的相对误差增加，但在比较不同 CCL 结构时，此方法对最终结论没有影响，且可以显著加快模拟过程缩短计算时间。因此本研究将 10^{-3} s 作为 Pt 老化模型的时间步长。

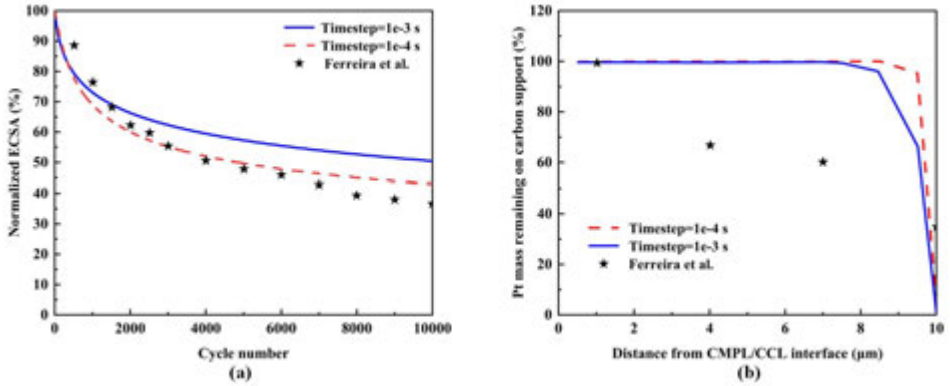


图 4 一维 Pt 老化模型验证结果。（a）归一化 ECSA；（b）CCL 厚度方向 Pt 剩余质量百分比

在一维 PEMFC 模型的验证中，采用 Ozen 等[44]提供的燃料电池结构参数和运行条件。图 5（a）显示了一维 PEMFC 模型的模拟结果和实验极化曲线，可以发现模拟的极化曲线与实验结果非常接近，证明了该模型的可靠性。同时也对模型瞬态过程求解的时间步长进行了分析，如图 5（b）显示了不同时间步长下 CMPL/CCL 界面处的过电势在一个电压循环周期中随时间的变化，可以看出当时间步长小于 1 s 时，时间步长独立性已经得到了保证。因此，一维 PEMFC 模型的时间步长选择为 1 s。

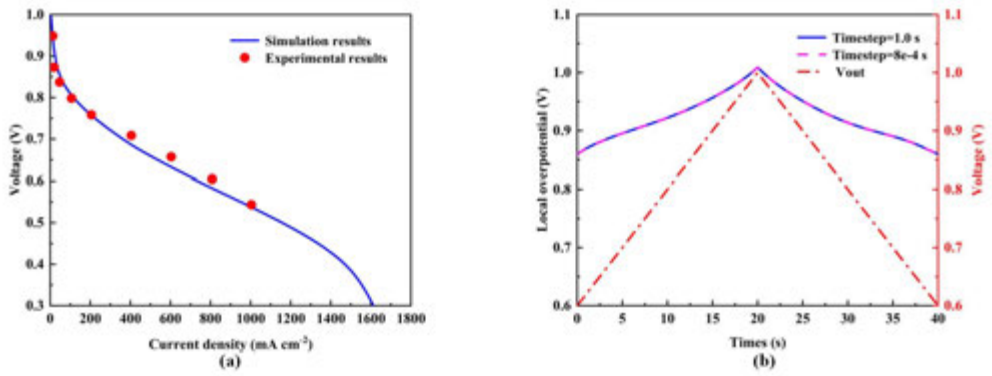


图 5 一维 PEMFC 模型验证结果

（a）极化曲线；（b）一个电压周期中 CMPL/CCL 界面过电势

3 结果分析与讨论

以往研究表明[34]，在靠近 CCL/MEM 界面处布置更多的 Nafion，能够强化质子和氧气输运通道，进而提高燃料电池性能。但是，这种梯度结构对燃料电池寿命的影响规律尚不清楚。因此本文研究 Nafion 梯度分布对燃料电池性能和 CCL 老化的影响。

如图 6 所示，本节设计并比较了三种不同的 Nafion 分布 CCL 结构，分别命名为 CCL1、CCL2 和 CCL3。假设碳载体体积分数、CL 厚度和 Pt 载量保持不变，则三个 CCL 的平均离子聚合物体积分数和孔隙率均保持不变。将 CCL 沿厚度分为三个具有相同厚度的子层。类似于 Xie 等人[34]制备的结构，相较具有低 Nafion 含量的子层，具有高 Nafion

含量的子层中孔隙率更低。

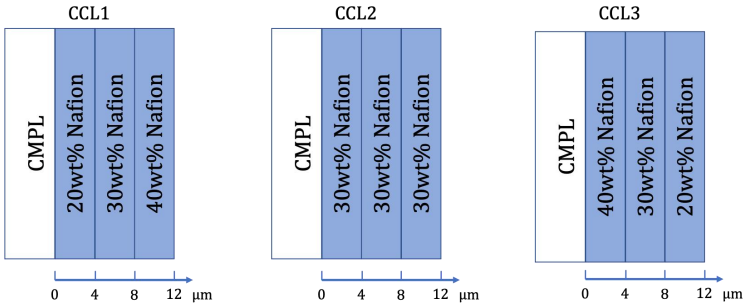


图 6 CCL 的离子聚合物含量梯度分布结构示意图

图 7 显示了 CCL 中离子聚合物分布对电压循环过程中归一化 ECSA 演化以及测试开始（Begin of test：BOT）和测试结束后（End of test：EOT）电池极化曲线的影响。从图 7（a）中可以看出，具有均匀离子聚合物分布的 CCL2 在电压循环过程中表现了出最少的 ECSA 降解，意味着在 CCL 中引入离子聚合物梯度不利于缓解电压循环期间的 ECSA 损失。从图 7（b）可以看出，在三个结构中，CCL1 在 BOT 性能方面表现最好，这与先前研究结果结论一致[34,45]。而对于 EOT 时的性能表现，尽管 CCL1 的 ECSA 剩余量比 CCL2 低，CCL1 的电池性能仍为最佳，而 CCL3 的性能低于其他两种结构。比较老化前后的电池性能，在电压为 0.3 V 时，CCL3 与 CCL2 之间的相对电流密度差从 6%（BOT）降至 3%（EOT），而 CCL3 与 CCL1 之间的差距则从大约 10%（BOT）降至 7%（EOT）。

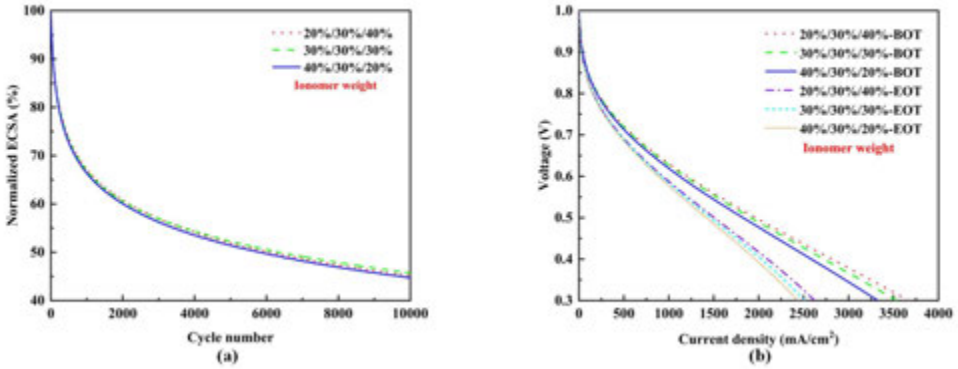


图 7 CCL 离子聚合物含量梯度分布结构对老化及电池性能的影响（a）归一化 ECSA；（b）极化曲线

图 8 显示了在电压循环后电池在不同电压下的剩余输出电流密度百分比和 CCL 厚度方向各控制体中 Pt 剩余质量的分布情况。剩余输出电流密度百分比与电压之间的关系呈倒 U 形，其顶点位于 0.5 V 到 0.7 V 之间。结合图 7（b）中的极化曲线，可以发现高电压区域（≥0.8 V）的性能损失比中电压区域（0.3 V-0.7 V）更严重。在高于 0.8 V 的高电压区域，限制电池性能的主要因素是催化剂即电化学反应面积的不足，且这种影响会随着电压的升高而增加。电压循环过程中电池的性能损失主要是由 ECSA 损失和 Pt 质量损失引起的，并且该影响会随着电压的升高而加剧，形成图 8（a）高电压区域的下

降趋势。当电压降低到 0.3 V 到 0.7 V 之间时，离子聚合物中的质子传输阻力即欧姆损失逐渐成为决定极化曲线的主要因素。相对于 CCL 内的 ECSA 和 Pt 质量，质子传导阻力经历了较小的退化，因为离子聚合物的重量分数和质子电导率在电压循环过程中几乎不变，因此在中电压区域可以观察到更高的输出电流密度剩余百分比。通过对比图 8 中不同 CCL 结构的曲线，可以发现 CCL3 在三个结构中性能损失最小，这可能是由于 Pt^{2+}进入膜的输运受到约束。CCL3 结构减少了 CCL 层 MEM 侧的离子聚合物含量，显著增加了 MEM 附近的 Pt^{2+}扩散阻力，从而减缓 Pt^{2+}向 MEM 内的扩散。这有助于缩小 CCL 内的 Pt 枯竭区域并降低该区域中 Pt 损耗，最终导致较少的电流密度损失。

图 8（b）描述了电压循环后 CCL 中碳载体上剩余的 Pt 质量。结合图 4（b）可以发现，与 $H_2|N_2$ 条件相比，在阴极通入空气时，在 CCL 中靠近 MEM 区域内的 Pt 腐蚀得到了显著缓解，这是因为 MEM 内的 Pt 沉淀带在 O_2 作用下被推离了阴极。对于离聚体含量梯度分布的 CCL1 和 CCL3，可以观察到 Pt 质量分布与子层结构之间的不均匀关系。从 CCL 内子层分界面两侧的 Pt 质量分布来看，电压循环后更多的 Pt 移动并留在了离子聚合物含量较多的子层，而离子聚合物含量较少的子层 Pt 质量则较少。例如，在 CCL1 结构中，更多的 Pt 留存于距离 CMPL/CCL 界面为 4-5 μm 和 8-9 μm 的区域，恰好位于离子聚合物质量分数从 20wt%增加到 30wt%和 30wt%增加到 40wt%的子层分界面旁。Pt^{2+}输运阻力的局部差异可以解释剩余 Pt 质量的波状空间分布。在模型中，Pt^{2+}在离子聚合物相中的扩散系数是离子聚合物体积分数的函数，当离子聚合物质量分数升高时，Pt^{2+}的有效扩散系数增加，Pt^{2+}输运阻力随之下降。电压循环过程中，小直径的 Pt 颗粒会溶解，形成的 Pt^{2+}会在离子聚合物相中扩散，同时部分会重新沉积在大直径的 Pt 颗粒上，而 Pt^{2+}扩散系数的局部差异会促使更多的 Pt^{2+}扩散到低传质阻力区域并重新沉积，导致子层分界面离子聚合物含量较多一侧的 Pt 质量保留率较高，反之亦然。

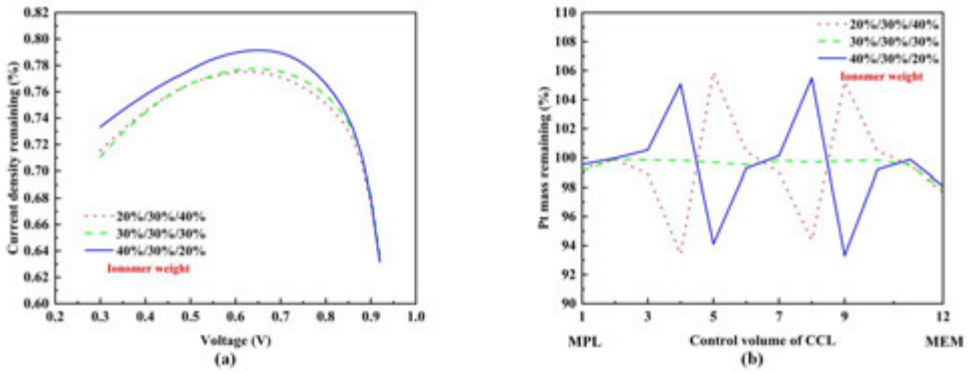


图 8 CCL 离子聚合物含量梯度分布结构

（a）剩余输出电流密度百分比；（b）CCL 厚度方向 Pt 剩余质量百分比

综合以上结果，可以发现 ECSA 的剩余百分比并非电压循环后电池性能损失的唯一影响因素。传统上，ECSA 被认为是评估燃料电池性能退化的最重要参数，原因可归纳为两个：一方面，ECSA 损失代表可用 Pt 电化学催化面积的减少，而燃料电池的性能在很大程度上取决于这一点[26]。另一方面，研究表明 ECSA 与局部 O_2 传输阻力和 ORR

活性密切相关[5,43]。ECSA 的减少导致显著的 O_2 输运通量降低[5]，以及 ORR 活化过电位的增加[43]。因此，以往的性能预测模型大多使用 ECSA 损失来表征电池的性能演变[6,18,30]。然而，基于目前的模拟结果，电池在 EOT 的输出性能优劣和和其在电压循环中的性能损失多少可能并不一致。尽管在电压循环后 CCL1 结构的电池性能衰减和 ECSA 损失严重，但由于其最优的 BOT 性能，它仍具有最佳的 EOT 输出性能。对于 CCL3，尽管其在电压循环后的 ECSA 损失最多，但其在中低电压区（浓差损失主导区）的性能保留率最高，因此它最适合追求最小化性能损失的情况。总的来说，在评估燃料电池的寿命时，ECSA 不应该是唯一关注的参数，在不同情况下还应考虑 EOT 性能和不同电压区间的性能损失。

4 结　论

本文基于自编程一维 PEMFC 和 Pt 老化耦合模型，研究了 CCL 的梯度结构对燃料电池性能和老化的影响。在离子聚合物含量梯度分布的结构影响研究中，发现增加 CCL 靠近 MEM 区域离子聚合物含量而降低靠近 MPL 区域离子聚合物含量的梯度结构可以使电池在 BOT 和 EOT 性能均表现最佳，而在靠近 MPL 区域离子聚合物含量多的 CCL 结构在电压循环后的电池性能损失最小。同时在电压循环后离子聚合物含量梯度分布的 CCLs 中 Pt 质量显示出明显的非均匀分布，在 CCL 子层分界面附近会有高 Pt 质量区，这主要是由于非均匀离子聚合物分布导致的非均匀 Pt^{2+} 输运阻力引起的。

参考文献

[1] ZHANG J L, SHEN S Y. Low Platinum Fuel Cell Technologies [J]. 2021

[2] HE P, MU Y T, PARK J W, et al. Modeling of the effects of cathode catalyst layer design parameters on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell [J]. Applied Energy, 2020, 277

[3] WANG J Y. Barriers of scaling-up fuel cells: Cost, durability and reliability [J]. Energy, 2015, 80: 509-21

[4] EFFICIENCY U S D O E O O E, ENERGY R, SCIENTIFIC U S D O E O O, et al. 2015 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Annual Merit Review and Peer Evaluation Report [M]. United States. Office of the Assistant Secretary of Energy Efficiency and Renewable Energy, 2015

[5] KONGKANAND A, MATHIAS M F. The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(7): 1127-37

[6] ZHENG Z F, YANG F, LIN C, et al. Design of gradient cathode catalyst layer (CCL) structure for mitigating Pt degradation in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) using mathematical method [J]. Journal of Power Sources, 2020, 451

[7] LUM K W, MCGUIRK J J. Three-dimensional model of a complete polymer electrolyte membrane fuel cell - model formulation, validation and parametric studies [J]. Journal of Power Sources, 2005, 143(1-2): 103-24

[8] NGUYEN T V, WHITE R E. A Water and Heat Management Model for Proton‐Exchange‐Membrane Fuel Cells [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 140(8): 2178-86

[9] JIAO K, LI X G. Three-dimensional multiphase modeling of cold start processes in polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(27): 6876-91

[10] SECANELL M, KARAN K, SULEMAN A, et al. Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(22): 6318-37

[11] SHAH A A, KIM G S, GERVAIS W, et al. The effects of water and microstructure on the performance of polymer electrolyte fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(2): 1251-68

[12] WANG Q P, EIKERLING M, SONG D T, et al. Structure and performance of different types of agglomerates in cathode catalyst layers of PEM fuel cells [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 573(1): 61-9

[13] XIA Z T, WANG Q P, EIKERLING M, et al. Effectiveness factor of Pt utilization in cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells [J]. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 2008, 86(7): 657-67

[14] EPTING W K, GELB J, LITSTER S. Resolving the Three-Dimensional Microstructure of Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes using Nanometer-Scale X-ray Computed Tomography [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(3): 555-60

[15] WANG G Q, MUKHERJEE P P, WANG C Y. Direct numerical simulation (DNS) modeling of PEFC electrodes - Part I. Regular microstructure [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(15): 3139-50

[16] LANGE K J, SUI P C, DJILALI N. Pore Scale Simulation of Transport and Electrochemical Reactions in Reconstructed PEMFC Catalyst Layers [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(10): B1434-B42

[17] HAO L, MORIYAMA K, GU W B, et al. Modeling and Experimental Validation of Pt Loading and Electrode Composition Effects in PEM Fuel Cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(8): F854-F67

[18] LI Y B, MORIYAMA K, GU W B, et al. A One-Dimensional Pt Degradation Model for Polymer Electrolyte Fuel Cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(8): F834-F42

[19] BORUP R, MEYERS J, PIVOVAR B, et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation [J]. Chem Rev, 2007, 107(10): 3904-51

[20] SHAO-HORN Y, SHENG W C, CHEN S, et al. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells [J]. Topics in Catalysis, 2007, 46(3-4): 285-305

[21] MEIER J C, KATSOUNAROS I, GALEANO C, et al. Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(11): 9319-30

[22] VION-DURY B, CHATENET M, GUETAZ L, et al. Determination of Aging Markers and their use as a Tool to Characterize Pt/C Nanoparticles Degradation Mechanism in Model PEMFC Cathode Environment; proceedings of the 11th Polymer Electrolyte Fuel Cell Symposium (PEFC) Under the Auspices of the 220th Meeting of the ECS, Boston, MA, Oct, 2011 [C]. 2011

[23] GUILMINOT E, CORCELLA A, CHATENET M, et al. Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation - I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(11): B1106-B14

[24] LINSE N, GUBLER L, SCHERER G G, et al. The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(22): 7541-9

[25] OHMA A, SHINOHARA K, IIYAMA A, et al. Membrane and Catalyst Performance Targets for Automotive Fuel Cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG [J]. Polymer Electrolyte Fuel Cells 11, 2011, 41(1): 775-84

[26] FERREIRA P J, LA O' G J, SHAO-HORN Y, et al. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells - A mechanistic investigation [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(11): A2256-A71

[27] DARLING R M, MEYERS J P. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(11): A1523-A7

[28] BI W, FULLER T F. Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation [J]. Journal of Power Sources, 2008, 178(1): 188-96

[29] HOLBY E F, MORGAN D. Application of Pt Nanoparticle Dissolution and Oxidation Modeling to Understanding Degradation in PEM Fuel Cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(5): B578-B91

[30] ZHENG Z F, LUO L X, SHEN S Y, et al. Insight into the potential strategies for mitigating Pt degradation in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs): From the perspective of Pt ion transport [J]. Journal of Power Sources, 2022, 522

[31] WILKINSON D P, ST-PIERRE J. In-plane gradients in fuel cell structure and conditions for higher performance [J]. Journal of Power Sources, 2003, 113(1): 101-8

[32] YU H R, BARICCI A, CASALEGNO A, et al. Strategies to mitigate Pt dissolution in low Pt loading proton exchange membrane fuel cell: II. A gradient Pt loading design [J]. Electrochimica Acta, 2017, 247: 1169-79

[33] YU H R, BARICCI A, BISELLO A, et al. Strategies to mitigate Pt dissolution in low Pt loading proton exchange membrane fuel cell: I. A gradient Pt particle size design [J]. Electrochimica Acta, 2017, 247: 1155-68

[34] XIE Z, NAVESSIN T, SHI K, et al. Functionally graded cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells - II. Experimental study of the effect of Nafion distribution [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(6): A1171-A9

[35] MU Y T, HE P, DING J, et al. Modeling of the operation conditions on the gas purging performance of polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(16): 11788-802

[36] SCHRODER M, BECKER F, KALLO J, et al. Optimal operating conditions of PEM fuel cells in commercial aircraft [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(66): 33218-40

[37] LIN G Y, HE W S, VAN NGUYEN T. Modeling liquid water effects in the gas diffusion and catalyst layers of the cathode of a PEM fuel cell [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(12): A1999-A2006

[38] LIN G Y, VAN NGUYEN T. A two-dimensional two-phase model of a PEM fuel cell [J]. Journal of the

Electrochemical Society, 2006, 153(2): A372-A82

[39] LIU J X, GUO H, YE F, et al. Two-dimensional analytical model of a proton exchange membrane fuel cell [J]. Energy, 2017, 119: 299-308

[40] SUBRAMANIAN N P, GRESZLER T A, ZHANG J, et al. Pt-Oxide Coverage-Dependent Oxygen Reduction Reaction (ORR) Kinetics [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(5): B531-B40.

[41] YU K, GROOM D J, WANG X P, et al. Degradation Mechanisms of Platinum Nanoparticle Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: The Role of Particle Size [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(19): 5540-8

[42] LI Y B, WANG C Y. Modeling of Transient Platinum Degradation in a Low Pt-Loading PEFC under Current Cycling [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(2): F171-F9

[43] JOMORI S, NONOYAMA N, YOSHIDA T. Analysis and modeling of PEMFC degradation: Effect on oxygen transport [J]. Journal of Power Sources, 2012, 215: 18-27

[44] OZEN D N, TIMURKUTLUK B, ALTINISIK K. Effects of operation temperature and reactant gas humidity levels on performance of PEM fuel cells [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 59: 1298-306

[45] WANG Q P, EIKERLING M, SONG D T, et al. Functionally graded cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells - I. Theoretical modeling [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(7): A950-A7

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233207

多相多尺度多孔介质有效热导率模型研究

高妍[1]，王春玲[1]，蔡致礼[1]，邱淑霞[1]，郁伯铭[2]，徐鹏[1,*]
（1.中国计量大学理学院，杭州；2.华中科技大学物理学院，武汉）
(Tel: 0571-86875632, Email: xupeng@cjlu.edu.cn)

摘要： 多相多尺度多孔介质的有效热导率是多孔介质的重要热物理性质之一。然而多孔介质的孔隙尺度变化大且结构复杂，粗糙表面和克努森效应对其传热过程产生显著影响。本文根据多相多尺度多孔介质孔隙尺度分布的分形概率密度函数，基于毛细管束模型和热电模拟方法，建立了多相多孔介质热传导的孔隙尺度物理模型，推导了气-液-固三相多孔介质的有效热导率。通过实验对比验证了分形模型的正确性，并讨论了多相多尺度多孔介质的孔隙结构、液相饱和度、相对粗糙度和克努森效应对有效热导率的影响规律。

关键词： 多相多尺度多孔介质，有效热导率，粗糙表面，分形理论，克努森效应

0 前言

多相（非饱和）多孔介质孔隙内部含有气、液多相流体介质，广泛存在于油气和地热资源[1-2]、建筑材料[3-4]、矿物开发[5-6]、燃料电池[7-8]、干燥技术[9]、复合纤维材料[10]等领域。多相多孔介质的有效热导率是定量描述其传热过程的重要热物理性质之一，因此准确预测多相多孔介质有效热导率具有重要科学意义和实践价值。

多相多孔介质的有效热导率不仅取决于各相介质的导热系数，还受到多孔介质复杂结构以及各相分布和占比的影响。针对这一问题，众多学者通过多种方法，包括理论分析、实验测量以及数值模拟等手段对多相多孔介质有效热导率展开了广泛研究。Wiener[11]提出了经典混合模型，认为多相多孔介质是由一系列的串联和并联元素构成。基于这种串-并联模型，Mickley[12]将多相多孔介质表示为立方体体积单元，并通过多孔介质的孔隙率以及含水饱和度估计气固液三相占比，然而在孔隙数量级很大或者完全干燥时，这一模型并不适用；Gori 和 Corasaniti[13]则建立了立方混合模型，定义固相被气体立方体包围并处于最中心，水膜以及水桥围绕固体粒子生长，但该模型中各相之间的比例关系需要根据经验来判断；Revil[14]基于热电类比提出了差分有效介质方法对有效热导率进行预测；Sadeghi 等[15]采用有效介质理论来预测宏观均质各向同性多孔介质的有效热导率，但由于不能真实地描述多孔介质的复杂孔隙结构，存在预测准确性不足等问题。一些学者对实验测量得到的数据进行拟合，建立了有效热导率的经验关系式，如 Sedeh 等[16]用固定热流稳态方法对石墨泡沫样品进行温度测量和有效导热系数分析，Singh 等[17]利用线热源非稳态方法对不同种类土壤进行有效导热系数测量和预测值对比。随着计算机模拟技术的发展与普及，许多数值模拟方法也被用来研究多相多孔介质的热物理性质。如，

基金项目：国家自然科学基金(52376079)；浙江省自然科学基金项目(LR19E060001)

Joana 等[18]利用蒙特卡罗方法模拟了亚微米尺度多孔硅薄膜的热传导；Guo 等[19]采用分子动力学方法对甲烷水合物在多孔介质中的运动与传热进行研究；Qin 等[20]采用格子玻尔兹曼方法模拟了三维多孔介质固流耦合传热，探讨了不同参数下的有效导热系数。

利用实验测量和数值模拟方法得到的热导率模型往往含有物理意义不明确的经验参数，且往往只适用于特定类型的多孔介质，而现有理论模型通常对于多相多孔介质的复杂结构缺乏精确表征。大量的研究表明，自然界中大多数多孔介质都具有分形特征[21]。相比于传统欧氏几何，分形几何为定量表征多孔介质的多尺度复杂结构提供了一种有效的数学方法，有利于揭示多孔介质的输运机理。Shen 等[22]利用分形理论表征多孔介质的孔隙分布和通道迂曲度，提出多相多孔介质热传导的并联模型；Ma 等[23]提出了一种基于自相似谢尔宾斯基地毯的三相多孔介质有效热导率的递推算法。此外，多尺度多孔介质的孔径分布跨越多个量级，最低可以达到微纳级，因此，粗糙表面和努森扩散对介质的导热系数产生显著影响[24-28]。因此本文考虑多相多尺度多孔介质的粗糙表面及微尺度效应，基于分形理论建立孔隙尺度热传导模型，提出预测多相多孔介质有效热导率的理论方法。

1 分形模型

1.1 粗糙表面分形特征

多孔介质的粗糙表面对内部传热过程具有重要影响[30-31]。由于粗糙元的分布具有自相似分形特征[32-33]，本文采用圆锥粗糙元[29,34]构建多孔介质粗糙表面，如图 1 所示。假设粗糙元的高 h_r 与底面直径λ_r 之比在统计上是一个常数，即：

$$\sigma = h_r / \lambda_r \tag{1}$$

根据分形标度律，粗糙元底面直径λ_r 与粗糙元个数 N_r 满足[35,36]：

$$-dN_r = D_r \lambda_{r,\max}^{D_r} \lambda_r^{-(D_r+1)} d\lambda_r \tag{2}$$

其中 D_r 为粗糙元底面直径分布的分形维数，范围为 1~2，其值越大表示粗糙元的分布越密集。

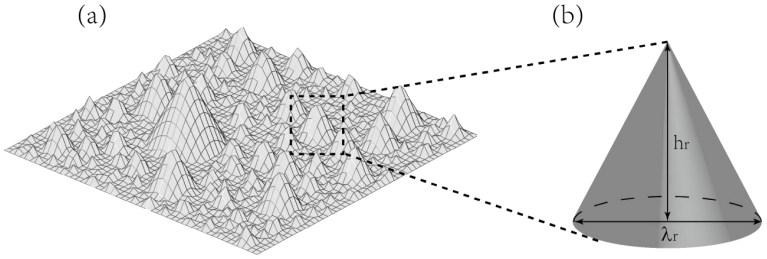


图 1 粗糙表面典型形貌[29]：(a) 粗糙表面俯视图，(b) 圆锥粗糙元

分形维数 D_r 与基底面积占比（孔隙率）φ_r 之间存在如下关系：

$$\varphi_r = \alpha^{D_E - D_r} \tag{3}$$

其中 $\alpha = \lambda_{r,\min} / \lambda_{r,\max}$ ，式中 min 和 max 分别表示最小和最大底面直径，D_E=2 为欧氏维数。根据方程(1)和(2)，粗糙元总基底面积 A_r 和总体积 V_r 可以表示为：

$$A_r = \int_{\lambda_{r,\min}}^{\lambda_{r,\max}} a_r dN_r = \int_{\lambda_{r,\min}}^{\lambda_{r,\max}} \frac{\pi}{4} \lambda_r^2 dN_r = \frac{\pi}{4} \frac{D_r}{2 - D_r} \lambda_{r,\max}^2 \left(1 - \varphi_r\right) \tag{4}$$

$$V_r = \int_{\lambda_{r,\min}}^{\lambda_{r,\max}} v_r dN_r = \frac{\pi}{12} \frac{D_r}{3 - D_r} \sigma \lambda_{r,\max}^3 \left(1 - \alpha^{3 - D_r}\right) \tag{5}$$

由此，粗糙表面总面积可以表示为：

$$A_{r,total}=\frac{A_r}{\varphi_r}=\frac{\pi}{4}\frac{D_r}{2-D_r}\lambda_{r,\max}^2\frac{1-\varphi_r}{\varphi_r} \tag{6}$$

定义粗糙元平均有效高度 $\overline{h}_{r,eff}$ 为：

$$\overline{h}_{r,eff}=\frac{V_r}{A_{r,total}}=\frac{\sigma}{3}\frac{2-D_r}{3-D_r}\frac{\varphi_r}{1-\varphi_r}\lambda_{r,\max}\left(1-\alpha^{3-D_r}\right) \tag{7}$$

则相对粗糙度为：

$$\varepsilon=\frac{2\overline{h}_{r,eff}}{\lambda}=\frac{2}{3}\frac{2-D_r}{3-D_r}\frac{\sigma\varphi_r\lambda_{r,\max}\left(1-\alpha^{3-D_r}\right)}{1-\varphi_r}\frac{1}{\lambda} \tag{8}$$

1.2 孔隙结构分形模型

多孔介质通常被认为是由一束弯曲的毛细管组成，考虑一横截面面积为 A_{all}、表观长度为 L_0 的立方体代表性体积单元，如图 2 所示，假设在垂直于流动方向的横截面上的孔隙直径满足分形标度律：

$$-dN=D_f\lambda_{\max}^{D_f}\lambda^{-(D_f+1)}d\lambda \tag{9}$$

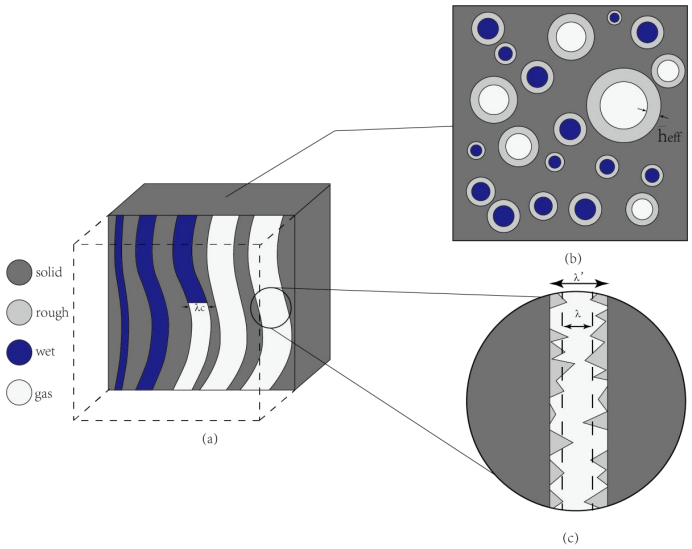


图 2 多孔介质分形毛细管束模型示意图：(a) 代表基本体积(REV)，(b) 截面图，(c)孔隙粗糙表面

孔隙率可以表示为：

$$\varphi=\beta^{D_E-D_f} \tag{10}$$

其中 $\beta=\lambda_{\min}/\lambda_{\max}$ 表示最小孔径与最大孔径之比。孔隙的总面积可以根据式(9)和(10)求得：

$$A_{pore}=\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}}\frac{\pi}{4}\lambda^2dN=\frac{\pi}{4}\frac{D_f\lambda_{\max}^2}{2-D_f}\left(1-\beta^{2-D_f}\right)=\frac{\pi}{4}\frac{D_f\lambda_{\max}^2}{2-D_f}\left(1-\varphi\right) \tag{11}$$

总面积可以表示为：

$$A_{all}=\frac{A_{pore}}{\varphi}=\frac{\pi}{4}\frac{D_f\lambda_{\max}^2}{2-D_f}\frac{1-\varphi}{\varphi} \tag{12}$$

如图 2 所示，对于孔隙尺度很小的多孔介质，由于粗糙表面的存在，测量得到的孔

径是包含了粗糙凸起结构，若不考虑这种粗糙结构会导致固相体积的估计偏大，导致预测值大于实际值。根据前文的描述，在考虑相对粗糙度后，孔径修正为：

$$\lambda' = (1+\varepsilon)\lambda \tag{13}$$

此时孔隙的有效总面积修正为：

$$A_{pore,eff} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{\pi}{4}\lambda'^2 dN = \frac{\pi}{4}(1+\varepsilon)^2 \frac{D_f \lambda_{\max}^2}{2-D_f}(1-\varphi) \tag{14a}$$

则固相的有效面积为：

$$A_{h,eff} = A_{all}(1-\varphi') = \frac{\pi}{4}\frac{D_f}{2-D_f}\lambda_{\max}^2 \frac{1-\varphi}{\varphi}\left[1-(1+\varepsilon)^2\varphi\right] \tag{14b}$$

由于总面积不变，根据式(12)和(14)，孔隙率修正为：

$$\varphi' = \frac{A_{Pore,eff}}{A_{all}} = (1+\varepsilon)^2\varphi \tag{15}$$

根据多相多孔介质的多相流动性质，假设存在临界孔径 λ_c，如图 2(b)，当孔径 $\lambda \le \lambda_c$ 时，毛细管内部全部被液相占据，当 $\lambda > \lambda_c$ 时，毛细管内部全部被气相占据。多相微纳多孔介质的含水饱和度 S_w 表示为：

$$S_w = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_c} \frac{\pi}{4}\lambda'^2 dN}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{\pi}{4}\lambda'^2 dN} = \frac{(\lambda_c/\lambda_{\max})^{2-D_f} - \varphi}{1-\varphi} \tag{16}$$

由于多相多孔介质内部实际流通长度 L_T 要大于表观长度 L_0，实际长度可以用以下分形标度律表征[36,37]：

$$L_T(\lambda) = \lambda^{1-D_T} L_0^{D_T} \tag{17}$$

其中 D_T 为迂曲度分形维数。由上式可知，当管径λ越小，管道的实际长度就越大，这意味着迂曲度 $\tau = L_T/L_0$ 越大，迂曲度分形维数 D_T 的数值也越大。

1.3 多相多尺度多孔介质有效热导率模型

在沿多孔介质垂直热流方向的截面上，形成了固体骨架、液体和气体相互平行的结构。基于傅里叶传热定律和热电类比的方法，同时考虑毛细管束弯曲度的存在，将毛细管笔直的部分认为是各相相互并联，而迂曲的部分是相互串联传热，由此可以将立方体单元简化为如图 3 所示的串并联简化单元。固、液、气三相各自的占比由孔隙结构与含水饱和度决定，而并联热导率 K_p 串联热导率 K_s 比由毛细管束的平均迂曲度决定，而最终多孔介质有效热导率（ETC）可以表示为：

$$K_{total} = \frac{1}{\tau_{avg}}K_p + \left(1-\frac{1}{\tau_{avg}}\right)K_s \tag{18}$$

由上式可知，当毛管束完全笔直，即 $\tau_{avg}=1$ 时，串联相贡献为 0，热导率模型可以简化为单纯的并联导热模型，而当 τ_{avg} 无穷大时，并联相贡献为 0，此时毛细管束无穷弯曲，这也与实际情况相符。

多尺度多孔介质的孔隙大小跨越几个数量级，流体分子尤其是气体分子的传热系数在微纳尺度孔隙内会受到克努森效应的影响。克努森效应是由克努森数决定的，克努森数定义为 $K_n = \bar{l}/\lambda$，其中 $\bar{l}$ 和 λ 分别代表分子平均自由程与孔径。通过考虑稀薄气体克努森数和传热理论，提出了一种修正微尺度下气体导热系数的公式[38]：

$$k_g = \frac{k_{g,0}}{1+\gamma K_n} \tag{19}$$

其中 $k_{g,0}$ 和 k_g 分别为考虑微尺度效应前后的修正气体导热系数，γ 是气体分子与固体表面之间能量的转移量，其值与气固界面和传热条件有关，通常介于 1.5 和 2 之间，在本文中假设 $\gamma = 1.5$ 。

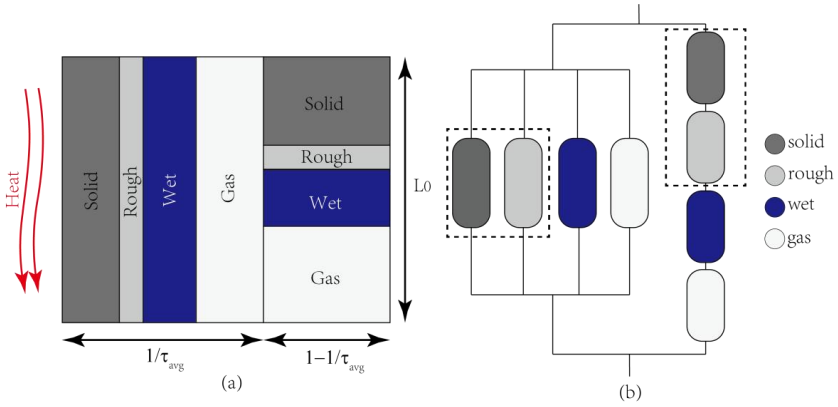


图 3 多相多孔介质热导率单元简化模型

根据傅里叶热传导定律，仅考虑并联时，单根毛管的液相、气相热阻 r_w 、r_g 可以分别表示为：

$$r_w = \frac{1}{k_w}\frac{L_0}{a_w} = \frac{4}{\pi}\frac{1}{k_w}\frac{1}{(1+\varepsilon)^2}\frac{L_0}{\lambda^2} \tag{20a}$$

$$r_g = \frac{1}{k_g}\frac{L_0}{a_g} = \frac{4}{\pi}\frac{1}{k_g}\frac{1}{(1+\varepsilon)^2}\frac{L_0}{\lambda^2} \tag{20b}$$

其中 k_w 和 k_g 分别为液体和气体的导热系数。根据分形理论，并联部分液相和气相的总热阻可以表示为：

$$\frac{1}{R_w} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_c}\frac{1}{r_w}dN = k_w\frac{\pi}{4}\frac{1}{L_0}\frac{D_f}{2-D_f}(1-\varphi)(1+\varepsilon)^2 S_w \lambda_{\max}^2 \tag{21a}$$

$$\frac{1}{R_g} = \int_{\lambda_c}^{\lambda_{\max}}\frac{1}{r_g}dN = k_g\frac{\pi}{4}\frac{1}{L_0}\frac{D_f}{2-D_f}(1-\varphi)(1+\varepsilon)^2 (1-S_w)\lambda_{\max}^2 \tag{21b}$$

对于并联部分固体相，根据式(14b)，其热阻可以表示为：

$$\frac{1}{R_s} = k_s\frac{A_{h,eff}}{L_0} = k_s\frac{\pi}{4}\frac{1}{L_0}\frac{D_f}{2-D_f}\frac{1-\varphi}{\varphi}\left[1-(1+\varepsilon)^2\varphi\right]\lambda_{\max}^2 \tag{22}$$

其中 k_s 代表固相的导热系数。

根据热电模拟，并联相的总热阻可以表示为：

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_w} + \frac{1}{R_g} \tag{23a}$$

同时根据傅里叶热传导定律，其热阻可以表示为：

$$\frac{1}{R_p} = K_p\frac{A_{all}}{L_0} = K_p\frac{1}{L_0}\frac{\pi}{4}\frac{D_f}{2-D_f}\frac{1-\varphi}{\varphi}\lambda_{\max}^2 \tag{23b}$$

将式(23a)与式(23b)结合，仅考虑并联时的总热导率可以化简为：

$$K_p=\varphi(1+\varepsilon)^2(1-S_w)k_g+\varphi(1+\varepsilon)^2S_wk_w+\left[1-(1+\varepsilon)^2\varphi\right]k_s \tag{24}$$

同理，仅考虑串联时的总热导率可以表示为：

$$K_s=\left\{\varphi(1+\varepsilon)^2(1-S_w)/k_g+\varphi(1+\varepsilon)^2S_w/k_w+\left[1-(1+\varepsilon)^2\varphi\right]/k_s\right\}^{-1} \tag{25}$$

将式(24)和(25)代入式(18)可得多相多孔介质的有效热导率（ETC）。

2 结果对比与讨论

为了验证本文的分形模型，首先将预测的多相多孔介质的有效热导率与实验数据进行比较。对比的实验数据所使用的参数如表 1 所示。图 4 显示了多相多孔介质有效热导率的预测值与实验数据[25,38-41]的对比结果，如图所示，本文提出的理论模型在较大的孔隙率范围内与实验数据吻合较好。图 5 展示了有效热导率随含水饱和度变化的实验数据[25]与预测结果对比。从整体来看，大部分的实验数据都与预测结果都符合较好。此外，考虑表面粗糙度的预测结果相较于未考虑粗糙表面的情况与实验数据更加吻合。

表 1 实验参数表

Reference	ϕ	$k_{g,0}$	k_w	k_s
Chu[25]	0.5169	0.02619	0.6096	1.2
Jin A[39]	0.84	0.02623	0.6065	1.322
Jin B[39]	0.80	0.02623	0.6065	1.322
Jin C[39]	0.76	0.02623	0.6065	1.322
Kohout[40]	0.39	0.02	0.61	0.8
Wang A[38]	0.1339	0.02	0.61	2.75
Wang B[38]	0.1609	0.02	0.61	2.6
Singh[41]	0.42	0.02	2.2	3.35

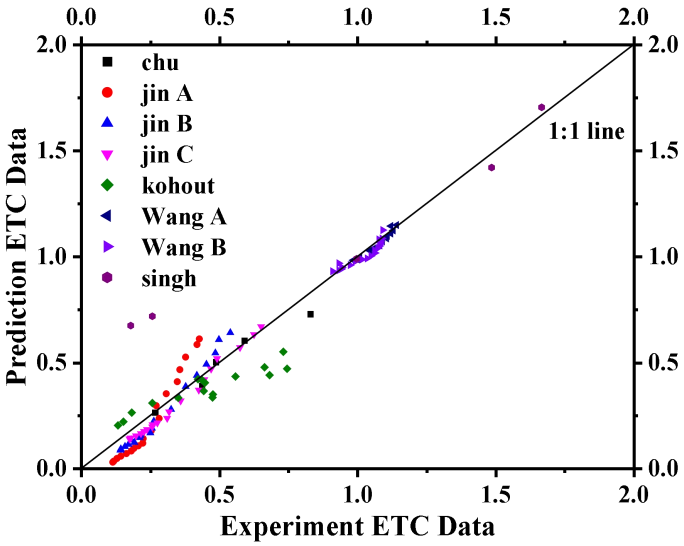


图 4 实验数据与预测模型结果对比

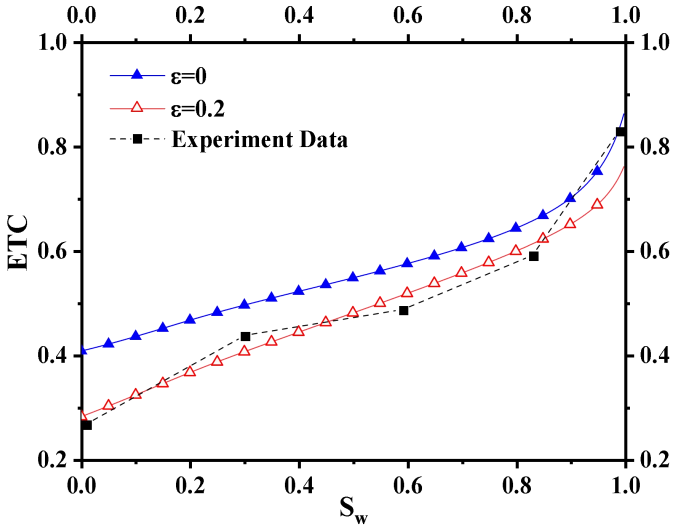


图 5 相对粗糙度对有效热导率的影响

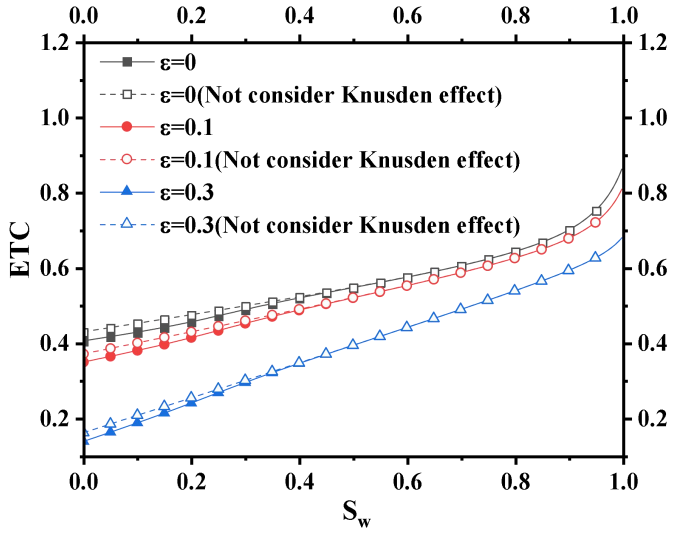


图 6 克努森效应对有效热导率的影响

图 6 展示了克努森效应对于有效热导率的影响。从图中可以看出，在低含水饱和度时，克努森效应对多孔介质的有效热导率会产生明显影响。而当含水饱和度较高时，克努森效应的影响较小。这是由于在含水饱和度较低时，气体孔隙的平均直径会减小，这导致了克努森数增大，气体的导热系数减小，整体的有效热导率降低。

3 结　论

本文基于分形理论，提出了一种多相多尺度多孔介质有效热导率的孔隙尺度物理模型。结果表面，多相多尺度多孔介质的有效热导率取决于孔隙结构、饱和度、粗糙表面、

气体微尺度效应等。有效热导率随着含水饱和度升高而升高，随相对粗糙度的升高而降低，而气体克努森效应在低含水饱和度时会使有效热导率降低。本文提出的有效热导率模型可以用于快速预测多孔介质有效热导率，不仅可以丰富多孔介质传热理论，而且有利于促进能源和化工等领域的发展。

参考文献

[1] Gulenok R Y, Isaev V I, Kosygin V Y, et al. Estimation of the oil-and-gas potential of sedimentary depressions in the Far East and West Siberia based on gravimetry and geothermy data, Russian Journal of Pacific Geology, 2011, 273: 5.

[2] Olasolo P, Juárez M C, Morales M P, et al. Enhanced geothermal systems (EGS): A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 56: 133-144.

[3] Pia G, Ulrico S. A geometrical fractal model for the porosity and thermal conductivity of insulating concrete. Construction and Building Materials, 2013, 44: 551-556.

[4] Jia G S, Tao Z Y, Meng X Z, et al. Review of effective thermal conductivity models of rock-soil for geothermal energy applications. Geothermics, 2019, 77: 1-11.

[5] Ranjith P G, Zhao J, Ju Minghe, et al. Opportunities and Challenges in Deep Mining: A Brief Review. Engineering, 2017, 3(4): 546-551.

[6] Jha M K, Verma A K, Maheshwar S, et al. Study of temperature effect on thermal conductivity of Jhiri shale from Upper Vindhyan, India. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2016, 75: 1657-1668.

[7] Wei L C, Lu Z, Cao F, et al. A comprehensive study on thermal conductivity of the lithium-ion battery. International Journal of Energy Research, 2020, 44(12): 9466-9478.

[8] He J S, Yang X Q, Zhang G Q. A phase change material with enhanced thermal conductivity and secondary heat dissipation capability by introducing a binary thermal conductive skeleton for battery thermal management. Applied Thermal Engineering, 2019, 148: 984-991.

[9] Jambunathan K, Lai E, Moss M A, et al. A review of heat transfer data for single circular jet impingement. International Journal of Heat and Fluid Flow, 1992, 13(2): 106-115.

[10] Neto J S S, de Queiroz H F M, Aguiar R A A, et al. A Review on the Thermal Characterisation of Natural and Hybrid Fiber Composites. Polymers, 2021, 13(24): 4425.

[11] Winer O. Abhandl Math.-Phys. Kl. Königl. Sachsischen Gesell, 1912, 13: 509.

[12] Mickley A S. The Thermal Conductivity of Moist Soil. Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, 1951, 70(2):1789-1797.

[13] Gori F, Corasaniti S. Theoretical Prediction of the Soil Thermal Conductivity at Moderately High Temperatures. Journal of Heat Transfer, 2002, 124(6): 1001-1008.

[14] Revil A. Thermal conductivity of unconsolidated sediments with geophysical applications. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2000, 105, B7: 16749-14768.

[15] Sadeghi M, Ghanbarian B, Horton R. Derivation of an explicit form of the percolation‐based effective‐medium approximation for thermal conductivity of partially saturated soils. Water Resources

Research, 2018, 54(2): 1389-1399.
[16] Sedeh M M, Khodadadi J M. Thermal conductivity improvement of phase change materials/graphite foam composites. Carbon, 2013, 60: 117-128.
[17] Singh A K, Singh R, Chaudhary D R. Prediction of effective thermal conductivity of moist porous materials. Journal of physics D: applied physics, 1990, 23(6): 698.
[18] Randrianalisoa J, Baillis D. Monte Carlo simulation of cross-plane thermal conductivity of nanostructured porous silicon films. Journal of Applied Physics, 2008, 103(5): 053502.
[19] Guo P, Pan Y K, Li L L, et al. Molecular dynamics simulation of decomposition and thermal conductivity of methane hydrate in porous media. Chinese Physics B, 2017, 26(7): 073101.
[20] Qin X, Cai J, Zhou Y, et al. Lattice Boltzmann simulation and fractal analysis of effective thermal conductivity in porous media. Applied Thermal Engineering, 2020, 180: 115562.
[21] Borner F D, Schon J H. A relation between the quadrature component of electrical conductivity and the specific surface area of sedimentary rocks. The Log Analyst, 1991, 32(05).
[22] Shen Y, Xu P, Qiu S, et al. A generalized thermal conductivity model for unsaturated porous media with fractal geometry. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 152: 119540.
[23] Ma Y, Yu B, Zhang D, et al. Fractal geometry model for effective thermal conductivity of three-phase porous media. Journal of applied physics, 2004, 95(11): 6426-6434.
[24] Wang Y, Ma C, Liu Y, et al. A model for the effective thermal conductivity of moist porous building materials based on fractal theory. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 125: 387-399.
[25] Chu Z, Zhou G, Li R. Enhanced fractal capillary bundle model for effective thermal conductivity of composite-porous geomaterials. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2020, 113: 104527.
[26] Raed K, Gross U. Modeling of influence of gas atmosphere and pore-size distribution on the effective thermal conductivity of Knudsen and non-Knudsen porous materials. International Journal of Thermophysics, 2009, 30(4): 1343-1356.
[27] Li Z, He Y L, Tang G H, et al. Experimental and numerical studies of liquid flow and heat transfer in microtubes. International journal of heat and mass transfer, 2007, 50(17-18): 3447-3460.
[28] Tang G H, Li Z, He Y L, et al. Experimental study of compressibility, roughness and rarefaction influences on microchannel flow. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007, 50(11-12): 2282-2295.
[29] Warren T L, Krajcinovic D. Random cantor set models for the elastic-perfectly plastic contact of rough surfaces. Wear, 1996, 196(1-2): 1-15.
[30] Chen Y, Zhang C, Fu P, et al. Characterization of surface roughness effects on laminar flow in microchannels by using fractal cantor structures. Journal of heat transfer, 2012, 134(5).
[31] Guo L X, Jiao L C, Wu Z S. Electromagnetic scattering from two-dimensional rough surface using the Kirchhoff approximation. Chinese Physics Letters, 2001, 18(2): 214.
[32] Poljacek S M, Risovic D, Furic K, et al. Comparison of fractal and profilometric methods for surface topography characterization. Applied Surface Science, 2008, 254(11): 3449-3458.
[33] Li J H, Yu B, Zou M Q. A model for fractal dimension of rough surfaces. Chinese Physics Letters, 2009,

26(11): 116101.

[34] Yang S, Yu B, Zou M, et al. A fractal analysis of laminar flow resistance in roughened microchannels. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 77: 208-217.

[35] Mandelbrot B B. The fractal geometry of nature. New York: WH freeman, 1982.

[36] Yu B. Analysis of flow in fractal porous media. Applied Mechanics Reviews, 2008, 61(5): 050801.

[37] Yu B, Cheng P. A fractal permeability model for bi-dispersed porous media. International journal of heat and mass transfer, 2002, 45(14): 2983-2993.

[38] Wang Y Y, Ma C, Liu Y, et al. A model for the effective thermal conductivity of moist porous building materials based on fractal theory. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 125: 387-399.

[39] Jin H Q, Yao X L, Fan L W, et al. Experimental determination and fractal modeling of the effective thermal conductivity of autoclaved aerated concrete: Effects of moisture content. International journal of heat and mass transfer, 2016, 92: 589-602.

[40] Kohout M, Collier A P, Štěpánek F. Effective thermal conductivity of wet particle assemblies. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004, 47(25): 5565-5574.

[41] Singh A K, Singh R, Chaudhary D R. Prediction of effective thermal conductivity of moist porous materials. Journal of physics D: applied physics, 1990, 23(6): 698.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：233219

纤维多孔材料的分形重构与渗流特性研究

孟谨[1]，蔡致礼[1]，杨曜铭[1]，陈晴[2]，徐鹏[1,*]
（1.中国计量大学理学院，杭州；2.东华大学上海国际时尚科创中心，上海）
(Tel：0571-86875632，Email：xupeng@cjlu.edu.cn)

摘要：纤维多孔材料的微观结构和输运特性对于化学催化、纺织工程、燃料电池等领域具有重要意义。本文基于纤维多孔材料的统计分形标度规律，引入两个分形维数分别表征纤维柱长度和宽度的尺寸分布，提出了一种数值重构二维纤维多孔材料的分形蒙特卡罗方法，并利用有限元方法模拟了纤维多孔材料的单相达西渗流。结果表明，纤维多孔材料的渗透率预测值和现有经验公式较为符合，纤维柱宽度分形维数对纤维多孔材料有效渗透率的影响大于纤维柱长度分形维数。

关键词：纤维多孔材料，分形蒙特卡罗法，数值重构，有效渗透率，有限元方法

0 前言

高分子材料、静电纺丝、玻璃纤维等纤维多孔材料的物理性质强烈依赖于其复杂的微观结构。因此，微观孔隙结构的重构是研究和预测其输运特性的有效手段，一般包含物理实验法和数值重建法两种方法[1-3]。物理实验方法通常借助于高分辨率仪器获得多孔材料样品的图像，并基于图像分析技术可以直接对多孔材料样品进行相应的重构，但成本通常较高，扫描时间较长[4-6]。因此，效率更高的数值重构方法被提出，主要包括模拟退火法[7]、统计信息重构法[8]、多点统计法[9]等。Lemmens 等人[10]提出了一种分层多相模拟退火方法来重构复杂的非均质多孔材料。Li 等人[11]获取了非平稳多孔材料的微观结构的统计信息对其进行重构。Wu 等人[12]应用多点统计法和多重网格搜索模板加速了多孔材料的重构过程。Zhao 等人[13]采用四参数随机生长法方法重构具有纳米孔的多孔材料。Hosseinalipour 和 Namazi[14]提出了一种基于纤维柱几何结构的重构方法研究纤维多孔材料几何参数对其输运性能的影响。Gao 等人[15]基于纤维多孔材料的二值图像采用纤维堆叠法生成碳纸的微观结构，并利用格子玻尔兹曼方法研究了碳纸的输运特性。

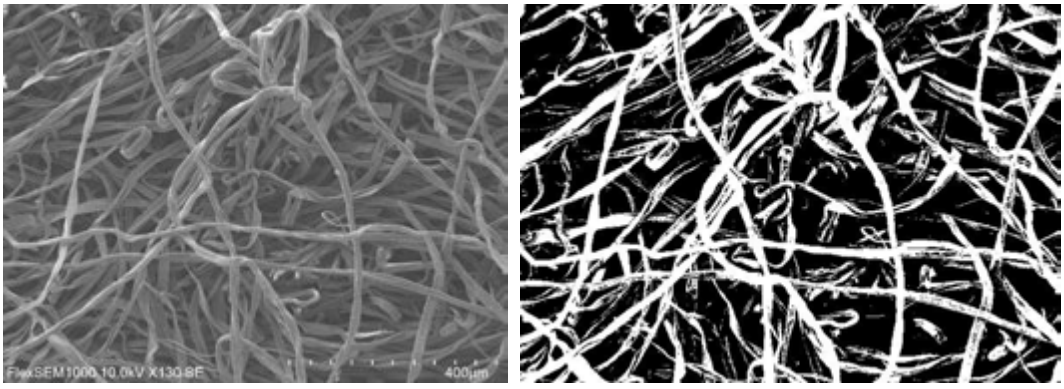
近年来，随着计算机技术的发展，神经网络和人工智能等算法也被用于数值重构多孔材料。如，Shams 等人[16]使用生成对抗和自编码器神经网络重建三维多尺度碳酸盐多孔材料；Zhang 等人[17]利用深层残差反褶积网络提高了多孔材料三维孔隙空间重构的效率和实用性。大量实验研究表明，大部分天然多孔材料和一些人工多孔材料的微观结构具有统计自相似的分形标度律[18,19]，因此分形几何的应用可以进一步提高数值重构的精度和效率。如，Ju 等人[20]在模拟退火方法中引入了固相分形函数，提高了高连通性多孔岩土材料的三维重建效率；Kim 和 Choi[21]利用孔隙尺度分形理论重构了多孔胶凝材料的孔隙结构；Huang 等人[22]利用分形布朗运动重构了均质多孔材料的孔隙结构。

基金项目：国家自然科学基金(52376079)；浙江省自然科学基金项目(LR19E060001)

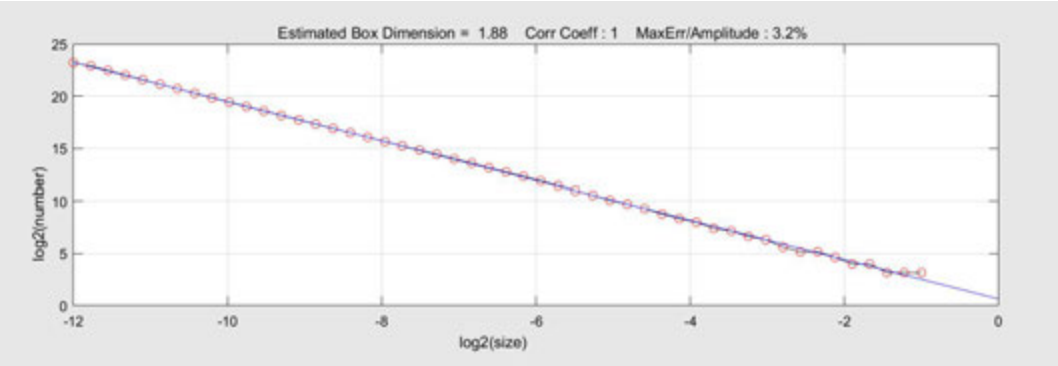
尽管如此，纤维多孔材料的微观结构和拓扑形态非常复杂，使用数值重构方法来精确还原其微观结构仍然是一个具有挑战性的课题，尤其是对各向异性纤维多孔材料的数值重构的精度和效率有待提高[23,24]。因此，本文基于分形几何理论和蒙特卡罗方法提出了一种重构二维纤维材料的数值算法，并利用有限元方法模拟了纤维多孔材料的单相达西渗流，详细分析了纤维多孔材料的微观结构对其渗流特性的影响规律。

1 统计分形标度律

图 1(a)显示了典型纤维多孔材料的微观结构(SEM)，可以发现，纤维多孔材料是由纤维柱交错搭接相连的一种复合材料，微观结构具有复杂性和无序性，分形几何为表征其微观结构提供了一种有效的数学工具[25,26]。对纤维二维图像进行预处理，并利用二值算法提取图像数据，利用盒计数法计算纤维柱分形维数为 D_f=1.88。



(a) 纤维 SEM 图像　　(b) 纤维二值化图像



(c) 纤维分形标度律

图 1 纤维多孔材料的微观结构和分形标度律

因此，假定纤维多孔材料的纤维柱尺寸分布遵循分形概率密度函数[27]：

$$f(\lambda)=D_f\lambda_{\min}^{D_f}\lambda^{-(D_f+1)} \tag{1}$$

式中，λ 和 $\lambda_{\min}$ 分别表示纤维柱尺寸和最小纤维柱尺寸，D_f 为分形维数。根据概率论，式(1)应满足归一化条件，即：

$$\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f(\lambda)d\lambda=1-\left(\lambda_{\min}/\lambda_{\max}\right)^{D_f}\equiv 1 \tag{2}$$

式(2)成立的条件必须是：

$$\left(\lambda_{\min}/\lambda_{\max}\right)^{D_f} \approx 0 \tag{3}$$

根据式(1)，区间 λ~$\lambda_{\min}$ 内纤维柱尺寸分布的累积概率密度分布函数可以表示为：

$$R(\lambda)=\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda} f(\lambda)d\lambda = 1-\left(\lambda_{\min}/\lambda\right)^{D_f} \tag{4}$$

基于反函数抽样法可得满足分形概率密度函数的随机纤维柱尺寸为：

$$\lambda_i = \lambda_{\min}\Big/\left(1-R_i\right)^{1/D_f} \tag{5}$$

式中，R 为 0~1 之间的随机数，i=1,2,3,…,n 为蒙特卡罗方法的迭代次数，n 为总迭代次数。分形维数的引入为精细表征纤维多孔材料的多尺度结构提供了定量参数。

2 分形蒙特卡罗方法

针对二维纤维多孔材料，假设纤维柱的为矩形结构，根据式(5)纤维柱的随机长度 h 和宽度 w 分别为：

$$h_i = h_{\min}\Big/\left(1-R_i\right)^{1/D_{f,h}} \tag{6a}$$

$$w_i = w_{\min}\Big/\left(1-R_i\right)^{1/D_{f,w}} \tag{6b}$$

式中，$D_{f,h}$ 和 $D_{f,w}$ 分别为纤维柱长度和宽度的分形维数。根据蒙特卡罗方法，二维随机纤维多孔材料的数值重构过程如图 2 所示。图 3 和图 4 分别显示了不同孔隙率和分形维数条件下数值重构的二维随机纤维多孔材料结构。

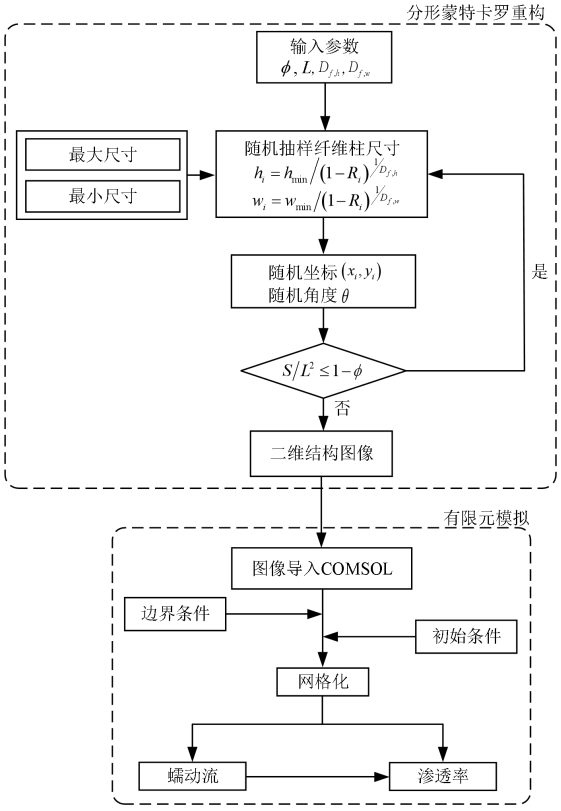


图 2 分形蒙特卡罗重构流程图及有限元模拟过程

如图 3 所示，当纤维柱的分形维数固定时，孔径随着孔隙率的增加而增大。如图 4 所示，孔隙率相同但分形维数不同的二维纤维多孔材料微观结构存在明显差异，这是因为分形维数的增加会使纤维柱的最小尺寸与最大尺寸之比减小，导致纤维柱数量增加。如图 5 所示，二维随机纤维多孔材料不同相之间的两点相关函数随着像素距离的增加而快速下降，相似的变化趋势说明数值重构模型具有相似的统计信息，证实了分形蒙特卡罗数值重构方法的适用性和精确性。

(a) $\phi = 0.90$　　(b) $\phi = 0.80$　　(c) $\phi = 0.70$

图 3　不同孔隙率纤维多孔材料的二维重构($D_{f,h} = D_{f,w} = 1.6$ ，黑色表示纤维柱，白色表示孔隙)

(a) $D_{f,h} = D_{f,w} = 1.3$　　(b) $D_{f,h} = D_{f,w} = 1.5$　　(c) $D_{f,h} = D_{f,w} = 1.7$

图 4　不同分形维数纤维多孔材料的二维重构($\phi = 0.90$)

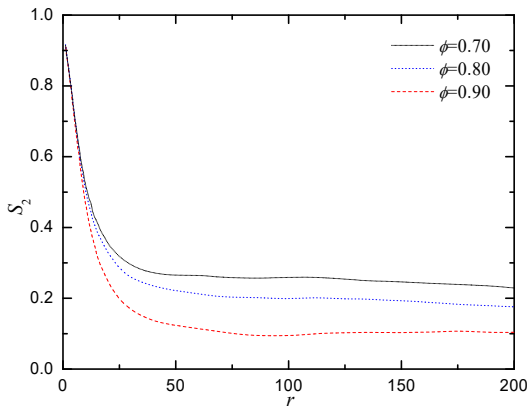


图 5　纤维多孔材料的两点相关函数

3 单相达西渗流

利用有限元方法研究二维随机纤维多孔材料中的单相达西渗流，并评估纤维多孔材料的有效渗透率。模型尺寸为 6.74μm×6.74μm，流体动态粘度为 0.001kg/(m·s)，密度为 1000kg/m^3。牛顿流体在孔隙中的不可压缩单相流动通过以下数学模型求解:

$$-\nabla p+\nabla\cdot\mu\left(\nabla\mathbf{u}+\nabla\mathbf{u}^{T}\right)=0 \tag{7}$$

$$\nabla\cdot\mathbf{u}=0 \tag{8}$$

式中，p 为压力，$\mathbf{u}$ 为速度场，μ 为流体的动态粘度。在进出口边界施加压力条件，上下壁面采用对称和无滑移边界格式。为了验证网格独立性，测试了在不同孔隙率下的三种不同网格密度的有效渗透率。根据平均速度 u 和达西定律 $u=-k\nabla p/\mu$，可以计算出纤维多孔材料的有效渗透率 k。

为了验证分形模型的正确性，将有效渗透率的预测值与已有的经验公式[28-32]进行对比，结果如图 6 所示。有效渗透率随孔隙度的增加而增加，在较大孔隙度范围内 ($0.75\le\phi\le0.95$)，分形模型的预测渗透率与经验公式吻合较好，对于大孔隙度($\phi>0.90$)，分形模型预测的渗透率略高于经验公式预测的渗透率，这是因为经验公式均采用直径相同的纤维柱，导致纤维柱数量比分形模型的要多。如图 7 所示，随着孔隙率增大，孔径增大，同时毛细管弯曲度减小，因此流动阻力减小，流体流动速度随之增大。

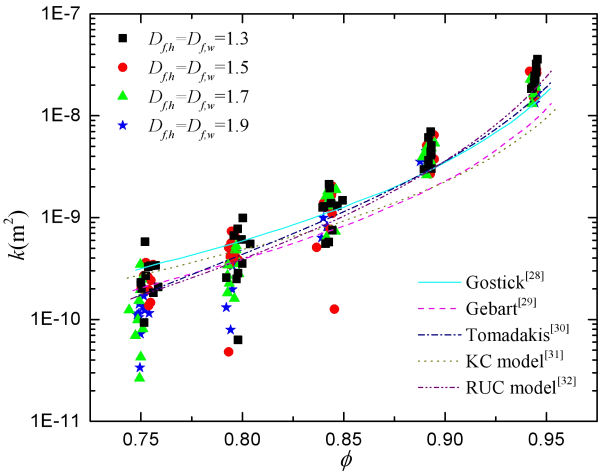
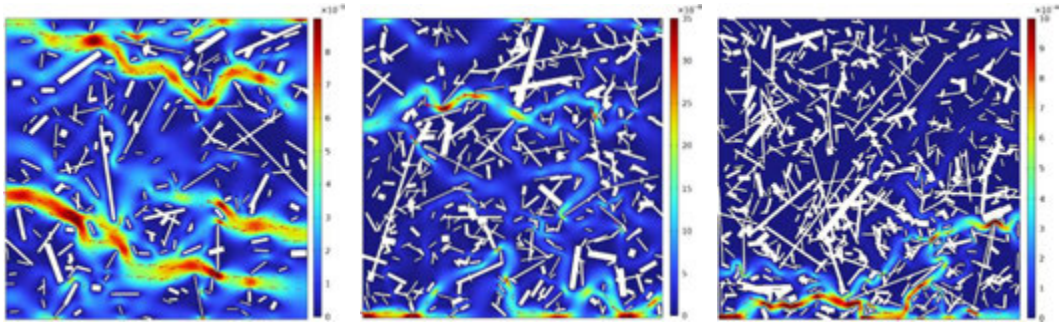


图 6 分形模型预测渗透率与经验公式的比较



(a) $\phi=0.90$　　(b) $\phi=0.80$　　(c) $\phi=0.70$

图 7 不同孔隙率二维随机纤维多孔材料速度分布($D_{f,h}=D_{f,w}=1.7$)

纤维多孔材料普遍具有各向异性，图 8 显示了纤维多孔材料的横向(k_x)和纵向渗透率(k_y)差异。进一步的计算表明，在相同孔隙率下，不同分形维数的纤维多孔材料的微观结构不同。由图 4 可知，在相同孔隙度下，纤维柱的数量随着纤维柱尺寸分布的分形维数的增加而增加，而纤维柱在二维平面上的无序排列通常会增加多孔材料的流动阻力，故孔隙度相同的二维纤维多孔材料的有效渗透率随纤维柱分形维数的增加而减小。相比较而言，纤维宽度分形维数对材料渗流特性的影响大于纤维长度分形维数。

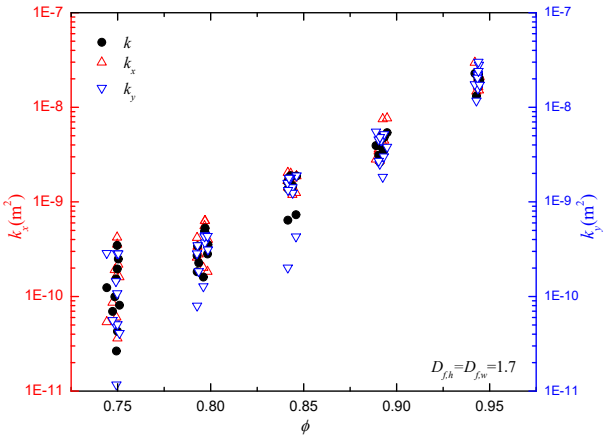


图 9 横向和纵向渗透率与孔隙率关系($D_{f,h}=D_{f,w}=1.7$)

4 结论

本文提出了一种快速数值重构二维随机纤维多孔材料的分形蒙特卡罗算法，通过引入纤维柱分形维数进一步提高重构的精度，并利用有限元方法模拟了二维随机纤维多孔材料中的单相达西渗流，研究了纤维多孔材料微观结构参数对有效渗透率的定量影响。结果表明，二维随机纤维多孔材料不同相之间的两点相关函数随着像素距离的增加而快速下降，证实了分形蒙特卡罗数值重构方法的适用性和精确性，纤维多孔材料渗透率的预测值与现有经验关系较为吻合，验证了数值模型的正确性。纤维多孔材料的孔隙率和分形维数对材料的渗流特性均有显著影响，增加孔隙率和降低分形维数将提高有效渗透率，相比较而言，纤维柱宽度分形维数对渗流特性的影响大于纤维柱长度分形维数的影响。本文提出的分形蒙特卡罗数值重构算法能快速地还原纤维多孔材料的微观结构，为深入理解纤维多孔材料的复杂热质传递机理提供了首要前提和有效数学工具。

参考文献

[1] Zhang F, Teng Q, Chen H, et al. Slice-to-voxel stochastic reconstructions on porous media with hybrid deep generative model. Computation Materials Science, 2021, 186: 110018.

[2] Gao Z, Zhu X, Fang Y, et al. Active monitoring and vibration control of smart structure aircraft based on FBG sensors and PZT actuators. Aerospace Science and Technology, 2017, 63: 101-109.

[3] Wibers A, Biguri A, Schillings J, et al. Application of iterative reconstruction algorithms to mitigate CT-artefacts when measuring fiber reinforced polymer materials. Polymer, 2019, 177: 120-130.

[4] Armstrong R T, McClure J E, Rbins V, et al. Porous media characterization using Minkowski functionals: Theories, applications and future directions. Transport in Porous Media, 2019, 130(1): 305-335.

[5] Ding W, Zhang Y, Lu H, et al. Automatic 3D reconstruction of SEM images based on nano-robotic manipulation and epipolar plane images. Ultramicroscopy, 2019, 200: 149-159.

[6] Rding M, Fager C, Olsson A, et al. Three-dimensional reconstruction of porous polymer films from FIB-SEM nanotomography data using random forests. Journal of Microscopy, 2021, 281(1): 76-86.

[7] Hazlett R D. Statistical characterization and stochastic modeling of pore networks in relation to fluid flow. Mathematical Geology, 1997, 29(6): 801-822.

[8] Roberts A P, Torquato S. Chord-distribution functions of three-dimensional random media: Approximate first passage times of Gaussian processes. Physical Review E, 1999, 59(5): 4953-4963.

[9] Tahmasebi P, Sahimi M. Enhancing multiple-point geostatistical modeling: 1. Graph theory and pattern adjustment. Water Resources Research, 2016, 52(3): 2074-2098.

[10] Lemmens L, Rogiers B, Jacques D, et al. Nested multiresolution hierarchical simulated annealing algorithm for porous media reconstruction. Physical Review E, 2019, 100(5): 053316.

[11] Li Y, Teng Q, He X, et al. Super-dimension-based three-dimensional nonstationary porous medium reconstruction from single two-dimensional image. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 174: 968-983.

[12] Wu Y, Lin C, Ren L, et al. 2018. Reconstruction of 3D porous media using multiple-point statistics based on a 3D training image. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 51: 129-140.

[13] Zhao J, Fu D, Li Y, et al. REV-scale simulation of gas transport in shale matrix with lattice Boltzmann method. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 57: 224-237.

[14] Hosseinalipour S M, Namazi M. Pore-scale numerical study of flow and conduction heat transfer in fibrous porous media. Journal of Mechanical Science and Technology, 2019, 33(5): 2307-2317.

[15] Gao Y, Wen Z, Deng X, et al. Reconstruction of carbon papers and analysis of structural and characteristic parameters through lattice Boltzmann method. Transport Porous Media, 2021, 140(3): 643-666.

[16] Shams R, Masihi M, Boozarjomehry R B, et al. Coupled generative adversarial and auto-encoder neural networks to reconstruct three-dimensional multi-scale porous media. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 186: 106794.

[17] Zhang T, Xia P, Du Y. 3D pore space reconstruction using deep residual deconvolution networks. Computational. Geosciences, 2021, 25(5): 1605-1620.

[18] Xu P. A discussion on fractal models for transport physics of porous media. Fractals, 2015, 23(3): 1530001.

[19] Zou G, She J, Peng S, et al. Two-dimensional SEM image-based analysis of coal porosity and its pore structure. International Journal of Coal Science & Technology, 2020, 7(2): 350-361.

[20] Ju Y, Huang Y, Zheng J, et al. Multi-thread parallel algorithm for reconstructing 3D large-scale porous structures. Computers & Geosciences, 2017, 101: 10-20.

[21] Kim J, Choi S. A fractal-based approach for reconstructing pore structures of GGBFS-blended cement pastes. Construction and Building Materials, 2020, 265: 120350.

[22] Huang Y, Yao F, Zhou B, et al. Numerical study on permeability characteristics of fractal porous media. Chinese Physics B, 2020, 29(5): 054701.

[23] Jilesen J, Kuo J, Lien F S. 2012. Three-dimensional midpoint displacement algorithm for the generation of fractal porous media. Computers & Geosciences, 2012, 46: 164-173.

[24] Ma Q, Zhao L, Chen Z, et al. Pore-scale study on heat and mass transfer of electrothermal swing adsorption process into X-ray tomography reconstructed activated carbon fiber felt. Chemical Engineering Science, 2021, 235: 116494.

[25] Xu P, Qiu S, Cai J, et al. A novel analytical solution for gas diffusion in multi-scale fuel cell porous media. Journal of Power Sources, 2017, 362: 73-79.

[26] Yang J, Wang M, Wu L, et al. A novel Monte Carlo simulation on gas flow in fractal shale reservoir. Energy, 2021, 236: 121513.

[27] Yu B, Cheng P. A fractal permeability model for bi-dispersed porous media. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2002, 45(14): 2983-2993.

[28] Gostick J T, Fowler M W, Pritzker M D, et al. In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers. Journal of Power Sources, 2006, 162(1): 228-238.

[29] Gebart B R. Permeability of Unidirectional Reinforcements for RTM. Journal of Composite Materials, 1992, 26(8): 1100-1133.

[30] Tomadakis M M, Robertson T J. Viscous permeability of random fiber structures: Comparison of electrical and diffusional estimates with experimental and analytical results. Journal of Composite Materials, 2005, 39(2): 163-188.

[31] Xu P, Yu B. Developing a new form of permeability and Kozeny–Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry. Advances in Water Resources, 2008, 31(1): 74-81.

[32] Woudberg S. Permeability prediction of an analytical pore-scale model for layered and isotropic fibrous porous media. Chemical Engineering Science, 2017, 164: 232-245.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：233227

平板式 SOFC 阴极 LSM-YSZ 三相材料直通道微观结构多目标拓扑优化

杜宇峰[1]，付雷[1]，薛顶喜[1]，伊炳尧[1]，李国君[1*]
（西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室，西安 710049）
(Tel: 13389275699, Email: liguojun@xjtu.edu.cn)

摘要：由于层间热失配和多孔介质内复杂传热，固体氧化物燃料电池（SOFC）会产生严重热应力，影响寿命。针对此问题，本文对平板式 SOFC 的 LSM-YSZ 阴极，采用双尺度渐进均匀化方法结合新型有效介质理论，对三相材料微结构进行多目标拓扑优化设计，获得 4 种不同的直通道微观结构。对比典型阴极数据发现，优化后的 4 种微结构不仅具有更小的有效热膨胀系数（CET）和更高的有效热导率，而且三相界面密度（TPB）能大幅提升，甚至能够达到典型阴极的 5 倍。

关键词：固体氧化物燃料电池；LSM-YSZ 阴极；多目标拓扑优化；渐进均匀化；有效介质理论

0 前言

燃料电池作为一种高效率、低污染物排放的先进能源转换装置，在大力发展清洁能源的趋势下，引起了科学界和工程界的广泛关注。SOFC 的典型工作温度为 400℃-1100℃，在发电时会产生大量热量[1]。根据 SOFC 几何形式，主要可分为平板式和管式两种，平板式 SOFC 多用于大型集成供电装置，具有制造简单、容量密度高的优点，但是热循环性较差，机械稳定性较差。通常，SOFC 的阴极材料有 LSM–YSZ、LSCF–YSZ 和 LSCoO–YSZ 等。其中，LSM-YSZ 材料已经开始广泛使用并被普遍认为具有比较优良的性能[2]。

在高温下运行时，平板式 SOFC 的主要工作组件阳极-电解质-阴极（PEN）会因为局部受热不均匀而产生严重热应力，进而损坏电池的内部结构，影响电池输出功率及使用寿命。在 SOFC 的高温运行下，热源的不均匀分布和多孔介质热传输过程会导致较高的温度梯度，又由于 PEN 结构中的各层热膨胀系数失配，阴极内部传热过程受到复杂多孔结构的强烈影响，SOFC 经常会产生裂缝而造成热机械退化和失效[2]。因此，提高 SOFC 电化学性能的同时进一步降低内部各组件的热应力成为当前亟待解决的问题。

为了提高 SOFC 的长期稳定性，除了开发活性材料外，当前的研究人员正致力于优化电极微结构，达到改善 SOFC 有效性能的目的。SOFC 电极具有多孔微结构，电极内是发生离子、电子和气体传输以及电化学反应等复杂过程的场所，在多孔电极内，电化学反应只发生在离子导体、电子导体和孔隙这三相的交界面(TPB)，TPB 为物质传输、扩散和燃料电池反应中不同物质之间的隔离起到积极作用。目前的研究人员，通过三维

基金项目：国家自然科学基金资助项目 (52176201)

重构的研究手段，得出了电极的微观结构与 SOFC 的输出性能关系密切的结论，因此通过优化电极的微观结构，能够显著改善 SOFC 的热机械行为和电化学性能[3]。而除数值模拟分析之外，部分研究人员还制备了新型的直通道微观结构，为优化电极微观结构提供了宝贵的思路和重要的参考。X Lu 等人[4]采用相反转技术制备了直孔微通道的阳极，结果表明，由于整体曲折度降低，直孔微通道的新型结构与常规海绵状结构相比传质显著提高了四倍。Yanting Tian 等人[5]首次采用自组织方法成功制备了具有高度有序分布的蜂窝状直孔镍基阳极。因此，本文开展阴极微观结构的直孔通道优化。

20 世纪 70 年代发展起来的渐进均匀化方法（简称 AH），在近来年已经成为材料细观结构拓扑优化设计的常用手段之一。90 年代中期，Sigmund 率先提出了基于均匀化理论和拓扑优化方法的各向同性材料微结构单胞拓扑优化逆向设计技术[6]，并在后续不断的数值研究和实验验证上面取得成功。利用渐进均匀化方法优化微观结构，复合材料的热导率、CET、弹性模量、泊松比等特性得到不同程度的改善[7]。由于多孔材料内部的微观结构对材料的有效特性有直接影响，有效介质理论被广泛应用于多孔材料的研究。经过多年的发展，有效介质理论可以用来合理分析多孔材料内部的导热情况。最近，Gong 等人[8]提出了一种新型的有效介质理论模型，并分析了多组分物质的有效导热系数。因此，本文采用了 AH 方法结合新型有效介质理论模型开展研究。

随着计算机模拟能力不断提升，电极微结构优化的数值模拟技术得到飞速发展。An He[9]等人以最大化反应电流为目标，对 SOFC 阴极 LSCF-GDC 结构进行拓扑优化，结果表明，优化后微结构由不同粒度的 LSCF 围绕 GDC 柱构成，而且 GDC 有效地提高了纯 LSCF 阴极的性能，并且阴极的电化学性能得到了显著改善。Qiangqiang Li 等人[10]以最小化热膨胀系数为目标，研究得到了两种阴极微结构并与典型阴极对比，优化后的微结构可以极大地消除热失配。然而，目前针对 SOFC 电极的微结构优化研究，较少涉及到微观结构层面的几何拓扑构型，还缺少对多孔介质内部物质传输和流固传热的考虑，还未涉及多目标的优化研究，而且优化得到的微结构较少，缺少对比验证。

综上所述，为了解决 SOFC 热失配和局部热不平衡的问题，在本文中，针对 SOFC 阴极 LSM-YSZ 复合材料，采用了 AH 方法结合新型有效介质理论，建立有效 CET 和有效热导率的综合模型，开展阴极微结构的直孔通道拓扑优化设计。

1 研究方法及模型介绍

1.1 双尺度渐近均匀化方法

渐近均匀化方法（AH）以连续介质理论为基础，建立了宏观尺度下材料有效性能与细观尺度下微观结构构型之间的数学方法。AH 方法假设结构宏观尺寸远大于材料微结构尺寸的代表性体积单元（RVE），而且复合材料微结构 RVE 呈现周期性分布的特点。AH 方法的本质是采用摄动理论对物理场按表征微结构尺度小参数渐近展开，通过分析其中一个单胞来评估材料复合后的宏观性质。如图 1 所示，整个宏观域用 Ω 表示，微观域用 Y 表示，分别定义两个坐标系来描述 Ω 和 Y，x_1 和 x_2 是宏观 Ω 的坐标轴，y_1 和 y_2 是微观 Y 的坐标轴。研究需要根据微扰理论通过小参数的形式渐进展开，以位移展开为例，如方程 1 所示，其他展开不再展示，关于 AH 方法的具体详细推导公式可以参考文献[7]，本文在此不做过多解释。

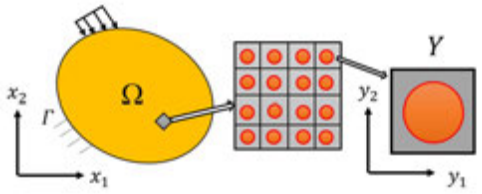


图 1 双尺度 AH 方法示意图

$$u^{\xi}(x)=u^{0}(x,y)+\xi u^{1}(x,y)+\xi^{2}u^{2}(x,y)+\cdots,x\in\Omega,y\in Y \tag{1}$$

Yongcun Zhang 等人[11]在原有双尺度渐近均匀化方法的基础上进行了改进，得到了改进之后的渐近均匀化方法公式，如方程 2-5 所示，C_{ijkl}^{H} 为材料微结构的有效弹性系数张量，β_{ij}^{H} 为有效热弹性常数张量、α_{ij}^{H} 为有效 CET 张量、K_{ij}^{H} 为固相有效热导率。

$$C_{\mathrm{ijkl}}^{H}=\frac{1}{|Y|}\int_{y}C_{ijpq}\left(\varepsilon_{pq}^{*(kl)}-\varepsilon_{pq}^{0(kl)}\right)dy \tag{2}$$

$$\beta_{ij}^{H}=\frac{1}{|Y|}\int_{y}\alpha_{pq}C_{pqkl}\left(\varepsilon_{kl}^{0(ij)}-\varepsilon_{kl}^{*(ij)}\right)dy \tag{3}$$

$$\alpha_{kl}^{K}=\left(C_{ijkl}^{H}\right)^{-1}\beta_{ij}^{H} \tag{4}$$

$$K_{ij}^{H}=\frac{1}{|\mathrm{Y}|}\int_{\mathrm{Y}}(K_{ij}-K_{ip}\frac{\partial\gamma_{j}}{\partial y_{p}})d\mathrm{Y} \tag{5}$$

α_{kl} 是材料的 CET 张量，K_{ij} 是材料的热导率张量。其中 $\varepsilon_{kl}^{0(ij)}$ 和 $\varepsilon_{kl}^{*(ij)}$ 分别代表的是初始单位应变场和特征单位应变场，γ_{j} 代表的是微结构的温度场。

1.2 新型有效介质理论

从热传导的角度进行分析，多孔材料可以看作固相、气相两相的系统。多孔材料的有效热传导性能不仅取决于组成成分，还与材料的微结构相关。Gong 等[8]提出的新的有效介质理论，对包括 Series 模型、Parallel 模型、Maxwell 模型、Eucken 方程模型在内的 5 种基本模型进行了总结，其基本原理如图 2 所示。

新型有效介质理论针对两相体系（固相和气相）预测的导热方程如方程 7。式中，k 和 ε 分别为热导率和孔隙率，下标的 e、a、s 分别表示两相体系、空气、固体，而面对不同问题的 k_m 取值不同。经过验证分析，针对本文研究内容，选取 $k_m=k_e$。

$$(1-\varepsilon)\frac{k_s-k_e}{k_s+2k_m}+\varepsilon\frac{k_a-k_e}{k_a+2k_m}=0 \tag{7}$$

在本文中，固相的有效热导率通过 AH 方法求解，即 $k_s=K_{ij}^{H}$。气相的设定为 80% H_2 和 20% H_2O 组成的混合气体，气相的综合导热系数可以表示为方程 8。

$$k_a=80\%k_{H_2}+20\%k_{H_2O} \tag{8}$$

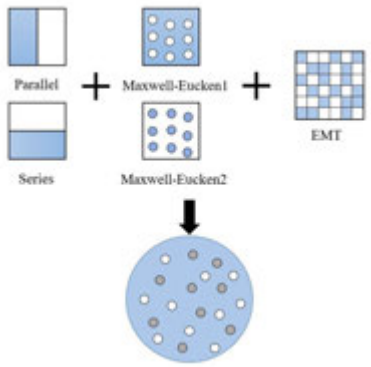


图 2 新型有效介质理论

1.3 三相材料多目标 SIMP 拓扑优化

拓扑优化的本质是寻求满足最佳性能的材料分布，设计变量是设计域各网格点的材料属性值。SIMP 的核心是用材料密度作为设计变量来描述结构的拓扑构型，材料密度为 1 表示为实体材料，密度为 0 表示为空材料，而结构的材料参数是与材料密度相关联。为了提高优化效率，通过施加惩罚因子η使得取值在[0,1]之间的设计变量趋近 0-1 分布。经验表明η取值一般为 4-8。

对于三相材料微结构的 SIMP 模型，每个单元需要采用两个材料密度变量 ρ_1 和 ρ_2 来描述材料特性。当 $\rho_1=0$ 时表示的是孔隙，而当 $\rho_1=1$ 时表示的是固体材料。固体材料中分为 LSM 和 YSZ，当 $\rho_2=0$ 时表示的是 LSM，而当 $\rho_2=1$ 时表示的是 YSZ。因此，微结构的材料特性可以用插值公式 9-11 表示。

$$C_{ijkl}(\rho_1,\rho_2)=(\rho_1)^{\eta}\left[(1-\rho_2)C_{ijkl}^{LSM}+\rho_2 C_{ijkl}^{YSZ}\right] \tag{9}$$

$$\alpha_{ij}(\rho_1,\rho_2)=(1-\rho_2)\,\alpha_{ij}^{LSM}+\rho_2\alpha_{ij}^{YSZ} \tag{10}$$

$$K_{ij}(\rho_1,\rho_2)=(\rho_1)^{\eta}\left[(1-\rho_2)\,K_{ij}^{LSM}+\rho_2 K_{ij}^{YSZ}\right] \tag{11}$$

实际上 SOFC 阴极电极的 LSM 和 YSZ 体积分布是不确定的，因此在优化过程中，我们需要增加约束来提高优化的收敛条件，增加的约束条件如方程 12-14 所示。

$$c_{\min}^{LSM}\le c^{LSM}=\frac{1}{|Y|}\int_v \rho_1(1-\rho_2)dY\le c_{\max}^{LSM} \tag{12}$$

$$c_{\min}^{YSZ}\le c^{YSZ}=\frac{1}{|Y|}\int_y \rho_1\rho_2 dY\le c_{\max}^{YSZ} \tag{13}$$

$$\alpha_{ij}^{H}\ge\alpha^{YSZ},\quad K_{ij}^{H}\ge K^{YSZ} \tag{14}$$

综合考虑有效 CET 和有效热导率，结合各类误差建立的多目标拓扑优化目标函数如方程 19 所示。

最小化：

$$\Phi(\rho_1,\rho_2)=\omega_{cet}\left(\frac{\alpha_{ij}^{H}-\alpha_{ij}^{YSZ}}{\alpha_{ij}^{YSZ}}\right)^2+\omega_{th}\left(\frac{1}{k_e}\right)+\omega_{error}\,Error \tag{19}$$

$$0<\rho_{\min}\le\rho_1\le 1,\quad 0\le\rho_2\le 1$$

其中式中的 ω_{cet}、ω_{th}、ω_{error} 为权重系数，分别代表了各项在目标函数中的比重。为了避免计算中出现数值不稳定，设定了 $\rho_{\min}=10^{-4}$。

1.4 模型设置

本文使用商业软件 COMSOL 进行研究，旨在优化单向纤维直孔微通道的阳极微结构，可以将 3D 直通孔状微结构简化为 2D，得到的优化结果沿着电极厚度方向拉伸能够得到最终的优化微结构。根据典型阴极三维重建的结果[12]，本文设定 2D 优化区域形状为正方形，尺寸为1 μm，环境温度场设为 800℃，压力设为 1atm。其次，假设优化区域的材料表现为线性弹性和各向同性。优化区域材料的数据如表 1 所示。

表 1 模型材料属性

	$E[GPa]$	ν	$\alpha[10^{-6}K^{-1}]$	$k[W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}]$
LSM	97	0.30	12.2	9.60
YSZ	146	0.31	10.3	2.19
H_2	-	-	-	0.47567
H_2O	-	-	-	0.10733

2 结果与讨论

2.1 拓扑优化演化过程

利用拓扑优化进行微结构拓扑形状设计的研究过程中，需要综合起来考虑众多不同因素造成的影响，参数值的微小调整会对微结构构型产生不同的影响，为了得到较为理想的结果需要进行大量的尝试。因此，微结构的拓扑优化是复杂的综合调节过程。参照典型阴极数据，设定三相材料的体积分布为$\nu_{LSM}=33\%$,$\nu_{YSZ}=33\%$,$\varepsilon=0.34$，然后分别开展四种不同权重系数下的多目标拓扑优化。四种不同权重系数的分布如表 2 所示，第一种为不考虑多孔导热的情况，第二种为不考虑热膨胀的情况，第三种和第四种为复合考虑的情况，而第三种是权重均等，第四种是略微有所侧重 CET。针对拓扑优化参数值的调整，需要先考虑网格大小，再考虑惩罚因子和过滤系数，再考虑双曲正切函数投影值，最终得到较为合理的满意结果。

表 2 四种不同的权重系数

	ω_{cet}	ω_{th}	ω_{error}
微结构 1	0.5	0	0.5
微结构 2	0	0.5	0.5
微结构 3	0.33	0.33	0.34
微结构 4	0.4	0.2	0.4

图 3 展示了在优化过程中的微结构 1-4 在不同迭代步之下的三相材料分布图。最左边的一列是迭代步数，最右边的一列是图例，中间的是微结构三相材料分布。图例是从蓝色到红色代表了材料密度变量的数值从 0 到 1，而三相材料分布图也由三个部分组成，从左到右依次代表了固相材料、LSM 和 YSZ 的分布情况，趋近于红色的是密度变量接近 1 的区域，而趋近于蓝色的是密度变量接近于 0 的区域。在迭代过程中，可以看出初期各相分布不清晰，中期开始细化，后期细节更加丰富。微结构 1 从第 30 步开始，分布逐渐定形。微结构 2 到 80 步之后，构型整体趋势确定，最后的细节也随着迭代收敛而最终确定。微结构 3 的优化迭代过程更长，直到 150 步之后才初步显露较为清晰的分布脉络。而微结构 4 从第 50 步开始构型基本确定，后续迭代使细微结构更加清晰。

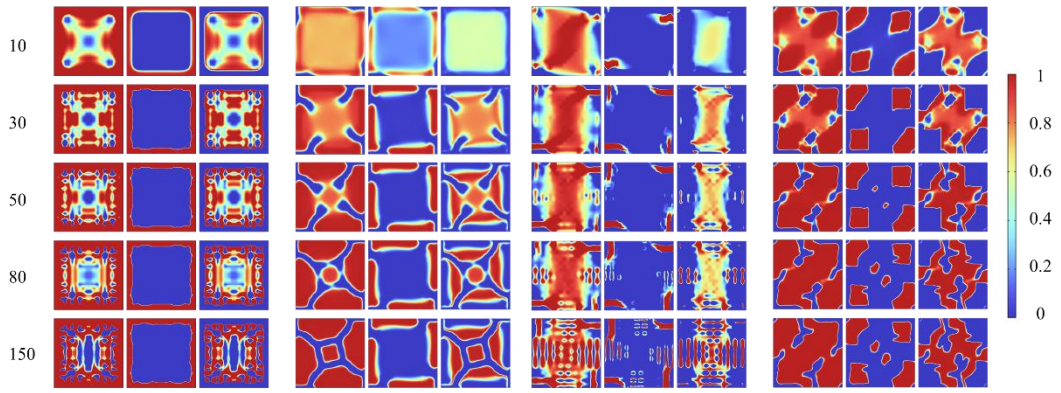


图 3 微结构 1-4 拓扑优化迭代过程图

图 4 展示了在优化过程中，随着迭代步数的增加，各种参数的变化情况。图 4(a)展示的是目标函数值的变化，迭代步数的不断增加，目标函数值逐渐趋于收敛，从最后的目标函数值可以看出，微结构 2 最大而微结构 3 最小。图 4(b)展示了有效 CET 值的变化情况，根据 AH 方法计算每次迭代形成拓扑构型之后，微结构的有效 CET 数值，随着迭代的不断深入，有效 CET 先降低，再有所振荡，最后也是逐渐收敛。图 4(c)展示的是有效热导率随迭代步的变化情况，与有效 CET 类似，迭代的最后有效热导率收敛到定值。因此，可以认为，拓扑优化的计算过程具有可靠性。

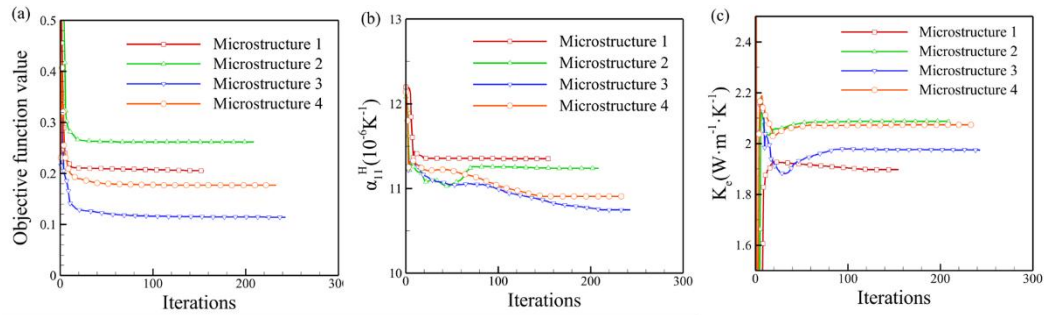


图 4 优化过程中相关参数与迭代步之间的关系

2.2 微观结构优化结果

图 5 展示了最终得到的四种微结构的三相材料分布图，图例从蓝色到红色代表了密度变量数值从 0 到 1，每个三相材料分布图内从左到右的图像依次代表的是固相、LSM、YSZ 的分布情况，红色表示的是实体材料，蓝色表示的是孔隙。从图中可以看出，微结构 1 是以 LSM 为外部框架，而 YSZ 为内部附着结构组成的，LSM 除了在外部框架之外没有内部的分布。微结构 2 具有较好的中心对称性，LSM 分布在外部四周，而 YSZ 分布在内部，中心结构为近似正方形的 YSZ 材料。微结构 3 存在较多的细微分布，不再是 LSM 作为框架，而是 YSZ 作为具有中空结构的内部骨架，LSM 依附在骨架之上，这种分布更加符合真实的电极情况，同时也可以带来更为优异的性能提升表现，美中不足的是可能在制造上较为困难。微结构 4 的结构轮廓形状较为不规则，主要是 YSZ 作为框架，LSM 在框架内外都有分布。

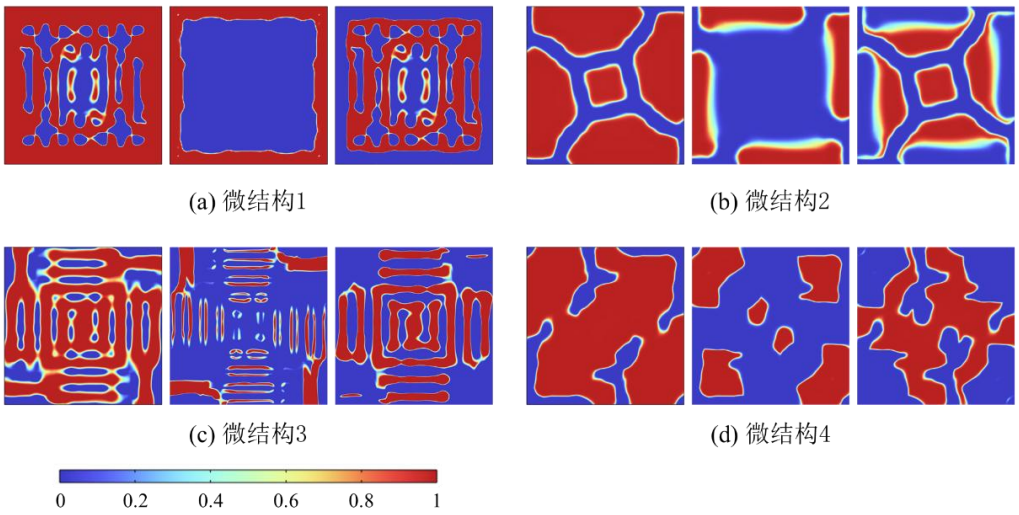


图 5 四种微结构最终材料分布图

通过提取所得到的微结构材料分布二维数据，导入仿真软件，进行光滑处理之后，再沿着 z 坐标方向进行三维拉伸，可以得到如图 6 所示的电极三维结构示意图。黄色代表的是 LSM，青色代表的是 YSZ，为了更清晰的表示直通道微结构，透明部分即为孔隙，其中 TPB 用红色的线来表示。从三维结构中可以更加直观地看清 LSM、YSZ 和孔隙的分布情况，而且 TPB 密度的情况也更加清楚明白。图中可以看出，微结构 3 的结构形状导致了 TPB 与其他微结构相比激增，而其他三种微结构的 TPB 近似。四种微结构形态各异，均具有较好的中心对称性。

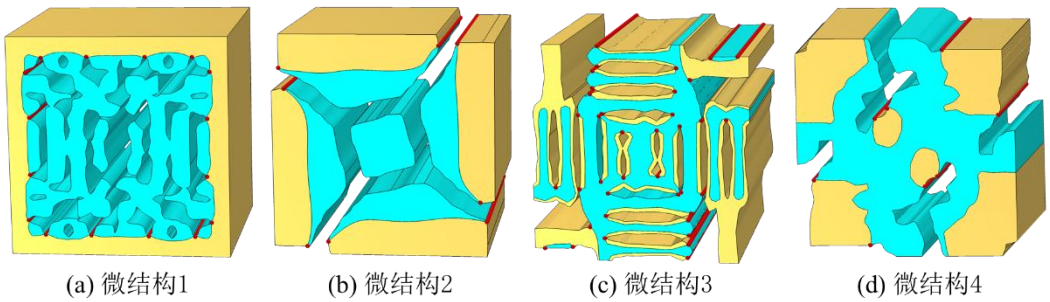


图 6 微结构三维结构展示图

下表 3 显示了不同微结构的各种有效性能数据，并且与典型阴极的数据进行了对比。从左到右分别展示了有效 CET、有效固体热导率、有效热导率和 TPB 密度的情况。根据所得计算数据，从有效 CET 结果可以看出，相比典型阴极，四种微结构都有所降低，其中微结构 3 最小为$10.688\ 10^{-6}K^{-1}$。从有效固体热导率和有效热导率结果可知，相比典型阴极，四种微结构都有所提升，四种微结构之间的热导率差异较小，微结构 3 的有效固体热导率最大为$5.093\ W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，而微结构 2 的有效热导率最大为$2.087\ W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。对比 TPB 密度，微结构 3 具有最大的 TPB 密度，能达到典型阴极的 6 倍左右，而其他微结构的 TPB 密度也是比典型阴极更高。从结果分析可以发现，即使体积分数相同，但是在不同拓扑构型下得到的有效性能数值也不同，优化后得到的四种微结构在不同程度上具有更佳的有效性能。

表 3 微结构有效性能数据

	$\alpha_{11}^{H}\left(10^{-6}K^{-1}\right)$	$K_{11}^{H}(W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1})$	$K_{e}(W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1})$	$TPB\left(\mu m^{-2}\right)$
微结构 1	11.351	4.285	1.897	16
微结构 2	11.236	5.044	2.087	8
微结构 3	10.688	5.093	1.974	38
微结构 4	10.906	4.979	2.073	8
典型阴极	11.852	3.420	1.462	6.4

2.3 有效性能分析

进一步研究微观结构优化结果的相应性能，对四种微结构进行了随温度变化的有效性能研究，即温度从 400℃增加到 1100℃，四种微结构的有效 CET 和有效热导率的变化情况。图 7 展示了不同微结构有效 CET 和有效热导率随温度变化的情况。从图 7(a)中可以看出，四种微结构的有效 CET 都是随着温度升高而逐渐增大，在 900℃之后增幅逐渐减小而趋于平缓，微结构 1 的有效 CET 最大，而微结构 4 最小。而图 7(b)中可以看出，四种微结构的有效热导率随温度的变化较小，基本不随温度改变而改变，这与实验测量的电极有效热导率随温度变化趋势一致，说明决定有效热导率大小的因素并非温度，而是结构的拓扑构型状。

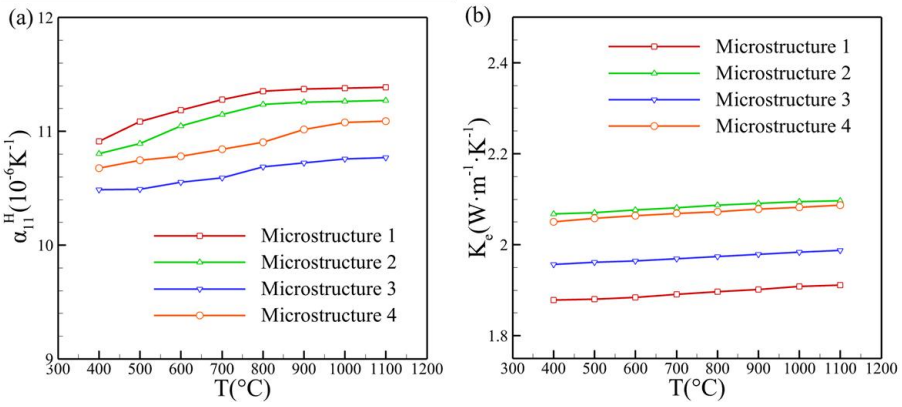


图 7 不同微结构有效性能随温度变化情况

综上所述，在不同权重系数之下得到的微结构，相关的有效性能有所差异。微结构 1 是在不考虑多孔导热而着重考虑热失配条件下得到的，所以有效 CET 最大，具有更好的消除热失配的效果。微结构 2 是在不考虑热失配而着重考虑多孔导热条件下得到的，所以有效热导率最大，具有更好的散热效果。微结构 3 和微结构 4 是综合考虑下得到的，相比两者，微结构 3 具有更高的散热能力，而微结构 4 具有更好消除热失配的能力。

4 结　论

在本文中，采用双尺度渐近均匀化方法，结合新型有效介质理论，使用 SIMP 算法建立了多目标拓扑优化模型，对 LSM-YSZ 复合阴极的直通道微结构进行了优化设计。在不同权重系数的组合之下，得到了四种不同的微结构。在优化过程中，微结构的目标函数逐渐收敛，拓扑构型与三相分布逐渐清晰，说明结果具有较强的可信度。

优化结果表明，权重系数对微结构的拓扑构型具有较大影响，与典型阴极数据进行

对比发现，四种微结构的有效性能均在不同程度上有显著提升，不仅能得到更小的有效CET 和更大的有效热导率，而且还极大地增加了 TPB 密度，这说明了优化后的微结构能有助于消除热失配、缓解热不平衡、增强电化学反应效率。

微结构拓扑构型对有效性能影响的具体机制还需进一步探究。本文研究得到的微观结构优化结果将为 SOFC 电极的微观结构设计提供有益的指导。在未来的研究中，将对优化结果进行实验验证。

参考文献

[1] Sanaz Zarabi Golkhatmi, Muhammad Imran Asghar, Peter D. Lund. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 161.

[2] Shammya Afroze, Md Sumon Reza, M. R. Amin, et al. Progress in nanomaterials fabrication and their prospects in artificial intelligence towards solid oxide fuel cells: A review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022.

[3] R. J. Gorte, J. M. Vohs. Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2009, 14(4): 236-244.

[4] X. Lu, T. Li, O. O. Taiwo, et al. Study of the tortuosity factors at multi-scale for a novel-structured SOFC anode [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2017, 849(1): 012020.

[5] Yanting Tian, Xiang Guo, Pingping Wu, et al. Preparation and evaluation of Ni-based anodes with straight open pores for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 817.

[6] Ole Sigmund. Materials with prescribed constitutive parameters: An inverse homogenization problem [J]. International Journal of Solids and Structures, 1994, 31(17): 2313-2329.

[7] O. Sigmund. Design of multiphysics actuators using topology optimization – Part II: Two-material structures [J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2001, 190(49): 6605-6627.

[8] Lunlun Gong, Yonghong Wang, Xudong Cheng, et al. A novel effective medium theory for modelling the thermal conductivity of porous materials [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 68: 295-298.

[9] An He, Takaaki Shimura, Jiaming Gong, et al. Numerical simulation of La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3-Gd0.1Ce0.9O1.95 composite cathodes with micro pillars [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(13): 6871-6885.

[10] Qiangqiang Li, Ganglin Cao, Xiongwen Zhang, et al. Topology optimization of the microstructure of solid oxide fuel cell cathodes [J]. Acta Materialia, 2020, 201: 278-285.

[11] Yongcun Zhang, Shipeng Shang, Shutian Liu. A novel implementation algorithm of asymptotic homogenization for predicting the effective coefficient of thermal expansion of periodic composite materials [J]. Acta Mechanica Sinica, 2017, 33(2): 368-381.

[12] George J. Nelson, William M. Harris, Jeffrey J. Lombardo, et al. Comparison of SOFC cathode microstructure quantified using X-ray nanotomography and focused ion beam–scanning electron

microscopy [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(6): 586-589.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：14xxxx

燃料电池非平整界面残余应力数值研究

薛顶喜，杜宇峰，霍超霞，伊炳尧，李国君
（西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室，西安 710049）
（Tel：13389275699 Email:liguojun@xjtu.edu.cn）

摘要：固体氧化物燃料电池通过电化学方法将化学能直接转化为电能，制备过程中的残余应力危及其可靠性。在本研究中，使用余弦函数来近似非平面阴极-电解质界面，并阐明了界面不同波长对残余应力的影响。结果表明，电解质在非平面界面处受到压应力，阴极在界面表面处受到拉应力。电解质的压应力在波谷处最大，而阴极的拉应力在波峰处最大。界面波长越小，应力波动越大，残余应力越大。
关键词：固体氧化物燃料电池；非平整界面；残余应力

0 前言

固体氧化物燃料电池（SOFC）使用寿命短是其广泛应用的巨大障碍，制备过程中的残余应力是一个严重的问题。常见的燃料电池主要由两层多孔电极和一层电解质组成。典型的电解质层材料是钇稳定的氧化锆（YSZ），阳极材料是由镍（Ni）和 YSZ 形成的多孔复合材料，阴极材料是锶掺杂的锰酸镧（LSM）。SOFC 需要在高温下烧结，并且在高温制备过程中电池几乎没有应力。相反，由于热弹性失配，在室温下可能存在很大的残余应力。

影响 SOFC 机械稳定性的因素有很多。Lugovy[1]分析了电解质层和阴极层在不同温度下连接到其他组件时的热残余应力。Chen[2]制备了平面固体氧化物燃料电池，并研究了其阳极的微观结构、热膨胀行为、孔隙率和弯曲强度。Abd[3]从微观结构、电化学反应和组分之间的相容性等方面简要讨论了合成的复合阴极的总体性能。Liu[4]提出了一种具有双面阴极的对称平面 SOFC 设计，以抵消结构中热应力的不对称性。Zhang[5]提出了一种新的模型来估计 SOFC 堆的时间相关失效概率。氧化应变梯度产生了较大的应力梯度，阳极中的弯矩增加了应力。Dey[6]研究了电极表面和连接表面的粗糙度，并提出了一个数学模型来确定已知形态的界面接触电阻。

目前，SOFC 热应力的数值模拟大多基于平面界面模型。真实电池的层间界面是粗糙的，并且包含一些缺陷。电池制备过程将经历最大温差和最大残余应力，这比电池在高温下运行更危险。本研究将探讨界面波动对 SOFC 阴极应力分布的影响。可以发现，即使是很小的平面形状扰动也会对界面上的应力分布产生很大影响。非平面电极界面模型的建立对于揭示电池的断裂机制具有重要意义。

1 数学模型

应力失效一直是制约 SOFC 应用的主要问题之一。电池中的残余应力可导致电池破

基金项目：国家自然科学基金资助项目（52176201）

裂并导致电池失效。热应力分析可以为 SOFC 的结构设计和材料选择提供有价值的信息。

假设 SOFC 各层材料都满足线性弹性理论，则弹性体的总应变模型控制方程为：

$$\sigma = D\varepsilon_{\mathrm{el}} + \sigma_0 = D(\varepsilon_{tot} - \varepsilon_{th} - \varepsilon_0) + \sigma_0 \tag{1}$$

式中,σ 表示应力矢量，D 表示弹性矩阵，σ_0 表示初始应力。在轴对称坐标系下，各向同性的材料的弹性矩阵为：

$$D = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)}\begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dfrac{1-2\nu}{2} \end{bmatrix} \tag{2}$$

式中：E 表示杨氏模量，ν 表示泊松比。

法向应力 S_n 和剪切应力 S_t 由等式（3）和（4）计算，其中 n_i 和 n_j 分别为法向量和切向量。

$$S_n = S_{ij} n_j n_i \tag{3}$$

$$S_{\mathrm{t}} = S_{ij} n_j \tau_i \tag{4}$$

致密复合材料的体积模量和剪切模量可以从方程（5）和（6）中获得，其中下标 1 表示镍，2 表示 YSZ。组成 SOFC 材料的机械性能如表 1 所示。

$$K_{\mathrm{dense}} = \left(\frac{K_1 V_1}{3K_1+4G_1} + \frac{K_2 V_2}{3K_2+4G_1}\right) / \left(\frac{V_1}{3K_1+4G_1} + \frac{V_2}{3K_2+4G_1}\right) \tag{5}$$

$$G_{dense} = G_1 \frac{(7-5\nu_1)G_1 + (7-5\nu_1)G_2 - (7-5\nu_1)(G_1-G_2)V_2}{(7-5\nu_1)G_1 + (7-5\nu_1)G_2 - (8-10\nu_1)(G_1-G_2)V_2} \tag{6}$$

表 1 材料属性[7]

材料	T(K)	E(GPa)	CTE($10^{-6}K^{-6}$)	ν
NiO	298	220	11.70	0.32
	1073	220	14.10	
Ni	298	210	12.48	0.30
	1073	171	16.90	
8YSZ	298	206	8.37	0.31
	1073	145	10.50	
LSM	298	41.3	11.42	0.28
	1073	48.3	12.70	

图 1 显示了预测的材料属性与实验所测得的材料属性的对比情况，预测值与实验值比较吻合，满足计算要求。

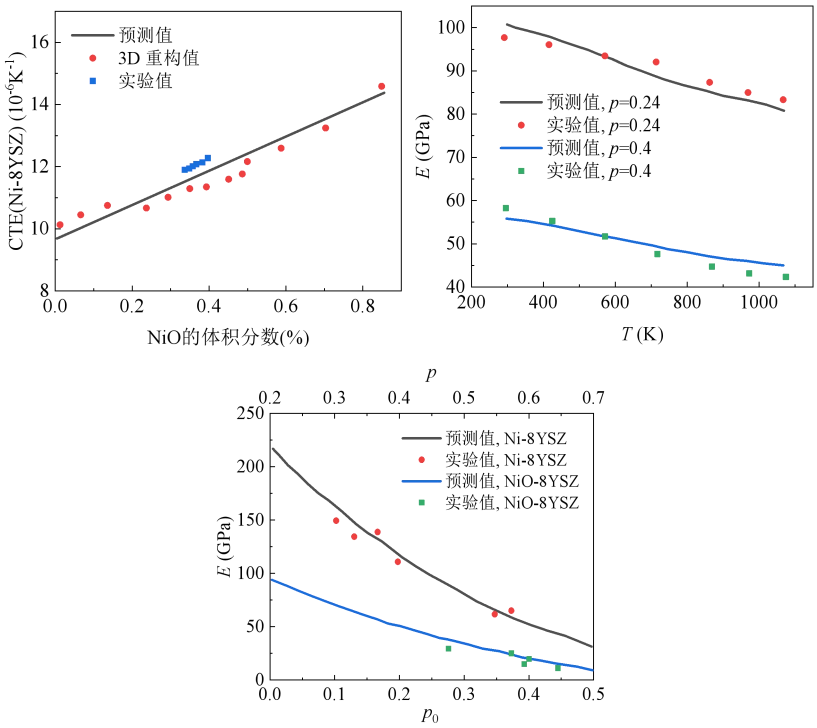


图 1 预测材料属性与实验测量属性对比

2 研究步骤和模型验证

2.1 研究步骤

根据文献中的 SEM 图像，波形界面的轮廓与余弦或正弦函数的轮廓相似。使用 COMSOL 仿真软件对力学模型进行数值求解。图 2（a）给出了非平整阴极-电解质界面的几何模型。完整电池的长度 L=40mm，由于对称结构，创建了长度为一半的单元模型。在阴极和电解质层之间建立了三个余弦界面，假设非平整界面在 SOFC 中心附近。在初始运算条件下，振幅 A=20μm，波长=1.5μm，阳极、阴极和电解质的厚度分别为 500、50 和 10μm。在 x=0 处使用对称边界条件并固定原点，对电池片底面施加辊支撑，其余边界使用自由边界条件。图 2（b）显示了界面部分区域的网格。大多数形状规则的区域使用四边形网格，右边界和波形界面附近形状不规则，存在由应力集中引起的高应力梯度，因此使用密集的三角形网格。

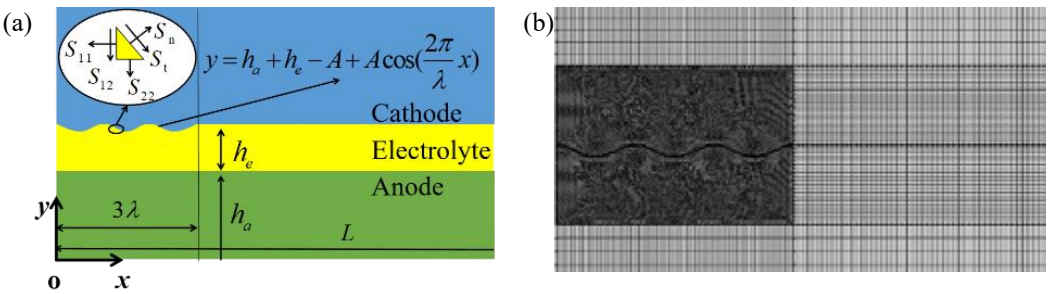


图 1 几何模型及网格模型

图 3 显示了电池的烧结步骤，本文选择了与 Nakajo[8]相同的 SOFC 制备温度过程。

在 t=0h 时，阳极和电解质在 1473K 的自由应力状态下共同烧结。制造过程中没有考虑蠕变和塑性等非线性过程。在 t=1h 时，将阴极冷却至 1373 K 的烧结温度。在该步骤之前，阴极未被激活。在 t=2h 时，阳极、电解质和阴极共烧结。在 t=3h 时，氧化的 NiO-YSZ 阳极被冷却到室温。在 t=4h 时，阳极在 1173K 下进行还原反应，NiO-8YSZ 被还原为 Ni-8YSZ。最后，在 t=5h 时将电池重新冷却至室温。

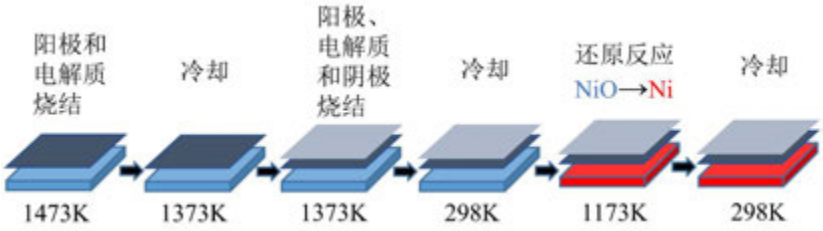


图 3 温度变化及网格无关性验证

图 4 给出了网格数为 157000、211000 和 277000 的阴极-电解质界面处的单个波形界面上的法向应力。三条曲线几乎重合在一起，增加网格密度并不能显著影响计算结果，为节省计算资源，因此使用了 157000 的网格数。

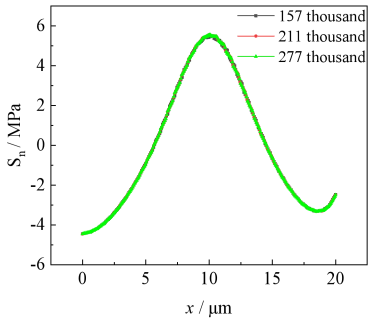


图 4 网格无关性验证

2.2 模型验证

Fischer[9]等人确定了阳极支撑的平面 SOFC 电解质中的残余应力分布。电解质中的残余应力为压缩应力，10μm 厚的电解质在室温下的应力值为 560 MPa。阳极还原后电解质中的应力降低到 520MPa。图 5 显示了电解质中残余应力模拟值与实验值的对比，氧化态下计算得到电解质中的残余应力为 580MPa，阳极还原后残余应力降到 564MPa。由于在实验中电解质在烧结前受到 19±20MPa 的拉伸应力，在数值模型中该温度下的应力为零，因此产生一定的误差。不考虑由于初始条件造成的误差，模拟结果与实验结果接近。

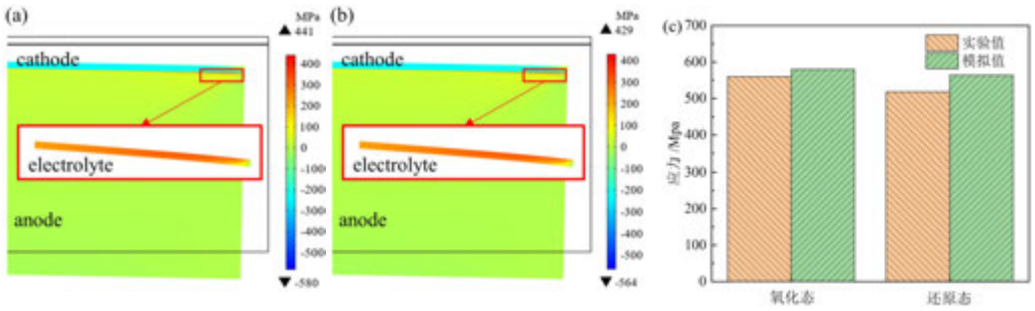


图 5 模拟值与实验值比较

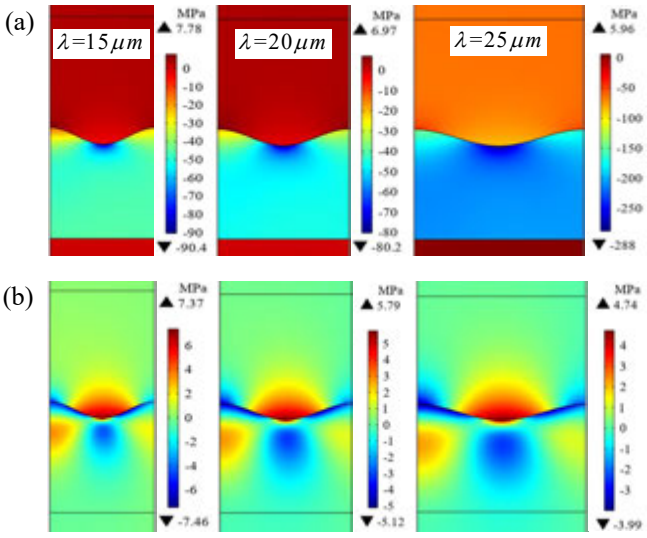
3 结果与讨论

3.1 波长对残余应力的影响

图 6 给出了波长分别为 15、20 和 25μm 的非平面界面电池制备后的残余应力。图 6（a）显示了对应于三个不同波长的残余应力 S_{11}，其中具有较小热膨胀系数的电解质受到压缩应力，而阴极受到拉伸应力。电解质在波谷处具有最高的压缩应力，而阴极在波峰处具有最高拉伸应力。阴极中的拉伸应力在波峰处达到最大值。

图 6（b）给出了非平面阴极-电解质界面制备过程中电池中的残余应力 S_{22}，非平面界面对 S_{22} 在电解质层中的分布有显著影响，其中阴极的弹性模量远小于电解质层的弹性模量，并且阴极同时受到拉伸应力和压缩应力。由于阳极的尺寸最大，且弹性模量和 CTE 受温度影响变化明显，所以电池的变形受阳极主导。阳极收缩时，在电解质中产生拉伸应力，电解质和阳极有向上弯曲和变形的趋势。

图 6（c）给出了在电池制备过程中非平整界面处的残余应力 S_{12}。可以看出界面两侧 S_{12} 方向相反，靠近电解质界面的应力值更高，这是因为电解质层的弹性模量比阴极高，界面附近的应力随着离开界面快速衰减，S_{12} 的最大值出现在波峰与波谷之间。



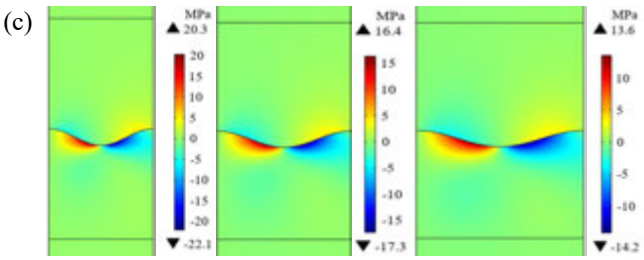


图 6 不同波长对残余应力的影响

3.2 波长对法向应力和切向应力的影响

图 7 给出了非平面界面上的应力方向。箭头向内表示压缩应力，箭头的长度表示应力大小。在非平面界面的半波长处，压缩应力平行于界面，而在其他位置，应力与界面相交。应力方向随着界面方向的变化而变化。在远离非平面界面的位置，应力大小略有减小，但方向几乎平行于界面。这表明局部几何形状只影响局部应力，而对远处应力几乎没有影响。

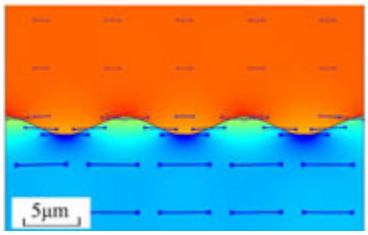


图 7 非平整界面上的应力方向

不同波长对法向应力和切向应力的影响如图 8 所示。S_n 从左侧波谷的最大压缩应力增加到波峰处的最大拉应力，然后减小到最大压缩应力，S_n 近似余弦分布，关于半波长近似对称，尤其是在小振幅条件下。非对称性是由于右侧电极变形引起的。随着波长的增加，非平整界面的非线性扰动增加，S_n 变得瘦高和尖锐。波长越小，应力梯度越大，增加了裂纹萌生的可能性。对于切向应力 S_t，在阴极-电解质界面上，S_t 在半波长处为零，近似正弦分布。切向应力最大值逐渐集中在 1/4 和 3/4 波长处。由于几何模型不是关于半波长对称的，这使得应力曲线也是不对称的。波长越小，应力波动越大，应力与波长之间存在非线性关系。

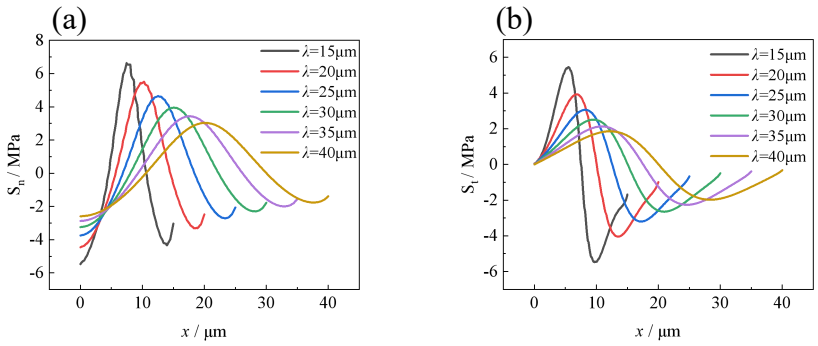


图 4 不同波长对法向应力和切向应力的影响

4 结　论

本研究利用余弦函数近似非平面电极-电解质界面，建立了多步电极制备过程的应力分析模型。结果表明，对于非平整阴极-电解质界面，电解质受到压缩应力，阴极受到拉伸应力。电解质层中的不均匀应力分布是由电解质和阴极的约束变形引起的。电解质在波谷处具有最高的压缩应力，而阴极在波峰处具有最大的拉伸应力。应力的分布取决于局部的几何形状，在远离非平面界面的位置，应力大小略有减小，方向几乎平行于界面。随着波长的增加，法向应力的最大压应力出现在波谷处，最大拉应力出现在波峰处，呈正弦分布。最大剪应力逐渐集中在 1/4 和 3/4 波长处。波长越长，残余应力越小。

参考文献

[1] Lugovy M, Slyunyayev V, Brodnikovskyy M, et al. Residual stress distribution in solid oxide fuel cells: anode-electrolyte and anode-electrolyte-cathode systems[J]. SN Applied Sciences, 2020, 2(3).

[2] Chen S, Gu D, Zheng Y, et al. Enhanced performance of NiO–3YSZ planar anode-supported SOFC with an anode functional layer[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(1): 88-98.

[3] Abd Aziz A J, Baharuddin N A, Somalu M R, et al. Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications[J]. Ceramics International, 2020, 46(15): 23314-23325.

[4] Liu W, Zou Z, Miao F, et al. Anode-Supported Planar Solid Oxide Fuel Cells Based on Double-sided Cathodes[J]. Energy Technology, 2019, 7(2): 240-244.

[5] Zhang Y-C, Zhao H-Q, Jiang W, et al. Time dependent failure probability estimation of the solid oxide fuel cell by a creep-damage related Weibull distribution model[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(29): 13532-13542.

[6] Dey T, Singdeo D, Bose M, et al. Study of contact resistance at the electrode-interconnect interfaces in planar type Solid Oxide Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2013, 233: 290-298.

[7] Radovic M, Lara-Curzio E. Elastic Properties of Nickel-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells as a Function of the Fraction of Reduced NiO[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(12): 2242-2246.

[8] Nakajo A, Van Herle J, Favrat D. Sensitivity of Stresses and Failure Mechanisms in SOFCs to the Mechanical Properties and Geometry of the Constitutive Layers[J]. Fuel Cells, 2011, 11(4): 537-552.

[9] Fischer W, Malzbender J, Blass G, et al. Residual stresses in planar solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2005, 150: 73-77.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：233234

基于多孔介质强化的氨裂解传热特性研究

刁彦淇，贾贞健*，刘学，周伟星，甄云超
（哈尔滨工业大学，哈尔滨 150000）
(Tel:13946020369, Email:yanqidiao@163.com)

摘要：本文探索了氨作为冷却工质用于重型燃气轮机的可行性，并对其在再生冷却管道内的流动换热性能进行了综合分析。本文基于氨与正癸烷的简化裂解模型，以再生冷却方形通道作为对象，建立三维流动传热裂解模型，并引入多孔介质以研究其对传热特性的影响。研究结果证明，在光滑管内氨的冷却能力高于正癸烷，壁面温度降低约 9.4%，对流换热系数提升约 25%；冷却通道内加入多孔介质后，以氨作为冷却工质使得壁面温度极值降低约 45%，对流换热系数提升约 41.7%，同时改善了热分层现象，降低了径向温度分布的不均匀性。不同孔隙率对对流换热系数影响较大，最大约 6.7%。

关键词：重型燃气轮机；再生冷却；氨；多孔介质；热分层

0 前言

重型燃气轮机作为功率极高的热功转换设备，被誉为“制造业皇冠上的‘明珠’”[1]。其广泛用于发电、船舶、航空等能源和国防科技领域，是国民经济与安全保障装备的重要组成部分。当前世界各国燃气轮机已发展到较高水平，F 级燃气轮机燃气温度在1400℃左右，而 J 级燃气轮机已经达到了 1600℃[2]，随着未来重型燃机的发展，其对冷却技术的需求也会越来越高。

当前，燃气轮机的冷却手段主要包括使用镍或钴为主的超高温合金并添加微量元素、使用热障涂层和空气气膜冷却或冲击冷却等，但仍然存在冷却不足，温度超限的问题。因此，本研究在以再生冷却方形管道为对象，添加多孔介质并搭载催化剂强化氨的裂解，并与典型冷却工质碳氢燃料进行对比。

近年来，研究者们对于碳氢燃料的反应停留时间、反应机理、传热传质特性和操作参数的影响等都做了大量的研究。Ward 等[3]对反应机理进行了研究，总结出了当前广泛使用的正癸烷的一步简化裂解机理，并研究了压力等参数对其的影响。贾贞健[4]对正癸烷的不同裂解方式对化学热沉的影响特性进行了研究。Feng 等[5]对正癸烷在圆管中的化学反应与传热传质之间的耦合关系做了详细的分析，总结出了化学反应速率的边界层分布特征。Li 等[6]对表面粗糙度对正癸烷在再生冷却通道内热解的影响进行了分析，利用凹坑进行建模及数值模拟，得到了管道内部的局部湍流效应可以强化传热的结论。

但是，碳氢燃料在低温条件下可以引起氧化结焦，高温条件下会引发裂解结焦，使通道内发生传热恶化，危害发动机运行安全[7]。 氨作为一种清洁能源，屏蔽碳源的同时避免了结焦问题。同时，氨具有极大的总热沉，在物理热沉方面，其 800℃下物理热沉约 3.4MJ/kg，远高于碳氢燃料；而经过裂解催化后，化学热沉更是能达到 3.2MJ/kg[8]，是管内流动换热理想的冷却工质。

作为燃料和冷却工质，目前研究多集中于船舶、汽车燃料电池[9–12]等领域。万桂芹[13]利用化学反应动力学的方法研究了氨用于车用内燃机的可能性，并详细分析了其燃烧性能。秦江等[14]对氨作为动力来源用于航空航天领域的研究进展做了详细分析，包括氨的合成、掺混燃烧、热力循环性能等，同时指出了氨的缺点，包括泄漏的毒性后果、腐蚀性和氮氧化物排放等。孙亚[15]以燃料电池的热管理作为背景，分析了氨用于燃料电池

基金项目：国家自然科学基金(52106137)

领域的可行性，并利用实验方式进行了验证。

虽然氨具有较好的冷却前景，但当前的仅存在验证性研究，包括低压下的裂解、燃烧与流动换热，虽然存在一定的研究意义，但与真正的再生冷却中高压、高热负荷条件相差甚远。综上所述，为了更好的研究氨用于再生冷却中的可行性，本研究建立了三维数值模拟模型，对比了氨与碳氢燃料的冷却性能。此外，为了指导实际应用中的再生冷却通道强化换热设计，本文探讨了多孔介质及其相关参数对流动换热特性的影响。

1 数值模拟方法

1.1 物理模型与边界条件

基于上述工作，本文开展了再生冷却通道内部流动、传热传质和化学反应特性的三维数值模拟研究，具体使用的几何模型如下图 1 所示。

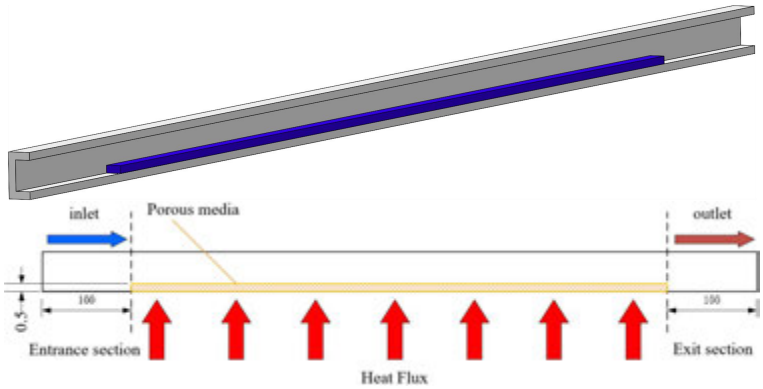


图 1 再生冷却通道示意图

计算域的整体长度为 800mm，内、外截面分别为 2、3mm 的正矩形。在计算域的入口和出口分别设置 100mm 的延长段，以避免湍流的入口效应和出口回流的影响；实际加热段为 600mm。在本研究中不同工况设置了不同的操作参数，详细条件在结果与讨论部分给出。

同时建立底面多孔介质域计算模型，其主要作为催化剂层来强化氨的裂解。多孔介质尺寸设置为 $600\times2\times0.5mm$，平铺在加热侧的内壁面上。多孔介质材料选用 5%Ni/Al_2O_3，使用水力直径为 50μm 的氧化铝（Al_2O_3，熔点约 2327K）颗粒烧结得到，孔隙率为 0.4。多孔介质内部的粘性和惯性阻力系数可以通过 *Ergun* 公式得到：

$$\Delta P=\frac{150\mu u}{D_p^{\ 2}}(\frac{1}{\varepsilon^3}-\frac{1}{\varepsilon^2})+\frac{1.75\rho u^2}{\varepsilon D_p} \tag{1}$$

其中，ΔP 为压降，μ为动力粘度，D_P 为多孔材料颗粒直径，ε为孔隙率，ρ为密度。

使用 ICEM 划分得到六面体结构化网格，第一层网格高度设置为 2e-6m，网格增长率设置为 1.15，同时对多孔介质进行三维加密，以保证壁面函数 y+<1。计算过程中流体和多孔介质设置为不同的计算区域，用 interior 边界条件实现其传热传质；多孔介质域和固体域、流体域与固体域之间的传热均使用 coupled wall 边界条件实现。增加多孔介质和流体之间的网格密度以实现信息的准确交换。

1.2 数学模型

本研究对两种燃料传热传质数值模拟的控制方程如下：

质量守恒方程：

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i)=0 \tag{2}$$

动量守恒方程：

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j - \tau_{ij} + \delta_{ij} P) = 0 \tag{3}$$

能量守恒方恒：

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_j e_t - \lambda \frac{\partial T}{\partial x_j}) + P\frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0 \tag{4}$$

组分守恒方程：

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i Y_i + \rho D_i Y_i) = \omega_i \tag{5}$$

式中，ρ 和 u 分别为流体的密度和速度，P 为压力，τ_{ij} 为粘性应力，e_t 和 λ 为总能和导热系数。Y_i、D_i 和 ω_i 为质量分数、扩散系数和第 i 个组分的产率。

采用 ANSYS Fluent 2020R2 进行数值模拟求解，选择 SST k-w 湍流模型，其能够较为准确的对边界层处的信息进行描述。数值模拟中使用了压力基求解器，采用 SIMPLEC 算法来求解压力和速度之间的耦合关系。密度、动量、湍流均采用二阶迎风格式进行差分计算，而能量使用三阶 QUICK 格式进行计算。

氨在催化剂的作用下会生成氢气和氮气，当前研究者们对氨的裂解做了大量的研究。本文采用 Zheng 等[16]建立的氨裂解化学反应模型，模型为一步化学反应，具体的反应参数如表 1 所示。

表 1 氨裂解机理反应参数

Reaction	A(s^{-1})	n	E_a(Kcal/mol)
$2NH_3=2N_2+3H_2$	1.097×10^9	0	1.28×10^5

正癸烷作为碳氢化合物燃料的主要成分，广泛应用于圆/方形管道的流动换热数值模拟研究。因此，为了比较正癸烷和氨的冷却性能，本研究采用了 Ward 等[3]提出的正癸烷比例产物分布（PPD）模型，如式(6)所示。

$$\begin{aligned} C_{10}H_{22} \Rightarrow\ & 0.151H_2 + 0.143CH_4 + 0.256C_2H_4 + 0.126C_2H_6 + 0.230C_3H_6 + 0.180C_3H_8 \\ & + 0.196C_4H_8 + 0.102C_4H_{10} + 0.171C_5H_{10} + 0.124C_5H_{12} + 0.195C_6H_{12} + 0.08C_6H_{14} \\ & + 0.169C_7H_{14} + 0.072C_7H_{16} + 0.152C_8H_{16} + 0.012C_8H_{18} + 0.053C_9H_{18} + 0.003C_9H_{20} \end{aligned} \tag{6}$$

其中 A=$1.6\times10^{15}s^{-1}$，E=263.7kJ/mol。

反应速率常数 k_f 由阿内尼乌斯(Arrhenius)公式计算得到：

$$k_f = AT^n \exp(-\frac{E_a}{RT}) \tag{7}$$

其中 A 为指前因子，E_a 为活化能，n 为温度指数。

由于氨和正癸烷分子量存在较大差距，因此可以采用 S-R-K 方程计算氨的密度，采用 P-R 方程计算正癸烷的密度，如式（8）。

$$p = \frac{\rho RT}{M - b\rho} - \frac{a\alpha(T)\rho^2}{M_W{}^2 + uM_w b\rho + wb^2\rho^2} \tag{8}$$

使用 Chung 等的方法对粘度和导热系数进行计算，如式（9）和式（10）所示：

$$\mu = \mu^* \frac{36.344(M_w T_c)^{0.5}}{V_c^{2/3}} \tag{9}$$

$$k = \frac{31.2\mu^0\psi}{M_w}(G_2^{-1} + B_6 y) + qB_7 y^2 T_r^{0.5} G_2) \tag{10}$$

其中 T_c 和 V_c 为流体的临界温度和临界体积，μ 为低压条件下的粘度。

1.3 模型验证与网格无关性验证

首先对多孔介质下的流动与传热进行了网格无关性验证，构建了四组不同网格，并以出口温度作为评判网格无关性的目标参数，具体结果如下图 2 所示。

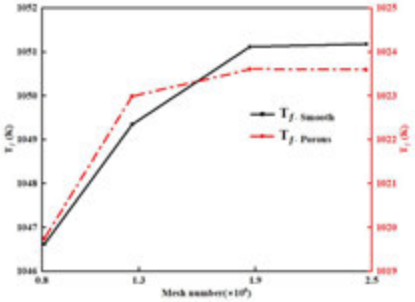


图 2 以流体的截面平均温度为目标的网格无关性验证

根据图 2 可知，网格数为 1.9×10^6 与 2.5×10^6 时两种结构的温度接近，差值分别为 0.09K 和 0.16K，结合计算速度与准确性，选择 1.9×10^6 数量的网格进行后续的计算。

然后对文献[16]中的反应机理进行验证，并与其实验数据进行对照，如图 3 所示。在低温区域裂解率较低，高温区域裂解率较高，总体误差在 10%左右，该结果满足研究要求，因此本文研究的氨裂解基于此机理开展。

同时，对通道内传热特性进行验证，工况及模型与文献[7]相同。对比结果如图 4 所示，在上述方法计算的物性条件下，温度的最大误差为 5%左右，说明文本采用的模型能够较好的预测传热特性。

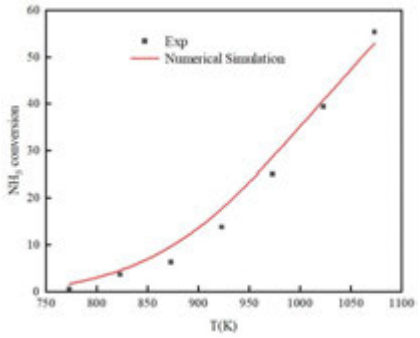


图 3 氨裂解模型验证

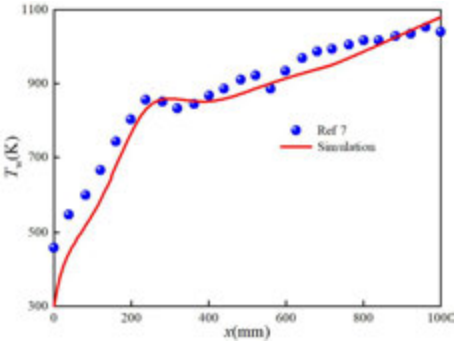


图 4 传热特性模型验证

1.4 定义

管内的对流换热系数定义为：

$$h=\frac{q}{T_w-T_f} \tag{11}$$

其中，T_w 为加热面的外壁面温度，T_f 为流体的截面平均温度，q 为加热面施加的热流密度（W/m^2）。

定义管内不同截面的温度不均匀系数（R_T）为：

$$R_T=\frac{T_{\max}-T_{\min}}{T_f}\times100\% \tag{12}$$

其中，T_{max} 和 T_{min} 为该截面处的最高和最低温度。

2 结果与讨论

2.1 氨与正癸烷的传热特性对比

首先对比氨与正癸烷的传热特性。在分析前，给出对比算例的相关边界条件，如表 2 所示。请注意：在本节中没有考虑加入多孔介质对传热的影响。

表 2 两种冷却工质对比算例的边界条件设置

入口温度（K）	700
入口质量流率（g/s）	2.5
出口压力（MPa）	4
壁面热流密度（MW/m²）	4

由于正癸烷的临界温度 $Tc = 617.7$K，临界压力 $Pc = 2.11$MPa，因此基于上述边界条件设置以研究超临界状态下的正癸烷传热特性，同时控制氨的边界条件以方便对比。

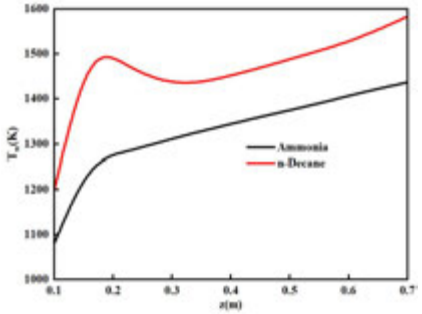


图 5 两种冷却工质壁面温度随沿程变化

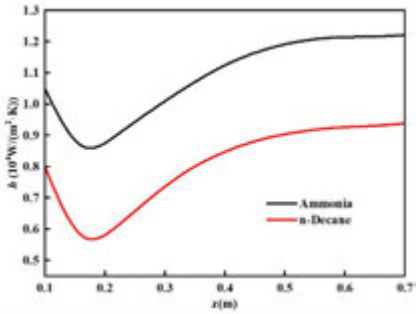
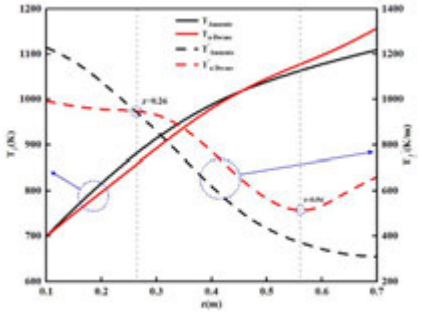


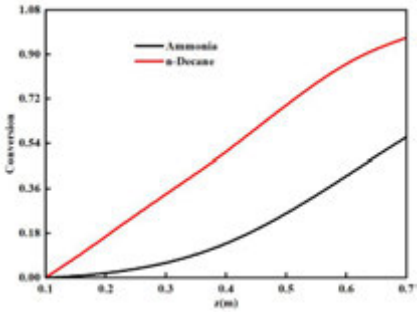
图 6 两种冷却工质对流换热系数随沿程变化

图 5 给出了两种不同冷却工质的壁面最高温度随沿程的变化趋势。氨的物理热沉与化学热沉均高于正癸烷，因此在加热过程中并未出现传热恶化现象，且壁面温度始终低于正癸烷约 150K 左右，降温约 9.4%，对壁面的冷却效果较为显著。

图 6 给出了两种不同冷却工质的对流换热系数随沿程的变化趋势。由于氨的总热沉高于碳氢燃料，因此对流换热系数始终高于正癸烷，数值上提升约 25%。



(a)



(b)

图 7 两种冷却工质的流体温度、温度变化率和转化率随沿程变化

图 7(a)给出了两种不同冷却工质条件下流体温度和温度变化率随沿程的变化趋势。随着沿程的均匀加热作用，流体温度逐渐升高。在通道内氨的温度变化率持续下降，但正癸烷则是先降低后升高，出现这种现象的原因是：在高热流条件下，正癸烷的总热沉不足，转化率较高使得正癸烷质量分数处于较低水平，此时化学反应速率

$$R = k_f c_{n-Decane} \tag{13}$$

其中，R 为化学反应速率，k_f 为化学反应速率常数，由阿内尼乌斯（Arrhenius）公式确定，$c_{n\text{-}Decane}$ 为正癸烷质量分数。随着正癸烷的持续消耗，其反应速率逐渐下降，化学反应平衡向逆向移动，化学热沉释放变少，因此后半段升温速率加快，若热流继续增加，有传热恶化的风险。作为对比，氨的冷却能力使得 $T'_{Ammonia}$ 持续下降，有效的控制了氨的升温速率，降低了温升。

图 7(b)给出了两种不同冷却工质的转化率随沿程的变化趋势。可以看出，正癸烷在高热流条件下转化率较高，加热段出口位置已经接近完全消耗；而氨的转化率约为 56%，因此氨用更少的冷却剂消耗量实现了更强的传热效果，同时避免了正癸烷高温裂解导致的结焦问题。

2.2 多孔介质对氨裂解传热特性的影响

多孔介质被广泛应用于航空航天、化工等领域，诸多研究表明，其能实现催化、强化换热等效果。当前已有学者对碳氢燃料在填充多孔介质的再生冷却通道的传热特性进行了研究[17]，但其未考虑在多孔介质内碳氢燃料裂解结焦可能造成的冷却通道堵塞和传热恶化问题，如图 8 所示。这将严重危害发动机飞行安全。相比较而言，氨在多孔介质内部不会产生结焦，同时特殊材料的多孔介质可以催化氨的裂解，提供更多的化学热沉。因此本节将讨论在光滑冷却通道内加入多孔介质的情况，研究氨在多孔介质内部流动、传热传质和化学反应的耦合作用，并与理想情况下光滑通道内的流动换热进行对比。具体的边界条件如表 3 所示。

表 3 两种结构冷却通道算例的边界条件设置

入口温度（K）	400
入口质量流率（g/s）	2.5
出口压力（MPa）	3
壁面热流密度（MW/m^2）	4

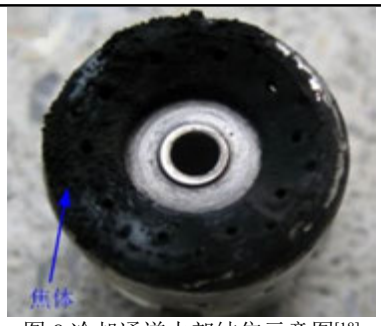


图 8 冷却通道内部结焦示意图[18]

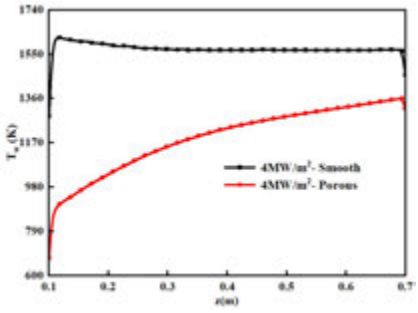
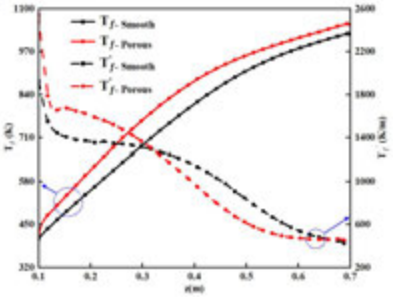
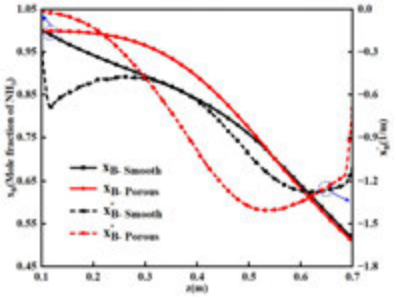


图 9 两种冷却结构的壁温随沿程变化

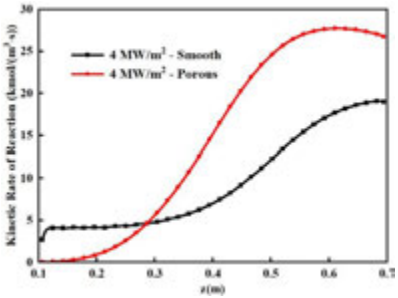
图 9 给出了高热流条件下两种结构的壁面温度随沿程的变化趋势。光滑管内的外壁温存在突升至温度最高点的情况，最高温度约 1621K；而在底面铺设多孔介质后，其强化了轴向的传热效果，避免了加热段入口处由于传热不充分导致的温度极高点，降低了升温速率。因此，铺设多孔介质使最高点壁温降低约 45%，有效的保证了材料的安全。



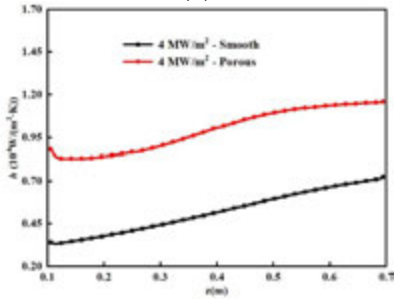
(a)



(b)



(c)



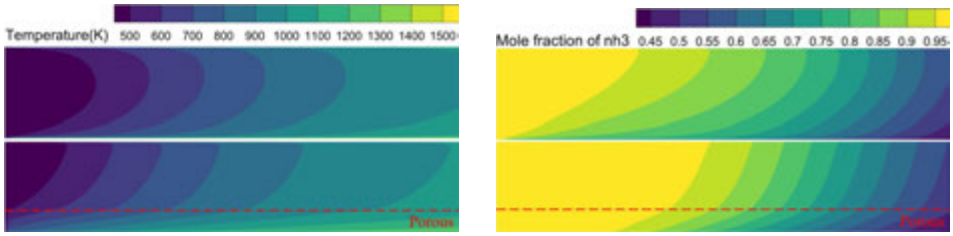
(d)

图 10 两种结构下各参数随沿程变化

图 10(a)给出了高热流条件下两种结构的流体温度及其变化率随沿程的变化趋势。多孔介质的存在使得沿程的截面平均温度较光滑管有所升高，这是由于多孔介质在壁面热流的作用下产生了蓄热作用所导致的。同时，多孔介质增强了径向的传热效果，使得流体前半段升温速率较高，后半段升温速率较低；由图 11(a)可知，在光滑通道内的温度和摩尔分数多呈现边界层分布，及边界层附近温度较高，冷却工质消耗较快。铺设多孔介质后，其强化了能量的径向输运，使温度分布更加均匀。

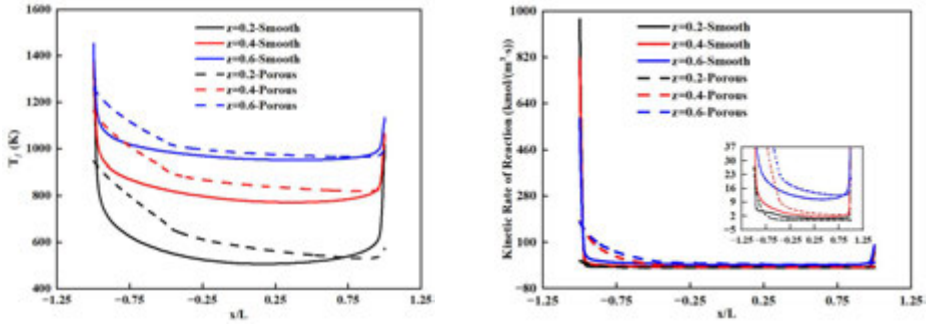
图 10(b)给出了高热流条件下两种结构的氨摩尔分数及其变化率随沿程的变化趋势，图 10(c)给出了反应速率随沿程的变化区域。在光滑管内，加热段前部氨就具有较高的消耗速率，这是由于其前部就具有较大的温度梯度，这使得反应速率升高，氨的消耗量较大；而铺设多孔介质使得近壁面处的热分层现象得到了改善，因此加热段前部的近壁面温度较低，反应速率较小，氨消耗量较小。随着热流的持续作用，多孔介质层流体的温度持续升高，使得截面平均反应速率升高较快；但光滑管内的每个截面的反应速率主要由边界层区域主导，主流区温度的上升对反应速率的影响较小，因此截面平均反应速率升高较慢，最终出口处的氨摩尔分数处于同一水平，消耗量均为 49%左右。

图 10(d)给出了高热流条件下两种结构的对流换热系数随沿程的变化趋势。可以看出，多孔介质整体提高了轴向的对流换热系数。这是由于在加热面上铺设多孔介质后，多孔介质材料的高导热系数增大了壁面的传热效果，缩小了近壁面区域多孔介质内部流体与壁面的温差，因此增大了对流换热系数，平均提升约 41.7%。



(a) (b)

图 11 中心截面处两种结构温度(a)与氨摩尔(b)分数云图



(a) (b)

图 12 不同截面处流体温度(a)与化学反应速率(b)沿径向变化

图 12 分别给出了流体温度(a)和反应速率(b)随径向的变化趋势，其中对横轴做无量纲化处理，L= 0.002m。从上图中可以明显的看出，光滑通道中的温度和化学反应速率均呈现明显的边界层分布，边界层外的温度和反应速率处于较低水平；而铺设多孔介质使近壁面处流体的温度极值下降，强化了径向的热扩散效果，使得热量更多的向中心流扩散，降低了壁面热负荷。

由于近壁面处温度的下降，与温度直接相关的反应速率也随之下降，但多孔介质改善了热分层现象，其近壁面处温度梯度相比较光滑管中更小，因此化学反应速率梯度也更小，化学反应的持续区域变宽，因此氨的总消耗率与光滑管内相似。

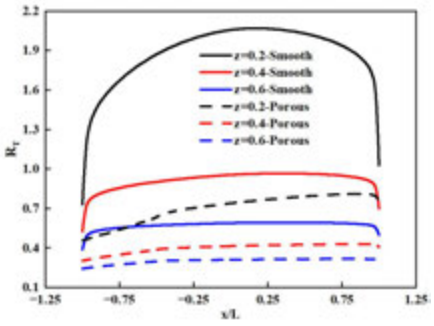


图 13 不同截面处温度不均匀度随径向变化

图 13 给出了温度不均匀度沿径向的变化趋势，与光滑管相比，铺设多孔介质后的温度不均匀度明显减小，说明多孔介质有效的改善了径向的热分层现象。多孔介质改善热分层现象的原因是多孔介质内固体的填充提升了总导热系数，使得传热更加均匀，而微肋或凹坑更多的是增加的管内湍流的作用使得温度梯度更小，温度分布更加均匀，虽然实现原理不同，但最终效果是类似的。

2.3 孔隙率对氨裂解传热特性的影响

在多孔介质流动中，不同孔隙率下改变了粘性和惯性阻力系数，影响了相关的流动参数，进而改变了化学反应与传热传质过程。在本节，我们通过改变孔隙率来探究其对化学反应和传热传质的影响。多孔介质孔隙率 $\varepsilon = 0.25$、0.3、0.35、0.4。其他边界条件与表 3 中相同。

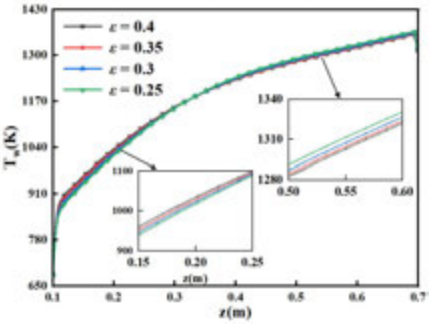


图 14 不同孔隙率条件下壁温随沿程变化

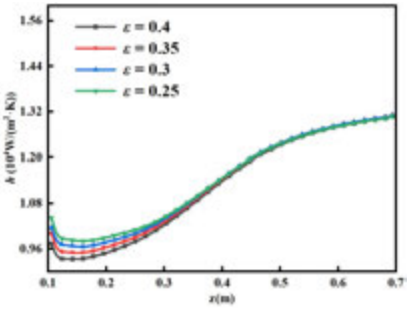
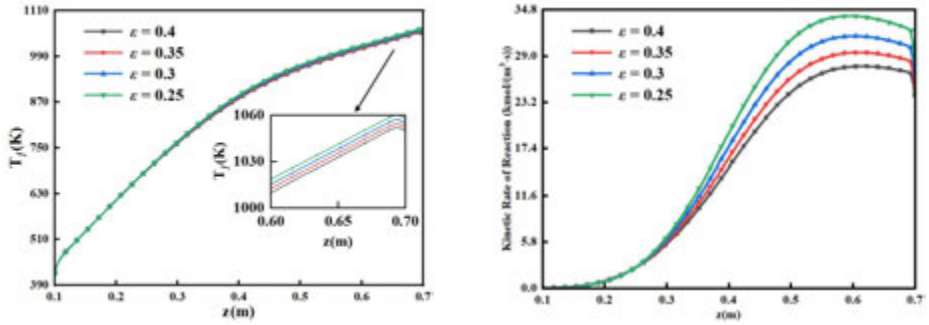


图 15 换热系数随沿程变化

图 14 给出了不同孔隙率条件下的加热面外壁温随沿程的变化趋势。在相同的热流条件下，加热段前部和后部呈现出不同的温度分布趋势，前半段随着孔隙率的降低壁面温度逐渐降低，而后半段随着孔隙率的降低壁面温度逐渐升高。造成这种现象的原因是：前半段由于入口温度较低，加之多孔介质对壁面处热分层情况的改善，无论是近壁面区域还是主流区域都没有发生化学反应，因此温度由多孔介质内部导热和对流换热情况决定。随着孔隙率的降低，固体占比逐渐增大，多孔介质域内部的平均导热系数增大，换热更加均匀，因此外壁温较低；而后半段由于流体温度较高，化学反应开始发生，温度上升速度逐渐减慢。多孔介质内部流体与壁面的温差逐渐减小，传热效率逐渐提升，但不同于光管流动，多孔介质内部流动时会在多孔介质与壁面间产生一层液膜，这层液膜会降低传热效率。同时，孔隙率越低，相应的流动阻力也就越大，流速的降低使得液膜更厚，传热效率更低，因此后半段会出现孔隙率越低壁面温度越高的情况。在实际使用中，应该按照不同情况选择合适的孔隙率，不应一味地增大或缩小。

图 15 给出了对流换热系数随沿程的变化趋势，不同孔隙率均呈现逐渐上升的趋势，但在加热段前部孔隙率越低对流换热系数越大，这是由于更低的孔隙率使得固体占比更大，前半段流体平均温度较低，多孔介质的平均导热系数对整体传热效率的影响更大。由于低孔隙率使得固体占比较高，因此传热情况更好，流体的对流换热系数也就更大，

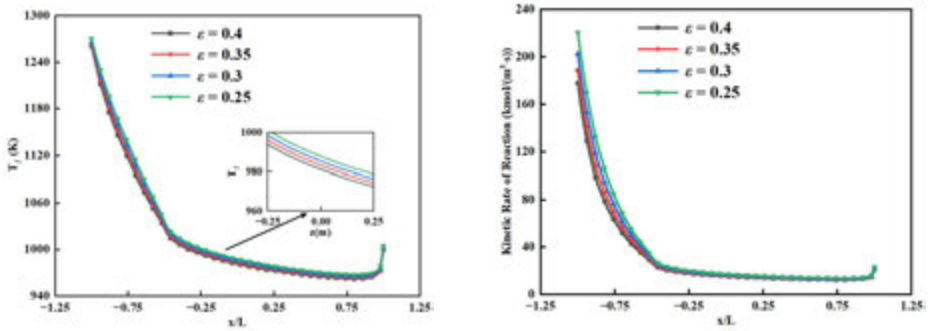
最大处提升约 6.7%。



(a) (b)

图 16 不同孔隙率条件下流体温度(a)和反应速率(b)随沿程变化

图 16 分别为不同孔隙率条件下流体温度(a)和化学反应速率(b)随沿程变化趋势。随着孔隙率的逐渐减小，多孔介质域的固体占比越来越大，粘性与惯性阻力越来越大，对流体流动产生了更大的阻碍作用，流体的热扩散能力也随之减弱，大孔隙率的截面等温线更向右侧也就是出口侧靠近，随着沿程距离的增加这种效果更为明显，从图 14(a)中也反映了相同的趋势，在临近加热段出口位置孔隙率越小，截面平均温度越高。因此，在加热段后部的化学反应速率也出现了类似的趋势，如图 14(b)所示。



(a) (b)

图 17 流体温度(a)与化学反应速率(b)沿径向变化

图 17 给出了在 z=0.6m 位置处的径向温度分布(a)和化学反应速率分布(b)。由于此处位置在加热后半段，因此呈现出随着孔隙率越低流体温度越高的趋势，由于温度较高，因此化学反应速率也与温度呈现相同的趋势，反应同样主要发生在多孔介质区域。

3 结论

本文引入氨作为冷却工质，进行了三维对流传热裂解数值模拟，与碳氢燃料进行了冷却特性对比。同时考虑铺设多孔介质后的两种不同结构以及不同孔隙率对传热特性的影响，得到了以下结论：

（1）按照正癸烷的再生冷却典型工况，利用氨进行对比。在相同工况下，加热壁面最高温度降低约 150K，平均降低 9.4%；对流换热系数提升 25%。同时，氨的转化率相比较正癸烷更低，因此氨利用更少的冷却剂消耗量得到了更好的冷却效果。

（2）铺设多孔介质后，两种结构的传热特性发生了较大改变。多孔介质改善了管内的热分层现象，同时在径向上降低了温度分布的不均匀性。在相似的氨转化率的条件下，明显降低了加热段入口的外壁温，降低比例约 45%，对流换热系数提升约 41.7%。

（3）不同孔隙率对管内流动传热特性的影响相对较小，在加热段前部孔隙率与外壁温成正比，后部成反比；在加热段前部对流换热系数随孔隙率减小而增大，最大提升约为 6.7%左右。

参考文献

[1] 徐亮, 孙子能, 席雷, 等. 先进重型燃气轮机冷却技术现状及发展[J]. 燃气轮机技术, 2022, 35(4): 1-10.
XU Liang, SUN Zi-Neng, XI Lei,et al. Status and development of advanced heavy-duty gas turbine cooling technology[J]. Gas turbine technology, 2022, 35(4): 1-10.

[2] 朱志劼, 田书耘, 范雪飞, 等. 考虑透平逐级冷却的重型燃气轮机热力学建模及关键参数影响分析[J]. 热力发电, 2023, 52(5): 72-81.
ZHU Zhi-Zhe, Tian Shu-Geng, FAN Xue-Fei, et al. Thermodynamic modeling and influence analysis of key parameters of heavy-duty gas turbine considering turbine stage cooling[J]. Thermal power generation, 2023, 52(5): 72-81.

[3] Ward T A, Ervin J S, Striebich R C, et al. Simulations of Flowing Mildly-Cracked Normal Alkanes Incorporating Proportional Product Distributions[J]. Journal of Propulsion and Power, 2004, 20(3): 394-402.

[4] 贾贞健. 正癸烷热裂解/引发裂解模型及其化学热沉特性研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2016.
Jia Zhen-Jian. INVESTIGATION ON KINETIC MODEL OF N-DECANE THERMAL/INITIATEN PYROLYSIS AND CHEMICAL HEAT SINK CHARACTERISTIC[D]. Harbin Institute of Technology,2016

[5] Feng Y, Zhang S, Wu K, et al. Numerical investigation of distribution of reaction rate during convective heat transfer with endothermic chemical reaction[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2017, 83: 1-7.

[6] Li X, Zhang Y, Zhang S, et al. Effects of pyrolysis on heat transfer enhancement for hydrocarbon fuel flow in unilateral heated channels with dimples[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 218: 119301.

[7] 龚科瑜. 超临界条件下高裂解率碳氢燃料传热传质特性研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2021.
Gong Keyu. STUDY ON HEAT AND MASS TRANSFERS OF HYDROCARBON FUEL WITH HIGH CONVERSION UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS[D]. Harbin Institute of Technology,2021.

[8] 段艳娟, 王乐清, 姜俞光, 等. 面向高马赫数固体超燃的液氨冷却特性[J]. 航空动力学报: 1-13.
DUAN Yan-Juan, WANG Le-Qing, JIANG Yu-Guang, et al. Cooling Characteristics of Liquid Ammonia for Hypersonic Solid-Fueled Scramjet. [J]. Journal of Aerospace Power: 1-13.

[9] Chellappa A S, Fischer C M, Thomson W J. Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al2O3 for PEM fuel cell applications[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 227(1-2): 231-240.

[10] Pourali M, Esfahani J A, Jahangir H, et al. Ammonia decomposition in a porous catalytic reactor to enable hydrogen storage: Numerical simulation, machine learning, and response surface methodology[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 55: 105804.

[11] Maleki H, Fulton M, Bertola V. Kinetic assessment of H2 production from NH3 decomposition over CoCeAlO catalyst in a microreactor: Experiments and CFD modelling[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128595.

[12] 马壮, 秦江, 李成杰, 等. 基于氨分解的 SOFC-GT 系统建模及分析[J]. 动力工程学报, 2023, 43(1): 109-116.
MA Zhuang, QIN Jiang, LI Cheng-Jie, et al. Modeling and Analysis of SOFC-GT System Based on Ammonia Decomposition[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2023, 43(1): 109-116.

[13] 万桂芹. 基于化学反应动力学的氨的均质压燃数值模拟[D]. 武汉理工大学, 2014.
Wan Gui-Qin. The HCCI Numerical Simulation of Ammonia Based on Chemical Reaction Kinetic. [D]. Wuhan University of Technology,2014.

[14] 秦江, 方珀洧, 王聪, 等. 双碳目标下的氨燃料航空动力研究进展及展望[J]. 推进技术: 1-19.
QIN Jiang, Fang Ji-Wei, WANG Cong, et al. Research Progress and Prospect of Ammonia Aviation PowerSystem under Background of Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals[J]. Journal of Propulsion Technology:1-19.

[15] 孙亚. 耦合氨分解吸热的固体氧化物燃料电池热管理方法的研究[D]. 中国矿业大学, 2022.
Sun Ya. Study on Thermal Management Methods of Solid Oxide Fuel Cell Coupling Endothermic Ammonia Cracking Reaction[D]. China University of Mining and Technology,2022.

[16] Zheng K, Yan Y, Sun Y, et al. An experimental study of ammonia decomposition rates over cheap metal catalysts for solid oxide fuel cell anode[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023.

[17] Zhu X, Pan D, Gao Y, et al. Heat transfer enhancement in a regenerative cooling channel using porous media[J]. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2023, 183: 109234.

[18] 韩之雄. 冷却通道内航空煤油氧化结焦沉积特性及其对换热影响[D]. 哈尔滨工业大学, 2022.
Han Zhi-Xiong, Characteristics of aviation kerosene oxidation and coking deposition in the cooling channel and its impact on heat transfer[D]. Harbin Institute of Technology, 2022.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：233237

PEMFC 催化层团聚体局部传质过程的孔尺度研究

豆少军，郝亮，刘红
大连理工大学能源与动力学院海洋能源利用与节能教育部重点实验室，辽宁大连 116024
haoliang@dlut.edu.cn; Tel.: +86-0411-82463813

摘要：本文重建了催化层团聚体多孔结构，并通过格子 Boltzmann 伪势模型模拟了团聚体中水的毛细冷凝过程，在此基础上利用孔尺度电化学模型研究了结构和操作湿度对团聚体局部传输阻力的影响。发现高湿度下（RH > 70%）形成的液态水改善了低 Nafion 含量团聚体的活性反应面积。对孔/离聚物界面的氧溶解阻力和薄膜效应导致的离聚物透氧性降低进行了量化，评估了不同操作湿度的团聚体有效因子。此外还提出了一种多尺度耦合策略，为宏观燃料电池模型中催化层建模提供了新思路。

关键词：质子交换膜燃料电池；阴极催化层；格子 Boltzmann 方法；团聚体；孔尺度模拟

0 前言

催化层（CL）是质子交换膜燃料电池（PEMFC）的核心部件，提升催化层中的传质效率以提高铂（Pt）催化剂利用率，从而实现燃料电池降本增效具有重要意义[1]。传统 Pt/C 基催化层是具有纳米孔结构的复合材料：直径 2–5 nm 的 Pt 催化剂颗粒沉积在尺寸 10–50 nm 的碳载体颗粒上，然后用全氟磺酸聚合物浸渍结合。催化层中通常使用两种类型的碳载体：低比表面积炭黑（LSC），如 Vulcan XC-72；和高比表面积炭黑（HSC），如 KetjenBlack。在 LSC 基电极中 Pt 颗粒沉积在碳表面；而 HSC 基电极中约 70%的 Pt 颗粒位于碳颗粒内的微孔中[2]。SEM 图像[3]显示催化层由次级孔网络分隔的团聚体组成，如图 1(a)所示。更高分辨率的 TEM 图像表明团聚体内具有小于约 30 nm 的初级孔[2]。在 PEMFC 运行过程中，反应气从次级孔主网扩散到团聚体内的初级孔中。在团聚体内，由离聚物和可能存在的液态水组成的渗透网络决定了 H^+对 Pt 表面的可及性，而反应气则通过初级孔、离聚物和液态水组成的复杂网络传输。

连续尺度燃料电池模型已被广泛用于确定催化层中氧气传质阻力的来源[4]。在宏观模型中团聚体通常由图 1(b)所示的核-壳结构近似，这种结构假设由 Pt/C 和离子膜的混合物构成反应活性内核，其外部覆盖了均匀的离子膜外壳，催化层由这种核-壳团聚体堆积而成。作为催化层的子网格模型，其提供体积电流密度源项来计算催化层的电流密度分布。尽管使用广泛，但核-壳团聚体模型不能与 SEM 观察直接关联，也没有捕捉到 Pt、离聚物和孔界面之间的局部物理现象[5]。

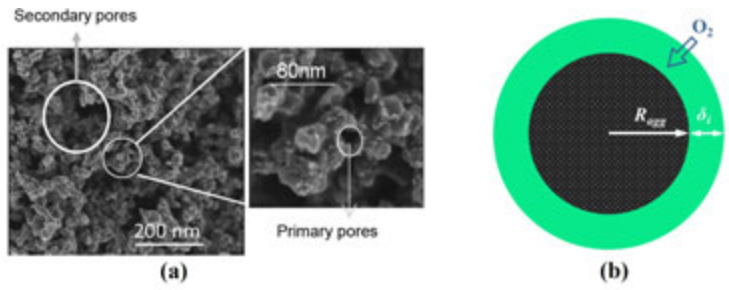


图 1 (a)催化剂层的 SEM 图像[3]；(b) 理想化核壳团聚体模型

由于催化层的纳米级结构，直接观测其内部的传输过程仍十分困难，基于极限电流法的异位测量被广泛使用。通过改变氧气分压，氧传质阻力被区分为依赖压力的部分（分子扩散）和压力无关的部分（Knudsen 扩散或跨离子膜的传输）。目前的共识是，高电流密度下的显著性能损失与团聚体内压力无关的局部传输阻力有关[6, 7]，且随着 Pt 负载减少出现了额外的电压损失。在宏观团聚体模型中，改变 Pt 负载只影响中低电流下的电池性能，而获得的极限电流密度对 Pt 负载不敏感[6, 7]。低 Pt 负载时的额外电压损失被认为与 Pt 颗粒周围的离子膜有关[8]，并提出了几种可能机制来解释：随着 Pt 负载减小，氧气通过离子膜的传输路径变长[9]；离子膜中的氧扩散率可能明显低于 Nafion 本体材料的值[10]；由于氧在离子膜界面的溶解速率和 Pt 表面的吸附率有限，在孔/离子膜或离子膜/Pt 界面存在额外的界面阻力[11]。量化不同传输阻力的大小对于提高催化层的传质效率非常重要，然而这些阻力紧密耦合，难以单独评估。

作为异位实验和宏观模型的补充方法，基于真实催化层结构的孔尺度模拟已成为催化层建模的最新趋势。为阐明局部传输阻力的来源，已报道了一些关于团聚体传输过程的孔尺度研究。Chen 等人[12]基于孔尺度模型发现，通过考虑孔/离子膜界面的氧溶解阻力，预测的局部传输阻力与极限电流实验数据吻合良好。此外，由于低温运行和纳米级孔隙，一般认为水在催化层的凝结不可避免。然而由于苛刻的实验条件，不能原位观察液态水的分布。液态水为失活的 Pt 颗粒提供额外的质子路径。Shinozaki 等人[13]发现，HSC 在潮湿条件（100%RH）下的电化学活性面积（ECSA）比干燥条件（20%RH）增加了约 60%。高湿度下离子膜的水合有助于降低欧姆电阻，然而由于孔堵塞和液态水膜的形成，氧传输阻力也急剧变化。

本文旨在进一步了解团聚体结构和工作湿度对电极性能的影响。首先采用数值方法重建了多孔团聚体结构，然后利用格子 Boltzmann（LB）伪势模型模拟了团聚体中水的毛细凝结过程。在获得不同湿度下团聚体中的液态水分布后，模拟了氧气在团聚体中的反应传输过程。

1 多孔团聚体的结构重建及验证

1.1 多孔团聚体结构的重建

在重建团聚体结构之前首先确定各成分的体积分数。其中碳体积分数ε_c直接指定，Pt 体积分数ε_{Pt}和离聚物体积分数ε_i分别由γ_{Pt}（单位催化层表面积的铂载量，mg cm^{-2}）

和 I/C（离聚物与碳重量比）决定：

$$\varepsilon_{\mathrm{Pt}} = \gamma_{\mathrm{Pt}} / \rho_{\mathrm{Pt}} (1 - \varepsilon_{se}) L_{CL}\ ,\ \ \varepsilon_i = \mathrm{I/C} \cdot \rho_c \varepsilon_c / \rho_i \tag{1}$$

上式中 L_{CL} 为催化层厚度，ε_{se} 为次级孔体积分数。ρ_c，ρ_{Pt} 和 ρ_i 分别表示碳、Pt 和离聚物的密度。表 1 列出了结构参数的具体值。

表 1 团聚体结构参数

参数	取值
d_c	32 nm
ε_c	0.5[13]
ρ_{Pt}	21.45 g cm^{-3}
ρ_c	1.8 g cm^{-3}
ρ_i	2.0 g cm^{-3}
I/C	0.3~0.8
γ_{Pt}	0.025~0.4 mg cm^{-2}
L_{CL}	10 μm
ε_{se}	0.5[13]

通过随机重建方法重构多孔团聚体，首先设置一个网格分辨率Δ = 2 nm 的立方型计算域，然后在域中心设置直径为 d_{agg} 的球形空间Ω。通过在空间Ω中依次添加碳载体、Pt 和离聚物进行重建。其中考虑了直径为 d_c 的 LSC 型碳载体，在随机添加碳球过程中要求碳球间以规定公差重叠，以保证电子传导性。图 2(a)显示了生成的碳载体骨架。随后，直径 2 nm 的 Pt 颗粒被随机添加到碳载体表面，当前结构中 Pt 的比表面积为 62 m^{2}g^{-1}，接近实验测量范围（50~80 m^{2}g^{-1}）[14]。基于生成的 Pt/C 结构，将离聚物添加到 Pt/C 表面。研究发现在离聚物和 Pt/C 颗粒的自组装过程中，离聚物倾向于粘附在碳载体上并使局部曲率最小化[2]。考虑到离聚物的粘合剂效应，本文提出通过概率控制使离聚物优先填充局部高曲率部位，例如碳载体颗粒之间的缝隙。当离聚物体积分数 ε_i 达到设定的 I/C 后，团聚体中自然形成初级孔，最终的多孔团聚体结构如图 2(b)所示。

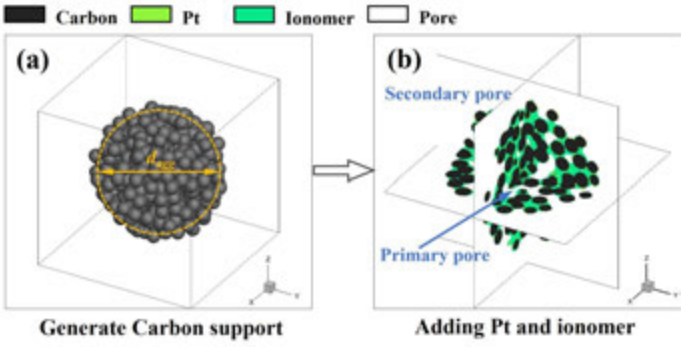


图 2 (a) 生成的碳载体骨架；(b) 多孔团聚体结构

1.2 团聚物结构验证和分析

本文重建了具有不同 I/C 的直径 d_{agg} = 300 nm 的团聚体，如图 3(a)所示。可以看出碳载体骨架的结构相当复杂，Pt 催化剂随机分布在碳表面，与图 3(b)所示 Cetinbas 等人[15]结合 Nano-CT、超小角 X 射线散射、TEM 和 BET 测量获得的结构一致。值得注意的是，当 I/C = 0.8 时当前团聚体中的初级孔被离子膜完全填充，而图 3(b)中，在相同ε_c和 I/C 下仍观察到相当大的孔体积分数。引起差异的原因在于本文的 I/C 在团聚体水平评估，而图 3(b)的 I/C 是在整个电极水平评估的，而在相邻团聚体之间还需要额外的离聚物进行连接。

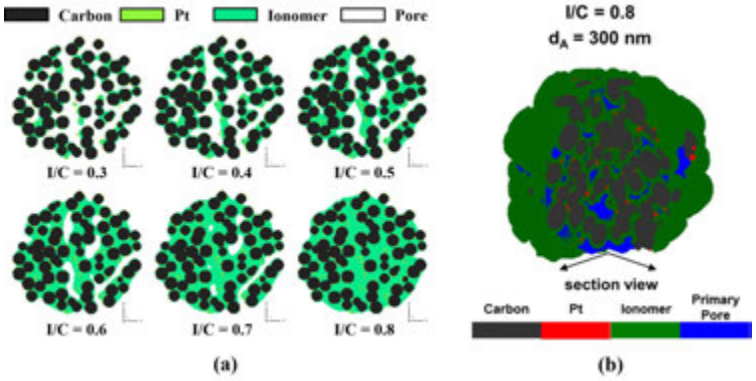


图 3 (a) 具有不同 I/C 的团聚体结构；(b) Cetinbas 等人的显微成像结果[15]

还对初级孔孔径分布和离子膜厚度进行了表征，其中离子膜厚度定义为 Pt 颗粒和孔/离聚物界面之间的最短距离。图 4(a)和 4(b)分别显示了不同 I/C 下的孔径分布和离子膜厚度分布，结果表明团聚体中的孔径分布和离子膜厚度强烈依赖于 I/C。从图 4(a)可以看出初级孔小于 30 nm 且峰值约为 20 nm，与显微观测结构一致[15]。图 4(b)表明，离子膜厚度随 I/C 增加而逐渐增大，离子膜平均厚度从 I/C = 0.3 时的 5 nm 增加到 I/C = 0.7 时的 24 nm。此外，在 I/C = 0.4~0.5 处获得的结果与 Cetinbas 等人[15]在 I/C = 0.8（电极水平）的催化层中测量结果接近。

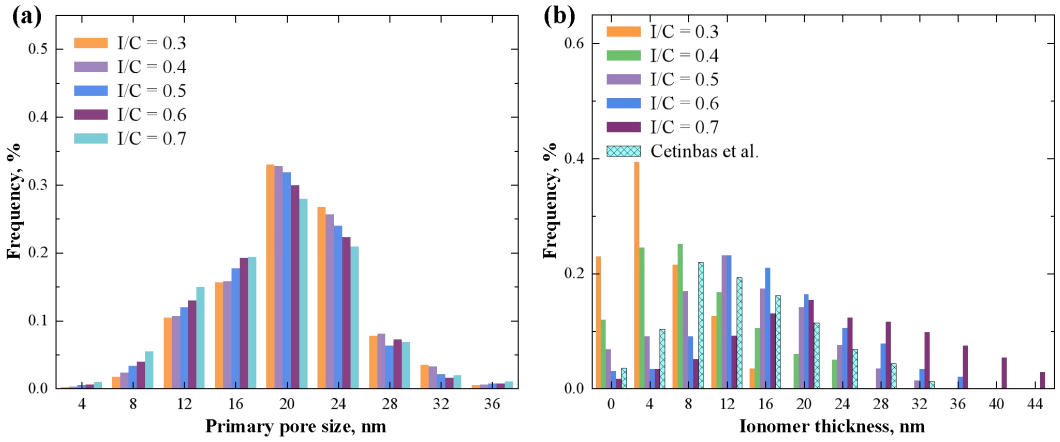


图 4 不同 I/C 下团聚体的(a) 初级孔径分布和 (b) 离子膜厚度分布

2 孔尺度模型

2.1 用于毛细冷凝模拟的 LB 伪势模型

本文基于毛细冷凝理论考虑了反应产物水在团聚体中的分布。Kelvin 方程预测了作为孔径 d_p 函数的平衡蒸汽压 P_v：

$$\mathrm{RH}=\frac{p_v}{p_{sat}}=\exp\left(\frac{-4\sigma V_m}{d_p RT}\cos\theta\right) \tag{2}$$

其中 RH 表示相对湿度，P_{sat} 为饱和压力。σ 和 V_m 分别代表水的表面张力和摩尔体积，θ 是孔壁的接触角。通过一个多松弛时间 D3Q19 LB 伪势模型来模拟团聚体中的毛细冷凝过程，模型细节和验证过程可以在文献[16]中找到，限于篇幅不作赘述。

本文考虑了不同材料的润湿性差异。假定 Pt 完全亲水($\theta_{Pt}=0°$)；炭黑微亲水($\theta_c=80°$)；Nafion 离聚物的润湿性相对复杂，研究表明 Nafion 材料吸水后的后退角约为 30°[17]，因此，离子膜的接触角θ_i设定为 30°。在毛细凝结过程模拟中，缓慢改变次级孔的水蒸气压力，这导致准平衡条件下 RH 的持续变化，同时记录团聚体中的液态水分布演变过程。在获得催化层内的相对湿度-水饱和度关系后，充水的团聚体进一步用于电化学过程模拟。

2.2 电化学过程控制方程

由于团聚体尺寸较小，可以在团聚体内假设等温和等电位[9]。忽略次级孔的氧传输阻力，次级孔氧浓度 C_{se} 设为恒定值。孔尺度电化学模型考虑了氧气从次级孔向初级孔的扩散；孔/离子膜和孔/液态水界面的氧溶解；离子膜和液态水内的氧扩散；以及活性 Pt 表面的氧消耗。

氧在初级孔的扩散遵循 Fick 定律：

$$\nabla\cdot\left(D_{\mathrm{p}}\nabla C_{\mathrm{p}}\right)=0 \tag{3}$$

其中 C_{p} 是孔隙中的氧浓度，D_{p} 是考虑分子扩散和 Knudsen 扩散的总扩散率：

$$D_{\mathrm{p}}=\left(D_{\mathrm{Kn}}^{-1}+D_{\mathrm{b}}^{-1}\right)^{-1} \tag{4}$$

其中分子扩散率 D_{b} 和 Knudsen 扩散率 D_{Kn} 计算为：

$$D_{\mathrm{b}}=0.22\times10^{-4}\frac{(T/293.2)^{1.5}}{p/101325},\ D_{\mathrm{Kn}}=\frac{d_{\mathrm{p}}}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{5}$$

其中 T 和 p 分别代表温度和压力。R 和 M 代表通用气体常数和氧分子量。d_p 是特征孔径，当前定义为初级孔的平均孔径。

在孔/离子膜界面和孔/水膜界面，氧气的溶解平衡通过 Henry 定律描述：

$$C_i=C_{\mathrm{p}}/H_i,\ C_l=C_{\mathrm{p}}/H_l \tag{6}$$

其中 C_i 和 C_l 分别代表孔/离子膜和孔/水膜界面的溶解氧浓度，H_i 和 H_l 分别代表 Nafion 和水中的 Henry 常数。此外，如果 Nafion 表面的氧溶解速率 k_{dis} 是有限的，则在孔/离聚物界面存在额外的氧溶解阻力[12]：

$$D_{\mathrm{p}}\frac{\partial C_{\mathrm{p}}}{\partial n}=-k_{\mathrm{dis}}(C_{i,1}-C_{i,2})=\frac{-1}{R_{\mathrm{dis}}}(C_{i,1}-C_{i,2}) \tag{7}$$

其中 R_{dis} 是界面溶解阻力，n 表示界面的法线方向。在离聚物和液态水内部，氧传输受 Fick 定律控制：

$$\nabla\cdot\left(D_i\nabla C_i\right)=S_\phi,\ \nabla\cdot\left(D_l\nabla C_l\right)=S_\phi \tag{8}$$

其中 D_i 和 D_l 分别代表离聚物和液态水内的氧扩散率。氧消耗源项 S_ϕ 通过下式计算：

$$S_\phi=\begin{cases}\dfrac{n_bK_c}{4F\Delta}, & \text{in active nodes}\\ 0, & \text{others}\end{cases} \tag{9}$$

上式中活性位点（active node）是指与 Pt 催化剂接触的离聚物节点或液态水节点。n_b 表示被 Pt 占据的相邻节点数量，Δ 是网格分辨率。F 是法拉第常数。氧还原反应反应（ORR）速率系数 K_c 由 Tafel 方程确定：

$$K_c=i_0\left(\frac{C_{\mathrm{i}}}{C_{\mathrm{ref}}}\right)^{\gamma}\exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}\eta\right) \tag{10}$$

其中 i_0 为交换电流密度，γ 表示 ORR 反应级数，α 为反应传递系数，η 为活化过电势，C_{ref} 为参考氧浓度。模拟收敛后，体积电流密度 i_v 由以下式计算：

$$i_v=\frac{\sum n_b\Delta^2K_c}{V_{agg}/(1-\varepsilon_{se})} \tag{11}$$

其中 V_{agg} 是团聚体体积。由于次级孔较低的传输阻力，假设 i_v 在催化层中分布均匀[12]。因此，催化层输出电流密度 I_{CL} 计算为：

$$I_{CL}=i_vL_{\mathrm{CL}} \tag{12}$$

极限电流法已被广泛用于测定催化层中的氧传输阻力。当 Pt 表面的氧耗尽时，I_{CL} 达到极限电流密度 I_{lim}。则局部氧传输阻力由下式确定：

$$R_{local}=\frac{C_{se}}{I_{\mathrm{lim}}/4F} \tag{13}$$

本文中模拟参数的取值见表 2。其中对于离聚物内的氧扩散率 D_i 和 Henry 常数 H_i 有必要进一步说明。针对 Nafion 薄膜的实验研究表明[18, 19]，用于催化层的离聚物薄膜的氧传输特性与 Nafion 本体有明显差异，但“薄膜效应”的起源尚不清楚，并且离聚物的氧传输特性表现出明显的湿度依赖。本文考虑了离聚物的氧扩散率和 Henry 常数对湿度的依赖关系，根据 Kudo 等人[18]的研究，在 30%~100%的 RH 范围内，离聚物的氧渗透率 $D_{\mathrm{i}}/H_{\mathrm{i}}$ 与 RH 的关系拟合为 $(D_i/H_i)/(D_{\mathrm{i},0}/H_{\mathrm{i},0})=0.28+0.39\mathrm{RH}+0.34\mathrm{RH}^2$，其中 $(D_{\mathrm{i},0}/H_{\mathrm{i},0})$ 是 Nafion 完全水合时的氧渗透率。

表 2 模拟参数[18, 20]

参数	取值

T	333.15 K
p	1.5 atm
C_{se}	1 mol m^{-3}
H_i (at 100%RH)	38.9
H_l	43.0
D_i (at 100%RH)	5.9E−10 m^2 s^{-1}
D_l	2.04E−9 m^2 s^{-1}
γ	1.0
i_0	0.01 A m^{-2}
α	0.615
C_{ref}	40.96 mol m^{-3}

2.3 数值模型及模拟条件

上述控制方程通过多松弛时间 D3Q7 LB 扩散模型进行求解，氧浓度分布函数的演化方程在矩空间表示为：

$$g_\alpha\left(\mathbf{x}+\mathbf{e}_\alpha\delta t,t+\delta t\right)-g_\alpha(\mathbf{x},t)=-\mathbf{M}^{-1}\mathbf{\Lambda}\left(\mathbf{m}_\alpha(\mathbf{x},t)-\mathbf{m}_\alpha^{\mathrm{eq}}(\mathbf{x},t)\right)+\omega_\alpha S_\phi(\mathbf{x},t)\delta t \tag{14}$$

其中 $g_\alpha(\mathbf{x}, t)$表示 t 时刻 $\mathbf{x}$ 格点α方向的氧浓度分布函数，S_ϕ代表源项，δt 是时间步长。ω_α是方向权重系数。上式中矩 $\mathbf{m}_\alpha(\mathbf{x}, t)$与分布函数 $g_\alpha(\mathbf{x}, t)$的关系为 $\mathbf{m} = \mathbf{Mg}$，其中 $\mathbf{M}$ 是转换矩阵[21]。平衡矩 $\mathbf{m}^{\mathrm{eq}}$定义为：

$$\mathbf{m}^{\mathrm{eq}}=C(1,0,0,0,3/4,0,0)^{\mathrm{T}}, \tag{15}$$

弛豫矩阵$\mathbf{\Lambda}$定义为：

$$\mathbf{\Lambda}^{-1}=\mathrm{diag}(1,\ \tau_D,\ \tau_D,\ \tau_D,\ 1,\ 1,\ 1) \tag{16}$$

上式中 $\tau_D=0.5+4D_{LB}\,\delta t/(\delta x)^2$，$D_{LB}$是格子单位的氧扩散率。宏观浓度 C 计算为：

$$C=\sum_{\alpha=0}^{6}g_\alpha \tag{17}$$

次级孔中，恒定氧浓度采用一阶平衡分布边界条件：

$$g_\alpha(\mathbf{x},t)=\omega_\alpha C_{se},\quad C_{se}=\mathrm{Const} \tag{18}$$

在孔/离聚物界面，根据 Chen 等人提出的边界条件格式进行处理[12]，

$$g_\alpha\left(\mathbf{x}_{\mathrm{p}},t+\Delta t\right)=\frac{1}{-R_{\mathrm{dis}}\dfrac{\Delta x}{4\Delta t}-\dfrac{1}{H_i}-1}\left[\left(-R_{\mathrm{dis}}\frac{\Delta x}{4\Delta t}+\frac{1}{H_i}-1\right)\hat{g_{\bar{\alpha}}}\left(\mathbf{x}_{\mathrm{p}},t\right)-2\hat{g_\alpha}\left(\mathbf{x}_{\mathrm{i}},t\right)\right] \tag{19a}$$

$$g_{\bar{\alpha}}\left(\mathbf{x}_{\mathrm{i}},t+\Delta t\right)=\frac{1}{-R_{\mathrm{dis}}\dfrac{\Delta x}{4\Delta t}-\dfrac{1}{H_i}-1}\left[\left(-R_{\mathrm{dis}}\frac{\Delta x}{4\Delta t}+\frac{1}{H_i}-1\right)\hat{g_\alpha}\left(\mathbf{x}_{\mathrm{i}},t\right)-\frac{2}{H_i}\hat{g_{\bar{\alpha}}}\left(\mathbf{x}_{\mathrm{p}},t\right)\right] \tag{19b}$$

其中 $\bar{\alpha}$ 表示α的反方向。$\mathbf{x}_p$ 和 $\mathbf{x}_i$ 表示界面上相邻的孔节点和离聚物节点。上述方案也适用于孔/液态水界面。

在 LB 模型中，物理参数通过表 3 中列出的单位转换系数转换为晶格变量。

表 3 单位转换系数

单位转换系数	取值
长度, ζ_l	2×10^{-9} m
时间, ζ_t	2.097×10^{-11} s
氧气浓度, ζ_C	1 mol m^{-3}
氧气扩散率, ζ_D	7.631×10^{-7} m^2 s^{-1}
氧气反应源项, ζ_S	4.769×10^{10} mol m^{-3} s^{-1}

3 结果分析

3.1 团聚体中的液态水分布

基于 2.1 节的模型模拟了水在团聚体中的毛细冷凝，图 5 显示了不同 RH 下典型团聚体（I/C = 0.4）中的液态水分布。在低湿度下（RH < 70%），产物水以气态形式存在；当 RH 达到约 80%，在局部孔径较小区域观察到冷凝水形成的液桥；随着 RH 进一步增加初级孔逐渐被冷凝水填充。结果表明在不同的工作湿度下，冷凝水将在团聚体中形成复杂网络，这与许多宏观团聚体模型中水膜均匀包裹团聚体的假设不同[22, 23]。正确认识液态水分布对于估计局部传质阻力至关重要，关于传质阻力的讨论在下节给出。

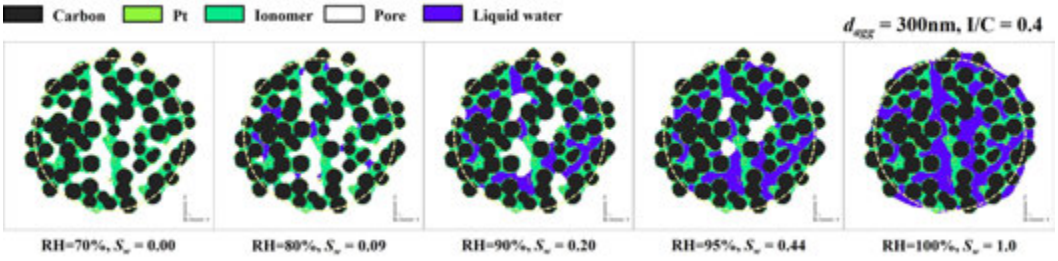


图 5 不同 RH 下团聚体内的液态水分布

冷凝水为催化层中失活的 Pt 颗粒提供了额外的质子路径，如果液态水或离子膜覆盖的 Pt 表面都具有反应活性，液态水可能对改善 ECSA 发挥重要作用。一项研究[13]采用一氧化碳汽提技术发现，ECSA 对 RH 的依赖性很强。图 6 显示了团聚体中无量纲 ECSA（活性 Pt 表面积与 Pt 总表面积之比）随 RH 的变化。对于离聚物覆盖不足（I/C<0.5）的情况，在高 RH 下形成的液态水改善了 ECSA。根据第 1.2 节的讨论，尽管电极水平 I/C 通常在 0.8~1.0 范围内，但由于催化层中的离聚物分布不均匀，仍存在许多小 I/C 的团聚体。因此，液态水仍有望在改善 ECSA 方面发挥积极作用。

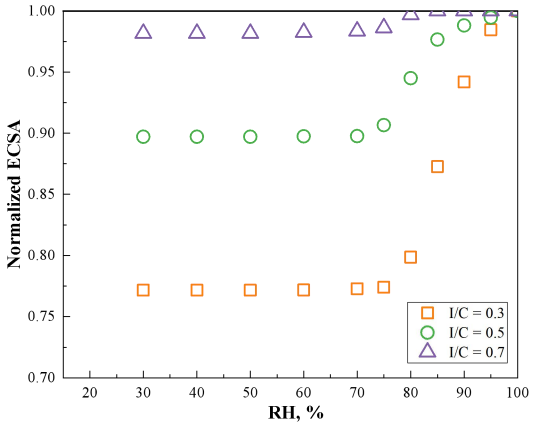


图 6 LB 模拟的无量纲 ECSA-RH 关系

3.2 干燥团聚体的局部传输阻力

在 0.025~0.4 mg cm^{-2} 的γ_{Pt}范围内，讨论了极限电流密度下的局部传输阻力 R_{local}，其中η设置为−0.9V 以获得极限电流密度。图 7(a)显示了典型团聚体（I/C = 0.4）在干燥条件下（RH = 50%）的 R_{local}，并与极限电流实验结果[8, 10, 24, 25]进行了比较。由于极限电流测量中通常使用较低的氧分压以避免形成液态水，因此使用干燥条件的模拟结果进行比较，此外在模拟中没有考虑孔/离聚物界面的额外溶解阻力（即 R_{dis} = 0）。图 7(a)显示，R_{local} 随γ_{Pt}的减少而非线性增加。模拟结果与实验定性一致[8, 10, 24, 25]，由于低 Pt 负载下反应位点减少，氧耗尽前在离子膜内的传输距离更长，导致 R_{local} 更高。相反，在核-壳团聚体模型中，氧气穿过离子膜后在反应内核表面耗尽，因此不能准确预测 Pt 负载对 R_{local} 的影响[9]。

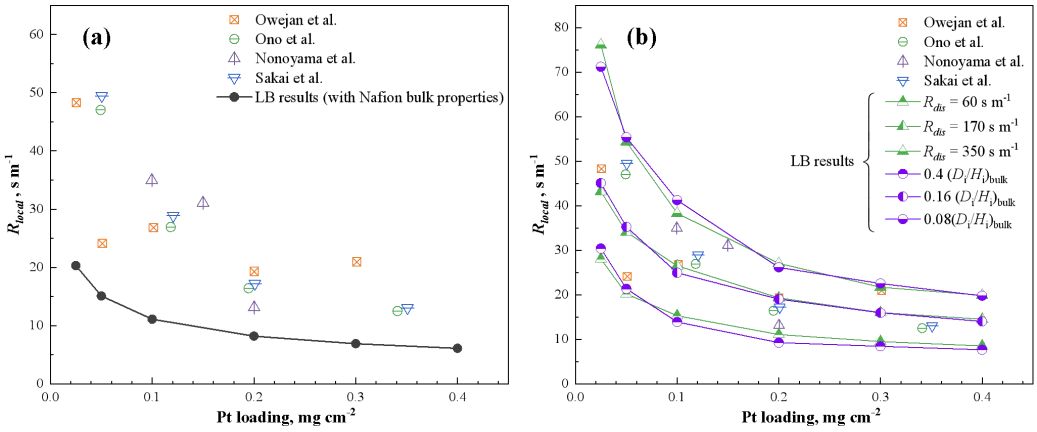


图 7 干燥条件下 R_{local} 随γ_{Pt}的变化，还添加了极限电流数据[8, 10, 24, 25]进行比较

此外，图 7(a)显示模拟的 R_{local} 绝对值始终低于实验结果。如引言部分所述，引起差异的可能原因包括孔/离聚物界面的额外氧溶解阻力；离聚物的“薄膜”效应；以及离聚物/Pt 界面的额外氧吸附阻力。由于孔/离聚物界面和离聚物/Pt 界面的电阻不易区分[26]，本文中对这两个串联的界面电阻合并考虑。假设孔/离聚物界面的额外氧溶解阻力引起了差异，图 7(b)显示了考虑不同 R_{dis} 值的模拟结果。可以看出当 R_{dis} 分别为 60 s m^{-1}

和 350 s m^{-1}时，模拟的 R_{local}接近实验数据的下限和上限。在 50%RH 时，离子膜内的氧扩散率为 3.1E−10 m^2 s^{-1}，因此氧溶解阻力相当于在 Pt 表面额外覆盖了 19–108 nm 的离子膜。另一方面，如果认为额外的传输阻力是由离聚物薄膜效应引起的，图 7(b)显示了对离子膜的氧渗透率 D_i/H_i进行修正的结果。可以看出当 D_i/H_i约为 Nafion 本体材料的 0.4 和 0.08 倍时，模拟的 R_{local}分别接近实验数据的下限和上限，此外 D_i/H_i约为本体材料 0.16 倍时的 R_{local}与实验值符合良好，这个值被用于后续模拟。

3.3 液态水对局部传质阻力的影响

上节讨论了干燥团聚体的氧传输阻力，在燃料电池运行中，离子膜的氧渗透率随 RH 发生变化，并且液态水也会引入额外的三相位点和传输阻力。因此，进一步分析了不同 RH 下的团聚体有效因子φ_{agg}。φ_{agg}定义为实际电流密度与不考虑氧传输阻力的电流密度之比。

图 8 显示了运行湿度对φ_{agg}的影响，可以看出φ_{agg}是η的强函数，φ_{agg}随 ORR 动力学的加快而减小。在相同的η下，φ_{agg}随 RH 先增大后减小。在 30%~70%RH 范围内，由于团聚体内没有液态水形成，而离子膜的氧渗透率 D_i/H_i随 RH 的增加而增加，因此φ_{agg}也随着氧传输阻力的减小而增大。随着 RH 进一步升高，液态水逐渐堵塞初级孔并在离聚物表面形成水膜，但同时也提高了 ECSA。图 8 的结果表明，一旦在约 80%RH 下形成液态水后，φ_{agg}随着液态水饱和度 S_w的增加而持续减小。对于当前 LSC 基团聚体，I/C 为 0.4 时无量纲 ECSA 约为 0.86，因此团聚体内的反应活性面积并不主要依赖于液态水的活化作用。相反冷凝水会恶化氧气传质过程，导致φ_{agg}减小。

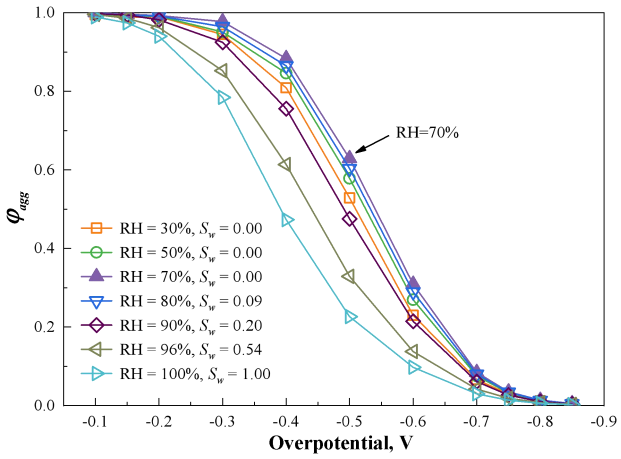


图 8 不同运行湿度下φ_{agg}随η的变化

为更清晰地显示液态水对氧气传质的影响，图 9 显示了干燥（RH = 50%, S_w = 0.0）和液态水完全填充（RH = 100%, S_w = 1.0）的团聚体内的氧浓度云图，其中考虑了−0.2V 和−0.8V 两个典型η值。由于在孔/离聚物界面和孔/液态水界面存在浓度阶跃，离聚物中的氧浓度 C_i和液态水中的氧浓度 C_l分别乘以 Henry 常数 H_i和 H_l进行显示。

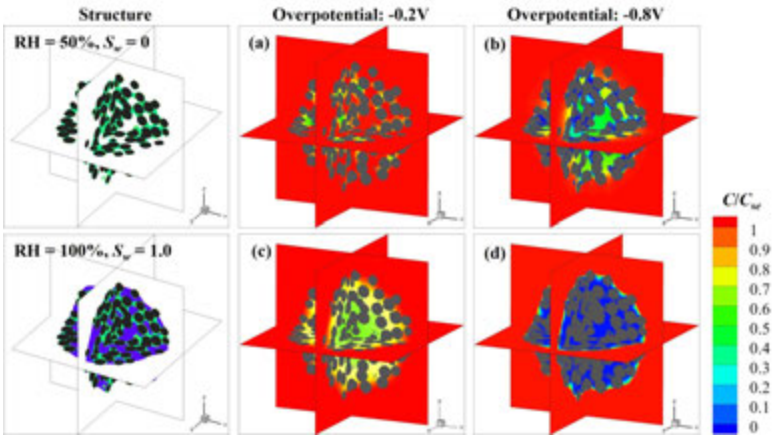


图 9 典型η下干燥和完全充水团聚体内的氧浓度云图

从图 9 可以发现，干燥团聚体初级孔内的氧浓度始终与 C_{se} 非常接近。而离聚物中的氧浓度仅在$\eta = -0.2$V 时没有明显下降，高过电势下离子膜内的氧浓度出现了明显下降。结果表明即使在浓差极化区域，氧气也能渗透到团聚体内部，传质限制主要来自于离聚物中的缓慢氧扩散。而对于液态水完全填充的团聚体，仅当η较小时氧气可以渗透到团聚体内部。高过电势下在团聚体外表面出现了明显的氧浓度梯度，团聚体内的氧浓度显著降低，传质受限导致团聚体内大部分 Pt 颗粒没有被有效利用。

3.4 多孔团聚体模型的多尺度耦合方法

作为催化层子网格模型，孔尺度团聚体模型可以通过提供源项与宏观电池尺度模型耦合，如图 10(a)所示。耦合方案如下：

首先，进行充分的孔尺度模拟，建立不同运行参数（η, C_{se}, RH 等）下φ_{agg}的数据库；进一步采用插值方案或拟合关系式来获得φ_{agg}与运行参数的对应关系，通过φ_{agg}实现孔尺度模型和连续尺度模型之间的交互。以运行湿度 RH 为例，根据典型团聚体（I/C = 0.4，γ_{Pt}=0.1 mg cm^{-2}）的模拟结果将φ_{agg}与 RH 的关系可以拟合为$\varphi_{agg} = [1+10^{(-5.32\eta-C)}]^{-1}$，如图 10(b)所示。则团聚体体积电流密度 i_v进一步计算为：

$$i_v = \varphi_{agg} i_{v,0} \tag{20}$$

其中 $i_{v,0}$表示在过电势η下不考虑局部传输阻力的体积电流密度（即假设 Pt 表面的氧浓度等于 C_{se}）。通过应用上式，可以避免在催化层层每个离散网格内求解孔尺度模型带来的巨大计算量。宏观模型离散网格内的氧气、质子和电子反应源项计算为：

$$j_{O_2} = n_{agg}\frac{i_v}{4F}, j_{H^+} = n_{agg} i_v, j_{e^-} = n_{agg} i_v \tag{21}$$

其中 n_{agg}是每个离散网格内的团聚体数目。上述多尺度模拟策略可以实现孔尺度团聚体模型与宏观模型的高效交互，为宏观燃料电池模型中催化层建模提供了新思路。

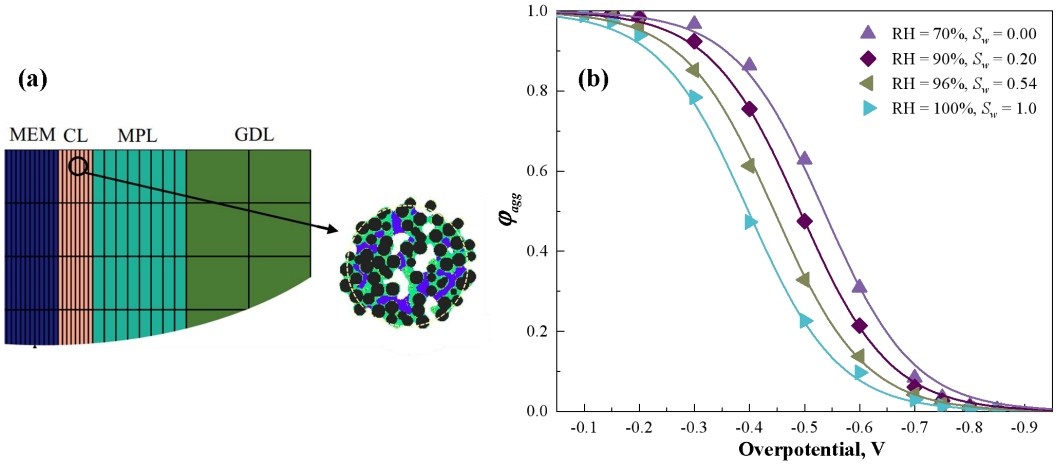


图 10 (a) 多尺度耦合方法示意图；(b) 不同 RH 下φ_{agg}与η的拟合关系

4 结论

本文通过模拟多孔团聚体中水的毛细冷凝过程，获得了团聚体内的相对湿度-饱和度关系。研究发现在 70%~100%RH 范围内，团聚体中形成了复杂的液态水网络，液态水改善了低离聚物负载团聚体的电化学活性面积。进一步利用孔尺度电化学模型研究了团聚体结构和操作湿度对局部传输阻力的影响。通过评估干燥团聚体的局部传输阻力，发现在孔/离子膜界面存在 60~350 s m^{-1} 的氧溶解阻力，或薄膜效应导致离聚物透氧性降低为 Nafion 材料的 0.08~0.4 倍。团聚体局部传质阻力在 70%RH 下达到最低，更高湿度下形成的冷凝水恶化了氧气传质过程，导致 Pt 质量活性较低。此外，本文还提出通过团聚体有效因子将孔尺度团聚体模型与宏观燃料电池模型耦合的高效催化层建模策略。

参考文献

[1] Jiao K, Xuan J, Du Q, et al. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells. Nature, 2021, 595(7867): 361-369.

[2] Park Y C, Tokiwa H, Kakinuma K, et al. Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells. Journal of Power Sources, 2016, 315: 179-191.

[3] Salari S, Stumper J, Bahrami M. Direct measurement and modeling relative gas diffusivity of PEMFC catalyst layers: the effect of ionomer to carbon ratio, operating temperature, porosity, and pore size distribution. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(34): 16704-16718.

[4] Weber A Z, Borup R L, Darling R M, et al. A critical review of modeling transport phenomena in polymer-electrolyte fuel cells. Journal of The Electrochemical Society, 2014, 161(12): F1254.

[5] Cetinbas F C, Ahluwalia R K. Agglomerates in polymer electrolyte fuel cell electrodes: Part II. Transport characterization. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165(13): F1059.

[6] Cetinbas F C, Advani S G, Prasad A K. A modified agglomerate model with discrete catalyst particles for the PEM fuel cell catalyst layer. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(8): F750.

[7] Darling R M. A hierarchical model for oxygen transport in agglomerates in the cathode catalyst layer of a polymer-electrolyte fuel cell. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165(9): F571.

[8] Nonoyama N, Okazaki S, Weber A Z, et al. Analysis of oxygen-transport diffusion resistance in proton-exchange-membrane fuel cells. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158(4): B416.

[9] Yoon W, Weber A Z. Modeling low-platinum-loading effects in fuel-cell catalyst layers. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158(8): B1007.

[10] Ono Y, Ohma A, Shinohara K, et al. Influence of equivalent weight of ionomer on local oxygen transport resistance in cathode catalyst layers. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(8): F779.

[11] Kudo K, Suzuki T, Morimoto Y. Analysis of oxygen dissolution rate from gas phase into Nafion surface and development of an agglomerate model. ECS Transactions, 2010, 33(1): 1495.

[12] Chen L, Zhang R, Kang Q, et al. Pore-scale study of pore-ionomer interfacial reactive transport processes in proton exchange membrane fuel cell catalyst layer. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123590.

[13] Shinozaki K, Yamada H, Morimoto Y. Relative humidity dependence of Pt utilization in polymer electrolyte fuel cell electrodes: effects of electrode thickness, ionomer-to-carbon ratio, ionomer equivalent weight, and carbon support. Journal of the electrochemical society, 2011, 158(5): B467.

[14] Garrick T R, Moylan T E, Carpenter M K, et al. Electrochemically active surface area measurement of aged Pt alloy catalysts in PEM fuel cells by CO stripping. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 164(2): F55.

[15] Cetinbas F C, Ahluwalia R K, Kariuki N N, et al. Agglomerates in polymer electrolyte fuel cell electrodes: Part i. structural characterization. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165(13): F1051.

[16] Dou S, Hao L, Liu H. Effects of liquid water on the pore structure and transport coefficients in the cathode catalyst layer of PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(97): 41138-41153.

[17] Goswami S, Klaus S, Benziger J. Wetting and absorption of water drops on Nafion films Langmuir, 2008, 24 (16): 8627-8633.

[18] Kudo K, Jinnouchi R, Morimoto Y. Humidity and temperature dependences of oxygen transport resistance of nafion thin film on platinum electrode. Electrochimica Acta, 2016, 209: 682-690.

[19] Chen D, Kongkanand A, Jorne J. Proton conduction and oxygen diffusion in ultra-thin nafion films in PEM fuel cell: how thin?. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166(2): F24.

[20] Zhang R, Min T, Chen L, et al. Pore-scale study of effects of relative humidity on reactive transport processes in catalyst layers in PEMFC. Applied Energy, 2022, 323: 119553.

[21] Yoshida H, Nagaoka M. Multiple-relaxation-time lattice Boltzmann model for the convection and anisotropic diffusion equation. Journal of Computational Physics, 2010, 229(20): 7774-7795.

[22] Sohn Y J, Yim S D, Park G G, et al. PEMFC modeling based on characterization of effective diffusivity in simulated cathode catalyst layer. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(18): 13226-13233.

[23] Mu Y T, He P, Bai F, et al. Numerical analyses on oxygen transport resistances in polymer electrolyte membrane fuel cells using a novel agglomerate model. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(8): 3232-3251.

[24] Owejan J P, Owejan J E, Gu W. Impact of platinum loading and catalyst layer structure on PEMFC performance. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(8): F824.

[25] Sakai K, Sato K, Mashio T, et al. Analysis of reactant gas transport in catalyst layers; effect of Pt-loadings.

ECS Transactions, 2009, 25(1): 1193.

[26] Suzuki T, Kudo K, Morimoto Y. Model for investigation of oxygen transport limitation in a polymer electrolyte fuel cell. Journal of Power Sources, 2013, 222: 379-389.

中国工程热物理学会 传热传质学
学术会议论文 编号：

长管内电沉积多孔铜毛细芯及其传热传质性能研究

赵江鑫[1,2]，吕芳林[1,2]，莫冬传[1,2,3*]，吕树申[1,2,3]

1. 中山大学材料学院，深圳，518107；
2. 广东省先进热控材料与系统集成工程技术研究中心，广州，510275
3. 中山大学空间技术中心，珠海 519082
Email: modongch@mail.sysu.edu.cn

摘要： 毛细芯是热管中的一个重要结构，其性能的好坏是影响热管传热的重要因素。本文采用电化学沉积法在长铜管内沉积制备多孔铜毛细芯，探究不同沉积时间对多孔铜毛细芯的影响。结果表明，随着电沉积时间的增加，多孔铜毛细芯的吸液性能先上升，然后趋于平缓。在本文中，最优的多孔铜毛细芯的 K/R_{eff} 值达 2.61 μm，达到其它文献对比值的 2 倍以上。根据估算，S05 样品的传热极限也达商用热管的 2 倍以上，有着良好的应用前景。

关键词： 管内沉积；电化学沉积；毛细结构；吸液性能；传热极限

0 前言

随着半导体技术、大数据技术的快速发展和 5G 基站范围的一步步覆盖，社会生活中移动通信网络的传输峰值得到进一步提高，便携式电子产品诸如手机、笔记本等的算力在竞争中不断提升，其系统集成度越来越高，对散热的需求也相应提升。目前，常见的散热方式有风冷、液冷、相变材料冷却、热管冷却等。在这其中，热管作为一种新型的被动式相变换热技术，其主要利用器件内部工质液态、气态的相变和流动进行传热，具有相当高的导热能力。毛细芯作为常规热管中的一个重要结构，为热管工作提供驱动力，因此制备具有优异吸液性能的毛细芯结构是提升热管传热性能的关键。不少学者致力于研究制备毛细芯结构以提升热管性能。李元可[1]使用激光刻蚀工艺加工辐射状沟槽式毛细芯，并应用于均热板两端，提高均温板的启动性能与稳态性能。郭威[2]通过表面改性工艺制备了具有纳米级草丛状结构的超亲水编织丝网芯，研究发现该毛细芯的应用提升了热管的传热极限和反重力传热性能。王宙等[3]探究了不同粒径的球形铜粉和非球形铜粉烧结而成的吸液芯对均温板传热性能的影响，结果表明使用双粒形双粒径梯度结构毛细芯的均热板在实验最高加热功率时总热阻比其他两种单粒形均热板最大降低约 91%。

在吸液芯众多的制备方法中，电化学沉积法是通过电流将需沉积的物质沉积在沉积

***基金项目：** 国家自然科学基金(No. 51876226)

表面，十分适合制备多孔表面，并且电化学沉积法操作简单、可控性强，所制备的表面往往具有丰富的微纳尺度结构，是一种很好的制备传热表面的方法。黄文涛等[4]使用电化学沉积法在铜表面制备多孔铜毛细芯，探究了不同浓度的硫酸溶液对毛细芯形貌、厚度、孔隙等的影响。吕芳林等[5]采用流动电沉积法在管内制备多孔铜毛细芯，探究了不同电压及沉积时间的影响。朱志文[6]采用流动电沉积法在圆管内制备多孔铜，并应用于环路热虹吸管，探究其传热性能。罗佳利等[7]使用电化学沉积法对铜网进行梯度结构修饰，与相同毛细性能的烧结铜粉毛细芯相比，梯度修饰铜网在厚度上减少了 90%，更有利于应用在超薄热管中。Luo 等[8]采用一步电沉积工艺制备了仿生铜森林状毛细芯，其毛细管性能参数明显高于传统烧结颗粒毛细芯，将其应用于超薄平板热管时表现出优异的导热能力和温度均匀性。

不少学者在电化学沉积法制备毛细芯或构建微纳表面形貌强化沸腾传热方面做出不少贡献，但大多数的研究主要集中在平表面上，对于管内曲面沉积的报告比较少。直接在管内电沉积制备毛细芯，有利于热管后续的加工。如果能在长管中均匀制备毛细芯，将使电沉积毛细芯在长尺寸热管中的应用更有前景。本文通过搭建实验装置，对长管电内沉积进行了探究，实现了在 30cm 铜管内沉积毛细芯。通过制备不同沉积时间的样品，进行形貌、吸液性能等表征，探究毛细芯的性能。

1 长管内电沉积多孔铜毛细芯的制备及表征

1.1 长管内电沉积多孔铜毛细芯的制备

长管内多孔铜的制备使用到了图 1 中所展示的装置。该装置由可编程线性直流电源、储液器、管状阴极、阳极、磁力泵等部分组成。其中，管状阴极与电源的负极连接，阳极置于管状阴极的管内部，并且阳极与电源的正极连接；储液器用于存储电解液，系统中的工质可以利用泵驱装置进行流动。

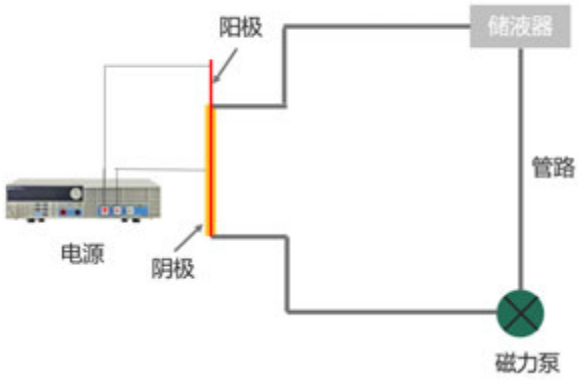


图 1 电沉积实验装置图

将外径 8mm，壁厚 0.2mm，长 30cm 的铜管进行前处理并清洗干净后，置于图 1 所示装置中作为管状阴极。往储液器中添加适量的 H_2SO_4 与 $CuSO_4$ 混合电解液后打开磁力泵开关驱动电解液在装置管路中流动循环。将电源的正、负极与沉积装置的阴、阳极接通后，通过电源设置一定的电流密度和反应时间进行流动电沉积。在电沉积的过程中，

阴极主要发生了以下反应：

$$阴极：Cu^{2+}+2e^{-}=Cu$$

$$2H^{+}+2e^{-}=H_2\uparrow$$

通过上述反应，铜在管状阴极的内表面沉积，并且在不同的电流密度和沉积时间下，沉积铜呈现出不同的微纳尺度形貌与结构。将电沉积完毕的铜管用去离子水进行清洗，除去残留在铜管内表面的硫酸和硫酸铜溶液。最后，将清洗完的铜管放进还原气氛炉中进行高温烧结，得到内表面具有稳固多孔铜结构的铜管样品。

本文中电沉积所用的电流密度为 0.19A/cm^2，通过控制不同的沉积时间制备不同的样品。具体实验条件如表 1 所示。

表 1 管内沉积多孔铜反应条件

样品编号	电流密度(A/cm^2)	沉积时间(s)
S01	0.19	145
S02	0.19	472
S03	0.19	800
S04	0.19	1127
S05	0.19	1454

1.2 形貌表征

首先使用金相显微镜（Nikon DS-Fi1）对多孔铜进行微观尺度的初步表征，通过对不同条件的形貌进行观察，得出多孔铜形貌随沉积时间的变化规律。接着进一步使用扫描电子显微镜（Phenom XL）对多孔铜微观形貌进行细致观察，以便做出更加准确的分析。

1.3 流体力学性能测试

使用图 2 中搭建的吸液性能测试装置对多孔铜样品进行吸液性能的测试。

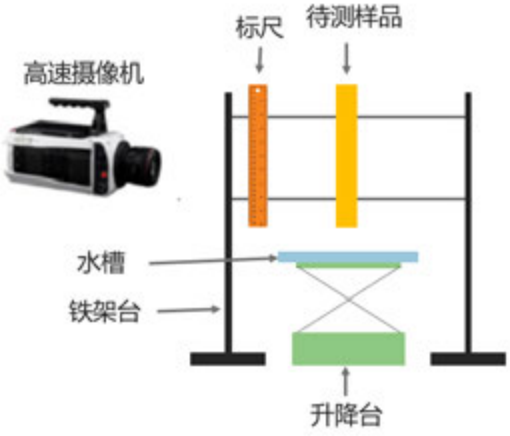


图 2 吸液性能测试装置

吸液性能测试装置由铁架台、升降台、水槽、高速摄像机等部分组成。吸液测试开始前，先将铜管样品剪开展平，使用铁架台对样品进行固定，样品左侧放置有标尺，方

便对比测量。水槽内盛满吸液工质放置在待测样品正下方的升降台上，本次实验中吸液工质选用了去离子水。开启高速摄像机的录制功能后，通过调节升降台使水槽缓缓上升至吸液工质与样品多孔铜底部接触，此时样品开始吸液过程，等待高速摄像机将吸液过程记录完毕。最后，通过高速摄像机配对软件（PCC3.8）对吸液视频中不同时间的液面高度进行处理，得到样品的吸液曲线。

K/R_{eff},即渗透率/有效毛细半径，是毛细芯流体力学性能相关的一个参数，在表征液体在多孔结构中的吸收速率方面起着重要作用。这个参数可以通过吸液工质在垂直放置的样品上的上升速率（即上述的吸液性能测试）来测量。根据 Lucas-Washburn 公式（式 1），液体上升高度的平方（y^2） 与上升时间（t）呈线性关系，

$$y^2 = \frac{4\sigma\cos\theta}{\mu\psi}\frac{K}{\mathrm{R}_{eff}}t \qquad （式 1）$$

其中，σ是液体表面张力，θ是液体与表面的接触角，μ是液体运动粘度，ψ是多孔结构表面的孔隙率，K 是渗透率，R_{eff}是有效毛细半径.

接触角θ可以通过观察 4μL 水滴与吸液芯的接触情况获得。孔隙率ψ可以通过式 2、式 3、式 4 计算得到：

$$\psi = \frac{V_0 - V}{V_0}x100\% \qquad （式 2）$$

$$V_0 = \pi(R_0^2 - R_1^2)L \qquad （式 3）$$

$$V = \frac{m_{Cu}}{\rho_{Cu}} \qquad （式 4）$$

其中，V_0为材料堆积体积，V为材料绝对密实体积，R_0中为沉积前管内半径，R_1为沉积后管内半径，L为沉积铜层的长度。

1.4 传热极限计算

为了进一步对毛细芯的传热性能进行评估，本文在吸液测试基础上，通过式 5、式 6 对不同条件下毛细芯的理论传热极限进行了计算：

$$\dot{Q} = \dot{m}h_{fg} \qquad （式 5）$$

$$\dot{m} = \frac{\rho V\psi}{\Delta t} \qquad （式 6）$$

其中，$\dot{m}$为流过某段多孔铜的工质质量流量，h_{fg}为工质的汽化潜热，ρ 为工质密度，V 为材料堆积体积，ψ是多孔结构表面的孔隙率，Δt为工质流经这段多孔铜所用时间。

2 结果与讨论

2.1 多孔铜毛细芯的形貌分析

样品的微观组织形貌如图 3 所示。从图 3 中（a）-（e）可以看出，当沉积时间比较短时，沉积结构为类树林状，随着样品沉积时间的增加，沉积结构从类树林状转变成颗粒堆积状，当沉积时间进一步增加时，堆积颗粒结构也随之长大，转变为花椰菜形状的结构。图 3 中（f）-（i）更清晰地呈现了类树林状--颗粒堆积状--花椰菜形状的转变过程。

在更高的放大倍数下，沉积时间为 145s 时，样品的沉积结构呈现明显树枝状分支，随着沉积时间的增加，树林状的顶部开始长成颗粒堆积状，并且直至最后基本完全掩盖住底部的分支。图 3 中（k）-（o）聚焦于沉积结构中单簇组织的形态变化，从中可以看出，随着堆积颗粒逐渐长大成花椰菜形状，其表面变得越来越褶皱；并且当沉积时间足够长时，底下也开始出现较为明显的小的堆积颗粒状。

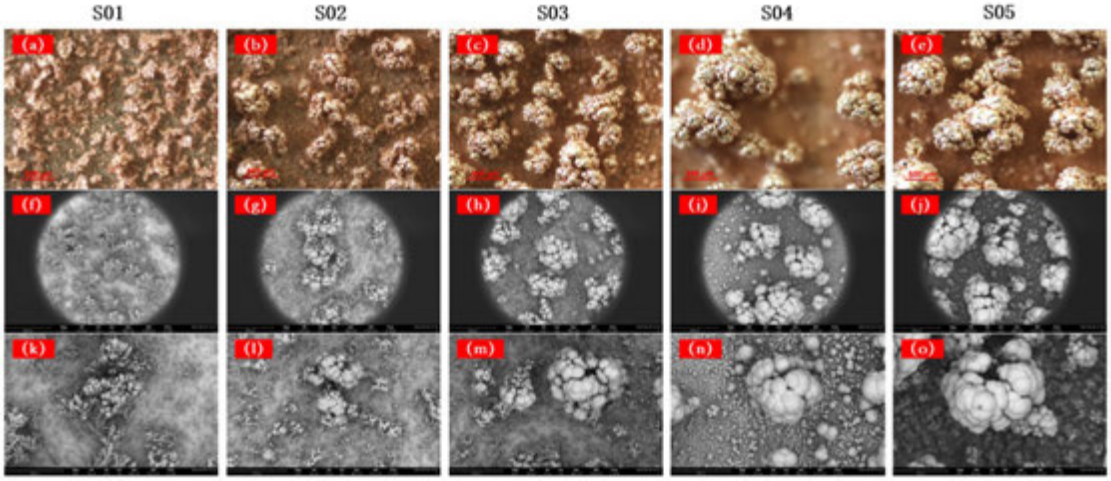


图 3 样品的形貌组织图，（a）-（e）为样品 S01-05 的 40 倍放大图；（f）-（j）为样品 S01-05 的 215 倍放大图；（k）-（o）为样品 S01-05 的 640 倍放大图。

2.2 多孔铜毛细芯的流体力学性能分析

图 4 为电流密度为 0.19 A/cm^2 时不同沉积时间样品吸液曲线图。从图中可以看出，在相同时间内，沉积时间越长的样品吸液高度越高，沉积时间为 1127s 的样品与沉积时间为 1454s 的样品吸液能力差距较小。

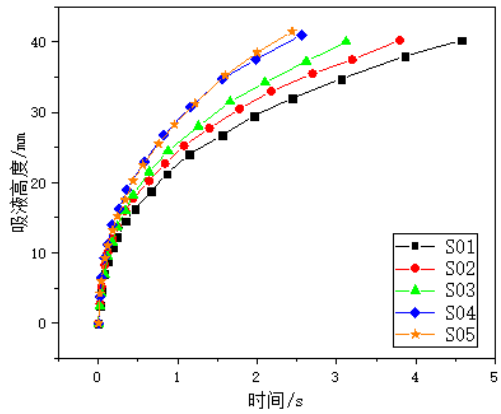


图 4 电流密度为 0.19 A/cm^2 时不同沉积时间样品吸液曲线图

图 5 电流密度为 0.19 A/cm^2 时不同沉积时间样品吸液高度平方与时间关系图。通过

对图 5 中曲线的拟合，可以得到吸液高度平方对于时间的斜率，用于后续计算 K/R_{eff} 值。

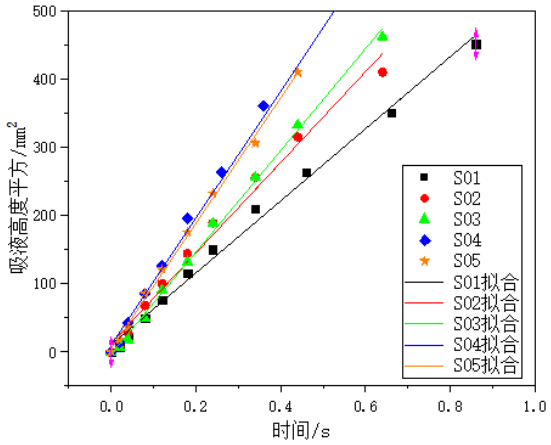


图 5 电流密度为 0.19 A/cm² 时不同沉积时间样品吸液高度平方与时间关系图

图 6 展示了使用 4μL 水滴测量不同样品接触角的过程。从图中可以看出，对于所有样品而言，4μL 水滴均在 16ms 内完全被吸入沉积层。所有样品都表现出超亲水性，接触角为 0°。

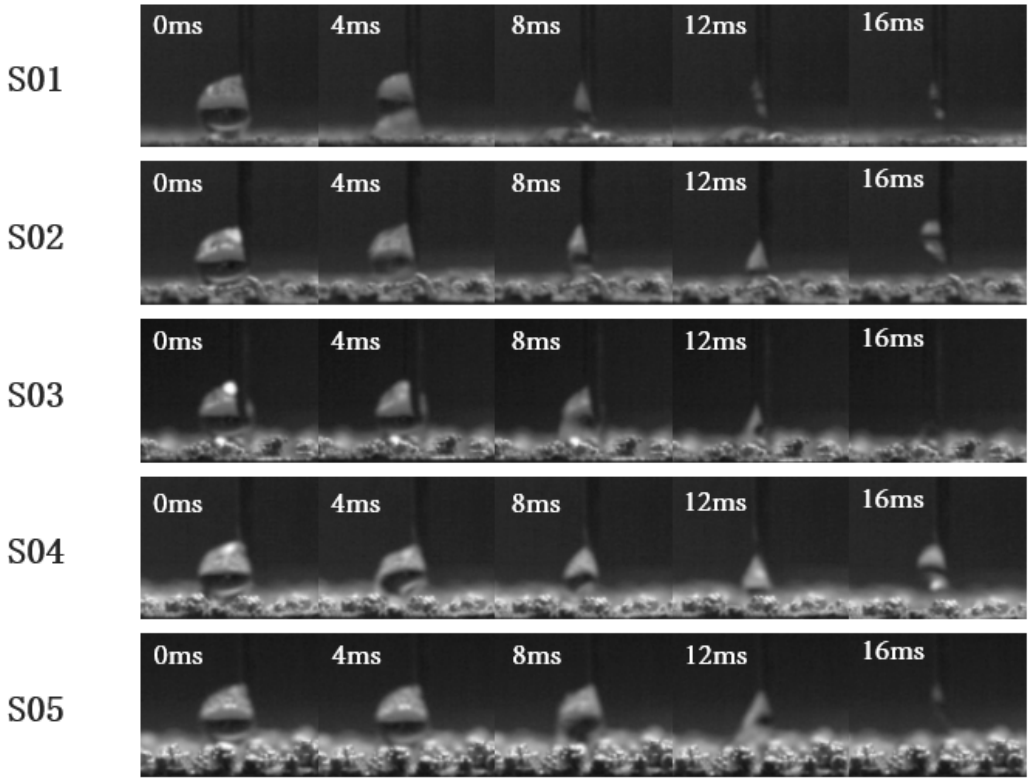


图 6 使用 4μL 水滴测量不同样品的接触角

将所有样品的接触角、厚度、孔隙率等数据整理在表 2 中，并求出样品的 K/ R_{eff} 值。

表 2 样品多孔铜相关数据

样品编号	S01	S02	S03	S04	S05
接触角	0°	0°	0°	0°	0°
厚度	0.141mm	0.483 mm	0.602mm	0.625mm	0.828mm
孔隙率	93%	94%	92%	88%	88%
K/R_{eff}	1.58 μ m	2.02 μ m	2.10 μ m	2.61 μ m	2.56 μ m

从计算结果中可以看出，随着沉积时间的增加，多孔铜样品的 K/R_{eff} 值先是逐渐增大并趋于平缓。对比不同样品的微纳形貌图可以发现，当沉积时间较短时，沉积层比较薄，吸液速率较慢，并且微纳结构的尺寸较小，结构之间存在的孔隙较宽，其毛细力比较弱。随着沉积时间的增加，微纳结构逐渐长成颗粒堆积状及花椰菜形状，其表面的粗糙度增大，其毛细力也相应增强，并且沉积层的厚度增加，有利于吸收更多液体，吸液速率加快。

图 6 给出了不同毛细芯的 K/R_{eff} 值对比。通过与商用热管毛细芯、其他研究者所制备的毛细芯进行对比可以发现，本工作通过电化学沉积法所制得的多孔铜毛细芯的 K/R_{eff} 都在其它文献对比值的 2 倍以上，有优异的流体力学性能。

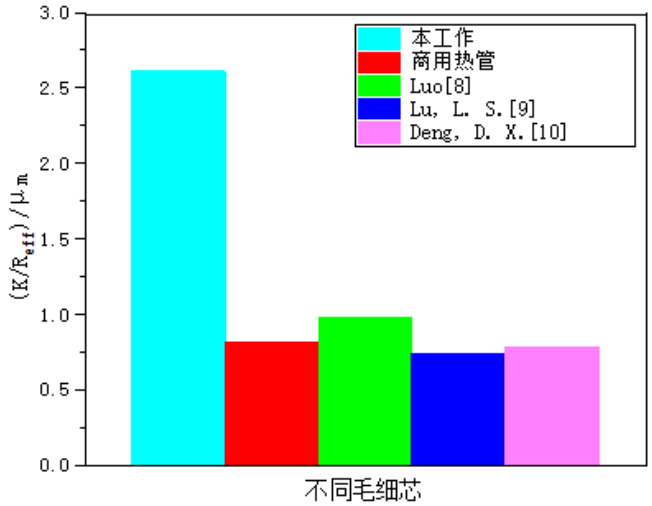


图 6 不同毛细芯的 K/R_{eff} 值对比[8-10]

2.3 多孔铜毛细芯的理论传热极限计算及与文献对比

根据（式 5）和（式 6）计算了多孔铜毛细芯的理论传热极限，并与商用热管进行了对比，如图 7 所示。由图可知，随着高度的增加，由于重力的影响，不同毛细芯的理论传热极限都在减少。从图也可以看出，S05 样品的传热极限达商用热管的 2 倍以上。

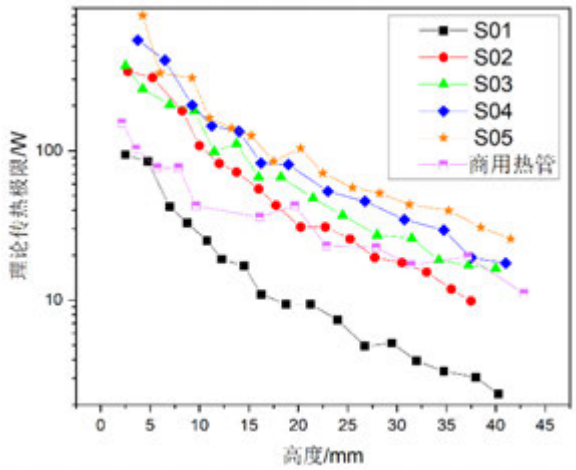


图 7 不同毛细芯在不同高度的理论传热极限对比

3 结论

本文采用电化学沉积法在长管内沉积多孔铜毛细芯，探究了不同沉积时间对其微纳结构形貌及吸液性能的影响。得到以下结论：随着沉积时间的增加，多孔铜毛细芯的微纳结构形貌呈现出类树林状到颗粒堆积状再到花椰菜形状的转变。多孔铜毛细芯的吸液性能先上升，其后趋于平缓。多孔铜毛细芯的吸液性能受其微纳结构的粗糙度和沉积层的厚度等因素影响。性能最佳的多孔铜毛细芯的 K/R_{eff} 值达 2.61 μm，，达到其它文献对比值的 2 倍以上。根据估算，S05 样品的传热极限也达商用热管的 2 倍以上，有着良好的应用前景。

参考文献

[1] 李元可. 辐射沟槽式吸液芯均热板加工工艺及传热性能研究[D]. 广东工业大学, 2022.

[2] 郭威. 基于丝网型吸液芯的平板热管传热特性实验研究[D]. 大连理工大学, 2022.

[3] 王宙, 银了飞, 丁艺, et al. 具有梯度结构吸液芯的均热板传热特性[J]. 工程热物理学报, 2023, 44(02): 532-539.

[4] 黄文涛, 邵志松, 张国光, et al. 氧化处理对电沉积吸液芯性能的影响研究[J]. 表面技术, 2023, 52(05): 306-312+335.

[5] 吕芳林，et al. 管内沉积多孔铜的流动特性[C]. 传热传质学术年会. 上海. 2022.

[6] 朱志文. 多孔铜的管内沉积及沸腾传热特性的实验研究[D].中山大学, 2020.

[7] 罗佳利, 汪亚桥, 吕树申, et al. 梯度结构修饰铜网的毛细特性[J]. 工程热物理学报, 2021, 42(06): 1531-1537.

[8] Luo J-L, Mo D-C, Wang Y-Q, et al. Biomimetic Copper Forest Wick Enables High Thermal Conductivity Ultrathin Heat Pipe[J]. Acs Nano, 2021, 15(4): 6614-6621.

[9] Lu L, Sun J, Liu Q, et al. Influence of electrochemical deposition parameters on capillary performance of a rectangular grooved wick with a porous layer[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 109: 737-745.

[10] Deng D, Tang Y, Huang G, et al. Characterization of capillary performance of composite wicks

for two-phase heat transfer devices[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 56(1-2): 283-293.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：14xxxx

用于 mK 吸附制冷机的气隙式热开关的性能研究

席肖桐[1*]，陈六彪[2,3*]，杨彪[2,3]，田绅[1]，孙志利[1]，周远[2,3]，王俊杰[2,3]
（1. 天津商业大学天津市制冷技术重点实验室，天津 300134；2. 中国科学院理化技术研究所低温工程学重点实验室，北京 100190；3. 中国科学院大学，北京 100049）
(Tel:17812078162, Email:xixiaotong@tjcu.edu.cn
Tel:13810292790, Email:chenliubiao@mail.ipc.ac.cn)

摘要： mK 吸附制冷机具有体积小、质量轻、无电磁干扰以及运行不依赖重力的优势，在地面实验与空间探测中均有着重要应用。气隙式热开关是氦吸附制冷机的关键部件之一，控制着氦气冷凝过程与蒸发制冷过程的交替切换，是吸附制冷机获取 1 K 以下低温的核心关键。本文基于 ^{4}He 吸附制冷机的实际运行工况，利用热阻模型计算分析了结构尺寸以及冷、热端温度对气隙式热开关传热性能的影响，并开展了相关实验研究，为气隙式热开关的整体优化提供参考。

关键词： 极低温制冷技术；氦吸附制冷机；气隙式热开关

0 前言

近年来，随着我国科学技术的不断发展，一些先进的物理领域研究以及深空探测对极低温制冷机的需求日益增多。例如近期备受关注的量子计算机，其内部的量子芯片需要工作在几十 mK 以下来维持量子态的相干性，并且连接线缆也需工作在低温环境中降低热噪声[1]。此外，用于空间天文观测的辐射热探测器、微量热器与超导量子干涉仪等探测器件需要工作在 1 K 以下以提高探测精度[2]。

目前，常用的极低温制冷技术包括绝热去磁制冷、稀释制冷以及氦吸附制冷机。相较于前两者，氦吸附制冷机的结构简单、体积小、质量轻，并且运行不依赖重力，无电磁干扰，非常适用于空间探测。氦吸附制冷机的制冷原理为液体蒸发制冷，图 1 为其典型结构。该类制冷机主要由吸附泵、泵管以及蒸发/冷凝器组成，三者构成一个封闭体系，内部充注一定量的氦气。在工作过程中，加热吸附泵后，脱附出来的氦气会在低温的冷凝器内冷凝为液体，随后降低吸附泵温度，氦气被吸附泵内的多孔材料吸附，蒸发器内液氦上方的压力降低，促进液氦蒸发获得低温[3]。

基金项目：国家自然科学基金资助项目（No.12073058）

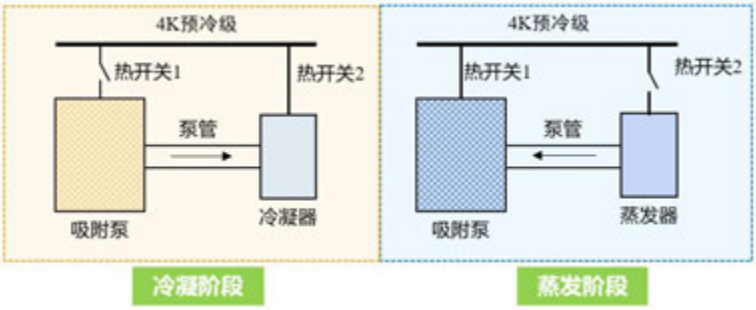


图 1 氦吸附制冷机结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of helum sorption cooler

可以看出，吸附泵的温度调控是吸附制冷机工作状态切换的关键。在氦吸附制冷机中，常使用气隙式热开关进行控温。气隙式热开关是通过改变冷/热端间隙内的导热气体的热导率（与气体压力相关）来实现导热（ON 状态）与隔热（OFF 状态），如图 2 所示，其主要由冷端、热端、外侧的支撑管以及吸附泵组成。冷/热端使用无氧铜等高热导率材料制成，通常设计成同心圆柱结构以增大换热面积，强化换热。外侧采用不锈钢等低热导率的材料来进行密封与支撑，冷端、热端与支撑管之间存在间隙，间隙内充入导热气体。吸附泵内填充多孔吸附材料，通过改变吸附泵温度（调整多孔材料对导热气体的吸附量）就可调整热开关间隙内的气体压力实现“热连通”与“隔热”[4]。

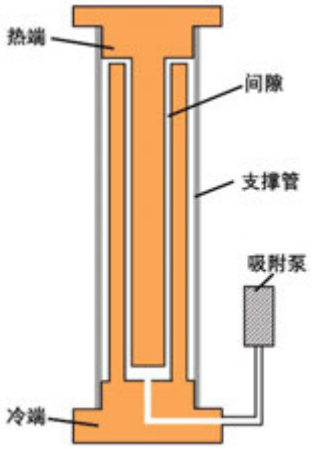


图 2 气隙式热开关结构示意图

Figure 2 Schematic diagram of the gas gap heat switch

气隙式热开关的导热性能直接影响着预冷级（热沉）与吸附制冷机的吸附泵之间的传热，对吸附制冷机整体的制冷性能有着显著影响，在本文中，针对 ^{4}He 吸附制冷机的实际运行工况，首先通过分析热开关的热阻分布情况，研究工作温度与结构尺寸对其导热性能的影响，探究影响其导热与隔热性能的主要因素。随后根据计算结果，开展相关

的实验研究，为 mK 吸附制冷机的性能优化提供方向。

1 气隙式热开关的理论分析

1.1 总传热模型

图 3 为气隙式热开关的热阻分布。其中 Th 与 Tc 为冷端与热端的温度，相对应的热阻分别为 Rc1 与 Rc2，Rs 为外侧支撑管的热阻，Rg 为冷/热端壁面间隙内气体的热阻，Rr 为冷/热端之间的辐射热阻[5]。

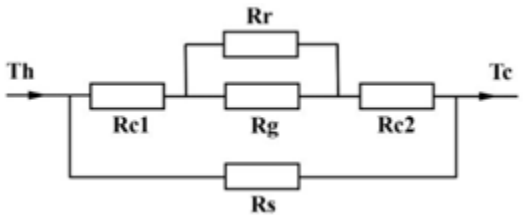


图 3 气隙式热开关的热阻网络图

Figure 3 The thermal resistance of the gas gap heat switch

整个气隙式热开关的总热阻如式 1 所示：

$$R=\frac{R_s(R_{c1}+R_{c2}+\dfrac{R_rR_g}{R_r+R_g})}{R_s+R_{c1}+R_{c2}+\dfrac{R_rR_g}{R_r+R_g}} \tag{1}$$

在气隙式热开关工作时，这 5 部分热阻的大小关系如下，其中冷/热部件的热阻基本相当，值最小，OFF 状态间隙内的气体热阻最大。

$$R_{c1}\approx R_{c2}<R_g(ON)\ll R_s\ll R_r\ll R_g(OFF) \tag{2}$$

基于上述关系，简化后可获得气隙式热开关在 ON 和 OFF 状态的总热阻与开关比:

$$R_{ON}=R_{c1}+R_{c2}+R_g(ON) \tag{3}$$

$$R_{OFF}=R_{\mathrm{s}} \tag{4}$$

$$\frac{R_{OFF}}{R_{ON}}=\frac{R_{\mathrm{s}}}{R_{c1}+R_{c2}+R_g(ON)} \tag{5}$$

从上式可以看出，气隙式热开关导通时，间隙内气体导热起主要作用，而 OFF 状态性能则主要由外侧的支撑管决定。

1.2 热阻模型

（1）间隙内的气体热阻 Rg:

气体的导热性能与克努森准数 Kn 有关：

当 Kn> 10 时（热开关 OFF 状态），气体处于自由分子区，也就是高真空状态，此时间隙内气体的热阻如下：

$$R_g(OFF)=\frac{1}{\Omega\alpha PA} \tag{6}$$

其中Ω是与气体种类以及温度有关的常数，对于不同温度下的氦，其值为 0.028，α 为热适应系数，与气体种类、温度以及壁面有关，目前只能通过实验获得。

当 0.01< Kn <10 时，气体处于过渡区。当其从自由分子状态向连续介质状态转变过程中，气体分子与壁面之间的碰撞对其传热能力的影响逐渐下降。

当 Kn <0.01 时（热开关 ON 状态），气体处于连续区，也称为粘性区。在该区域内，气体的导热遵循傅里叶定律:

$$q=-\lambda(T)dT/dx \tag{7}$$

如使用$\overline{\lambda_{gas}}$表示气体的平均热导率，则相应的热阻如下：

$$R_g(ON)=\frac{d}{A\cdot\overline{\overline{\lambda_{gas}}}} \tag{8}$$

其中 A 为换热面积，d 为间隙尺寸。

（2）支撑管热阻 Rs:

支撑管主要起到密封、支撑以及隔热作用，是影响气隙式热开关 OFF 状态性能的主要因素，该管通常采用薄壁的不锈钢管制成，相应的热阻可根据傅里叶导热定律获得：

$$R_s=\frac{l}{A\cdot\overline{\overline{\lambda_s}}} \tag{9}$$

其中$\overline{\lambda_s}$ 表示支撑管的平均热导率。

（3）热/冷部件热阻 Rc1 和 Rc2:

在气隙式热开关中，热量要先从热端顶部沿轴向传递，随后再通过间隙内气体传递到冷端，因此冷/热端热阻是限制热开关 ON 状态传热性能的主要因素，其计算公式如下：

$$R_{c1}\approx R_{c2}=\frac{l}{2A\cdot\overline{\overline{\lambda_{cu}}}} \tag{10}$$

其中 A 为横截面积，$\overline{\lambda_{cn}}$ 为的平均热导率

（4）辐射热阻 Rr:

对于气隙式热开关中同心圆柱结构的冷/热面，高温壁面与低温壁面间的辐射热阻如下：

$$R_r = \frac{T_h - T_c}{X_{h,c} A_h \sigma (T_h^4 - T_c^4)} \tag{11}$$

其中σ为黑体辐射常数，$X_{h,c}$ 为角系数。

1.3 结果分析

我们建立了气隙式热开关数学模型，其冷端环形圆柱的外径为 10.7 mm，内径为 8 mm，热端直径根据间隙尺寸获得。外侧支撑管材质为 304 不锈钢薄壁管，其内径为 11.3 mm，长度为 50 mm，内部充入 ^{4}He。

图 4 是气隙式热开关冷端温度为 4 K 和不锈钢管壁厚为 0.2 mm 时，热端温度在 10~50 K 范围内不同间隙尺寸对热开关性能的影响。从式 8 可知，间隙越小，气体导热的温度梯度越大，传热效果更好。计算结果表明，当热端温度为 30 K 时，间隙尺寸从 0.075 mm 加大至 0.5 mm，气隙式热开关的 ON 状态热阻从 5.91 K/W 增加至 33.6 K/W，增大到原来的 5.7 倍，热开关导热性能显著降低，开关比也从 1099 下降至 196。当冷端温度一定时，间隙尺寸的改变对热开关 ON 状态热阻的影响会随着热端温度的升高而减弱，主要原因为间隙内气体的热导率会随着温度的升高而增大。因此当气隙式热开关应用在较高温区时，可适当选择较大的间隙尺寸，反之，在低温区要选择较小的间隙尺寸。

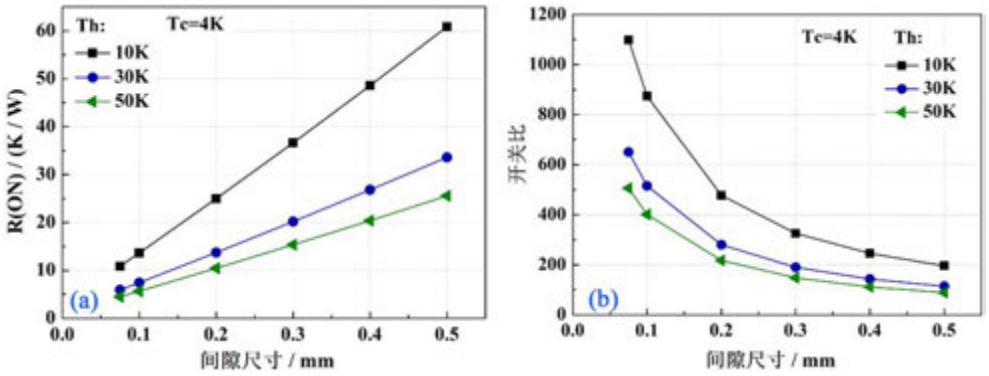


图 4　间隙尺寸对气隙式热开关性能的影响（a）ON 状态热阻（b）开关比

Figure 4 The influence of the gas gap size on the performance of the gas gap heat switch

(a) Thermal resistance in ON state (b) ON to OFF ratio

不同冷端温度对热开关性能 ON/OFF 状态的热阻的影响如图 5 所示。当间隙尺寸为 0.1 mm 和不锈钢支撑管壁厚为 0.2 mm 时，随着冷端温度的升高，热开关在 ON/OFF 状

态的热阻随之减小。当热端温度为 10 K，冷端温度从 4 K 升高至 8 K，ON 状态的热阻从 13.7 K/W 降低至 10.9 K/W，OFF 状态的热阻从 11930 K/W 降低至 8759 K/W，热开关导热性能提高。这主要是由于在该温区内，氦气、无氧铜与不锈钢管的比热值会随着温度的升高而增大。当热端温度为 50 K 时，冷端温度从 4 K 升高至 8 K，ON 状态的热阻从 5.7 K/W 降低至 5.3 K/W，OFF 状态的热阻从 2276.2 K/W 降低至 2103.3 K/W。对比看出，随着热端温度的降低，冷端温度的变化对热开关不同状态的热阻影响越明显。

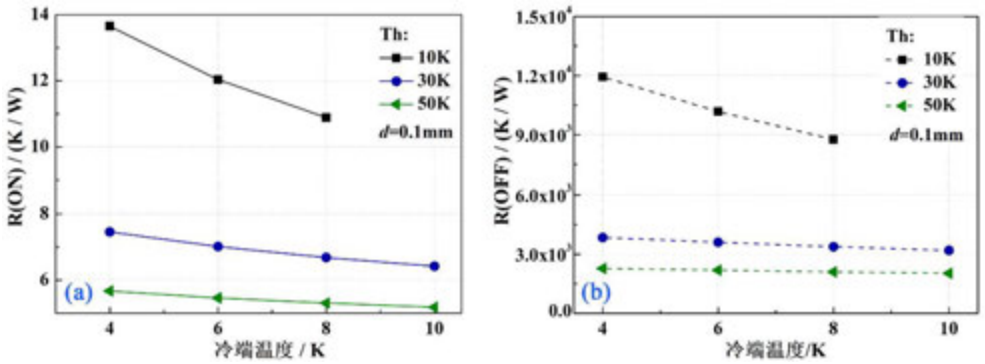


图 5 冷端温度对气隙式热开关性能的影响（a）ON 状态热阻（b）OFF 状态热阻

Figure 5 The influence of the temperature of the cold side on the performance of the gas gap heat switch

(a) Thermal resistance in ON state (b) Thermal resistance in OFF state

气隙式热开关的隔热性能与支撑管直接相关，图 6 显示了冷端温度为 4 K、间隙 0.1 mm 和泵管内径 11.3 mm 的条件下，不锈钢支撑管壁厚对热开关性能的影响。可以看出随着不锈钢管壁厚的增加，热开关的隔热性能与开关比都有所下降，在热端温度为 10 K 时，不锈钢管壁厚从 0.1 mm 增至 0.2 mm，相应的 OFF 状态热阻从 24070.6 K/W 变化为 11930.7 K/W，开关比从 1763 降至 874。

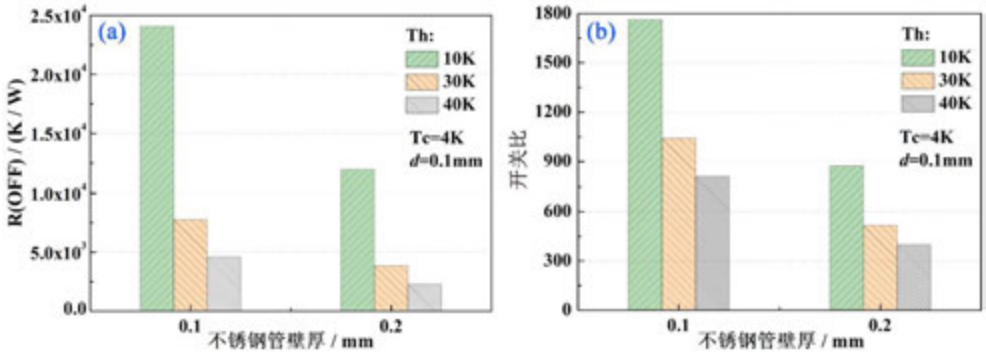


图 6 不锈钢壁厚对气隙式热开关性能的影响（a）OFF 状态热阻（b）开关比

Figure 6 The influence of the stainless steel wall thickness on the performance of the gas gap heat switch

(a) Thermal resistance in OFF state (b) ON to OFF ratio

在冷端温度 4 K、不锈钢管壁厚为 0.2 mm 和间隙 0.1 mm 条件下，不同换热面积对热开关性能的影响如图 7 所示。当热端温度 10 K，换热面积从 720 mm^2 增加至 1216 mm^2，ON 状态的间隙内气体的热阻从 11 K/W 降至 6.5 K/W，开关比从 874 升高至 1302，气隙式热开关的接通状态的导热性能提升。换热面积的增加一般是通过加大冷/热部件的直径或是长度，但均会增加热开关的体积，并且过长的轴向尺寸不利于冷/热部件保持较好的同轴度，容易产生接触，造成隔热性能下降，因此气隙式热开关 ON 状态性能的提升主要是通过减小间隙尺寸实现。

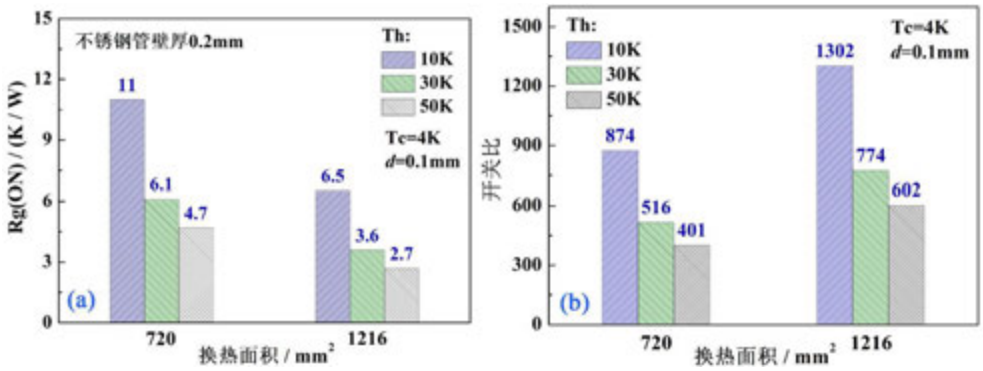


图 7 换热面积对气隙式热开关性能的影响（a）ON 状态热阻（b）开关比

Figure 7 The influence of the heat exchange area on the performance of the gas gap heat switch

(a) Thermal resistance in ON state (b) ON to OFF ratio

2 气隙式热开关实验研究

基于上述计算分析，设计加工了一系列不同尺寸的气隙式热开关，具体尺寸如表 1 所示。为测试热开关的传热性能，利用两级 4 K 制冷机为冷源，搭建如图 8 所示的测试装置，热开关冷端、热端以及吸附泵处均安装有加热丝与温度传感器，吸附泵底部通过薄无氧铜片与铜板相连。

表 1 设计加工的气隙式热开关的结构尺寸值

Table 1 The structure size of the designed gas gap heat switches

参数	1#	2#
冷端	外径 10.7 mm 内径 8.0 mm	外径 9.3 mm 内径 8.0 mm
热端	直径 7.8 mm	直径 7.0 mm
不锈钢支撑管	壁厚 0.2 mm 有效长度 50 mm	壁厚 0.1 mm 有效长度 50 mm
冷端/支撑管间隙	0.3 mm	1 mm
冷/热端间隙	0.1 mm	0.5 mm

图 8 气隙式热开关性能测试装置实物图

Figure 8 Photo of gas gap heat switch performance test device

图 9 展示了 1#热开关的导热性能的计算值与实验测试值。可以看出，实际测得的 ON 状态的导热相较于理论值偏小，导通性能差，但随着热端温度的升高，与理论值越接近，产生差异的一个可能原因是计算中简化了模型，未考虑支撑管与辐射的热阻；OFF 状态的实际导热明显高于理论值，热开关的实际隔热性能较差。原因可能在于铜部件和支撑管之间间隙小，未能保持良好的同轴度，部件之间产生了局部接触。

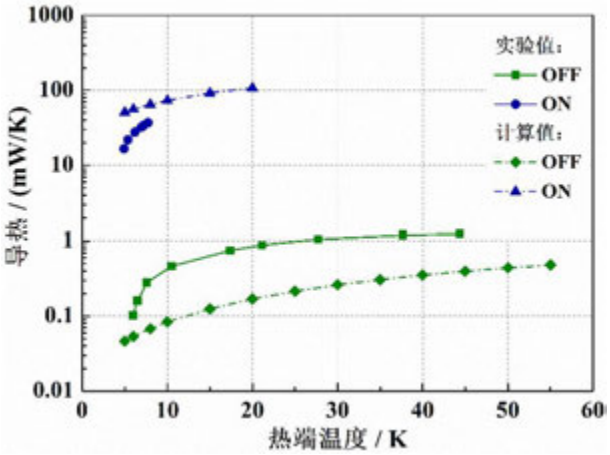


图 9 1#气隙式热开关导热的计算值与实验值

Figure 9 Calculated and experimental values of thermal conductance of 1# gas gap heat switch

2#气隙式热开关加大了各部件之间的间隙尺寸，从图 10 可以看出，当冷端温度为 4 K，热端温度为 7.65 K 时，其 OFF 与 ON 状态的导热分别为 0.032 mW / K 与 26.3 mW /K，相应的开关比 822。加大部件间隙尺寸，明显改善了热开关的隔热性能。

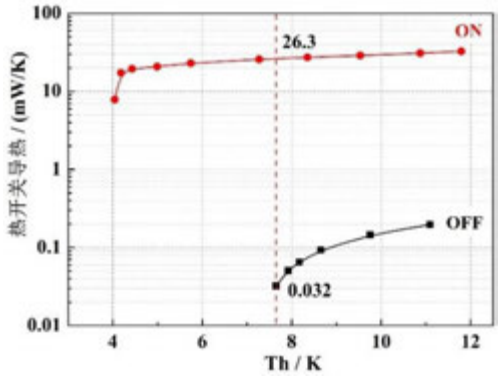


图 10　2#热开关的吸附泵切换温度与导热性能

Figure 10 Switching temperature of sorption pump and thermal conductance of 2# gas gap heat switch

4 结　论

为提高氦吸附制冷中气隙式热开关的工作性能，基于热阻分布情况，计算分析了不同间隙尺寸、支撑管壁厚、换热面积以及工作温度等参数对气隙式热开关导通状态（ON）与隔热状态（OFF）性能的影响。并利用 4 K 制冷机搭建了测试平台，测试了不同结构尺寸和工作温区下热开关的实际传热性能，具体结果如下：

（1）对于气隙式热开关，其导通（ON）状态的性能主要取决于间隙内的气体导热，间隙尺寸越小，传热性能越好；隔热（OFF）状态的性能主要取决于支撑管的隔热，支撑管越长、壁厚越薄，隔热性能越好。由于气隙式热开关各部件及内部气体的热导率会随着温度的升高而增大，因此提高工作温区，气隙式热开关的导通热阻与断开热阻均降低，导热性能增强，隔热性能变差。

（2）相较于理论计算值，设计研制的 2#气隙式热开关的实际的导通状态的热阻较大，隔热状态的热阻较小，整体性能有所下降。实测值与计算值之间产生差异的原因可能在于计算中忽略了辐射热阻，以及实际装配及钎焊后，部件之间可能存在点接触。3#气隙式热开关加大了冷/热端之间的间隙尺寸与铜部件与支撑管之间的间隙尺寸，隔热性能显著提升，开关比可达 899。

综上所述，气隙式热开关作为氦吸附制冷剂的核心部件之一，缩小气体间隙尺寸与支撑管壁厚是提高其工作性能的主要途径，但对加工与装配工艺要求较高。本文对气隙式热开关的传热特性进行了计算分析与实验测试，可为其结构设计与装配优化提供参考。

参考文献

[1] 席肖桐,王珏,郑建朋,郭璐娜,陈六彪,周远,王俊杰.极低温制冷技术的发展与应用[J].低温与超导,2019,47(06):1-10+20

[2] 张敏，王如竹.空间低温技术的新进展[J].低温工程, 2000, 2: 1-6

[3] Xi X T, Wang J, Chen L B, et al. Progress and Challenges of Sub-Kelvin Sorption Cooler and Its Prospects for Space Application[J]. Journal of Low Temperature Physics, 2020, 199(5): 1363-1381

[4] Vanapalli S, Keijzer R, Buitelaar P, et al. Cryogenic flat-panel gas-gap heat switch [J]. Cryogenics, 2016, 78: 83-88

[5] Duband L. A Thermal Switch for Use at Liquid Helium Temperature in Space-Borne Cryogenic Systems[M]//Cryocoolers 8. Springer, Boston, MA. 1995: 731-741

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233278

碱性锌钴二次电池在深空探测领域应用研究

尚文旭[1,2,*]，谈鹏[2]
1 深空探测实验室，安徽省合肥市，230026
2 中国科学技术大学热科学和能源工程系，安徽省合肥市，230026
Tel: 0551-67100635（尚文旭）；0551-63601102（谈鹏）
*通讯作者，Email: wxshang@mail.ustc.edu.cn（尚文旭）

摘要：
深空探测领域是人类科学探索的新前沿，对电源系统提出了较高的要求，目前常用锂离子电池作为太阳电池阵的储备电源。然而，在深空探测任务的极端环境下，锂离子电池存在能量密度低、高安全隐患等局限性，因此需要寻找一种替代电池系统。碱性二次锌钴电池作为一种新兴的能源储存技术备受关注，其具有高理论容量和高工作电压的优势，能够在长时间光照条件不佳时提供持续供电，且高安全性能够降低事故风险。然而，目前面临的挑战主要集中在活性物质利用率低和自放电严重等问题上。本文通过优化质-荷-电传输特性，提高了锌电池中钴基正极的活性物质利用率。同时，针对自放电问题，采取增强电荷转移的方法进行了有效抑制。该研究展示了碱性锌钴二次电池在深空探测中的潜在应用优势，并为探索更先进的能源储存系统奠定了基础，推动了深空探测任务的发展，为人类更好地认识宇宙提供了新的契机。

关键词：传质特性；深空探测；碱性锌钴二次电池

0 前言

深空探测领域是人类科学探索的新前沿，其旨在揭示宇宙的奥秘并寻找潜在的外星生命存在。在这个充满挑战性的领域中，涉及到多种不同的任务目标和环境条件，对电源系统提出了较高的要求。电源系统是深空探测器的能源“心脏”，它需要满足不同的功率、电压、温度、光强和辐照等约束，同时保证轻小型化、高可靠性和长寿命等性能[1]。目前，常用的电源系统主要由太阳电池阵、蓄电池和电源控制装置组成，太阳能电池阵是最重要的能量转换和供应部件，蓄电池是储能和调节部件，电源控制装置是管理和保护部件[2]。其中蓄电池主要采用锂离子电池，与太阳能电池阵搭配以满足无日照或日照强度不足时的电力需求。然而，受制于锂离子电池较低的能量密度（<200 Wh/kg）、理论容量（<150 mAh/g）以及易爆炸的缺点，在深空探测任务的极端环境下，锂离子电池

基金项目：探月工程四期无人月球科研站关键技术先期攻关项目（WL2210002029）、安徽省自然科学基金（2008085ME155）、国家创新人才计划青年项目（GG2090007001）、中科院人才项目（KJ2090130001）和中国科学技术大学启动基金（KY2090000044）。

显现出越来越大的局限性[3]。因此，需要寻找一种具有高能量密度、理论容量以及高安全的电池系统替代锂离子电池。

在众多新型电池系统中，碱性二次锌电池作为一种新兴的能源储存技术，因其在深空探测领域的应用潜力和优势备受研究者关注[4]。首先，碱性锌基二次电池具有高理论容量（820 mAh/g）和高工作电压，具有存储更多能量的潜力，以满足长时间光照条件不佳时探测设备的供电[5]。其次，相对于锂离子电池，碱性二次锌电池由于采用储存含量极其丰富的锌金属以及水系电解质而具有更低的成本以及更高的安全性，这在深空探测任务的成本以及安全控制方面具有重要意义，能够减少在极端环境下发生事故的风险[6]。在正极方面，钴基电极（Co_3O_4）作为碱性锌钴二次电池的正极材料，具有明显的优势。钴基电极利用多级的价态转化能力（$Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+} \leftrightarrow Co^{4+}$）和稳定的尖晶石结构，展现出较高的理论容量（446 mAh/g）和较好的循环稳定性（超过 1000 次循环）[7,8]。这些特性使钴基电极成为碱性锌钴二次电池中理想的正极材料。尽管锌基电池中钴基材料的应用可以带来高容量、高循环稳定性以及高放电电压的优势，但是仍处于研发的初级阶段。目前所遇到的挑战主要集中在两个关键问题上：（1）活性物质利用率很低（<40%），造成了远低于理论容量的实际放电能力[9]；（2）对实际应用缺乏深入的探究，比如电池自放电性能以及低温适应性等，在深空探测领域，储能电池往往需要长期处于搁置状态，以应对探测任务中的特殊需求，然而，这种长期搁置状态容易导致电池的自放电问题，对能源储存系统的性能产生不利影响。近年来，众多研究者在设计高性能钴基电极材料以提升活性物质利用率方面做了一系列工作，包括引入氧缺位、改变电极微观形貌、进行离子掺杂以及各种材料耦合设计等。尽管上述工作一定程度上提升了锌基电池中钴基电极的电化学性能，但是效果不佳，且对限制电池性能的原因仍然缺乏深刻的认识。此外，在实际自放电方面，由于钴基材料应用于锌基电池的研究时间较短，这方面的内容更是处于空白。

从电极反应原理上来分析，电化学性能从根本上受限于质-荷-电传输问题，主要包括物质传输特性、电荷转移特性和电子传递特性。为了更加有效地提升锌电池中钴基正极的性能，本文通过耦合优化质-荷-电三种传输特性，活性物质的利用率得到显著提高。此外，还研究了锌钴电池在实际应用中的自放电问题，并通过增强电荷转移的方式有效地抑制了自放电现象。这些研究结果将为深空探测领域提供一种先进而可靠的能源储存系统，以满足长时间任务的能源需求。通过本文的研究，我们旨在展示碱性锌钴二次电池在深空探测领域中的潜在应用优势，并为探索更先进的能源储存系统奠定基础。这将有助于推动深空探测任务的发展，为人类更好地认识宇宙提供新的契机。

1 锌钴电池质-荷-电传输耦合优化

在复合锌钴电池中，由于电解液和电极之间界面的演变，锌钴反应段的容量在循环过程中呈现出不断增加的趋势[10,11]。基于此，可通过自活化方法构建一种多级 Co_3O_4 纳米结构。自活化过程中，一方面，氧气泡不断产生和消耗，改变了材料的微观结构，形成了二级超细纳米结构，可以提升物质传输和电子传递能量；另一方面，活性材料在较宽的电压范围充分转化，高价态和低价态之间的转换能力得以进一步增强，可以提升电荷转移能力。因此，正极质-荷-电三种传输特性均可得以提升。

1.1 电极材料制备与表征

经过自活化后，成功构建出了一种具有超强价态转换能力的新型多级 Co_3O_4 纳米结构，图 1 展示了自活化合成多级 Co_3O_4 纳米结构的具体流程以及 SEM 和 TEM 形貌图。首先，通过水热和煅烧过程合成单级 Co_3O_4 纳米片；接着，将制备好的电极组装到锌电池中，进行自活化循环。自活化过程中，在电流密度为 3 A/g（6.6 mA/cm^2）下充放电各 15 分钟，随着循环次数从 1 次增加到 50 次、100 次、150 次和 200 次，锌钴段放电容量从 0.59 逐渐增加到 0.83、1.04、1.23 和 1.32 mAh/g；最终，得到了多级 Co_3O_4 纳米片，其纳米片表面还存在一层超细二级纳米片结构，紧密地簇拥在一起。这种结构不仅提供了快速的电子传递通道，增强了电子传递特性，高价态与低价态之间转换能力的提升增加了电荷转移的空间，从而提高了电荷转移特性，而且二级纳米片的存在显著提高了比表面积，确保了充足的反应区域，从而增强了物质传输特性。因此，锌钴反应段的放电容量得到了显著提升。

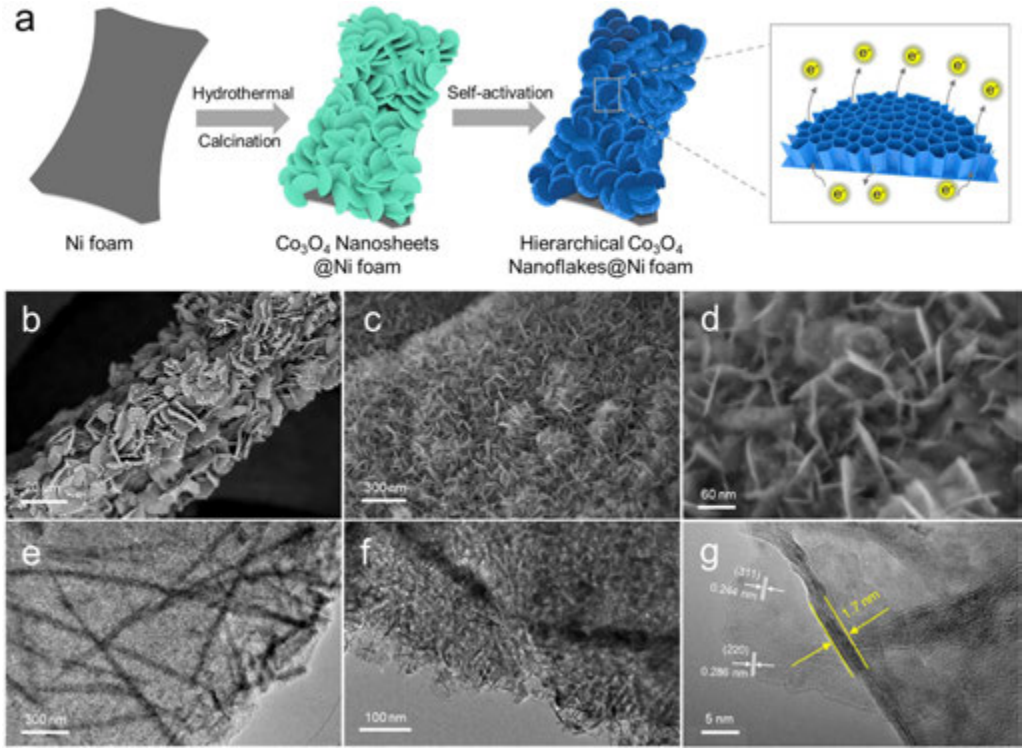


图 1 多级 Co_3O_4 纳米结构电极的合成与表征：a）合成过程示意图。b-d）不同放大倍数下的 SEM 图像。e,f）不同放大倍数下的 TEM 图像。g）单个纳米片的 HR-TEM 图像。

1.2 全电池性能评估

为了对多级电极进行全电池性能评估，详细测试了其在锌钴电池中的充放电倍率性能和循环稳定性（图 2a）。如图 2b 和 c，在 0.5 A/g 时，电池的放电容量为 481.4 mAh/g。由于放电电压平台的提升，能量密度甚至可以达到 818.3 Wh/kg。当电流密度增加到 1、2、4、6、8 和 10 A/g 时，放电容量分别下降到 454.6、409.2、338.5、280.9、238.9 和

201.8 mAh/g。因此，当电流密度增加 20 倍后，容量保持率可以达到 41.9%。相应地，充电容量从 493.1 下降到 202.5 mAh/g，库伦效率接近 100%。值得注意的是，当增大或者减小电流密度后，首圈库伦效率会突然下降或者突然上升，随后回归正常，这可能是由传输过程中电极极化程度的变化所导致的。该现象仅仅出现在第一圈，而后回归正常，体现了该电极良好的倍率切换适应能力。此外，当电流密度重新转变到 0.5 A/g 后，放电容量几乎保持不变，体现了高倍率性能和良好的可逆性。

在循环稳定性方面，在电流密度为 4 A/g 下进行测试。如图 2d，放电容量起初逐渐增加，在 40 次循环后达到最大值（122%）。随后，容量逐渐下降，1000 次循环后衰减到 80%。此外，长循环过程中，库伦效率可以一直保持在~100%，表现出良好的可逆性。为了评估本章电极性能在已报道锌钴电池中的水平，图 2e 对比了不同电池的放电容量和能量密度。无论是放电容量（481.4 mAh/g）还是能量密度（818.3 Wh/kg），自活化后的多级 Co_3O_4 纳米电极在其他电极中都脱颖而出，如 Co_3O_4 纳米片（162 mAh/g 和 241 Wh/kg）[9]、Co_3O_4 纳米线（173.6 mAh/g 和 241 Wh/kg）[10]、异质结构 Co_3O_4（230 mAh/g 和 308.8 Wh/kg）[5]、富氧缺陷 Co_3O_4（204.8 mAh/g 和 295.5 Wh/kg）[12]、甚至 Co_3S_4（317 mAh/g 和 507 Wh/kg）[13]。这种超高的放电容量可以归功于质-荷-电传输特性的耦合优化。具体而言，体现在以下两方面：首先，二次超细纳米片结构创造了超高的比表面积，这种结构利于电子传递通道的形成，同时多孔结构还可以提升电解液的浸润性，有利于多尺寸粒径离子的扩散，从而大大提升了物质传输和电子传递特性。其次，超强的价态转化能力赋予了实际运行中较大的电荷转移空间，有效地提升了电荷转移特性。

基于此，质-荷-电三种传输特性的耦合优化有力地提升了锌钴电池的电化学实际性能，包括放电容量、能量密度以及倍率性能。

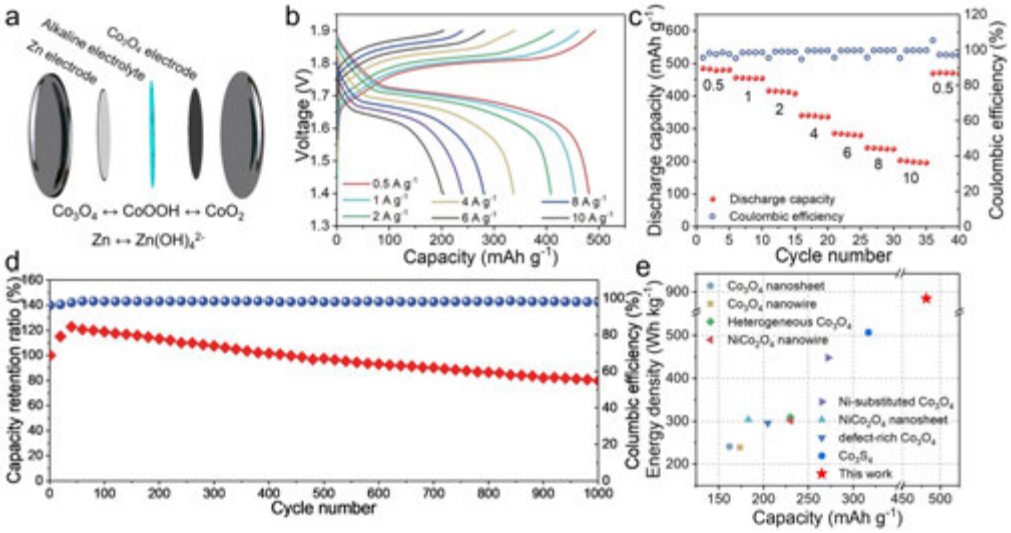


图 2 多级 Co_3O_4 纳米结构电极的全电池性能。a）电池结构示意图。b）0.5-10 A/g 时的充放电曲线。c）相应的容量值和库伦效率。d）1000 次循环的容量保持率和库伦效率。e）与其它钴基锌电池在容量和能量密度方面的比较。

2 锌钴电池自放电性能评估与抑制策略

在深空探测器中，由于工作周期长、地影时间短、充放电次数少等原因，蓄电池需要在高荷电状态下长期存储，自放电现象的研究也就尤为重要。因此，研究锌钴电池自放电现象以及抑制策略，减小自放电损失，对于保障深空探测任务的成功执行具有重要意义。

2.1 自放电现象分析

为了评估锌钴电池中的自放电现象，以电流密度为 0.5 A/g 的条件进行充电至 1.9 V，随后测试其在搁置 10 小时内开路电压和放电容量的变化情况（图 3a 和 b）。锌钴电池的开路电压起初呈现急剧下降，随后逐渐稳步下降，在 10 小时后降至 1.7 V。相应地，放电容量从 220.4 降至 158.6 mAh/g，其保持率为 72%。值得注意的是，在放电过程中观察到两个电压平台：在约 1.7 V 处的短电压平台和约 1.6 V 处的长电压平台，分别代表从+4 → +3 和+3 → +2 的价态转换。搁置之后，高电压平台消失了，而低电压平台仍然存在，并且几乎与原始曲线重合。

接下来，对其充放电过程中以及搁置后的价态变化进行详细研究。根据 Co_3O_4 的反应机制，价态可以从+2 转化到+3 和+4[14]。图 5.6 展现出锌钴电池一个充放电过程中的电压曲线和充电后搁置 24 小时内的开路电压变化，并利用 XPS 测试了所选定的不同电压平台端点来研究价态转变。图 5.7 显示了 Co 2p 相应的 XPS 光谱图，表 5.1 总结了不同价态的比例。随着放电反应的进行，包括 A 到 B 再到 C，Co^{2+}和 Co^{3+}的数量逐渐增加，特别是 Co^{2+}的增加量较大，而 Co^{4+}数量急剧减少，最终消失。当电极从 C 充电到 D 时，Co^{4+}迅速增加到 28.26%，而 Co^{2+}和 Co^{3+}则分别从 54.65%下降到 44.18%和 45.35%下降到 27.56%，表明活性材料迅速氧化。当从 D 充电到 E 时，Co^{4+}继续增加到 34.11%。而从 E 到 F，Co^{4+}几乎没有变化，Co^{2+}减少到 32.81%，但 Co^{3+}增加到 32.2%，从而提高了平均价态。在搁置 24 小时后（G），Co^{4+}从 34.99%急剧下降到 28.80%，而 Co^{2+}和 Co^{3+}的数量增加，证明了 Co^{4+}在搁置状态下的不稳定性，这可能是引发自放电行为的关键。

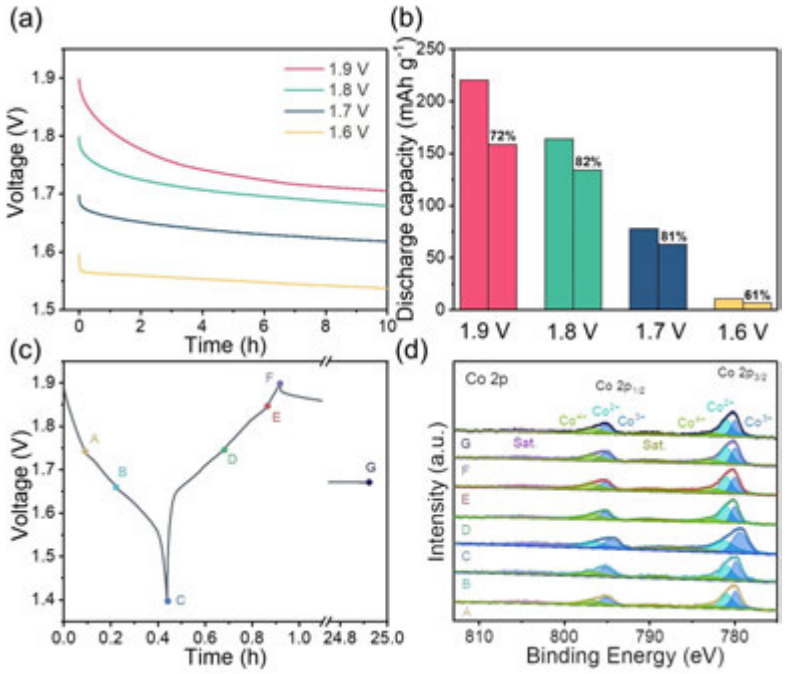


图 3 (a)延迟 10 h 充电到不同电压后的电压变化;(b)相应的放电容量(左:原始;正确:在延误之后)。(c)电压-时间曲线和测试点，(d)相应的 Co 2p XPS 光谱。

2.2 锌钴电池自放电抑制与机理改性策略

在搁置过程中，经过电荷转移，可能发生电荷重分布机理下的自放电。为了抑制自放电并改善电极表面与内部转化不均匀的问题，可以在恒流充电后维持一段恒压充电过程以充分转化高价钴，这可能是抑制自放电的一个有效解决策略[15]。此外，可以通过提高电极对-OH 的吸附能力来从根本上改变反应机理[16]。

2.2.1 恒压充电抑制策略

基于恒压充电抑制策略，在电流密度为 0.5 A/g 的条件下，进行了恒流充电直至电池电压达到 1.9 V 后，接续一段恒压充电过程。并且，对不同恒压时间（即 0.5、1、3 和 6 小时）下的自放电现象进行了研究。如图 4a 所示，恒压充电后搁置期间的开路电压衰减得到了很大改善，且随着恒压充电时间从 0.5 增加到 3 小时，效果越来越明显。图 4d 显示了不同恒压充电时间下对应的容量保持率，当恒压充电时间从 0 增加到 0.5、1、3 和 6 小时，搁置 10 小时后的容量保持率从 72%增加到 84%、87%、90%和 90%。此外，恒压充电后放电容量明显增加，恒压充电 6 小时后甚至达到了 290 mAh/g，证明电极内部活性物质得到了进一步利用，能量密度也从 367.7 增加到 491.6 Wh/kg（图 4b）。图 4c 中的 XPS 测试表明，恒压充电 6 小时后，Co^{4+}含量从 34.99%进一步提升至 37.69%。随着恒压充电时间的增加，Co^{4+}含量逐渐增加，导致高电压平台明显上升并变得更长。

根据上述实验结果，恒压充电对自放电的抑制和容量提升的原因如下：（1）在高电压区间进行恒压充电可以促进 Co^{4+}的转化，从而提高价态利用率；（2）恒压充电期间，不仅电极表面而且内部活性物质也得到了有效利用，利用率大幅提升；（3）Co^{4+}含量增

加，高电压平台的长度也随之提升。充电结束后，由于电极内部和表面活性物质都得到了有效转化，因此电荷分布较为均匀。在随后的搁置过程中，电荷重分布也得到了有效抑制，大大降低了自放电过程中开路电压的衰减。

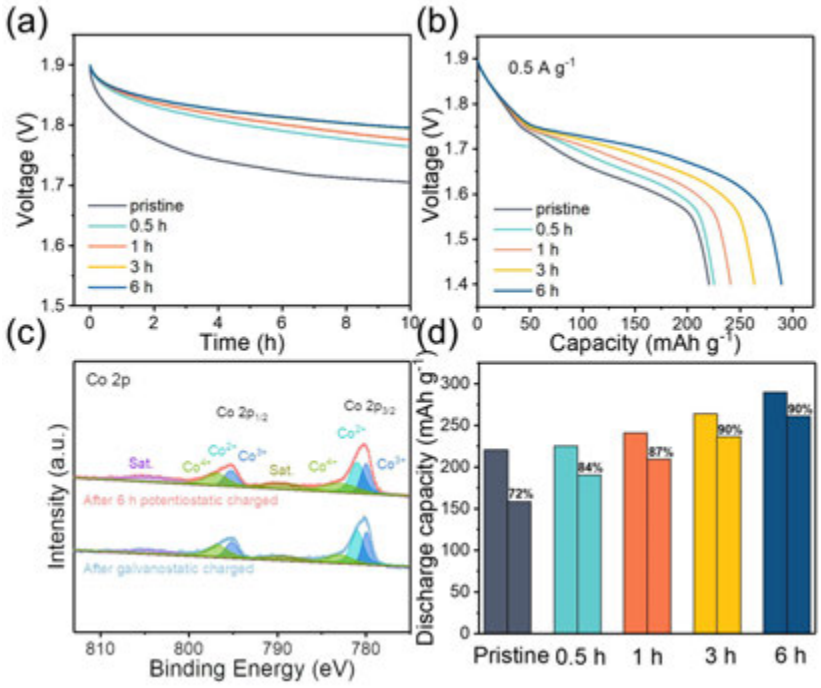


图 4 恒电位充电方案下的电池性能:(a)不同的恒电位充电时间在 10 h 延迟期间的电压变化。(b)恒电位充电前后的放电曲线。(c)恒电位充电 6 h 后和充电后的 Co 2p XPS 光谱。(d)相应的排放能力(左:原始;右:延迟之后)。

2.2.2 机理改性策略

尽管恒压充电策略能够有效抑制自放电并提高容量利用率，但由于其需要较长的充电时间，不利于实际操作。此外，恒压充电仅仅是一种充电策略上的改进，无法改变电极储能机理。因此，如何合理地调节钴电极从“赝电容型”向“电池型”机理的转变，从根本上抑制自放电，仍然是一个值得探讨的问题。在这方面，通过原子级调控（例如部分掺入其他金属），提高电极对-OH 的吸附能是一个非常有效的策略[17,18]。通过增强吸附能，可以大大提高电荷转移能力，从而将氧化还原反应从电极表面拓展到整个电极，实现储能机理的转变。经过金属掺杂电化学性能评估，选择 7 种可能的元素（即 Mn、Ni、Cu、Zn、Ag、Bi 和 Al），在 CoOOH 结构中进行掺杂以部分取代钴元素。如图 5 所示，Mn、Ni、Cu、Zn、Ag、Bi 和 Al 掺杂后对-OH 的吸附能分别变为-1.32、0.24、1.03、0.05、1.48、0.57 和-2.20 eV。其中，Al 掺杂电极表现出最高值，甚至比未掺杂前（-0.67 eV）高 3 倍，极大地增强了 CoOOH 对-OH 的吸附能力，这可能是调节钴电极机理转化的关键。为此，采用 Al 元素部分替代 Co 以构建新的 Co_3O_4 电极。

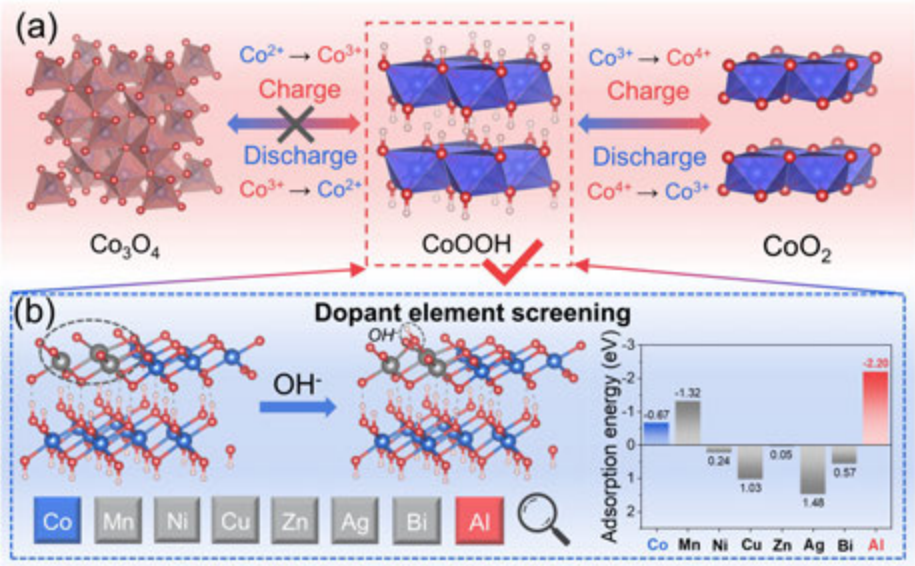


图 5 锌钴电池充放电原理图及 DFT 元素掺杂计算：（a）锌钴电池充放电过程中原子结构转变示意图和（b）-OH 吸附的 CoOOH 晶体图像以及不同元素掺杂后的吸附能对比

在上述储能机理转变的基础上，对锌钴电池实际性能（即自放电现象）进行了测试。如图 6 所示，经过 Al 掺杂的电极在搁置后表现出更好的容量保持能力，其容量保持率达到了 90%，远高于原始 Co_3O_4 电极（71.8%）。此外，充电状态下搁置 10 小时后开路电压仍然可以达到 1.75 V，高于原始电极（1.71 V），说明 Al 掺杂电极具有更强的电压保持能力（见图 6）。这表明，从“赝电容型”向“电池型”储能机理的转变成功地抑制了自放电现象。值得注意的是，虽然采用恒压充电的策略也可以将容量保持率提高到 90%，但需要较长的充电时间（约 6 小时）。而通过原子级别的调控，不需要进行充电工步的调整，就可以实现自放电的抑制，充分证明了储能机制的成功转变。

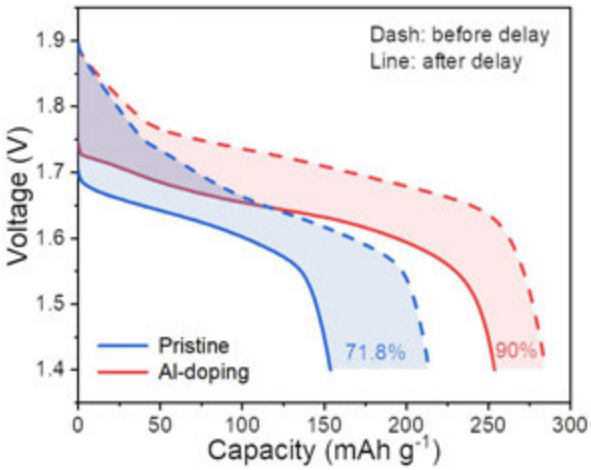


图 6 搁置 10 小时前后的放电电压曲线对比

3 结　论

为应对深空探测任务的极端环境下锂离子电池应用的局限性，本文展示了碱性锌钴二次电池在该领域的应用优势，并针对目前存在的活性物质利用率低、自放电问题进行了优化。首先，从质-荷-电传输的角度将锌电池中钴基电极的活性物质利用率提高至~80%；接着，评估了该电池自放电严重程度，并通过增强电荷转移的方法进行了有效抑制。此外，为了应对深空探测任务周期长、任务复杂多变、环境条件不确定度高的特点，仍需对碱性锌钴二次电池进行深入适应性研究：（1）针对深空探测任务的特殊环境和需求，研究碱性锌钴二次电池的宽温度和光强适应性，提高其在极端条件下的稳定性和可靠性；（2）针对深空探测任务的长寿命要求，研究碱性锌钴二次电池的循环寿命和自放电特性，降低其容量衰减和能量损失；（3）针对深空探测任务的轻小型化要求，研究碱性锌钴二次电池的结构优化和材料创新，提高其比能量和功率密度；（4）针对深空探测任务的智能化要求，研究碱性锌钴二次电池的状态监测和管理技术，实现其与电源控制装置的有效协同。

参考文献

[1] 牛厂磊, 罗志福, 雷英俊, 等. 深空探测先进电源技术综述. 深空探测学报, 2020, 7: 24-34.

[2] 穆浩, 刘治钢, 汪静, 等. 锂氟化碳电池对火星探测任务工况适应性研究. 航天器环境工程, 2022, 39: 61-68.

[3] Wang Q, Jiang L, Yu Y, et al. Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect. Nano Energy, 2019, 55: 93-114.

[4] Shang W, Yu W, Liu Y, et al. Rechargeable alkaline zinc batteries: Progress and challenges. Energy Storage Materials, 2020, 31: 44-57.

[5] Shang W, Yu W, Xiao X, et al. Microstructure-tuned cobalt oxide electrodes for high-performance Zn-Co batteries. Electrochimica Acta, 2020, 353: 136535.

[6] Shang W, Yu W, Tan P, et al. A high-performance Zn battery based on self-assembled nanostructured $NiCo_2O_4$ electrode. Journal of Power Sources, 2019, 421: 6-13.

[7] Shang W, Yu W, Xiao X, et al. Unravel the influences of Ni substitution on Co-based electrodes for rechargeable alkaline Zn-Co batteries. Journal of Power Sources, 2021, 483: 229192.

[8] Wenxu S, Wentao Y, Yanyi M, et al. Development of the Ag nanoparticle-decorated Co_3O_4 electrode for high-performance hybrid Zn batteries. Journal of university of science and technology of china, 2021, 51: 319-326.

[9] Wang X, Wang F, Wang L, et al. An Aqueous Rechargeable Zn//Co_3O_4 Battery with High Energy Density and Good Cycling Behavior. Advanced Materials, 2016, 28: 4904-4911.

[10] Tan P, Chen B, Xu H, et al. In-situ growth of Co_3O_4 nanowire-assembled clusters on nickel foam for aqueous rechargeable Zn-Co_3O_4 and Zn-air batteries. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 241: 104-112.

[11] Li B, Quan J, Loh A, et al. A robust hybrid Zn-battery with ultralong cycle life. Nano Letters, 2017, 17: 156-163.

[12] Lu Y, Wang J, Zeng S, et al. An ultrathin defect-rich Co_3O_4 nanosheet cathode for high-energy and durable aqueous zinc ion batteries. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 21678.

[13] Zhang S wen, Yin B si, Luo Y zheng, et al. Fabrication and theoretical investigation of cobaltosic sulfide nanosheets for flexible aqueous Zn/Co batteries. Nano Energy, 2019, 68: 104314.

[14] Tan P, Chen B, Xu H, et al. Co_3O_4 Nanosheets as Active Material for Hybrid Zn Batteries. Small, 2018, 14: 1800225.

[15] Shang W, Yu W, Xiao X, et al. Optimizing the charging protocol to address the self-discharge issues in rechargeable alkaline Zn-Co batteries. Applied Energy, 2022, 308: 118366.

[16] Shang W, Wang H, Yu W, et al. Transforming the Electrochemical Behaviors of Cobalt Oxide from " Supercapacitator " to " Battery " by Atomic-Level Structure Engineering for Inspiring the Advance of Co-Based Batteries. Small, 2023: 2300647.

[17] Jiang Y, Choi C, Hong S, et al. Enhanced electrochemical CO_2 reduction to ethylene over CuO by synergistically tuning oxygen vacancies and metal doping. Cell Reports Physical Science, 2021, 2: 100356.

[18] Lin Y, Shao Y, Dai J, et al. Metallic surface doping of metal halide perovskites. Nature Communications, 2021, 12: 7.

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233300

太阳能膜反应器内反应-分离协同强化机理与反应器结构设计研究

唐鑫源，杨卫卫*，马旭，何雅玲
（西安交通大学，热流科学与工程教育部重点实验室，能源与动力工程学院，陕西西安，710049）
(Tel: 029-82664348, Email: yangww@mail.xjtu.edu.cn)

摘要： 为应对太阳能膜反应器中氢气浓差极化，本研究探究影响太阳能膜反应器（SMR）中性能限制的关键因素及其改进机理，以此指导三种结构来靶向强化 SMR 的反应-分离协同。结果表明，径向传质强化是核心因素，削弱了氢浓差极化分布。三种传质结构皆显著提升性能，其中基于拓扑及仿生叶片的催化床孔隙结构提升最大，甲烷转化及氢气回收相比原始反应器相对提升 24.0%和 30.1%。综合考虑性能强化能力、制造成本，更规则的仿生叶片结构具有明显优势。

关键词： 太阳能膜反应器，甲烷蒸汽重整制氢，拓扑优化，仿生叶片，多螺旋插件

0 前言

由于人口增长，全球能源需求不断增加[1]。可再生能源，特别是太阳能，可以减少能源使用过程对环境的影响[2]。太阳能热化学转换可以将太阳能储存在氢气中，而氢气是一种清洁和高能量密度的载体[3]。为了提高太阳能驱动的反应器性能，研究人员从内部和外部两方面开展了研究。在反应器内部的研究中，研究者们开发了更好的催化剂[4]、传热[5]和抗太阳辐射[6]。另外在反应器外部，一些研究优化了太阳能输入[7,8]，并削弱了反应器的热损失[9]。

然而，甲烷重整通常需要高温来克服热力学平衡，这不利于能量的高效利用及系统的安全稳定运行[10]。膜技术可以打破热力学平衡，在较低的温度下强化反应，同时也有利于氢气净化和二氧化碳捕集[11]。太阳能驱动的膜反应器（SMR）已被证明可以实现太阳能利用下的降温增效[12]。然而，SMR 中的氢气浓差极化仍然限制了其分离和反应性能[13]。为了解决这个问题，一些研究如增加螺旋状插入物和开发新形状膜管已被用于削弱极化效应[14,15]。然而，在调整催化剂床层多孔结构以提高分离和反应方面的研究较少，且缺少相对详细的反应性能限制因素分析及改进机理分析。

综上，本研究基于太阳能甲烷重整膜反应器（SMR）多物理场模型，探究影响膜反应器中性能限制的关键因素，以此径向传质强化思想指导并设计通过不同手段实现的三种性能提升结构来靶向强化 SMR 的综合性能。最后，结合不同强化结构对比了提升能力，分析了提升机理并探究了在不同反应水平下的最大性能提升特性。研究旨在为包括 SMR 在内的膜反应器设计及削弱极化效应提供一种指导思路及分析方法。

基金项目：国家自然科学基金项目 (No. 52090063)

1 模型建立

1.1 物理模型

本研究的对象为基于太阳能驱动的甲烷蒸汽重整反应膜反应器（SMR）。根据以往的研究，二次反射镜可以重新分配聚焦太阳光，使集热管周向能流更均匀[8]。为了简化模型，我们假设 SMR 是二维轴对称的，且能流输入是均匀的。图 1 展示了 SMR 的空间结构及物理化学过程，聚光器将太阳能集中到吸收器上，产生热量。在热驱动作用下，催化床中发生甲烷蒸汽重整反应，主要反应如下：

$$\begin{aligned} &R_1: CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \\ &R_2: CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \\ &R_3: CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 \end{aligned} \quad (1)$$

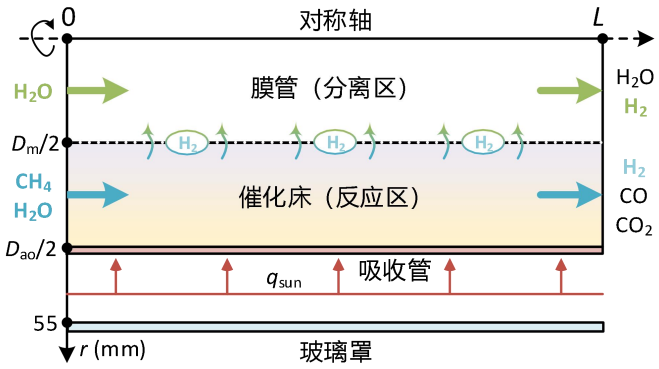


图 1 太阳能驱动甲烷蒸汽重整反应膜反应器（SMR）示意图

反应的关键产物 H_2 可以通过位于中央的膜管分离，从而强化反应过程。膜管处于常压条件下，H_2 分离的主要驱动力来自反应区的高压。吹扫气为水蒸汽，这主要是便于后续的 H_2 纯化，通过冷却可以分离 H_2O 和 H_2。此外，废气中的碳元素也可以被更有效地捕获，废热可以被回收以预热入口反应气体。结合图 1，在表 1 中总结了 SMR 的相关参数。

表 1 SMR 中相关结构及物性参数

参数/单位	数值
SMR 长度 L / m	2
吸收管内径 D_{ai} / m	0.066
吸收管外径 D_{ao} / m	0.07
膜管径 D_m / m	0.033
膜厚度δ / μm	3
渗透指前因子 A	3.21×10^{-8}
催化床密度ρ_p / $kg\cdot m^{-3}$	84.25
催化剂定压比热容 $C_{p,p}$ / $J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$	750
催化剂导热率λ_c / $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	80
催化床平均孔隙率ε_p	0.5

1.2 数值模型

SMR 的流动-传热-化学-分离过程一般由控制方程及边界条件来求解。首先，本模型合理地假设：i）模型被认为是二维轴对称的；ii）反应气体是理想气体并均匀混合；iii）氢气分离膜具有 100%的氢气选择性；iv）催化剂孔隙率影响传热、流动和反应；v）反应过程中没有碳沉积；vi）热损失主要来自辐射和自然对流。

1.2.1 控制方程

（1）流动方程。通过质量和动量方程确保守恒：

$$\nabla \cdot \left(\rho_{\mathrm{f}} \overline{U} \right) = 0 \tag{2}$$

$$\frac{1}{\varphi^2} \nabla \cdot \left(\rho_{\mathrm{f}} \overline{U}\overline{U} \right) = \frac{1}{\varphi} \nabla \cdot \left[\mu \left(\nabla \overline{U} + \left(\nabla \overline{U} \right)^T \right) - \frac{2}{3} \mu \left(\nabla \cdot \overline{U} \right) \right] - \nabla p + S_{\mathrm{f}} \tag{3}$$

其中 U、ρ_{f}、p 和μ分别是混合反应气体的速度矢量、密度、压力和粘度。S_{f}表示动量源项，计算如下：

$$S_{\mathrm{f}} = -\frac{150\mu \left(1-\varphi\right)^2}{\varphi^3 d_{\mathrm{p}}^2} \overline{U} - \frac{1.75\rho_{\mathrm{f}} \left(1-\varphi\right)}{\varphi^3 d_{\mathrm{p}}} \left| \overline{U} \right| \overline{U} \tag{4}$$

其中 d_{p} 和φ分别是催化剂床层的平均粒径和孔隙率。

（2）传热方程。考虑了太阳输入热、反应热和热损失，并通过局部非热平衡方程计算能量守恒。为流体和固体域分别建立方程：

$$0 = \nabla \cdot \left(\frac{1-\varphi}{3} \lambda_{\mathrm{s}} \nabla T_{\mathrm{s}} \right) + h_{\mathrm{v}} (T_{\mathrm{f}} - T_{\mathrm{s}}) \tag{5}$$

$$\nabla \cdot \left(\rho_{\mathrm{f}} C_{p,\mathrm{f}} \overline{U} T_{\mathrm{f}} \right) = \nabla \cdot \left(\varphi \lambda_{\mathrm{f}} \nabla T_{\mathrm{f}} \right) + h_{\mathrm{v}} (T_{\mathrm{s}} - T_{\mathrm{f}}) + S_{\mathrm{re}} \tag{6}$$

其中 C_{p} 和λ是混合气体的比热容和热导率。h_{v} 为体积传热系数，计算如下[16]：

$$h_{\mathrm{v}} = \frac{\lambda_{\mathrm{f}} \left(\rho_{\mathrm{f}} U d_{\mathrm{p}} / \mu \right)^{0.438} (32.504\varphi^{0.38} - 109.94\varphi^{1.38} + 166.65\varphi^{2.38} - 86.98\varphi^{3.38})}{d_{\mathrm{p}}^2} \tag{7}$$

SMR 的热损失主要考虑从玻璃盖板到大气的辐射损失及自然对流损失，相关计算模型参考以往研究[6,17]。

（3）组分方程。反应组分 i（CH_4、H_2O、H_2、CO 和 CO_2 中的一种）在流动过程中的传输方程为：

$$\nabla \cdot \left(\rho_{\mathrm{f}} \bar{u} w_i \right) + \nabla \cdot \vec{J}_i = R_i + \vec{J}_{\mathrm{H_2}} \tag{8}$$

其中 R_i 为组分 i 的反应速率，J_{H2} 为 H_2 的渗透通量，计算如下：

$$J_{\mathrm{H_2}} = k_{\mathrm{m}} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{p_{\mathrm{H_2,re}}^{0.62} - p_{\mathrm{H_2,se}}^{0.62}}{t_{\mathrm{m}}} \tag{9}$$

反应速率 R_i 由化学方程式（1）中三个反应的速率决定。反应动力学方程列于下方，相关的反应动力学参数参考文献[7,18]。

$$R_i = \sum_{r=1}^{3} n_{i,r} R_r \tag{10}$$

$$\begin{cases} R_1 = (1-\varphi)\rho_{\mathrm{c}} \dfrac{k_1}{p_{\mathrm{H_2}}^{2.5}} \left(p_{\mathrm{CH_4}} p_{\mathrm{H_2O}} - \dfrac{p_{\mathrm{H_2}}^3 p_{\mathrm{CO}}}{K_{\mathrm{eq},1}} \right) \Big/ DEN^2 \\ R_2 = (1-\varphi)\rho_{\mathrm{c}} \dfrac{k_2}{p_{\mathrm{H_2}}} \left(p_{\mathrm{CO}} p_{\mathrm{H_2O}} - \dfrac{p_{\mathrm{H_2}} p_{\mathrm{CO_2}}}{K_{\mathrm{eq},2}} \right) \Big/ DEN^2 \\ R_3 = (1-\varphi)\rho_{\mathrm{c}} \dfrac{k_3}{p_{\mathrm{H_2}}^{3.5}} \left(p_{\mathrm{CH_4}} p_{\mathrm{H_2O}}^2 - \dfrac{p_{\mathrm{H_2}}^4 p_{\mathrm{CO_2}}}{K_{\mathrm{eq},3}} \right) \Big/ DEN^2 \end{cases} \tag{11}$$

$$DEN = 1 + K_{\mathrm{CO}} p_{\mathrm{CO}} + K_{\mathrm{H_2}} p_{\mathrm{H_2}} + K_{\mathrm{CH_4}} p_{\mathrm{CH_4}} + K_{\mathrm{H_2O}} p_{\mathrm{H_2O}} \big/ p_{\mathrm{H_2}} \tag{12}$$

因此，公式（6）中的能量反应源项 S_{re} 计算如下：

$$S_{\mathrm{re}} = \sum_{r=1}^{3} \Delta H_r R_r \tag{13}$$

1.2.2 边界条件

结合实际情况，下表给出不同位置的相应边界条件。

表 2 二维轴对称 SMR 模型边界条件

位置	反应区	分离区
进口（z=0）	$m_{\mathrm{r}} = m_{\mathrm{r,in}}, T_{\mathrm{r}} = T_{\mathrm{in}}, \dfrac{m_{\mathrm{H_2O,in}}}{m_{\mathrm{CH_4,in}}} = SCR$	$m_{\mathrm{s}} = m_{\mathrm{s,in}}, T_{\mathrm{s}} = T_{\mathrm{in}}$
出口（z=L）	$p_{\mathrm{r}} = p_{\mathrm{out}}$	$p_{\mathrm{s}} = 1\ \mathrm{atm}$
中心（r=0）	轴对称边界: $\dfrac{\partial T}{\partial r} = \dfrac{\partial \bar{u}}{\partial r} = \dfrac{\partial w_i}{\partial r} = 0$	
钯膜（r=D_{m}/2）	$\bar{J} = J_{\mathrm{H_2}}, m = m_{\mathrm{H_2}}$，热薄层边界	
管内壁（r=D_{ai}/2）	无滑移边界、无通量边界：$\bar{u} = \bar{J} = 0$	
管外壁（r=D_{ao}/2）	面到面辐射边界、太阳表面热通量边界：q_{sun}=10000 W·m^{-2}	
玻璃罩	面到环境辐射边界、对流换热边界	

1.2.3 性能指标

为了评估 SMR 性能，选取了甲烷转化率η_{CH4}和氢气回收率Ψ_{H2}为性能评价指标，相

关表述如下：

$$\eta_{CH_4} = \frac{M_{CH_4,in} - M_{CH_4,out}}{M_{CH_4,in}} \tag{14}$$

$$\psi_{H_2} = \frac{M_{H_2,se}}{M_{H_2,se} + M_{H_2,re}} \tag{15}$$

1.3 模型验证

SMR 模型中的所有控制方程及边界条件通过商业软件 COMSOL 求解。首先，网格独立性验证表明，在 69840 个网格后结果的相对变化约为 10^{-4}。为了节省计算资源，后续的模拟计算在 69840 网格数的网格系统中进行。SMR 中太阳能热利用的流动和传热过程在以往研究中已经得到验证[6,17]。因此，本节主要验证 SMR 中的组分转移、化学反应和 H_2 分离。图 2 显示了 SMR 模型与 Tong 等人[19]的实验结果相比的验证情况。在比较中，图 2 中的甲烷转化率显示了实验和本模型之间的一致性。因此，认为本 SMR 多物理场模型是可靠的，适合进行本研究的计算和分析。

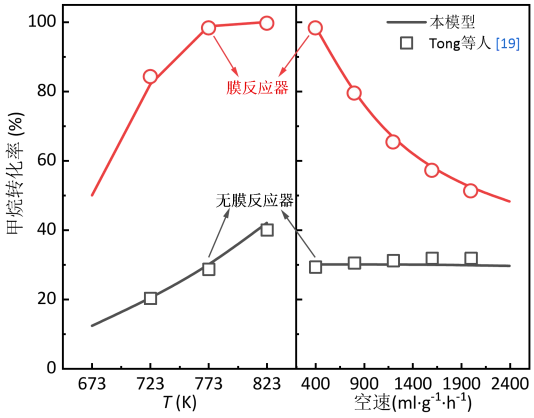


图 2 SMR 模型验证

2 结果与讨论

2.1 理想性能极限

为了寻找限制 SMR 反应及分离性能的关键因素以指导后续的强化，本节结合 SMR 中的传热及传质两个主要过程探究了其在接近理想极限时对 SMR 的影响。仿真计算中聚光太阳通量为 10000 $W \cdot m^{-2}$，入口气流温度为 400 ℃，进料水气比为 3，反应区出口压力 3 bar，不同原始反应水平（甲烷转化率为 0.6、0.7、0.8、0.9）由不同的入口进料流量控制。在 0.7 的原始反应水平下，反应器内氢气摩尔分数、气体温度及氢气反应速率的分布如下图 3 所示。温度在径向存在传热热阻而导致了一定程度的温度梯度的存在。此外，氢气摩尔分数分布中可以看到反应区中明显的氢气浓差极化现象。在靠近膜侧反应生成的氢气被膜分离，虽然由于产物的确实带来了更高的反应速率，但由于氢气得不到有效的补充，而限制了靠近膜侧氢气进一步分离。同时，远离膜侧的氢气聚集使得反应速率得不到提升，有效反应区体积小。因此接下来将重点探究是其中传热还是传质在

其中阻碍了反应的整体性能。

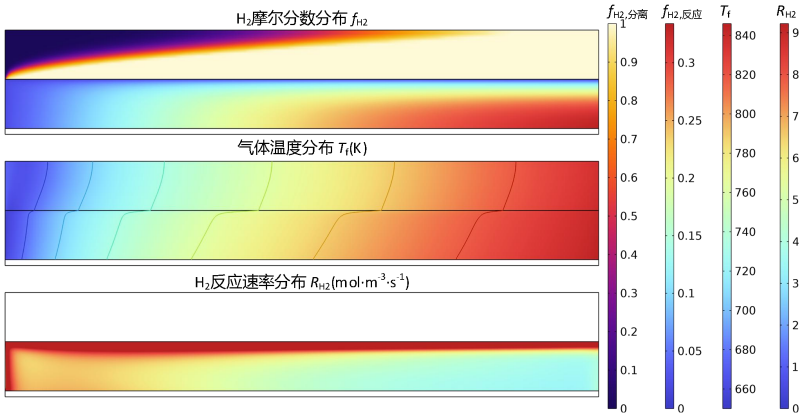
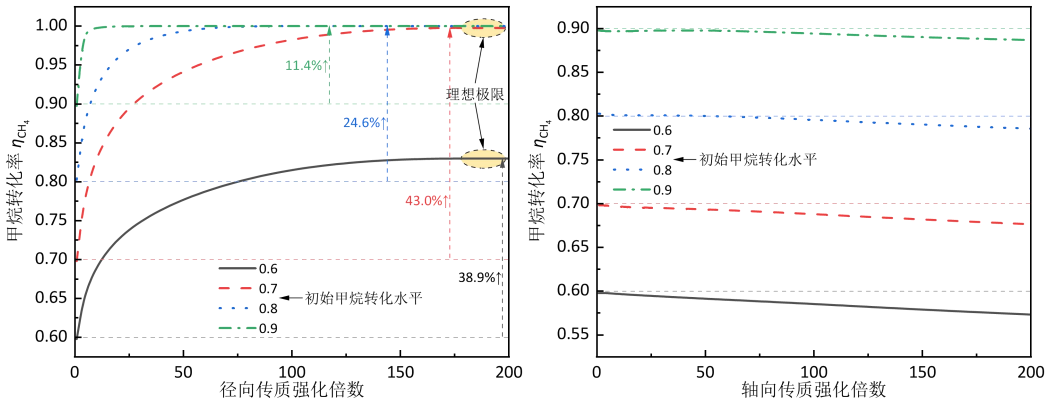


图 3 原始反应器的氢气摩尔分数、温度和氢气反应速率分布云图

2.1.1 趋向无传质阻力

在反应床层中，气流路径会受到传质阻力的影响。通过强化扩散系数来研究几乎无传质阻力时对反应性能的影响。图 4 展示了反应床在径向和轴向两个方向进行传质强化时的性能变化趋势。在径向传质强化的图 4a 中，甲烷转化率随着强化程度的加深而显著增强，且不同的初始反应水平下的极限性能都有着显著提升。随着初始反应水平的提升，强化的效果逐渐突出。在 200 倍径向传质强化下，0.7 的原始反应水平即可以即可以达到接近 1 的甲烷转化率。为了探究径向传质强化的作用机理，以 0.7 的原始反应水平为例，在图 5a 中分析了其在达到径向传质强化极限时的氢气摩尔分数、气体温度及氢气反应速率的分布。可以看到，径向传质强化后氢气的分布在反应区几乎实现了均匀分布，且混合气中氢气占比极低。这主要是因为径向传质阻力的减小促进了在远离膜侧的高浓度氢气向靠近膜侧的低浓度氢气的传输，进一步提升膜侧氢分压（即分离驱动力）以高效的分离反应区所有的氢气。此外，由于反应区产物的减少，整个反应区的反应速率明显提升，即实现了接近 100%的高效反应区利用率，因此带来的反应热消耗同时降低了反应的温度。



（a）径向传质强化　　（b）轴向传质强化

图 4 传质强化理想极限性能

然而，对于图 4b 中轴向的传质强化探究中，不同的原始反应水平下的甲烷转化率皆随着轴向传质强化程度加深而呈现接近线性的降低。结合图 5b（0.7 的原始反应水平的极限提升）的各个关键物理场的分析看可以看出，轴向的传质强化对氢气和温度的分布影响不大。原因在于，由于更大的轴向传质，使得入口处的高浓度反应物迅速向出口处的低浓度反应物扩散，导致了反应物停留时间缩短，进而削弱了反应区的前部反应速率。而这些，对于温度和氢气分布的影响很小，对反应性能削弱也较小，但不意味着不需要避免这种轴向强化。

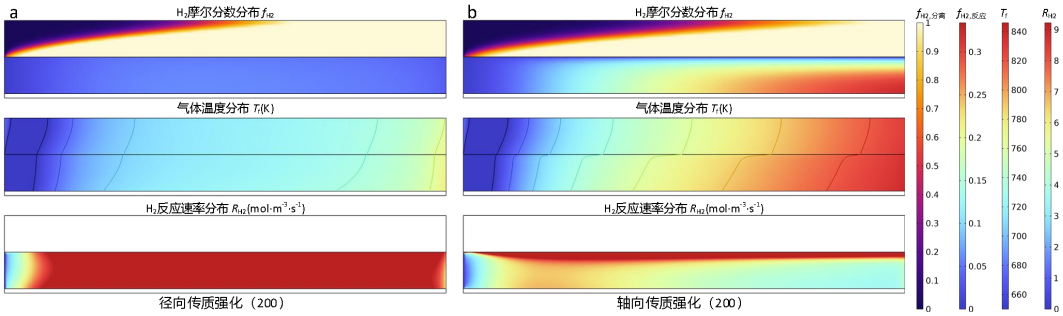
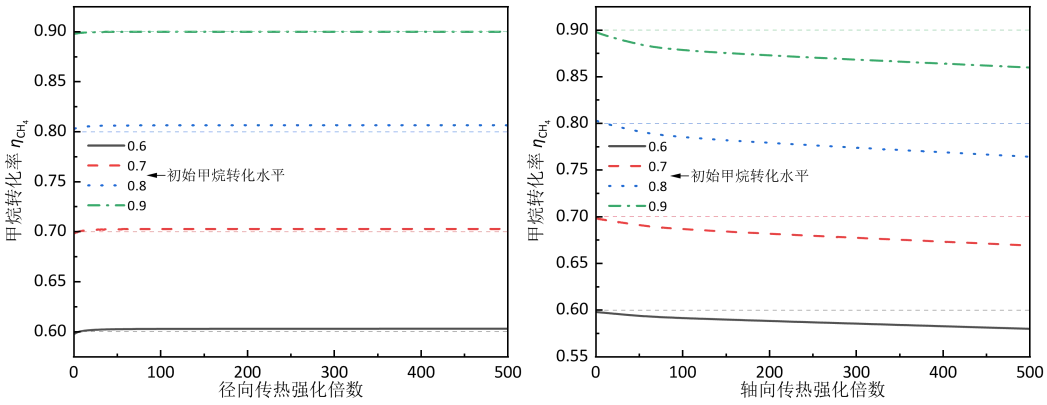


图 5 原始反应水平为 0.7 时（a）径向传质强化和（b）轴向传质强化后各物理场云图

2.1.2 趋向无传热阻力

在反应床层内，传热阻力会影响温度分布。通过强化多孔催化床层的导热率来研究趋向无传热阻力时对反应性能的影响。图 6 展示了反应床在径向和轴向两个方向进行传热强化的性能变化趋势。在径向传热强化的图 6a 中，甲烷转化率随着强化程度的加深仅有轻微的性能提升，并很快达到提升极限。不同反应水平下的趋势类似，以 0.7 的原始反应水平为例，图 7a 展示了达到传热极限时的氢气摩尔分数、气体温度及氢气反应速率分布。在有多孔催化床的反应区，随着径向传热热阻的减小，径向的温度分布梯度基本消失，这强化了径向上靠近膜侧低温区的反应性能。然而由于沿程的平均温度分布基本与未强化时相近，且原本径向温度梯度较小，因此得到的性能提升并不明显，氢气和反应速率的分布无显著变化。



（a）径向传热强化　　（b）轴向传热强化

图 6 传热强化理想极限性能

对于图 6b 中轴向的传热强化，与轴向传质强化类似，不同的原始反应水平下的甲烷转化率皆随着轴向传热强化程度加深而呈现降低。图 7b 给出了 0.7 原始反应水平下的极限提升的各个关键物理场的分布。可以看出，轴向的传热强化减小了轴向热阻，温度更太阳能输入的热量被更均匀的分布在整个沿程。这种作用相当于提升了前端的温度，这显著提升了反应前端的反应速率，且氢气在前端的摩尔分数也更高。但是，这种作用同样削弱了反应区后端的温度，降低了其区域反应性能。整体来看，这种分布带来的反应性能削弱大于增强。而且由于后区较低的氢气浓度分布，氢气驱动力进一步减小，分离性能也受到限制。

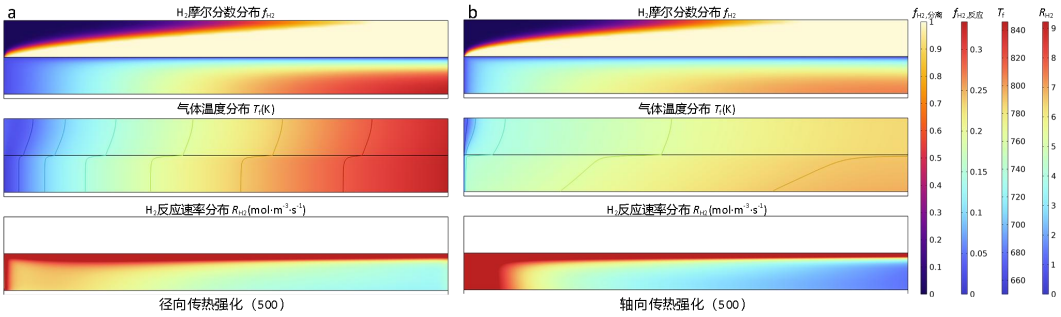


图 7 原始反应水平为 0.7 时（a）径向传热强化和（b）轴向传热强化后各物理场云图

综上所述，径向的传热和传质强化都可以提升 SMR 性能，而轴向的反之。尤其是径向的传质强化带来了最为显著的提升，这也是 SMR 中需要重点关注的内容。同时，如果能兼顾削弱轴向的传质强化并增强径向的传热强化，可以预计能产生更佳的性能提升效果。

2.2 基于传质强化的不同强化手段对比

基于上节理想提升极限的分析，以径向传质强化为指导思想，我们提出了基于螺旋插件、拓扑催化床孔隙结构及仿生叶片孔隙结构的径向传质强化手段。基于螺旋插件的太阳能膜反应器强化研究可在我们以往的研究中提及[14]，拓扑催化床孔隙结构[20]和仿生叶片孔隙结构的优化及设计过程在此不过多叙述，分别通过拓扑优化算法和参数化分析方法得到。三种强化手段的 SMR 结构示意图列于图 8。仿生叶片中，出入口段为 0.5 孔隙率的催化剂填充，中间部分为高孔隙率（深绿色，0.5~0.7）与低孔隙率（浅绿色，0.3~0.5）依次间隔的催化剂填充。

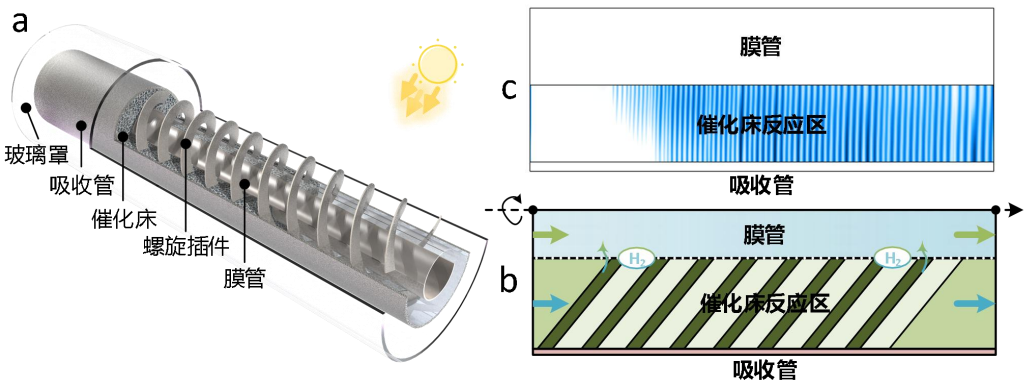
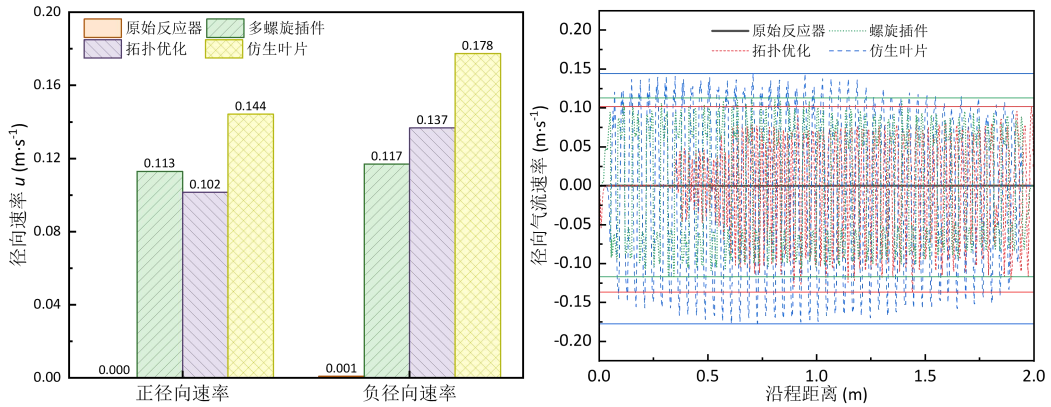


图 8 三种基于径向传质强化的结构：（a）多螺旋插件、（b）拓扑优化催化床孔隙结构和（c）仿生叶片催化床孔隙结构

2.2.1 性能提升对比及机理分析

结合原始反应器及上述三种传质强化结构径向了综合性能的分析，如图 9 所示，由于原始反应器中催化床均匀填充且无插件影响，因此此时流动为无扰动的多孔介质流，即径向速率基本为 0。在图 9a 的径向速率来看，三种传质强化结构皆获得了显著的径向速率分布，这表明了结构对径向传质的强化功能。螺旋插件由于强制性的扰流作用来强化径向传质，而拓扑优化及仿生叶片两种催化床孔隙结构由于高低孔隙率的孔隙块分布，使得高孔隙率块成为了流动通道，而低孔隙块更加的注重反应性能。从其沿程的速率分布也可以看出，流动速率呈现出高度的径向往返特性，这将显著加强膜侧的氢气分离和反应区高效反应的交互与协同。



（a）径向速率统计对比　　（b）径向速率沿程分布

图 9 三种传质强化结构中的径向速率

图 10 展示了四种结构的相应 SMR 反应及分离性能结果。从性能结果图中可以看出，在有传质强化的作用下，三种传质强化结构皆得到了显著的性能提升。尤其是对于催化床孔隙结构改变的拓扑优化及仿生叶片类型，甲烷转化率及氢气回收率相对于原始反应器分别相对提升了 24.0%和 30.1%，这也显著高于螺旋插件所带来的提升（分别为 7.2%和 19.3%）。性能提升的原因可以归咎于径向传质的显著强化，而提升幅度的差异主要在于正负径向速率的关系。从图 9a 中可以看到，螺旋插件由于扰流的作用，对于正负径向速率的影响几乎相同，这造成了氢气在负径向速率区间，即向膜侧移动时，还没来得及分离即被正径向速率重新带离膜侧。然而，负径向速率的强度决定了氢气分离的强度，进而影响整个反应区分离与反应的协同，而影响反应的强度。显然，对于两种孔隙结构，其负径向速率相比正径向速率更大，因此得到的反应性能提升更为显著。

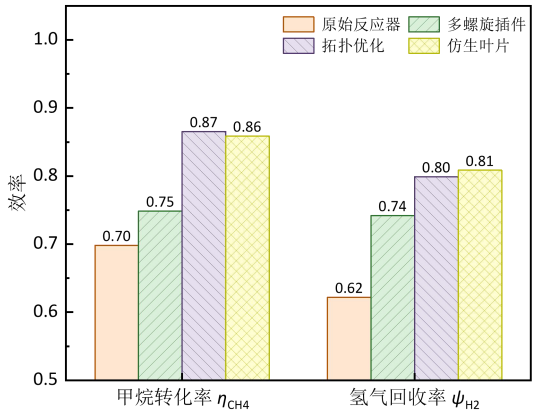


图 10 三种传质强化结构中的效率对比

2.2.2 不同原始反应水平下的性能提升

此节探究了不同原始反应水平下的性能提升及其与性能极限的差异。与 2.1 节性能极限分析对应，以原始反应水平为 0.6、0.7、0.8 及 0.9 分析了各强化手段的性能提升，如图 11 所示。整体来看，得益于径向传质强化带来的分离与反应协同效应，无论原始反应水平高低，三种径向强化传质结构皆获得了性能提升。尤其是拓扑优化及仿生叶片的性能提升始终保持最显著的提升，且原始反应水平越低带来的相对提升能力越突出，从 0.6 到 0.9 的反应水平增长过程中，相对提升从 28.9%降到 10.4%。此外，需要注意的是，多螺旋插件对于反应性能的强化却是随着反应水平的增加而逐渐增加的，从 6.9%增加到 10.3%，表明了多螺旋插件更适合原始反应水平比较高的情形。

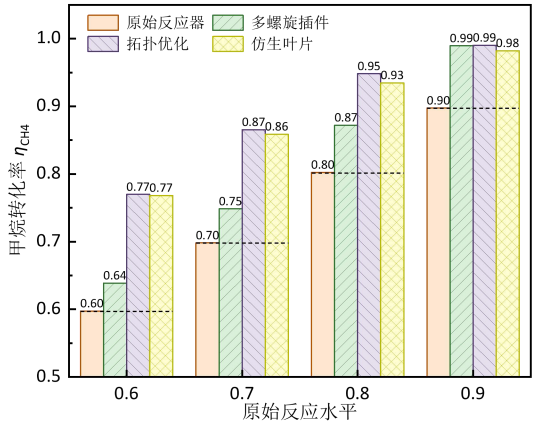


图 11 在不同原始反应水平下三种传质强化结构中的甲烷转化率对比

对于径向传质的理想极限，实际的传质强化结构皆具有很高的完成度，完成度最高为 0.9 原始水平时的 99%，但这是因为转化率的极限为 1 导致；其次是 0.8 原始水平时的 95%；再来是 0.6 原始水平时的 93%；最后是 0.7 原始水平时的 87%。整体来看，拓扑优化及仿生叶片的催化床孔隙结构都能有 90%的理想极限实现能力。此外，由于拓扑优化结果难于设计且两种结构的性能提升接近，因此考虑到制造成本，更加规则且分界明晰的仿生叶片催化床孔隙结构更具有优势。

4 结　论

本文结合太阳能甲烷重整膜反应器（SMR）多物理场模型分析了限制分离及反应性能的关键因素，探究了在趋向无传质阻力及无传热阻力下的 SMR 理想性能。基于此指导了三种径向传质强化结构的优化及设计，并分析了提升机理与在不同反应水平下的最大性能提升特性。主要发现如下：

（1）径向的传热和传质强化都可以提升 SMR 性能，而轴向的反而会削弱性能。尤其径向传质强化具有最为显著的提升，这可以作为未来 SMR 设计中的重点内容。其次，削弱轴向的传质强化并增强径向的传热强化，可以产生锦上添花的效果。

（2）由于强制扰流及高孔隙通道的径向流动，三种传质强化结构皆获得了相较原始反应器的性能提升。基于催化床孔隙结构的拓扑优化方法及仿生叶片结构具有相比多螺旋插件的提升更显著，甲烷转化率及氢气回收率相对于原始反应器分别相对提升了 24.0%和 30.1%。主要原因在于高孔隙通道的方式带来了更强的向膜侧的流动，以进一步促进分离与反应的协同作用。

（3）在不同的原始反应水平下，三种传质强化结构同样具有明显的性能提升，并基本可实现 90%的理想性能。综合考虑性能强化能力、制造成本及生产难度，更加规则且分界明晰的仿生叶片结构具有明显优势，也是我们后续进行制造及实验验证的主要结构形式。

参考文献

[1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. World Population Prospects 2022: Summary of Results n.d. https://population.un.org/wpp/Publications/ (accessed March 16, 2023).

[2] Brockway PE, Owen A, Brand-Correa LI, Hardt L. Estimation of global final-stage energy-return-on-investment for fossil fuels with comparison to renewable energy sources. Nat Energy 2019;4:612–21. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0425-z.

[3] Carrillo AJ, González-Aguilar J, Romero M, Coronado JM. Solar Energy on Demand: A Review on High Temperature Thermochemical Heat Storage Systems and Materials. Chem Rev 2019;119:4777–816. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00315.

[4] Wang S, Nabavi SA, Clough PT. A review on bi/polymetallic catalysts for steam methane reforming. Int J Hydrog Energy 2023. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.034.

[5] Dou P-Y, Tang X-Y, Yang W-W, He Y-L. Design of a multi-inlet solar thermochemical reactor for steam methane reforming with improved performance. Energy Storage Sav 2023. https://doi.org/10.1016/j.enss.2023.02.006.

[6] Tang XY, Dou PY, Dai ZQ, Yang WW. Structural design and analysis of a solar thermochemical reactor partially filled with phase change material based on shape optimization. Sol Energy 2022;236:613–25. https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.03.041.

[7] Tang XY, Zhang KR, Yang WW, Dou PY. Integrated design of solar concentrator and thermochemical

reactor guided by optimal solar radiation distribution. Energy 2022:125828. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125828.

[8] Tang XY, Yang WW, Yang Y, Jiao YH, Zhang T. A design method for optimizing the secondary reflector of a parabolic trough solar concentrator to achieve uniform heat flux distribution. Energy 2021;229:120749. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120749.

[9] Qiu Y, Xu Y, Li Q, Wang J, Wang Q, Liu B. Efficiency enhancement of a solar trough collector by combining solar and hot mirrors. Appl Energy 2021;299:117290. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117290.

[10] Zhang H, Sun Z, Hu YH. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading. Renew Sustain Energy Rev 2021;149:111330. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111330.

[11] Amiri TY, Ghasemzageh K, Iulianelli A. Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: A review. Chem Eng Process - Process Intensif 2020;157:108148. https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108148.

[12] Ling YY, Wang HS, Liu MK, Wang B, Li S, Zhu X, et al. Sequential separation-driven solar methane reforming for H2 derivation under mild conditions. Energy Environ Sci 2022. https://doi.org/10.1039/D1EE03870B.

[13] de Nooijer N, Gallucci F, Pellizzari E, Melendez J, Pacheco Tanaka DA, Manzolini G, et al. On concentration polarisation in a fluidized bed membrane reactor for biogas steam reforming: Modelling and experimental validation. Chem Eng J 2018;348:232–43. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.205.

[14] Yang WW, Tang XY, Ma X, Yang YJ, Dou PY, He Y-L. Theoretical analysis of a solar membrane reactor with enhanced mass transfer by using helical inserts. Energy Convers Manag 2023;283:116885. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.116885.

[15] Zhang C, Xie R, Liu Z, Ju X-J, Wang W, Chu L-Y. 3D helical membranes for process intensification of membrane separation via generation of Dean vortices. J Membr Sci 2022;662:120969. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120969.

[16] Wu Z, Caliot C, Flamant G, Wang Z. Coupled radiation and flow modeling in ceramic foam volumetric solar air receivers. Sol Energy 2011;85:2374–85. https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.06.030.

[17] Tang XY, Yang WW, Dai ZQ, Yang YJ. Inverse Design of Local Solar Flux Distribution for a Solar Methanol Reforming Reactor Based on Shape Optimization. Front Energy Res 2022;10.

[18] Xu J, Froment GF. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. AIChE J 1989;35:88–96. https://doi.org/10.1002/aic.690350109.

[19] Tong J, Matsumura Y, Suda H, Haraya K. Experimental Study of Steam Reforming of Methane in a Thin (6 μM) Pd-Based Membrane Reactor. Ind Eng Chem Res 2005;44:1454–65. https://doi.org/10.1021/ie049115s.

[20] Tang X-Y, Yang W-W, Ma X, He Y-L. Synergistic enhancement of reaction and separation for a solar membrane reactor by topology optimization of catalyst bed. Chem Eng J (Under Review).

中国工程热物理学会 学科类别
学术会议论文 编号：233315

基于 DFT 和 GCMC 方法的 $MgCl_2$ 水合盐储热材料吸水特性的数值模拟

钱增辉，段欣悦，姜枭，巩亮，朱传勇*
中国石油大学(华东)新能源学院，青岛市，266580
E-mail：cyzhu@upc.edu.cn

摘要： $MgCl_2$ 水合盐被视为最具前景的中低温储热材料之一。研究 $MgCl_2$ 水合盐储热材料微尺度下孔隙内的水分子吸附规律，揭示内在传质机理，对高效热化学储热系统的设计具有重要价值。本文基于 DFT 方法，研究了水分子在 $MgCl_2$ 晶体表面吸附稳定后的分子几何构型，揭示了其可能的吸附位点。研究结果表明，顶位和桥位是水分子在 $MgCl_2$ 晶体表面主要的吸附位点。此外，水分子的吸附破坏了 $MgCl_2$ 表面晶体规则的原子排列，这可能为后续进一步吸附和潮解创造了条件。基于 GCMC 方法，本文还研究了不同温度下，不同尺寸 $MgCl_2$ 孔隙内水分子的吸附特性，研究结果表明，当孔隙大于 1.0 nm 或温度大于 473 K，孔隙的大小将不再影响 $MgCl_2$ 的吸水性能。

关键词： 热化学储能，$MgCl_2$ 水合盐，GCMC，DTF，水分子吸附

0 前言

近年来，太阳能作为清洁可再生能源受到了人们的极大关注。然而，太阳能具有间歇性和不连续性，这导致了居民区的能量利用效率低以及能源供应与需求之间的不匹配等问题。储能技术，能够实现能量的跨时间、跨地域匹配，有望解决上述问题[1]。热化学储热技术由于自身高储能密度和极低的能量损失等优点，被认为是解决太阳能间歇性和不连续性的最佳解决方案之一[2–4]。相比于其他热化学储能材料，水合盐凭借解吸温度低，储能过程安全稳定等优点，被视为极具潜力的储热材料。

水合盐储热的基本原理是：放热过程中，水合盐与水蒸气发生水合反应，形成结晶水合物，将化学能转化为热能；储热过程中，水合物吸热分解，脱去结晶水，将热能转化为化学能进行储存[5]。目前已有大量学者对不同类型的水合盐储热性能开展了研究。Zondag 等[6]对 $MgCl_2$、$CaCl_2$、$MgSO_4$、$Al_2(SO_4)_3$ 四种水合盐从储热密度、储/放热温度、储热速率等方面进行了对比与遴选，并指出 $MgCl_2$ 水合盐是最适合太阳能（中低温）储热的水合盐之一。

$MgCl_2$ 在储热过程中，由于自身的强吸水性，易诱发潮解和结块现象，最终导致系统的储热功率下降。此外，水分子在 $MgCl_2$ 水合盐孔隙中的吸附会减小孔隙体积，阻碍水分子的输运，进而影响系统的动力学性能。因此，准确了解其微纳孔隙内水分子的吸附特性，揭示其内在作用机理，是对其储能系统进行优化的前提。然而，由于 $MgCl_2$ 水

合盐孔隙结构复杂，且吸附过程涉及化学变化，反应物的转化会明显改变材料的微观结构和化学性质，进而影响水分子的吸附特性，因此其具体的吸附规律尚不明确。

Bedjanian 等[7]使用与调制分子束质谱仪耦合的流动反应器，研究了 $MgCl_2\ 6H_2O$ 盐对水蒸汽的吸附特性，发现吸附物的物理状态类似于液态水并提出来吸附量作为相对湿度函数的经验方程；Zhang 等[8]采用 x 射线衍射和化学分析的方法，确定了不同温度下 $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ 的脱水产物，但上述研究均未揭示孔隙特征、温度、压力等因素对吸附量的具体影响。此外，基于实验的研究往往难以观测到水分子在微纳米尺度下孔隙间的吸附过程，无法解释其内在吸附物理机理，因此，为揭示微纳米尺度下孔隙间水分子的吸脱附机理，部分研究人员根据气动理论和气固吸附理论，基于不同的假设，提出了各种模型。Wang 等[9]考虑到水占体积的影响，提出了一个计算甲烷在潮湿和纳米多孔中过量吸附的修正模型；Vereshchagin[10]等采用多相介质力学的方法，提出了包括氦气和水蒸气在内的气体混合物在微球多孔表面的吸附模型，但多数模型对孔隙壁面的考虑过于简单，无法正确表征 $MgCl_2$ 水合盐储热材料复杂的孔壁结构。密度泛函理论（DFT）和分子模拟的方法可以从原子角度充分描述 $MgCl_2$ 储热材料的壁面特征，直观的揭示水分子在其微纳孔隙中的吸附行为。Smeets 等[11]采用 DFT 方法，获得了 $MgCl_2$ 水合物的分子构型，发现其不具备亚稳定的异构体，这可能是其水合过程中表现出比硫酸盐更快的动力学的原因；Gu 等[12]采用分子模拟中的正则蒙特卡罗（GCMC）方法，研究了官能团、孔隙尺寸、温度、压力等因素对活性炭微纳米孔隙内芳香烃吸附量的具体影响。故本文采用 DFT+GCMC 的方法，采用 DFT 方法对水分子在 $MgCl_2$ 表面的吸附过程进行数值模拟，比较分析了吸附前后水分子的构型变化；采用 GCMC 方法，研究孔隙大小、温度、压力等因素对水分子吸附量和相对浓度分布的具体影响，上诉研究旨在准确了解 $MgCl_2$ 储热材料微纳米孔隙内的水分子吸附规律，揭示其内在作用机理，进而为优化储热系统提供理论指导。

0 模拟方法

1.1 DFT

1.1.1 模型构建

本文所用的 $MgCl_2$ 水合盐的晶格结构从无机晶体结构数据库（ICSD）中获得。为确定合理的切面方向，计算了 $MgCl_2$ 水合盐在不同切面上的晶格表面能，计算结果如图 1 所示。从图中可以看出，（1 0 0）切面处的表面能最低，为 0.36 kJ/mol·Å^2。表面能越低意味着断面结构越稳定，在自然条件下裂解形成的可能性越大。因此，在对 $MgCl_2$ 初始晶胞几何优化后，选择沿（1 0 0）方向切片，进而建立了基于 $MgCl_2$（1 0 0）切面的晶体模型。此外，为破坏系统的周期性，避免 $MgCl_2$ 晶体上下表面间相互作用力的影响，在其上表面处建立了 15 Å的真空层，最终模型如图 2 所示，图中深绿的为 Mg 原子，浅绿的为 Cl 原子。从图 2 中可以看出，$MgCl_2$（1 0 0）切面上的四个镁原子构成了一个长为 6.173 Å，宽为 3.637 Å的矩形。水分子在切面上的吸附主要通过水分子中的氧原子与 $MgCl_2$（1 0 0）表面的镁原子之间相互作用来完成，其切面上存在四个可能的吸附位点，分别是顶位（T），长桥位（B1），短桥位（B2）和空位（H）。将几何优化后的水分子分

别竖直放置于可能的吸附位点上，获得初始构型，然后在对其进行 DTF 数值模拟，以获得最稳定的吸附构型。

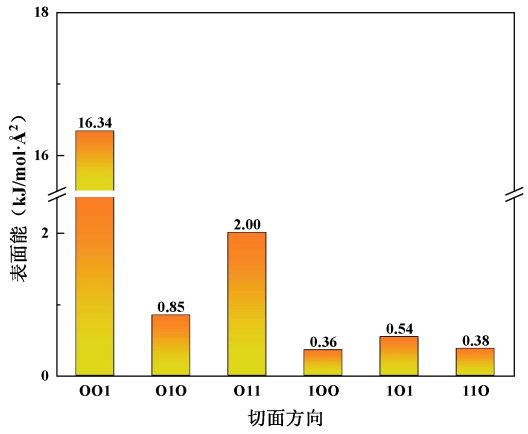


图 1 $MgCl_2$ 水合盐在不同切面上的表面能

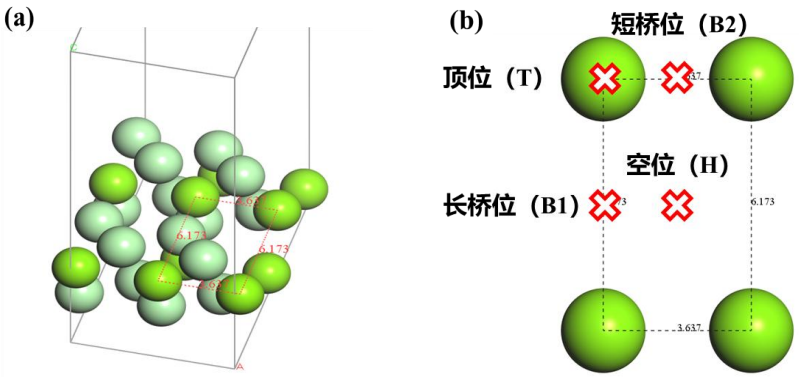


图 2 基于 $MgCl_2$（1 0 0）切面的晶体模型

(a) $MgCl_2$（1 0 0）3D 图 (b) $MgCl_2$（1 0 0）切面四个可能的吸附位点示意图

1.2.1 模拟细节

DFT 模拟计算均采用 Material Studio 中的 CASTEP 模块。广义梯度近似（GGA）中的 Perdew-Wang1991（PW91）泛函已被广泛运用于各类水合盐的 DFT 模拟计算，但由于传统的 PW91 泛函对色散相互作用的计算精度较差，故本文采用 DFT-D3 校正后的 PW91 泛函对 $MgCl_2$ 水合盐进行第一性原理计算，其具体模拟参数的设置细节如下所示：能量截断设置为 550 eV，能量收敛标准设置为 1×10^5 eV/atom，最大受力设置为 0.03 eV/Å，最大应力设置为 0.05 GPa，最大位移设置为 0.001 Å，自洽场（SCF）收敛标准设置为 1.0×10^{-6} eV，k 点网格设置为 2×3×1。

在第一性原理计算中，晶格表面能采用以下公式进行计算[13]：

$$E_{surf}=\frac{1}{2}\left(E_{slab}-nE_{bulk}\right) \tag{1}$$

式中，E_{surf} 为晶格表面能，E_{slab} 为晶格界面模型总能量，E_{bulk} 为最小晶胞总能量，n 为晶

格界面模型中最小晶胞的数量。

单个水分子在 MgCl2 水合盐晶格切面上的吸附能采用以下公式进行计算[14]：

$$E_{ads} = E_{MgCl_2+H_2O} - E_{MgCl_2} - E_{H_2O} \quad (2)$$

式中，E_{ads} 为吸附能，$E_{MgCl_2+H_2O}$ 为水分子在 $MgCl_2$ 晶格切面上吸附后体系的总能量，E_{MgCl_2} 和 E_{H_2O} 分别为 $MgCl_2$ 晶格切面和水分子的能量。

为验证 DFT 方法和模拟中所选参数的合理性，分别模拟了 $MgCl_2{\cdot}nH_2O$（$n=6$，4，2，1）的脱水过程，各脱水反应阶段的能垒如图 3 所示。由图中可以看出，$MgCl_2{\cdot}6H_2O$ 脱水成 $MgCl_2{\cdot}4H_2O$ 需吸收约 29.0 kcal/mol 的热量，$MgCl_2{\cdot}4H_2O$ 脱水成 $MgCl_2{\cdot}2H_2O$ 需吸收约 32.5 kcal/mol 的热量，$MgCl_2{\cdot}2H_2O$ 脱水成 $MgCl_2{\cdot}H_2O$ 需吸收约 22.1 kcal/mol 的热量，$MgCl_2{\cdot}H_2O$ 脱水成 $MgCl_2$ 需吸收约 23.6 kcal/mol 的热量，Rammelberg 等[15]实验测得由 $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ 脱水成 $MgCl_2{\cdot}2H_2O$ 需吸收 1344 J/g 的热量，而本文计算结果为 1268 J/g，误差仅为 5.7%，证明本文采用的 DFT 方法和模拟中所选参数合理，模拟所得结果可信。此外，从图 3 中可以发现，$MgCl_2{\cdot}4H_2O$ 脱水生成 $MgCl_2{\cdot}2H_2O$ 的反应能垒最高，为 38.3 kcal/mol；$MgCl_2{\cdot}6H_2O$ 脱水生成 $MgCl_2{\cdot}4H_2O$ 的反应能垒次之，为 31.2 kcal/mol；$MgCl_2{\cdot}2H_2O$ 脱水成 $MgCl_2{\cdot}H_2O$ 和 $MgCl_2{\cdot}H_2O$ 脱水成 $MgCl_2$ 的反应能垒最低，分别为 23.5 kcal/mol 和 24.3 kcal/mol。上述结果表明，在 $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ 失去所有结晶水生成 $MgCl_2$ 的多步反应中，$MgCl_2{\cdot}4H_2O$ 脱水生成 $MgCl_2{\cdot}2H_2O$ 的反应步为整个脱水反应的决速步骤。

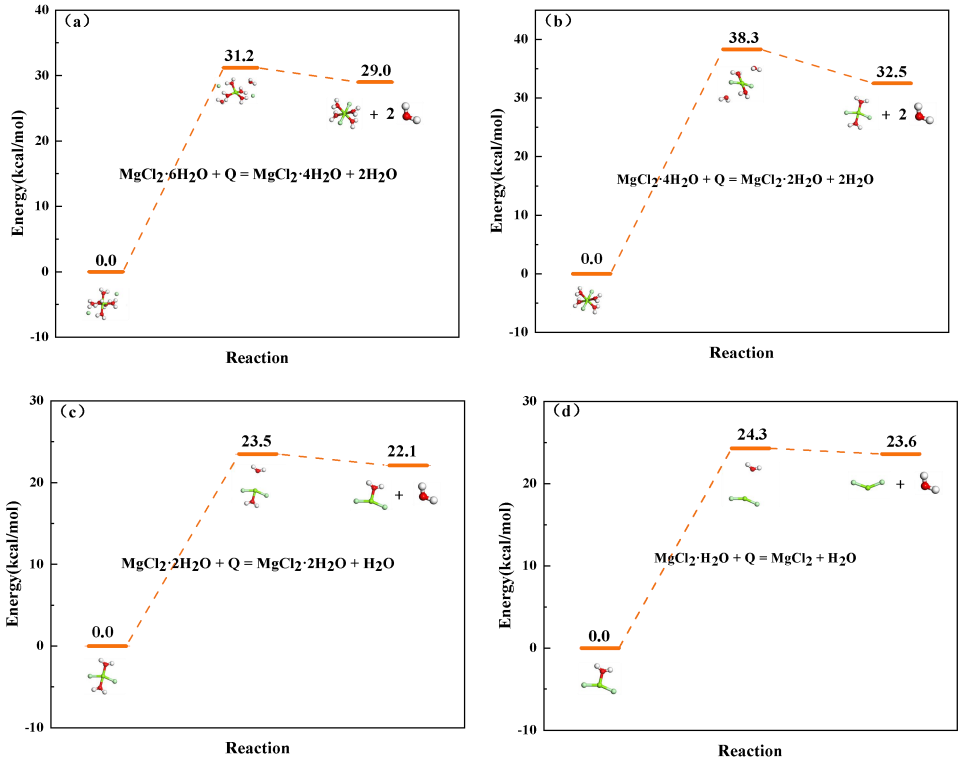


图 3 $MgCl_2{\cdot}nH_2O$（$n=6$，4，2，1）脱水反应能垒图

1.2 GCMC

1.2.1 模型构建

狭缝模型被广泛运用于活性炭、页岩等多孔介质纳米尺度的孔隙建模，故在 GCMC 模拟采用狭缝模型表征 $MgCl_2$ 水合盐中的纳米孔隙结构[16,17]。其结构如图 4 所示，图中绿色原子为 Mg 原子，黄色原子为 Cl 原子。狭缝间距 D 定义为上下两层 $MgCl_2$ 晶体内第一原子层中原子的中心距离减去第一原子层中原子的范德华直径。狭缝上下两侧为 $MgCl_2$ 超晶胞，$MgCl_2$ 超晶胞的结构参数如下：a = 52.325 Å，b = 47.844 Å，c = 19.560 Å。

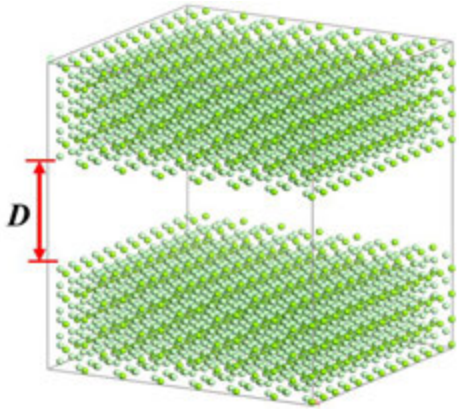


图 4 MgCl2 狭缝模型（深绿色原子为 Mg 原子，浅绿色原子为 Cl 原子）

1.2.2 模拟细节

本文中所有的分子模拟计算均采用 Materials Studio（MS）中的 Sorption 模块完成。Universal 力场作为一种通用力场，全面覆盖了整个元素周期表，具有极强的通用性，适用于含有特殊原子的体系，可用于含 Mg 原子材料的数值模拟，故本文模拟力场选用 Universal 力场，具体表示为[18]：

$$E = E_{\mathrm{R}} + E_{\theta} + E_{\varphi} + E_{\mathrm{w}} + E_{\mathrm{vdw}} + E_{\mathrm{el}} \tag{3}$$

式中，E_{R} 为键长的拉伸作用项可；E_{θ}为键角的弯曲作用项；E_{φ}和 E_{w} 分别为分子的扭转和反转作用项；E_{vdw} 为范德华作用项，通过 Lennard-Jones 6-12 描述；E_{el} 为静电作用项。

在 GCMC 方法中，气体吸附热采用以下公式进行计算[19]：

$$H_{\mathrm{ST}} = RT^2\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_n \tag{4}$$

式中，H_{ST} 为分子吸附热，R 为通用气体常数，n 为恒定负载下的绝对值，T 和 P 分别为平衡温度和平衡蒸汽压。

模拟中涉及的其余参数细节如下所示：范德华相互作用采用基于 Atom based 的方法，其计算截止半径设置为 15.5 Å，样条线宽设置为 1.0 Å；静电相互作用采用基于 Ewald & Group 的方法，其计算截止半径设置为 15.5 Å，Ewald 能量收敛设置为 $1.0e^{-4}$ kcal/mol；数据产出时，Equilibration steps 设置为 $1.0e^{6}$，Production steps 设置为 $1.0e^{6}$。

为证明模型的合理性，对 $MgCl_2$ 水合盐的单晶胞进行几何优化模拟，并将模拟后的晶胞参数与 Huinink 等[20]的数据对比。对比结果显示本文模拟结果与实验值基本一致，

证明了本文选用模型和模拟的正确性。

表 1 各 $MgCl_2$ 水合盐晶胞参数模拟结果对比

水合盐	数据来源	*a* / Å	*b* / Å	*c* / Å
$MgCl_2·2H_2O$	Huininк	7.43	8.58	3.65
	模拟	7.43	8.57	3.65
$MgCl_2·4H_2O$	Huininк	4.22	11.03	7.3
	模拟	4.22	11.03	7.3
$MgCl_2·6H_2O$	Huininк	9.87	7.12	6.07
	模拟	9.86	7.11	6.07

2 结果分析及讨论

2.1 单个水分子在 $MgCl_2$ 水合盐晶格表面的吸附特性

为了揭示水分子在 $MgCl_2$ 表面吸附过程，本节对单个水分子在 $MgCl_2$ 水合盐晶格表面吸附稳定后的吸附构型和吸附能进行了分析。图 5 为水分子在空位（H）、长桥位（B1）、短桥位（B2）、顶位（T）四个吸附位点处吸附稳定后几何构型的正视图（T）与俯视图（V）。从图 5 中可以清晰的看出，在水分子吸附后，$MgCl_2$ 吸附界面的晶格结构发生了变化，图 5-4(a)中的氯原子和图 5-4(c)的镁原子产生了明显的位移，吸附后，Cl-Cl 和 Mg-Mg 稳定的矩形构型畸变为不规则的四边形构型，这可能为水合盐后续的进一步吸附和潮解创造了条件。此外，从图 5-4(b)中可以清楚地发现，吸附的水分子突破了 $MgCl_2$ 吸附界面的第一原子层，进入到了 $MgCl_2$ 的晶格结构内，这可能使得 $MgCl_2$ 晶体吸附界面处的稳定性大大降低，从而更易诱发潮解现象。

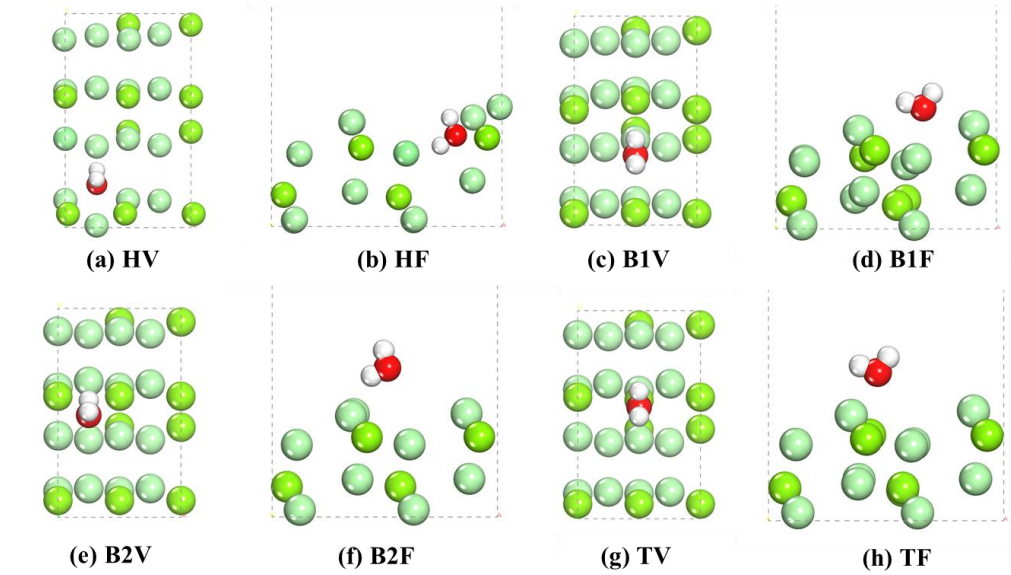


图 5 吸附稳定构型的正视图与俯视图

表 2 中列出了单个水分子吸附在 $MgCl_2$（1 0 0）表面不同吸附位点后的几何构型。

与吸附前的水分子几何构型进行对比，可以发现在吸附稳定后，水分子的几何构型发生了变化，其中吸附在空位处的水分子结构变化最为明显，两个氢氧键长由原先的 0.975 Å 分别变成了 0.985 Å和 0.977 Å，氢氧键角由原先的 104.2°变成了 106.2°。从图 6 可以看出，吸附位点为空位和顶位时，吸附能最低，分别为-124.4 kJ/mol 和 100.5 kJ/mol，其次为长桥位和短桥位，分别为-16.0 kJ/mol 和-13.5 kJ/mol。吸附能越低意味着吸附后的结构越稳定，越有可能在吸附过程中出现，上诉研究成果表明空位和顶位是 $MgCl_2$ 的主要吸附位点。Ow-Mg 表示水分子中氧原子与 $MgCl_2$（1 0 0）表面镁原子之间的键长，从表 2 可以看出，当水分子吸附在 $MgCl_2$（1 0 0）表面上的空位和顶位时，Ow-Mg 键长最短，分别为 2.342 Å和 3.303 Å，其次为长桥位和短桥位，分别为 4.084 Å和 4.369 Å。Ow-Mg 键长越短，水分子在吸附后的结构越稳定，该结果与图 6 所呈现出的规律一致。此外，位于空位和顶位处的吸附能低于-42 kJ/mol，该结果表明单个水分子在 $MgCl_2$（1 0 0）空位和顶位处的吸附属于化学吸附。

表 2 吸附前后水分子几何构型参数对比表

吸附位点	O_w-Mg（Å）	∠H_1-O_w-H_2（°）	H_1-O_w（Å）	H_2-O_w（Å）
吸附前	/	104.2	0.975	0.975
顶位	3.303	104.7	0.974	0.974
长桥位	4.084	104.7	0.972	0.971
短桥位	4.369	104.8	0.974	0.971
空位	2.342	106.2	0.985	0.977

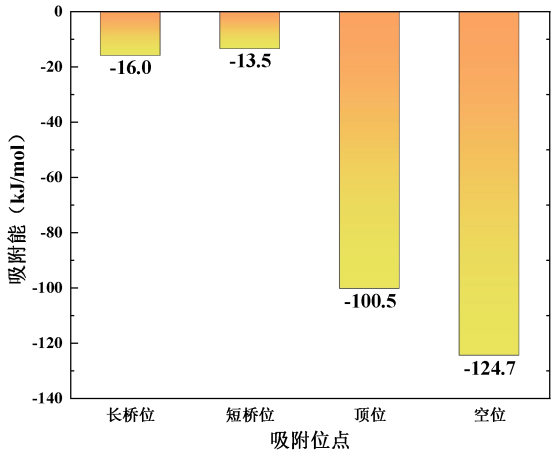


图 6 单个水分子在 $MgCl_2$（1 0 0）表面不同吸附位点处的吸附能

2.2 多个水分子在 $MgCl_2$ 水合盐纳米孔隙内的吸附特性

为了查明水分子在纯 $MgCl_2$ 盐在不同尺度狭缝内的吸附特性，根据上述所建狭缝模型，本文将 $MgCl_2$ 孔隙宽度 D 设置为 0.5 nm、0.8 nm、1.0 nm 和 1.5 nm，分别计算了其在 298 K、323 K、373 K 和 473 K 四种温度下的水分子吸附等温曲线，吸附量被定义为吸附单元中所吸附水分子的个数，计算结果如图 2 所示。值得说明的是，目前相关实验

研究已证实水合盐热化学储能系统内部工作气压为 kPa 级，因此，本文模拟中压力的取值范围设置为 0-5 kPa。从图 2(a) - (d) 中可以看出，水分子在 $MgCl_2$ 盐中 D = 0.5-1.5 nm 孔隙内的吸附等温曲线呈现出明显的微孔吸附特性，即在低压区（0-0.5 kPa）吸附量陡增，之后随着压力的增加吸附量趋于平缓或缓慢增加。当温度为 298 K 时，在低压区（0-0.5kPa），孔隙为 0.5nm 的 $MgCl_2$ 具有最高的水分子吸附量，之后随着压力的增大，受孔隙体积的限制，0.5 nm 孔隙内水分子吸附达到饱和，其吸附等温曲线趋于水平。在高压区（4-5 kPa），0.8 nm 孔隙中的水分子吸附量最高，1.0 nm 和 1.5 nm 孔隙内的水分子吸附量次之，并且二者的吸附量几乎相等，而 0.5 nm 孔隙内的水分子吸附量最低，在压力为 5 kPa 时，水分子吸附量分别为 254、328、280 和 270 molecules/cell。

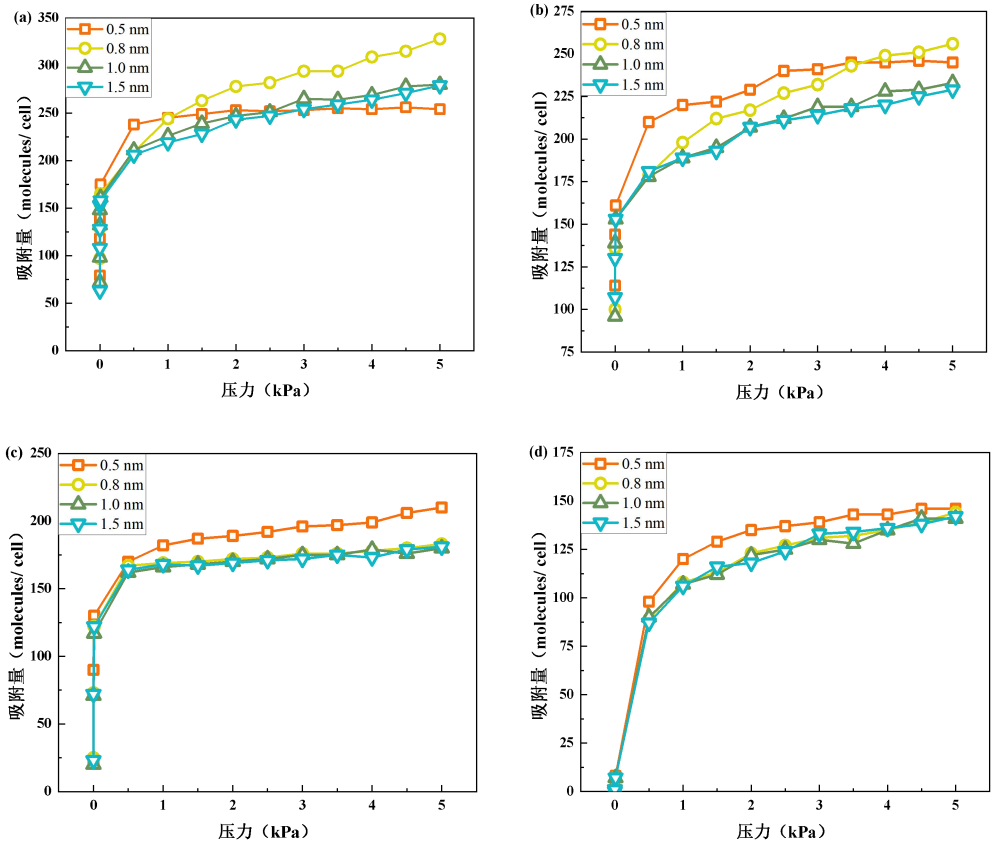


图 2 不同温度下不同孔隙内水分子的吸附等温曲线 (a) 298 K (b) 323 K (c) 373 K (d) 473 K

此外，从图 2 中可以看出在相同温度下，水分子在 $MgCl_2$ 晶体 1.0 nm 和 1.5 nm 孔隙内的吸附等温曲线几乎重合，这意味着对于 $MgCl_2$ 晶体而言，当孔隙大于 1.0 nm 时，孔隙的大小将不再影响其吸水性能。当温度由 298 K 上升到 323 K 时，除 0.5 nm 孔隙外，其他孔隙内的水分子吸附量均出现明显下降趋势；当温度提高到 373 K 时，各孔隙内的吸水性能均大幅下降，0.8、1.0 和 1.5 nm 孔隙内的吸附等温曲线重合；当温度提高到 473 K 时，各孔隙内的吸水性能进一步大幅下降。在高压区，0.5、0.8、1.0 和 1.5 nm 孔隙内的吸水量基本一致，压力为 5 kPa 时，分别为 146、144、141 和 142 molecules/per，这意味着当温度高于一定范围，$MgCl_2$ 晶体内孔隙的大小将不再影响其吸水性能。

相对浓度分布（*RC*）表示为一定区域内目标分子的局部密度与整个系统的总体密度之比，通过分析水分子在孔隙中的相对浓度分布，可以清晰的获得水分子的吸附特点和吸附层结构信息。图 4 为在温度分别为 298 K、323 K、373 K 和 473 K，压力为 5 kPa 的条件下，水分子分别在 0.5 nm，0.8 nm，1.0 nm 和 1.5 nm $MgCl_2$ 晶体孔隙中的相对浓度分布。图中 *d* 表示水分子离孔隙中心的距离，*D* 为孔隙宽度。从图 4(a)中可以看出，温度为 298 K 时，水分子在 $MgCl_2$ 晶体微孔壁面处吸附时出现两个吸附峰，属于多层吸附。此外，从图 4 中还可以发现，在孔隙宽度 *D* 以外的区域，*RC* 并不全为 0，这表明下，部分水分子突破了 $MgCl_2$ 晶体的壁面，进入到 $MgCl_2$ 晶体晶格内部。对比图 4(a) - (d)，可以发现随着温度的升高，$MgCl_2$ 晶体壁面第二个吸附峰的峰值不断减小，当温度升高到 473 K 时，除 0.5 nm 孔隙，其他孔隙内均仅呈现一个吸附峰，水分子在 $MgCl_2$ 晶体微孔壁面处吸附由多层吸附转变为单层吸附。其主要原因是第二个吸附峰依靠氢键形成，氢键键能较低，随着温度的增加，氢键断裂，第二吸附峰中的水分子不断脱附直至消失。而第一个吸附峰依靠 $MgCl_2$ 晶体微孔壁面处的高能吸附位点形成，第一个吸附峰内的水分子与 $MgCl_2$ 晶体壁面间的相互作用能大于氢键键能，故第一个吸附峰内的水分子不易随着温度的增加而发生脱附。

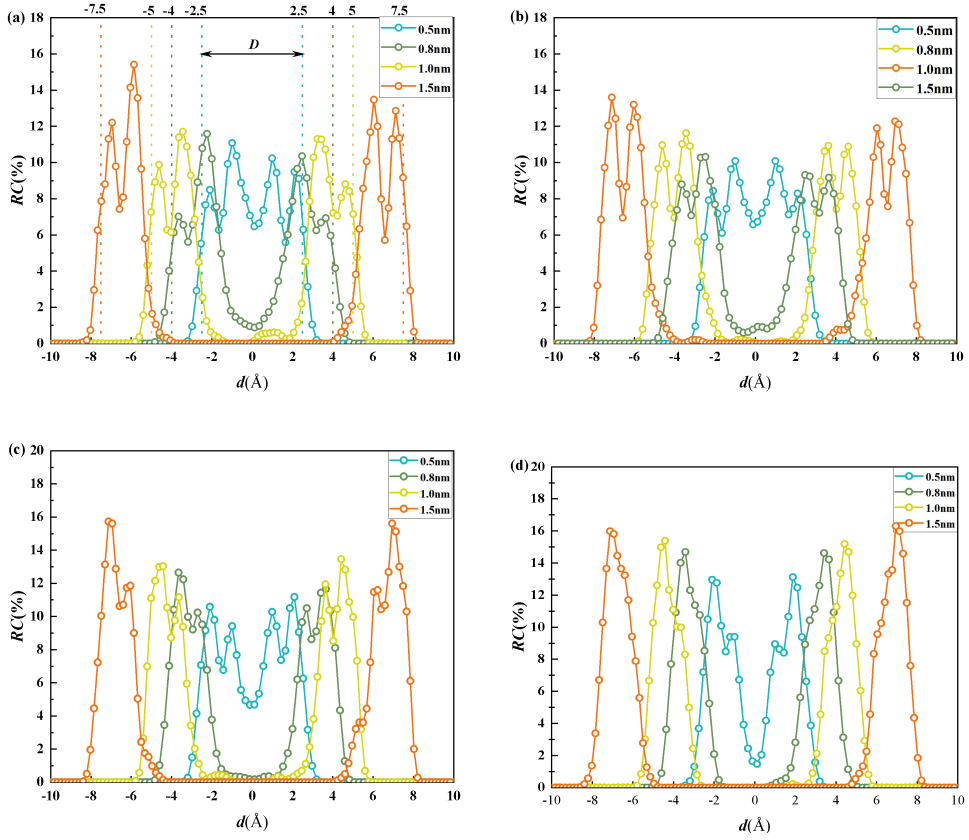


图 4 不同孔隙内水分子的相对浓度分布曲线 (a) 298 K (b) 323 K (c) 373 K (d) 473 K

3 结论

本文通过 $MgCl_2$ 表面模型，采用 DFT 方法研究了单个水分子的吸附过程，从吸附位点，吸附构型和吸附能等角度探究了水分子在 $MgCl_2$ 晶体表面的吸附特性。此外，基于狭缝模型，采用 GCMC 方法对 $MgCl_2$ 微纳米孔隙内的水分子吸附量和浓度分布等统计参数进行了研究，并查明了孔径，温度和压力对吸附量的影响，具体结论如下：

1) 水分子吸附后，$MgCl_2$ 晶体界面规则的原子排列受到破坏，部分水分子突破第一原子层，使得 $MgCl_2$ 晶体吸附界面处的稳定性降低，为后续进一步吸附直至潮解创造了条件。
2) 顶位和桥位是水分子在 $MgCl_2$ 晶体表面主要的吸附位点，吸附稳定后，水分子位于空位和顶位处的吸附能低至-124.4 kJ/mol 和-100.5 kJ/mol，以上结果表明单个水分子在 $MgCl_2$（1 0 0）空位和顶位处的吸附属于化学吸附。
3) 温度和孔隙尺寸对 $MgCl_2$ 的吸水性有着明显的影响，然而，当孔隙大于 1.0 nm 时，孔隙的大小将不再影响 $MgCl_2$ 的吸水性能；当温度大于 473 K 时，孔隙的大小也将不再影响其吸水性能。随着温度的升高，水分子在 $MgCl_2$ 晶体壁面处吸附由多层吸附逐步转变为单层吸附。

参考文献

[1] S. Koohi-Fayegh, M.A. Rosen, A review of energy storage types, applications and recent developments, Journal of Energy Storage. 27 (2020) 101047.

[2] D. Lefebvre, F.H. Tezel, A review of energy storage technologies with a focus on adsorption thermal energy storage processes for heating applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 67 (2017) 116–125.

[3] W. Li, J.J. Klemeš, Q. Wang, M. Zeng, Salt hydrate–based gas-solid thermochemical energy storage: Current progress, challenges, and perspectives, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 154 (2022) 111846.

[4] F. Desai, J. Sunku Prasad, P. Muthukumar, M.M. Rahman, Thermochemical energy storage system for cooling and process heating applications: A review, Energy Conversion and Management. 229 (2021) 113617.

[5] H. a. O. Maosen, L.I.U. Hongzhi, W. Wantong, L.Y.U. Jing, Research progress of thermochemical heat storage materials of hydrated salts, Energy Storage Science and Technology. 9 (2020) 791.

[6] H. Zondag, B. Kikkert, S. Smeding, R.D. Boer, M. Bakker, Prototype thermochemical heat storage with open reactor system, Applied Energy. 109 (2013) 360–365.

[7] Y. Bedjanian, E. Loukhovitskaya, Adsorption of water vapor on MgCl2 × 6H2O salt surface, Atmospheric Environment. 45 (2011) 2373–2378. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.027.

[8] Z. Zhang, X. Lu, T. Wang, Y. Yan, F. Pan, The dehydration of MgCl2·6H2O in MgCl2·6H2O–KCl–NH4Cl system, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 110 (2014) 248–253.

[9] D. Wang, L. Wang, L. Zhang, C. Cai, N. Li, M. Yang, A modified model for estimating excess adsorption of methane in moist nanoporous silica, Chemical Physics. 533 (2020) 110740.

[10] A.S. Vereshchagin, V.N. Zinovyev, I.V. Kazanin, A.Yu. Pak, V.A. Lebiga, V.M. Fomin, Model of

Helium and Water Vapor Adsorption by a Microsphere-Based Porous Composite Sorbent, Dokl. Phys. 65 (2020) 46–50.

[11] B. Smeets, E. Iype, S.V. Nedea, H.A. Zondag, C.C.M. Rindt, A DFT based equilibrium study on the hydrolysis and the dehydration reactions of $MgCl_2$ hydrates, The Journal of Chemical Physics. 139 (2013) 124312.

[12] Z.-K. Gu, C.-Y. Zhu, Z.-Q. Huang, M.-H. Xu, L. Gong, Numerical simulations on the adsorption characteristics of aromatics on activated carbon by the GCMC method, Case Studies in Thermal Engineering. 26 (2021) 101116.

[13] Y.A. Mantz, New LaMnO3 surface energy results obtained from density-functional theory, Surface Science. 695 (2020) 121500.

[14] C. Wu, L. Wang, Z. Xiao, G. Li, L. Wang, Effects of van der Waals interactions on the dehydrogenation of n-butane on a Ni(1 1 1) surface, Chemical Physics Letters. 746 (2020) 137299.

[15] H.U. Rammelberg, T. Schmidt, W. Ruck, Hydration and dehydration of salt hydrates and hydroxides for thermal energy storage - kinetics and energy release, Energy Procedia. 30 (2012) 362–369.

[16] G. Chen, S. Lu, J. Zhang, Q. Xue, T. Han, H. Xue, S. Tian, J. Li, C. Xu, M. Pervukhina, Keys to linking GCMC simulations and shale gas adsorption experiments, Fuel. 199 (2017) 14–21.

[17] T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, Cluster-Growth-Induced Water Adsorption in Hydrophobic Carbon Nanopores, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 14964–14969.

[18] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, W.M. Skiff, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10024–10035.

[19] S. Builes, S.I. Sandler, R. Xiong, Isosteric Heats of Gas and Liquid Adsorption, Langmuir. 29 (2013) 10416–10422.

[20] H.P. Huinink, D. Zahn, Elucidating water dynamics in MgCl2 hydrates from molecular dynamics simulation, Solid State Sciences. 69 (2017) 64–70.