

创刊30周年纪念专栏

# 有限元数值模拟在能源小分子电催化还原体系中的应用进展

聂全灏<sup>1</sup>, 宋雪旦<sup>1,3,5</sup>, 刘朔<sup>2</sup>, 于畅<sup>2,3,4,5</sup>, 邱介山<sup>6</sup>

(1.大连理工大学 化学学院, 辽宁 大连 116024; 2.大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024; 3.大连理工大学 能源材料化工辽宁省重点实验室, 辽宁 大连 116024; 4.大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 5.大连理工大学 智能材料化工前沿科学中心, 辽宁 大连 116024; 6.北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

**摘要:** H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等小分子物质的电催化转化技术在氢气、甲烷、氨等化学品合成领域获得广泛应用。近年来, 基于光伏、风电、水电等发电技术的发展, 电催化技术产生了巨大的发展应用空间。然而, 电催化体系的复杂多相反应过程涉及电化学、传质、传热等多物理场的强耦合作用, 传统实验方法难以全面解析其内在机理, 制约了电催化技术的进一步发展。有限元数值模拟是基于电场、温度场和流动场等物理场耦合建立电催化体系的数学物理模型, 模拟体系内部的电催化反应、物质传递、动量传递和热量传递等过程的有效方法, 能够揭示电催化体系中“构-效”关系的内在规律, 指导设计和优化电催化体系。本文梳理了有限元数值模拟在电催化领域中的发展历程, 简介了电催化体系中有限元数值模拟的计算流程, 指出了有限元数值模拟在电催化体系中能够解决的实际问题。从催化剂结构设计、边界条件调控、反应器设计 3 个方面, 回顾了近年来有限元数值模拟在能源小分子电催化转化技术中的研究进展。最后展望了有限元数值模拟在电催化领域中的发展方向。有限元数值模拟正在从辅助分析工具发展为电催化体系优化的重要驱动力。随着计算方法的进步和多学科交叉融合, 有限元数值模拟有望在质子耦合电子转移机制解析、工业级电解槽放大等关键问题上发挥更大作用, 加速能源小分子电催化技术的实际应用。

**关键词:** 电化学; 数值模拟; 催化; 有限元; 新能源

**中图分类号:** TQ151 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)04-0001-13

## Advances in the application of finite element numerical simulations to electrocatalytic reduction systems of energy-related small molecules

NIE Quanhao<sup>1</sup>, SONG Xuedan<sup>1,3,5</sup>, LIU Shuo<sup>2</sup>, YU Chang<sup>2,3,4,5</sup>, QIU Jieshan<sup>6</sup>

(1. School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. Liaoning Key Laboratory for Energy Materials and Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 4. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 5. Frontier Science Center for Smart Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 6. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

收稿日期: 2025-02-10; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 陈思成 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.QZ25021001

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22478065, U24B20198); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (DUT23LAB612); 国家重点研发计划资助项目 (2022YFB4101602)

作者简介: 聂全灏 (2000—), 男, 山东聊城人, 硕士研究生。E-mail: 19862516923@mail.dlut.edu.cn

通讯作者: 宋雪旦 (1981—), 女, 辽宁大连人, 副教授, 博士。E-mail: song@d lut.edu.cn

于畅 (1979—), 女, 辽宁阜新, 教授, 博士。E-mail: chang.yu@d lut.edu.cn

邱介山 (1964—), 男, 山东胶南人, 教授, 博士。E-mail: qiujs@mail.buct.edu.cn

引用格式: 聂全灏, 宋雪旦, 刘朔, 等. 有限元数值模拟在能源小分子电催化还原体系中的应用进展 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(4): 1-13.

NIE Quanhao, SONG Xuedan, LIU Shuo, et al. Advances in the application of finite element numerical simulations to electrocatalytic reduction systems of energy-related small molecules [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(4): 1-13.



**Abstract:** With the rapid development of renewable energy generation technologies, electrocatalytic conversion of small molecules such as  $H_2O$ ,  $CO_2$ , and  $N_2$  has demonstrated broad application prospects in clean energy production and high-value chemical synthesis. Electrocatalytic technology can convert intermittent renewable energy sources such as solar and wind power into storable chemical energy such as  $H_2$ , carbon-based fuels (e.g.,  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ ), and nitrogen-containing compounds (e.g.,  $NH_3$ ), and represents an important technological pathway towards the goal of “dual carbon”. However, the complex multiphase reaction processes in electrocatalytic systems involve strong coupling effects across multiple physical fields including electrochemistry, mass transfer, and heat transfer, making it difficult for traditional experimental methods to fully elucidate their intrinsic mechanisms, which limits the further development of electrocatalytic technologies. Finite element numerical simulation can be utilized to describe and optimize electrocatalytic systems based on experimental data, with the advantages of high accuracy, fast calculation speed, and intuitive solution process. The purpose of this paper is to introduce the advantages of finite element numerical simulation and to present recent advances in finite element numerical simulation in the field of electrocatalytic systems of energy-related small molecules. This paper reviews the progress of research in three key areas: catalyst structure design, reaction condition control, and reactor design. Finally, the prospective development direction of finite element numerical simulation in the field of electrocatalytic systems is prospected. Finite element numerical simulation is evolving from an auxiliary analysis tool to an important driving force for the optimization of electrocatalytic systems. With the advancement of computational methods and multidisciplinary cross-fertilization, finite element numerical simulation is expected to play a greater role in the analysis of proton-coupled electron transfer mechanism, industrial-scale electrolyzer scale-up and other key issues, accelerating the practical application of energy small molecule electrocatalytic technology.

**Key words:** electrochemistry; numerical simulation; catalysis; finite element; new energy

## 0 引言

电催化技术能够以风电、水电、光电等可再生能源为驱动力，在温和条件下实现物质转化与能源转换，在化学品合成领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>。其中，能源小分子电催化还原体系将二氧化碳、氮气、水等物质，在电解质中经过对流、扩散、电迁移等方式迁移至电催化剂界面，发生多电子转移反应，生成能源小分子（氢气、甲烷、氨等）<sup>[2]</sup>。电催化剂的几何结构和材料组成可以调控催化剂界面的电荷转移速率和物质吸附、脱附速率等动力学过程<sup>[3-5]</sup>；电催化反应器种类和流道结构、出入口配置等反应器结构可以调控反应器内部物质浓度分布、物质流速、体系温度分布等<sup>[6]</sup>；物质浓度、外加电位、反应温度等反应条件，能够影响电催化剂界面的酸碱物质浓度、电场等微环境，调控催化剂反应活性和物质在电催化体系中的迁移速率<sup>[7]</sup>，进而调控电催化反应的反应速率与产物选择性。因此，合理设计优化催化剂微观结构、反应器宏观结构和反应条件，可以调变电催化体系中的质量传递、热量传递、动量传递和化学反应过程，有助于实现化学品的高产率定向合成。

电催化体系中的电热效应、物质扩散过程、电化学反应等现象<sup>[8]</sup>是在电场、温度场、力学场、流动场、浓度场等多物理场耦合作用下产生<sup>[9]</sup>，加重了体系解析的复杂程度。有限元数值模拟<sup>[10]</sup>能够建立催化剂的微纳结构模型或反应器的宏观结构模型，根据实验参数为模型设置物质比例、物质浓

度、外加电位等边界条件，采用流动场、电场、温度场等物理场的物理定律和数学方程，通过有限元法解析得到电催化反应体系内部的物质浓度梯度、电流密度分布和温度分布等数据。通过设计优化催化剂、反应器结构，调控边界条件，分析电催化体系中三传一反相关的实际问题，揭示电催化体系中“构-效”关系的内在规律，为电催化体系的设计优化提供理论和技术支撑。

笔者综述了有限元数值模拟在能源小分子电催化还原体系中的应用，简介了电催化领域中有限元数值模拟的基本模拟流程，重点回顾了电解水制氢反应、电催化二氧化碳还原反应和电催化氮还原反应中有限元数值模拟在催化剂结构设计、边界条件调控、反应器结构优化3个方面的应用进展。在此基础上，展望了有限元数值模拟的发展方向，为推动有限元数值模拟在电催化领域的应用提供了借鉴的思路。

## 1 有限元数值模拟简介

数值模拟的求解方法包含有限元法<sup>[11]</sup>、有限差分法<sup>[12]</sup>、有限体积法<sup>[13]</sup>等。其中，有限元法具有计算过程可控性好、模拟结果精准度高等特点，更适用于复杂结构模型的求解<sup>[14]</sup>，被广泛应用于工程领域中实际问题的模拟研究。在电催化领域中，有限元数值模拟能够基于催化剂结构设计、边界条件调控和反应器结构优化的角度，研究体系内部化学反应过程（图1）。1943年，COURANT<sup>[15]</sup>研究力学问题时正式提出有限元方法。1956年，有限元方法

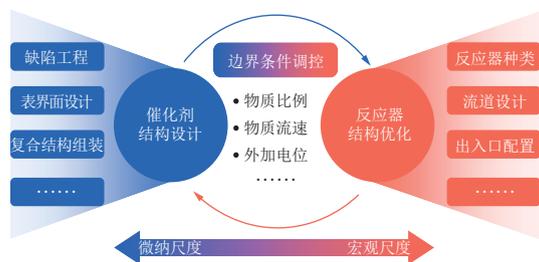


图1 有限元数值模拟在能源小分子电催化领域中的研究范畴

Fig. 1 The scope of finite element numerical simulation in the electrocatalytic systems of energy-related small molecules

首次在工程领域得到应用, TURNER 等<sup>[16]</sup>采用该方法研究飞机机翼的结构设计问题。20世纪60年代起有限元方法开始被应用于电场相关问题的模拟研究<sup>[17]</sup>。20世纪70年代,有限元数值模拟从单一电场发展为多物理场耦合,研究电化学过程中的复杂问题。1978年, ALKIRE 等<sup>[18]</sup>耦合了浓度场、电场和力学场,通过有限元数值模拟研究了外加电位引起的电沉积过程中阴极形变行为,揭示了电位对电极形变的影响。20世纪80年代,有限元数值模拟应用于电催化反应的研究, ROWLANDS 等<sup>[19]</sup>模拟

了铜合金界面发生氧还原反应时的电流密度分布,为铜合金的电化学腐蚀速度的研究提供了理论指导。进入20世纪90年代,有限元数值模拟在电催化领域多维度发展。DIVISEK 等<sup>[20]</sup>构建碱性条件下电解水制氢反应(HER)的数学模型,调控电解质中的  $Zn^{2+}$  浓度,模拟了 Ni/Zn 合金催化剂的 HER 电流密度分布,指导了工艺条件的优化。21世纪初期,数值模拟对反应器设计的指导作用日益重要。2010年, MILLET 等<sup>[21]</sup>基于实际生产使用的反应器尺寸构建了 HER 反应器三维模型,耦合流动场、电场和浓度场,调控反应器出入口尺寸模拟了反应器内部电解质溶液的流动状态,设计优化了反应器结构。2018年, Liu 等<sup>[22]</sup>构建电催化氮还原反应(NRR)的电催化剂模型,采用包含 NRR 与 HER 的微动力学方程模拟了催化剂的反应选择性,证明了该模型具有普适性,有助于电催化剂的设计与筛选。2024年, WEBER 等<sup>[23]</sup>使用 Marcus-Hush-Chidsey 电化学动力学理论模拟了膜电极反应器中电催化二氧化碳还原反应过程,提高了在高电压下模拟电流密度的准确性(图2)。

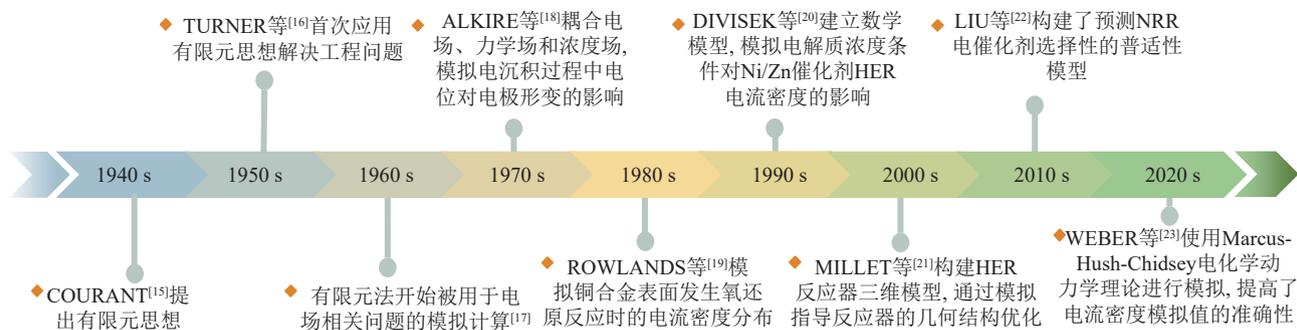


图2 有限元数值模拟在电催化领域中的发展历程

Fig. 2 Development of finite element numerical simulation in the field of electrocatalysis

有限元数值模拟的基本求解思路为:依据描述研究体系客观规律的偏微分方程,构建体现研究体系真实性质的数学物理模型;求解时,数学物理模型在空间上被剖分为形状规则且连续的子域;通过迭代法、直接法等数学方法对每个子域进行解析,得到子域内的参数数值;通过插值计算得到数学物理模型的参数数值<sup>[24-26]</sup>。对于电催化体系中与质量传递、热量传递、动量传递和化学反应相关的实际问题,可以基于电催化体系的几何结构、物质属性、边界条件等因素,结合描述化学反应和物理过程的偏微分方程,构建数学物理模型。通过对数学物理模型进行解析,获得模型中电流密度、物质浓度、物质速度等性质的时间变化和空间分布,用于解释电催化体系中三传一反相关的实际问题,进而

揭示电催化体系内部的构效关系,指导高性能电催化体系的优化设计(图3)。

在电催化领域中采用有限元数值模拟描述流体流动、电化学反应、多孔材料中的质量传递和动量传递等过程,常用的方程如下所述:

1) Navier-Stokes 方程<sup>[13]</sup>

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \nabla \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \mathbf{F}$$

式中:  $\mathbf{u}$  为流体的速度场, m/s;  $p$  为流体压力, Pa;  $\rho$  为流体密度,  $\text{kg/m}^3$ ;  $\mu$  为流体动力黏度,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $\mathbf{F}$  为作用在流体上的外力, N。Navier-Stokes 方程是描述牛顿流体流动过程中动量守恒的运动方程。

2) Darcy 定律<sup>[27]</sup>

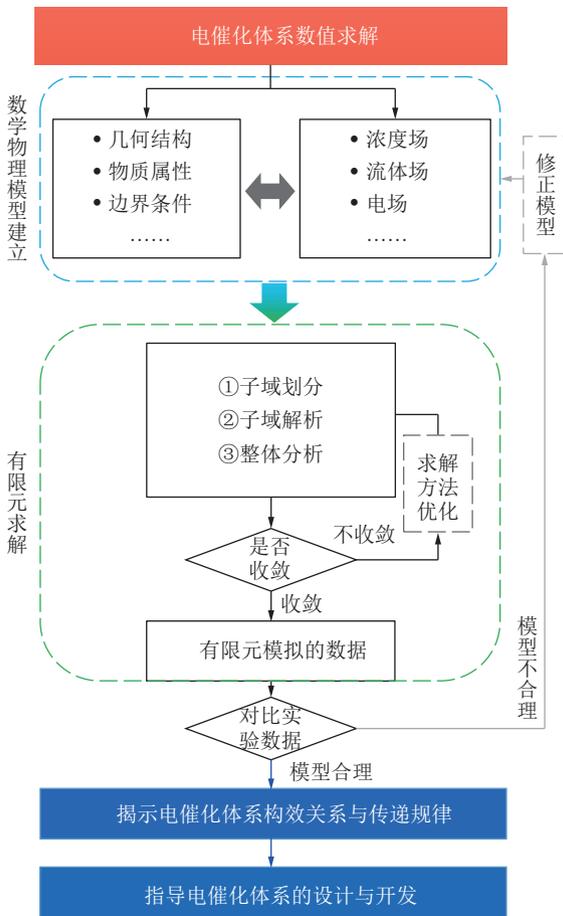


图3 电催化体系的有限元数值模拟流程

Fig. 3 Process of finite element numerical simulation in the electrocatalytic systems

$$\mathbf{u} = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla p$$

式中： $\mathbf{u}$ 为流体的速度场， $\text{kg}/\text{m}^3 p$ 为流体压力，Pa； $\kappa$ 为多孔介质的渗透率， $\text{m}^2$ ； $\mu$ 为流体动力黏度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。该方程揭示了多孔材料中流体速度与压力梯度的关系，用于描述流体在多孔材料中的流动过程。

### 3) Butler-Volmer 方程<sup>[28]</sup>

$$i_{\text{loc}} = i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c n F \eta}{RT}\right) \right)$$

式中： $i_{\text{loc}}$ 为局部电流密度， $\text{mA}/\text{cm}^2$ ； $i_0$ 为交换电流密度， $\text{mA}/\text{cm}^2$ ； $\alpha_a$ 为阳极电荷转移系数， $\alpha_c$ 为阴极电荷转移系数， $F$ 为法拉第常数， $\text{C}/\text{mol}$ ； $R$ 为摩尔气体常数， $\text{J}/\text{mol K}$ ； $T$ 为温度， $\text{K}$ ； $\eta$ 为过电位， $\text{V}$ ； $n$ 为反应转移的电子数。Butler-Volmer 方程将电化学反应产生的电流密度与过电位建立联系，用于描述电化学反应速率与过电位的的关系。

此外，模拟结果越接近真实情况，所需的数学物理模型复杂程度越高。因此，研究者通常综合考虑模拟结果的精确程度与模型的复杂程度，对数学物理模型做出适当近似和修正。例如，在模拟电

极/电解质界面体系中的质量传递过程时，使用 Nernst-Planck 方程描述电场，忽略了界面双电层<sup>[29]</sup>的动态变化，导致界面局部 pH 和电场梯度不准确。通过在 Nernst-Planck 方程中耦合 Poisson 方程<sup>[30]</sup>，可以修正界面质量传递过程中物质浓度和电场强度的相互作用，提高了体系模拟结果的精准度。

## 2 电催化还原中有限元数值模拟的应用进展

### 2.1 电解水制氢反应

氢气具有燃烧无污染、燃烧热大的优点，是理想的清洁能源。在制氢方式中，电解水制氢反应（HER）<sup>[31-32]</sup>由水分解或酸性溶液提供氢源，经过两电子转移生成氢气，具有原料来源广泛、产物纯度高优势，是发展前景广阔的制氢方法之一<sup>[33]</sup>。常见的 HER 电催化剂为 Pt、Pb 等贵金属材料<sup>[34]</sup>，在研发过程中需要设计高效、低成本的新型催化剂，优化反应器结构使流体流动均匀，达到提高催化转化率、降低成本的目标<sup>[35]</sup>。通过有限元数值模拟可以构建不同的催化剂和反应器结构模型，模拟结构差异对催化剂界面电流密度、电场强度、电位等性能参数，进而指导催化剂结构设计和反应器结构优化。

#### 2.1.1 催化剂结构

通过缺陷工程、表界面设计、复合结构组装等方法设计 HER 电催化剂，可以调控催化剂的几何结构和电子结构，基于电场诱导浓度效应，促进反应物在催化剂界面富集，有利于电催化反应进行<sup>[36-37]</sup>。

通过等离子体刻蚀、电化学沉积等技术在催化剂中构建孔道和边缘差异等缺陷结构，在催化剂界面形成局部高电场强度区域，进而调控催化剂的催化性能。XIAO 等<sup>[38]</sup>依据实验结果，构建了具有孔道结构的  $\text{MoSe}_2$  催化剂三维模型（图 4a），耦合电场和浓度场，模拟了孔道结构对催化剂界面电场强度的影响。结果表明：有孔道结构的  $\text{MoSe}_2$  催化剂界面电场强度最大为  $1.855 \times 10^6 \text{ V}/\text{m}$ ，无孔道结构的  $\text{MoSe}_2$  催化剂的界面电场强度最大为  $1.798 \times 10^6 \text{ V}/\text{m}$ 。因此，具有孔道结构的  $\text{MoSe}_2$  催化剂界面上的高电场强度有利于驱动氢离子向催化剂界面富集，提高 HER 反应速率。YANG 等<sup>[39]</sup>分别构建了具有阶梯状和平整边缘结构的  $\text{MoS}_2$  电催化剂模型，模拟了电解质溶液中氢气在电催化剂界面的解吸过程。结果表明，氢气泡在阶梯状边缘、平整边缘  $\text{MoS}_2$  催化剂界面和裸电极（未涂敷  $\text{MoS}_2$  催化剂）界面解吸时间分别为 0.40、0.50 和 0.56 s，表明具有不规则边缘的催化剂对氢气吸附能力较弱，可快速释放更多的催化活性位点，有利于提高催化剂

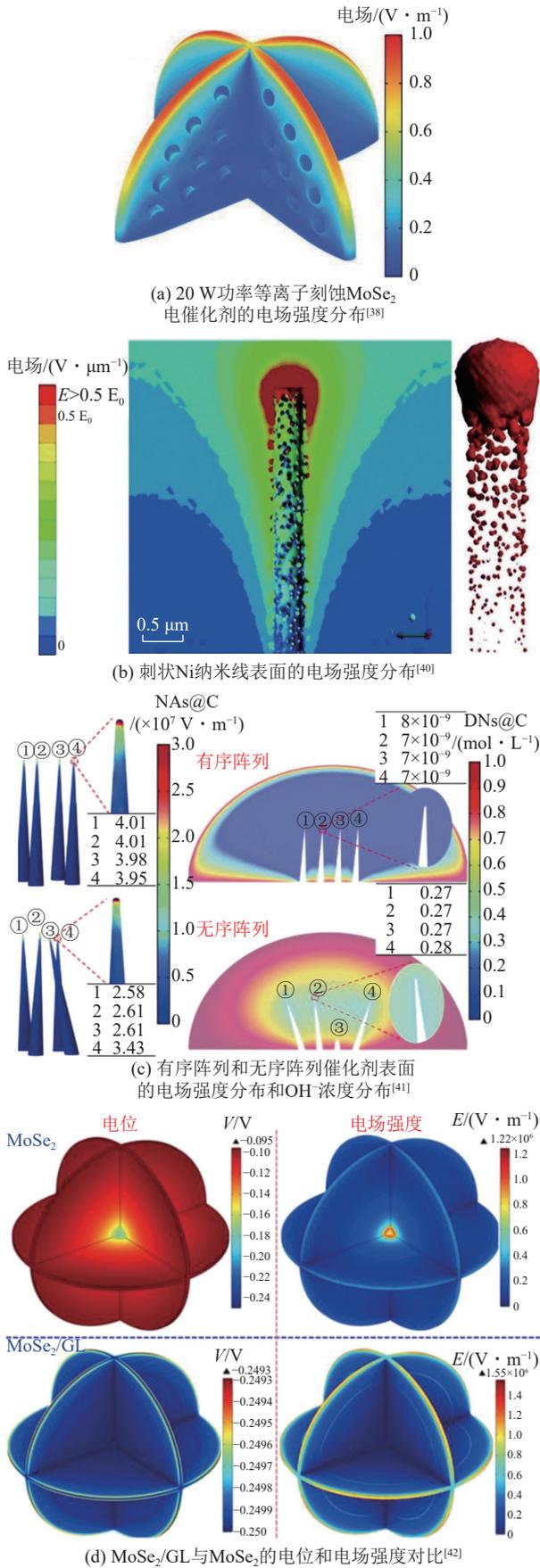


图4 有限元数值模拟在HER催化剂结构设计中的应用

Fig. 4 Applications of finite element numerical simulation in the structural design of HER catalysts

的HER效率。

调控催化剂界面结构,影响催化剂界面层电子分布状态,可以调控催化剂的催化活性。NAIRAN等<sup>[40]</sup>使用蒙特卡罗方法构建了具有光滑和刺状分支的Ni纳米线模型(图4b),耦合电场、浓度场,模拟0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解质溶液中2种Ni纳米线的界面电场分布。其中,具有刺状分支的纳米线顶端和分支上电场强度较高,表明密集的刺状分支结构能够分散催化剂界面电场,有利于HER进行。基于上述研究的启发,CHEN等<sup>[41]</sup>分别构建了有序阵列和无序阵列的针状CoS<sub>2</sub>电催化剂数学物理模型,模拟了碱性电解质溶液中催化剂尖端的电场分布和OH<sup>-</sup>浓度分布(图4c)。结果表明,有序阵列模型尖端的电场强度最大值为4.01×10<sup>7</sup> V/m,无序阵列模型的电场强度最大值为2.61×10<sup>7</sup> V/m,有序阵列尖端OH<sup>-</sup>的浓度在7×10<sup>-9</sup> mol/L左右,无序阵列尖端OH<sup>-</sup>的浓度约为0.27 mol/L。因此,表明针状CoS<sub>2</sub>催化剂的有序阵列结构能够在碱性电解质溶液中富集氢离子排斥OH<sup>-</sup>,有利于HER的进行。

使用不同物性的催化材料,组装具有复合结构的催化剂,可以调控催化剂的催化性能。XIAO等<sup>[42]</sup>依据实验构建了20 nm石墨烯插层MoSe<sub>2</sub>催化剂(MoSe<sub>2</sub>/GL)的中心立方模型,和MoSe<sub>2</sub>催化剂的中心立方模型(图4d),耦合流动场、电场和浓度场,模拟了催化剂界面的电位和电场强度分布。模拟结果表明:在0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解质溶液中,MoSe<sub>2</sub>催化剂中心施加0.25 V电位时,催化剂界面的电位为0.095 V,高电场强度区域主要分布催化剂中心。在MoSe<sub>2</sub>/GL催化剂中,催化剂中心施加0.25 V电位,催化剂界面的电位提高到0.2493 V,高电场强度区域分布在催化剂界面,表明复合材料有助于提高催化剂对氢离子的富集能力。DENG等<sup>[43]</sup>构建了TiO<sub>2</sub>掺杂的Pt/C催化剂(TiO<sub>2</sub>-Pt/C)模型,模拟研究了TiO<sub>2</sub>-Pt/C催化剂界面的钾离子富集性能。模拟结果表明,当催化剂界面电荷密度为-1×10<sup>-4</sup> C/cm<sup>2</sup>时,TiO<sub>2</sub>-Pt/C催化剂界面的钾离子浓度比溶液中高40 mmol/L,而Pt/C催化剂界面的钾离子浓度与溶液相近,表明Pt/C催化剂中掺杂TiO<sub>2</sub>有利于催化剂界面富集钾离子。钾离子浓度提高有助于诱导水分子配位,进而在催化剂界面聚集大量水分子,促进HER发生。

有限元数值模拟能够建立HER电催化剂模型,通过调控催化剂的孔结构、刺状结构、复合结构等几何结构,探究催化剂结构对催化剂表面的物质浓度分布、局部电场强度和表面电位等参数的影响规律。通过有限元数值模拟调节电解液组成和外加电

位,能够阐明反应条件对催化剂界面富集  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{H}^+$  能力的影响,为提高催化剂的 HER 反应速率提供理论指导。

### 2.1.2 反应器结构

合理的反应器种类选择、出入口配置和流道结构设计会影响内部电解质的流动状态,提高反应器的传递效率,起到降低能耗、提高产率的作用<sup>[44]</sup>。有限元数值模拟可以建立复杂的反应器模型,研究不同反应器结构下外加电位、温度、出入口配置等反应器参数对电催化性能的影响,分析传递规律,指导反应器结构的设计优化。

MILLET 等<sup>[21]</sup> 构建了双出入口的质子交换膜反应器三维模型,通过有限元数值模拟研究了反应器中水的分布状态,并优化反应器结构使水均匀分布,避免局部水含量过高。ERNESTO 等<sup>[45]</sup> 耦合电场、浓度场、流动场和温度场,构建了矩形 KOH 反应器的二维模型,模拟反应器在不同工作温度和电解质溶液浓度下的工作电位。模拟结果表明,在  $30 \sim 70\text{ }^\circ\text{C}$  的工作温度区间内,随着工作温度升高反应器中的电流密度增大,电位逐渐降低,表明升高温度有利于电催化反应进行。在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  工作温度,  $0 \sim 400\text{ mA/cm}^2$  电流密度范围内,电解质溶液中 KOH 质量分数为 32 wt% 时,反应器的工作电位最低,能够最大程度降低反应器的电能功耗。ZENG 等<sup>[46]</sup> 通过模拟阐明了在质子交换膜反应器中高孔隙率和低厚度的催化剂和气体扩散层结构有利于质量传递。UPADHYAY 等<sup>[47]</sup> 构建了球形质子交换膜反应器阳极模型,模拟了出入口配置对电解质溶液流动状态的影响(图 5)。模拟结果表明,在入口数量为 1,出口数量为 1~3 时,大部分电解质溶液沿反应器边界低速流动,表明电解质溶液混合不均匀;当入口和出口数量分别为 2~3 时,电解质溶液的平均流速增大且位于反应器中心的溶液流动方向不同,表明增加出口数量有利于电解质溶液混合均匀。CASTRO 等<sup>[48]</sup> 进一步考虑了反应器中的电化学反应和离子跨膜传质过程,构建一维酸碱反应器模型。该模型阴极电解质溶液为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,阳极电解质溶液为 NaOH 溶液。对反应器中的离子传输机制模拟表明,  $\text{Na}^+$  向阴极的跨膜质量传递增大了反应器的工作电位,导致能耗增加,因此需要不断向阳极补充 NaOH 溶液以维持反应器在低电位下的运行。

有限元数值模拟能够建立 HER 反应器的数学物理模型,模拟不同反应器结构和运行条件下 HER 反应器中压力、速度、浓度等参数的分布特征,描述反应器内液体的流动状态和物质的跨膜传质过程。

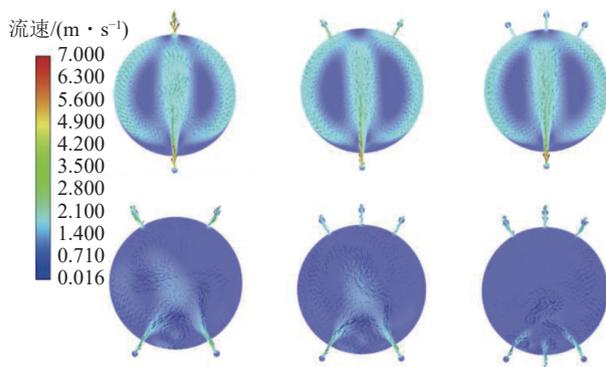


图 5 HER 反应器在不同出入口配置下的内部流速分布<sup>[46]</sup>

Fig. 5 Flow rate distribution of the HER reactor with different inlet and outlet configurations<sup>[46]</sup>

在此基础上,有限元数值模拟能够阐明 HER 反应器的工作机制,为 HER 反应器结构设计和工艺条件优化提供指导。

## 2.2 电催化二氧化碳还原反应

通过电催化二氧化碳还原反应( $\text{CO}_2\text{RR}$ )将  $\text{CO}_2$  电催化转化为高附加值产物,反应条件温和且反应装置简单,可以克服  $396\text{ kJ/mol}$  微观反应势垒,具有较大的发展潜力<sup>[49-50]</sup>。 $\text{CO}_2$  可以通过 2、6、8 和 12 电子转移步骤发生还原反应,生成一氧化碳、甲醇、乙烯、正丙醇等  $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_{2+}$  产物<sup>[51-53]</sup>。 $\text{CO}_2\text{RR}$  与 HER 由于还原电位相近存在竞争关系,同时受反应动力学影响, $\text{CO}_2$  还原为多碳产物尚未达到在电流密度低于  $200\text{ mA/cm}^2$  时法拉第效率高于 90% 的目标,因此需要提高  $\text{CO}_2\text{RR}$  反应速率和多碳产物的选择性<sup>[54]</sup>。在  $\text{CO}_2\text{RR}$  体系优化过程中,有限元数值模拟可以研究催化剂结构和反应条件等参数对反应速率和产物选择性的影响,为催化剂结构设计和反应条件调控提供理论预测与指导。

### 2.2.1 催化剂结构

Cu 基催化剂目前广泛应用于催化  $\text{CO}_2$  向  $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_{2+}$  产物转化<sup>[55-56]</sup>,可以通过表界面设计、缺陷工程、复合结构组装等策略,调控 Cu 基催化剂界面电场分布,提高  $\text{CO}_2\text{RR}$  的反应速率和多碳产物的法拉第效率。

尖端效应是指导电材料在高曲率部位电荷密度增加的现象。通过表界面设计策略,增强催化剂的尖端效应,有利于提高  $\text{CO}_2\text{RR}$  的速率。LIU 等<sup>[57]</sup> 在  $500\text{ nm}$  尺度下构建了聚四氟乙烯覆盖的针状 Cu 催化剂模型。耦合电场、温度场,在  $-1.5\text{ V}$  电位下模拟了聚四氟乙烯覆盖度对催化剂尖端电场强度和温度的影响。模拟结果表明:聚四氟乙烯覆盖度从 0 增至 99%,催化剂尖端的电场强度从  $26.3 \times 10^6\text{ V/m}$  提高到  $50.3 \times 10^6\text{ V/m}$ ,温度升高  $45\text{ K}$ (图 6a、

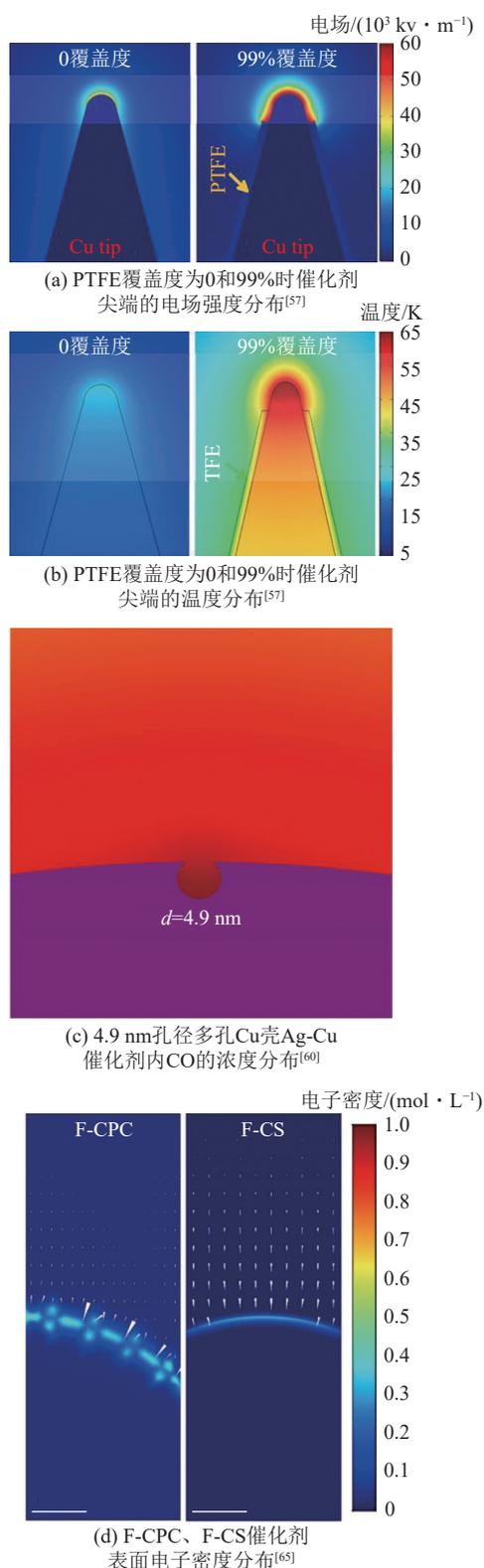


图 6 有限元数值模拟在  $\text{CO}_2\text{RR}$  催化剂结构设计中的应用  
 Fig. 6 Applications of finite element numerical simulation in the structural design of  $\text{CO}_2\text{RR}$  catalysts

图 6b), 形成有利于  $\text{CO}_2\text{RR}$  动力学的环境条件, 可以富集  $\text{CO}_2$ , 提高  $\text{CO}_2\text{RR}$  反应速率。SHAO 等<sup>[58]</sup> 构建树枝状  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  催化剂模型, 模拟表明了催化剂曲率增加有利于富集  $\text{CO}_2$ , 提高  $\text{CO}_2\text{RR}$  选择性。

通过缺陷工程的策略, 在催化剂中构建孔结构, 能够调控催化剂局部微环境, 进而影响催化剂对  $\text{CO}_2\text{RR}$  的选择性。LI 等<sup>[59]</sup> 构建了  $200 \times 250 \mu\text{m}$  的二维多孔  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$  电催化剂模型, 模拟了催化剂孔结构对电场强度分布的影响。结果表明  $0.5\text{M NaHCO}_3$  电解质溶液环境,  $-0.95\text{ V vs SCE}$  电位条件下,  $30\text{ mL/min}$  进气速率时, 催化剂孔结构边缘电场强度达到  $120\text{ V/m}$  的最大值, 表明  $\text{CO}_2\text{RR}$  更倾向在孔结构边缘处进行。GENG 等<sup>[60]</sup> 基于高  $\text{CO}$  浓度可以抑制吸附态  $\text{CO}$  分子的解吸、促进  $\text{CO}$  的吸附和 C-C 耦合的理论, 模拟了  $400\text{ mA/cm}^2$  电流密度下, 孔径分别为  $2.8$ 、 $4.9$ 、 $11.2\text{ nm}$  的多孔  $\text{Cu}$  壳  $\text{AgCu}$  合金催化剂孔内的  $\text{CO}$  浓度分布。在  $0.05\text{ M CO}_2$  稳定扩散时,  $4.9\text{ nm}$  孔径催化剂的孔内  $\text{CO}$  浓度最高 (图 6c), 表明具有适中孔径的催化剂有利于提高  $\text{C}_{2+}$  产物选择性。LIU 等<sup>[61]</sup> 分别构建了孔径为  $29 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$  的  $\text{Cu}_2\text{O}/$ 石墨烯催化剂的气体扩散电极模型, 模拟了气体扩散层中的  $\text{CO}_2$  摩尔浓度和电催化剂层中的气体扩散速度。在  $-1.0\text{ V vs RHE}$  电位下, 具有  $40\text{ }\mu\text{m}$  孔径的气体扩散层出口处  $\text{CO}_2$  浓度最低, 扩散速度最快, 表明增大  $\text{Cu}_2\text{O}/$ 石墨烯催化剂的孔径能够提高  $\text{CO}_2$  催化转化速率。

通过复合结构组装的策略, 在催化剂中引入其它物质进行改性, 能够调控催化剂的局部环境, 进而影响产物的选择性。GONG 等<sup>[62]</sup> 构建  $100\text{ nm} \times 500\text{ nm}$  的  $\text{Cu}$  催化剂 (高疏水性) 和涂敷硫醇改性层  $\text{Cu}$  催化剂 (低疏水性) 的二维模型, 模拟不同界面润湿性下的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  分布情况。结果表明:  $\text{Cu}$  催化剂界面大部分被  $\text{CO}_2$  占据, 阻碍  $\text{H}_2\text{O}$  从电解质溶液向催化剂界面传输, 涂敷硫醇改性层的  $\text{Cu}$  催化剂界面形成气-液-固界面, 可以调控催化剂界面  $\text{CO}/\text{H}$  覆盖比, 控制  $\text{CO}_2$  向  $\text{C}_{2+}$  产物的高选择性转化。LEWIS 等<sup>[63]</sup> 分别构建了涂敷纳米  $\text{Cu}$  催化剂的气体扩散电极和涂敷纳米  $\text{Cu}$  催化剂的平面电极的数学物理模型, 在  $-2\text{ V} \sim -1\text{ V vs SHE}$  电位范围内, 模拟了 2 种电极生成乙烯的法拉第效率。模拟结果表明, 乙烯的法拉第效率在气体扩散电极模型中最高为  $28.3\%$ , 在平面电极模型中仅为  $11.9\%$ , 表明气体扩散电极有利于提高乙烯产物的选择性。

除  $\text{Cu}$  基催化剂外,  $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$  等贵金属催化剂,  $\text{Sn}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Ni}$  等过渡金属催化剂和多种碳基单原子催化剂也具有良好的  $\text{CO}_2\text{RR}$  催化性能, 在此类催化剂中构建孔结构和复合结构亦可设计高效的  $\text{CO}_2\text{RR}$  催化剂。JARAMILLO 等<sup>[64]</sup> 构建了  $75\text{ }\mu\text{m}$  厚度的多孔  $\text{Zn}_{0.87}\text{Ag}_{0.13}$  催化剂和  $100\text{ nm}$  厚度的  $\text{Ag}$  催化剂二维模型, 基于 Nernst-Planck 方程模拟 2 种催化剂在

-1.0 V vs RHE 电位条件下, 1M KCl 电解质溶液中的  $\text{CO}_2$  还原电流密度。结果表明: 含有 Zn 的  $\text{Zn}_{0.87}\text{Ag}_{0.13}$  催化剂的  $\text{CO}_2$  还原电流密度为  $-330 \text{ mA/cm}^2$ , 高于 Ag 催化剂的  $-120 \text{ mA/cm}^2$ , 表明 Ag 催化剂中加入 Zn 有利于提高  $\text{CO}_2\text{RR}$  反应速率, 并降低了催化剂对贵金属 Ag 的依赖。YAN 等<sup>[65]</sup> 在电解质中的碱阳离子有助于多相催化反应发生的实验基础上, 分别构建了氟掺杂笼状多孔碳电催化剂 (F-CPC) 和氟掺杂碳球电催化剂 (F-CS) 模型 (图 6d), 在 -1 V vs RHE 电位下模拟表明笼状多孔结构的 F-CPC 催化剂界面电子密度较高, 促进了催化剂界面碱阳离子的富集, 有助于发生  $\text{CO}_2\text{RR}$ 。ZHONG 等<sup>[66]</sup> 构建了二维的催化剂/SiC-Nafion<sup>TM</sup> 界面模型。在 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 3 M KCl (pH=1) 电解质溶液中, 电流密度  $100 \text{ mA/cm}^2$  条件下模拟讨论了 SiC-Nafion<sup>TM</sup> 厚度对催化剂界面  $\text{OH}^-$  浓度的影响规律。结果表明:  $\text{OH}^-$  浓度与 SiC-Nafion<sup>TM</sup> 厚度正相关, 能够通过控制 SiC-Nafion<sup>TM</sup> 厚度调节催化剂界面 pH 值为碱性环境, 有利于碱金属阳离子在催化剂界面富集, 促进  $\text{CO}_2\text{RR}$  进行。YANG 等<sup>[67]</sup> 通过模拟调控催化剂结构和电极电位, 优化了气体扩散电极的催化剂负载量和孔隙率参数。MA 等<sup>[68-69]</sup> 构建了具有不同尺寸介孔的碳基 Ni 单原子催化剂模型, 模拟表明催化剂的介孔结构有利于  $\text{CO}_2$  的扩散, 能够提高  $\text{CO}_2\text{RR}$  的反应速率和选择性。

通过有限元数值模拟构建  $\text{CO}_2\text{RR}$  催化剂模型, 能够探讨催化剂结构中的物质扩散、电解质阳离子分布和界面电子密度分布等性质。模拟得到催化剂结构中  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的浓度差异、催化剂表面产物浓度、催化剂界面的电流密度分布等参数, 能够揭示催化剂结构与产物选择性和法拉第效率的关系, 为设计高效  $\text{CO}_2\text{RR}$  电催化剂提供理论指导。

### 2.2.2 边界条件

有限元数值模拟能够调控物质浓度、外加电位、反应温度等边界条件, 模拟物质在催化剂与电解质中的迁移速率, 预测  $\text{CO}_2\text{RR}$  的产物选择性和产率。LIU 等<sup>[70]</sup> 在电催化剂界面上高浓度  $\text{K}^+$  能够提升  $\text{CO}_2\text{RR}$  性能的理论基础上, 建立了 Au 催化剂尖端三维模型, 模拟研究了催化剂界面电场对  $\text{K}^+$  浓度分布的影响规律。结果表明: 在 0.5 M  $\text{KHCO}_3$  电解质溶液中, 施加 -0.11 V 电位时, Au 催化剂在尖端生成  $0.8 \text{ nA/nm}^2$  的强电流密度, 使 Au 尖端的  $\text{K}^+$  浓度比电解质溶液浓度提高了 20 倍。当电解质溶液中  $\text{K}^+$  浓度增加 6 倍时, 在无外加电位情况下, Au 催化剂尖端的  $\text{K}^+$  离子浓度仅提高了 1 倍。证明了电场诱导浓度效应是提高电催化剂  $\text{CO}_2\text{RR}$  性能的

一种有效手段。WEBER 等<sup>[71]</sup> 构建膜电极中 Cu 基催化剂一维模型, 模拟了电位对产物选择性的影响。结果表明, 电位在 2.5 V 以下时,  $\text{CO}_2\text{RR}$  主要产物是氢气、一氧化碳和甲酸; 当电位高于 2.5 V 时, 产物逐渐趋向于生成乙烯、乙醇、丙二醇, 通过模拟为产物的选择性确立了合适的外加电位。此外, WEBER 等<sup>[23]</sup> 使用 Marcus-Hush-Chidsey 电动力学理论模拟了膜电极反应器中的  $\text{CO}_2\text{RR}$  过程, 优化了基于 Butler-Volmer 方程的模型在高电压下存在的模拟值偏高问题。当膜的离子交换容量从  $1.2 \text{ mmol/g}$  增加到  $2 \text{ mmol/g}$  时, 相同电压下阴极催化剂层的 pH 值降低 0.2, 唐南效应增强, 阻碍了  $\text{H}^+$  的传质, 抑制了  $\text{CO}_2$  向  $\text{CO}_3^{2-}$  的转化, 使得生成 CO 的电流密度急剧增加, 表明膜的离子交换容量增大有利于提高  $\text{CO}_2\text{RR}$  反应速率。在边界条件调控中, 有限元数值模拟能够揭示外加电位、膜的离子交换容量等边界条件对界面反应物浓度、离子跨膜传输等性质与过程的影响, 有利于最佳边界条件的筛选。

### 2.2.3 反应器结构

提高  $\text{CO}_2\text{RR}$  的电流密度, 不仅需要在材料层面研发高性能催化剂, 也需要在过程工程层面优化反应器, 调控流场, 提升反应器的电化学性能<sup>[72-73]</sup>。膜电极反应器, 流动池反应器和 H 型反应器是常见的  $\text{CO}_2\text{RR}$  反应器。YUAN 等<sup>[74]</sup> 分别构建了具有平行流道、蛇形流道和交错流道 3 种结构的膜电极反应器模型, 耦合电场、流动场和浓度场, 模拟了流道结构对  $\text{CO}_2$  浓度分布的影响 (图 7a)。结果表明, 在  $400 \text{ mA/min}$  的电流密度下, 平行流道的中心出现大面积的  $\text{CO}_2$  低浓度区域, 而蛇形流道中  $\text{CO}_2$  浓度沿着流道均匀地降低, 交错流道中  $\text{CO}_2$  在入口流道的浓度高且分布均匀, 出口流道的浓度低, 但出口和入口流道的浓度差值大。GONG 等<sup>[75]</sup> 分别构建了具有矩形、三角形、梯形、半圆形和燕尾形截面形状的膜电极反应器直流道三维模型, 模拟了流道结构对  $\text{CO}_2$  分布均匀性的影响 (图 7b)。结果表明, 在流量相同条件下, 流道的底边宽度越大, 高度越小,  $\text{CO}_2$  浓度分布越均匀; 在流速相同条件下, 流道的底边宽度和高度分别为 1 mm 时, 燕尾形横截面的流道内  $\text{CO}_2$  浓度分布最均匀, 三角形横截面的流道的出口处  $\text{CO}_2$  浓度分布不均匀。因此, 为了提高  $\text{CO}_2$  浓度分布的均匀程度, 设计流道时应增大底边宽度, 减小高度, 同时尽可能增大流道的横截面积。KAS 等<sup>[76]</sup> 考虑了  $\text{CO}_2$  的电化学反应和碳酸盐转化过程, 建立了流动池反应器阴极的二维模型, 模拟了反应器内的质量传递过程。结果

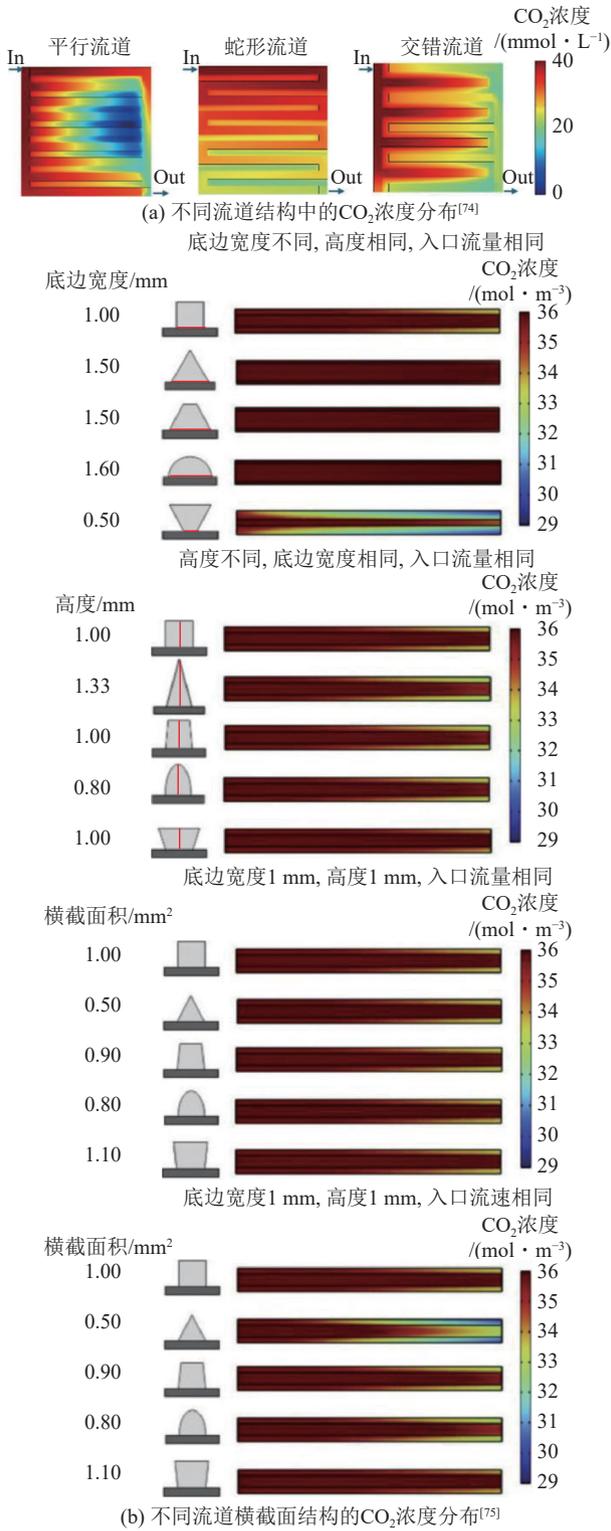


图7 有限元数值模拟在CO<sub>2</sub>RR反应器优化中的应用

Fig. 7 Applications of finite element numerical simulation in CO<sub>2</sub>RR reactors

表明,在CO<sub>2</sub>转化率较高时,能够降低反应器内局部CO<sub>2</sub>浓度,使得电流密度分布不均匀,产生较高的浓度过电位。不均匀的电流密度分布能够导致反应器运行不稳定,因此在设计反应器时需要对CO<sub>2</sub>高转化率和均匀的电流密度分布之间进行权衡。

有限元数值模拟能够建立CO<sub>2</sub>RR反应器模型,通过模拟获得不同工艺条件和反应器结构下的浓度、电流密度、转化率等反应器性能参数,分析反应器内的电化学反应、质量传递和动量传递等过程。在此基础上,优化反应器结构,为设计高效稳定的反应器结构提供指导。

### 2.3 电催化氮还原反应

氨(NH<sub>3</sub>)的N-H键能平均高达389 kJ/mol,且氢含量达到17.6 wt.%,可以作为能源物质和储氢载体加以利用<sup>[77]</sup>。通过电催化氮还原反应(NRR)可以在温和条件下水溶液环境中将N<sub>2</sub>还原为NH<sub>3</sub>。水溶液中,N<sub>2</sub>的溶解性较差,阻碍了N<sub>2</sub>向催化剂界面扩散,抑制了NRR进行<sup>[78]</sup>;且H<sub>2</sub>O易在催化剂界面上发生HER竞争反应,导致NRR法拉第效率较低<sup>[79-80]</sup>。有限元数值模拟可以得到催化剂中N<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>O分布和催化剂界面电流密度分布,研究NRR与HER的竞争关系,优化NRR电催化剂结构设计。

N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O在不同催化剂材料中扩散性存在差异,进而导致NRR与HER的竞争行为,通过有限元数值模拟能够研究反应过程的竞争行为,评估催化剂结构的合理性。DAI等<sup>[81]</sup>构建了512 mm<sup>3</sup>的共轭聚合物电催化剂三维模型,依据实验结果,界定了电催化剂内部的晶态区域和非晶态区域。模拟进行1 000 s后催化剂晶态结构内N<sub>2</sub>的浓度高于H<sub>2</sub>O的浓度,表明催化剂晶态结构中的H<sub>2</sub>O扩散受到阻碍,表现出疏水性,能够抑制HER进行。LIU等<sup>[82]</sup>构建了700 cm<sup>3</sup>的疏水纤维素和ReSe<sub>2</sub>构筑的三明治结构催化剂三维模型,在模型边界初始电位为5.5 V,氢离子浓度为0.1 mmol/m<sup>3</sup>条件下模拟了氢离子和N<sub>2</sub>在催化剂内部的扩散过程。结果表明,反应发生5.5 s后N<sub>2</sub>在催化剂内部达到扩散平衡,此时催化剂电位稳定在5.6 V左右,达到NRR的平衡电位,氢离子浓度接近于零,表明疏水纤维素能够有效抑制HER并保持ReSe<sub>2</sub>的NRR活性。CHEN等<sup>[83]</sup>模拟表明了具有有序的介孔结构催化剂有利于N<sub>2</sub>的质量传递。

有限元数值模拟可以快速计算催化剂材料与结构参数对电化学性能的影响,有助于建立构效关系数据库,指导新型NRR电催化材料筛选。LIU等<sup>[84]</sup>构建柱状阵列电催化剂模型,在25 °C,0.1 M HCl,1×10<sup>5</sup> Pa条件下,以电催化剂尺寸、NRR交换电流密度和HER交换电流密度作为自变量,总电流密度、法拉第效率作为因变量,对模型进行20万次参数化模拟,构建催化剂材料结构与催化性能的数据库,辅助高性能催化剂材料结构参数的筛选。

LIU等<sup>[20]</sup>基于NRR和HER的微动力学方程,模拟了平面电极和线电极中NRR和HER的电流密度与法拉第效率。结果表明,NRR中质子转移的动力学参数对NRR选择性有显著影响,且该NRR电催化剂的建模方法具有一定的普适性。

综上所述,有限元数值模拟在电催化还原领域的应用广泛,研究范围从催化剂在微纳尺度的构-效关系,放大至反应器在宏观尺度上的电催化性能。基于HER、CO<sub>2</sub>RR和NRR电催化还原体系,总结了有限元数值模拟的具体应用(图8)。

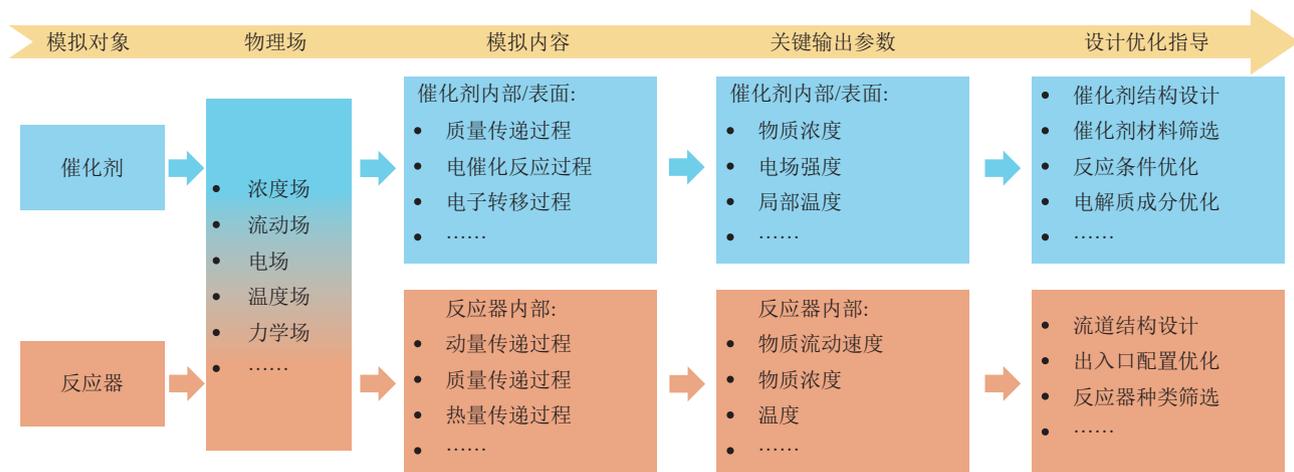


图8 有限元数值模拟在HER、CO<sub>2</sub>RR和NRR中的具体应用

Fig. 8 Applications of finite element numerical simulations in the fields of HER, CO<sub>2</sub>RR and NRR

### 3 结 语

1) 电催化转化技术能够在温和条件下利用风电、水电等“绿电”,将H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等自然界常见小分子物质催化转化为H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>等高附加值化学品,实现能源小分子的电催化转化,是解决全球能源问题的可行途径之一。

2) 有限元数值模拟具有精准度高、计算速度快、过程可控性好等特点,可以基于实验参数,构建电催化还原体系的数学物理模型。在此基础上,调控体系内实验参数,模拟获得不同参数条件下电催化还原体系的电流密度、法拉第效率等性质,进而对电催化还原体系内的反应过程、物质传递过程、热量传递过程等进行分析和预测,起到优化电催化还原体系性能的作用。

3) 基于HER、CO<sub>2</sub>RR、NRR 3种电催化还原反应,从催化剂结构、工艺条件、反应器结构等层面,对有限元数值模拟在能源小分子电催化转化中的应用进行了梳理与讨论。解析电催化还原体系的构效关系对加速高性能电催化还原体系开发具有推动作用。

4) 在未来的发展应用中,将有限元数值模拟与以下几种技术手段结合,能够加快高性能电催化体系的优化开发:①有限元数值模拟结合机器学习方法,加速电催化还原体系的优化设计。利用有限元数值模拟能够快速模拟电催化体系的材料参数、工

艺条件、催化性能等数据的优势,结合机器学习方法训练电催化体系性能预测模型,建立电催化体系数据库。通过有限元数值模拟和机器学习相结合,能够快速预测电催化性能,筛选材料结构和工艺条件,加快电催化体系设计优化,缩短研发周期。②有限元数值模拟结合分子动力学模拟、第一性原理计算等理论计算方法,提高有限元数值模拟的精确度。例如,将第一性原理计算得到的反应活化能、吸附能等参数用于有限元数值模拟的数学物理模型中的反应动力学方程;将分子动力学模拟得到的扩散系数、粘度、介电常数等参数用于描述质量传递过程和双电层的方程,有利于提高模型的精确程度。③有限元数值模拟结合先进表征技术或人工智能技术,提高材料模型结构与实验结构的相似度。基于X射线计算机断层扫描、小角X射线衍射、同步辐射X射线断层成像等表征技术或人工智能技术,获取材料的微观形貌和结构特征参数,建立包含纳米尺度孔结构的材料模型。基于该模型,能够更准确地模拟实验条件下的质量传递、热量传递、电化学反应等过程,提高模拟结果的精准度。

### 参考文献 (References):

- [1] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. *Science*, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [2] DOYLE R L, GODWIN I J, BRANDON M P, et al. Redox and

- electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(33): 13737–13783.
- [3] LIU Y, YANG Z H, ZOU Y Q, et al. Interfacial micro-environment of electrocatalysis and its applications for organic electro-oxidation reaction[J]. *Small*, 2024, 20(4): e2306488.
- [4] ZHAO J, SHAHGALDI S, OZDEN A, et al. Effect of catalyst deposition on electrode structure, mass transport and performance of polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Applied Energy*, 2019, 255: 113802.
- [5] LAI W C, QIAO Y, ZHANG J W, et al. Design strategies for markedly enhancing energy efficiency in the electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(9): 3603–3629.
- [6] DU N Y, ROY C, PEACH R, et al. Anion-exchange membrane water electrolyzers[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(13): 11830–11895.
- [7] WANG W, SHANG L, CHANG G J, et al. Intrinsic carbon-defect-driven electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(19): e1808276.
- [8] WANG T, WEI S Z, ZHAO Y C, et al. A review on continuum modeling of membrane electrode assembly for CO<sub>2</sub> electrocatalytic reduction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 105: 1186–1206.
- [9] DICKINSON E J F, EKSTRÖM H, FONTES E. COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 40: 71–74.
- [10] THILAKARATHNA P S M, KRISTOMBU BADUGE K S, MENDIS P, et al. Mesoscale modelling of concrete—A review of geometry generation, placing algorithms, constitutive relations and applications[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2020, 231: 106974.
- [11] TORNABENE F, FANTUZZI N, UBERTINI F, et al. Strong formulation finite element method based on differential quadrature: A survey[J]. *Applied Mechanics Reviews*, 2015, 67(2): 020801.
- [12] SVÄRD M, NORDSTRÖM J. Review of summation-by-parts schemes for initial-boundary-value problems[J]. *Journal of Computational Physics*, 2014, 268: 17–38.
- [13] ARGYROPOULOS C D, MARKATOS N C. Recent advances on the numerical modelling of turbulent flows[J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2015, 39(2): 693–732.
- [14] MAHIAN O, KOLSI L, AMANI M, et al. Recent advances in modeling and simulation of nanofluid flows: Part II: Applications[J]. *Physics Reports*, 2019, 791: 1–59.
- [15] COURANT R. Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibrations[J]. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 2012, 49(1): 1–23.
- [16] TURNER M J, CLOUGH R W, MARTIN H C, et al. Stiffness and deflection analysis of complex structures[J]. *Journal of the Aeronautical Sciences*, 1956, 23(9): 805–823.
- [17] WYSOCKI J J, RAPPAPORT P. Effect of temperature on photovoltaic solar energy conversion[J]. *Journal of Applied Physics*, 1960, 31(3): 571–578.
- [18] ALKIRE R, BERGH T, SANI R L. Predicting electrode shape change with use of finite element methods[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 125(12): 1981–1988.
- [19] ASTLEY D J, ROWLANDS J C. Modelling of bimetallic corrosion in sea water systems[J]. *British Corrosion Journal*, 1985, 20(2): 90–94.
- [20] DIVISEK J, MERGEL J, SCHMITZ H. Advanced water electrolysis and catalyst stability under discontinuous operation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1990, 15(2): 105–114.
- [21] MILLET P, NGAMENI R, GRIGORIEV S A, et al. PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(10): 5043–5052.
- [22] LU S T, LEE D H, LIU C. Modeling of electrocatalytic dinitrogen reduction on microstructured electrodes[J]. *Small Methods*, 2019, 3(6): 1800332.
- [23] LEES E W, BUI J C, ROMILUYI O, et al. Exploring CO<sub>2</sub> reduction and crossover in membrane electrode assemblies[J]. *Nature Chemical Engineering*, 2024, 1: 340–353.
- [24] CHEN Y Y, LIU Y K, XU Y J, et al. Review: Modeling and simulation of membrane electrode material structure for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Coatings*, 2022, 12(8): 1145.
- [25] CATAÑEDA L F, RIVERA F F, PÉREZ T, et al. Mathematical modeling and simulation of the reaction environment in electrochemical reactors[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 16: 75–82.
- [26] GHORBANI B, VIJAYARAGHAVAN K. A review study on software-based modeling of hydrogen-fueled solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(26): 13700–13727.
- [27] OCHOA-TAPIA J A, WHITAKER S. Momentum transfer at the boundary between a porous medium and a homogeneous fluid: I. Theoretical development[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1995, 38(14): 2635–2646.
- [28] JIAO X X, WANG X Y, XU X Y, et al. Multi-physical field simulation: A powerful tool for accelerating exploration of high-energy-density rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(39): 2301708.
- [29] RUZANOV A, LEMBENINEN M, JAKOVITS P, et al. On the thickness of the double layer in ionic liquids[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(15): 10275–10285.
- [30] CHAO Z, XIE D X. An improved Poisson-Nernst-Planck ion channel model and numerical studies on effects of boundary conditions, membrane charges, and bulk concentrations[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2021, 42(27): 1929–1943.
- [31] YU Z Y, DUAN Y, FENG X Y, et al. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: Past, recent progress, and future prospects[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(31): 2007100.
- [32] 王宇超, 徐京辉, 尹永利, 等. 工业碱性水电解制氢用析氧催化材料研究进展 [J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2022, 47(4): 157–165.
- WANG Yuxiao, XU Jinghui, YIN Yongli, et al. Research

- progress of catalytic materials for oxygen evolution reaction in industrial hydrogen production by alkaline water electrolysis[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2022, 47(4): 157-165.
- [33] NIU S S, YANG J, QI H F, et al. Single-atom Pt promoted Mo<sub>2</sub>C for electrochemical hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57: 371-377.
- [34] FEIDENHANS'L A A, REGMI Y N, WEI C, et al. Precious metal free hydrogen evolution catalyst design and application[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(9): 5617-5667.
- [35] ZHU J, HU L S, ZHAO P X, et al. Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 851-918.
- [36] MISTRY H, VARELA A S, BONIFACIO C S, et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12123.
- [37] 张开悦, 刘伟华, 陈晖, 等. 碱性电解水析氢电极的研究进展 [J]. *化工进展*, 2015, 34(10): 3680-3687, 3778.
- ZHANG Kaiyue, LIU Weihua, CHEN Hui, et al. Research progress in hydrogen electrode materials for alkaline water electrolysis[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(10): 3680-3687, 3778.
- [38] XIAO D Z, RUAN Q D, BAO D L, et al. Effects of ion energy and density on the plasma etching-induced surface area, edge electrical field, and multivacancies in MoSe<sub>2</sub> nanosheets for enhancement of the hydrogen evolution reaction[J]. *Small*, 2020, 16(25): e2001470.
- [39] YANG Y F, PEI L Y, LI X Y, et al. Nanoscale defect engineering to tune electronic structure and surface property of two-dimensional MoS<sub>2</sub> film for hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(11): 17142-17151.
- [40] NAIRAN A, LIANG C W, CHIANG S W, et al. Proton selective adsorption on Pt-Ni nano-thorn array electrodes for superior hydrogen evolution activity[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1594-1601.
- [41] CHEN G Z, LI H, ZHOU Y J, et al. CoS<sub>2</sub> needle arrays induced a local pseudo-acidic environment for alkaline hydrogen evolution[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(32): 13604-13609.
- [42] XIAO D Z, HUANG C, LUO Y, et al. Atomic-scale intercalation of graphene layers into MoSe<sub>2</sub> nanoflower sheets as a highly efficient catalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(2): 2460-2468.
- [43] DENG M M, LI M T, JIANG S K, et al. Interfacial water enrichment and reorientation on Pt/C catalysts induced by metal oxides participation for boosting the hydrogen evolution reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(4): 1069-1076.
- [44] 刘向东, 孙清, 吴梁玉, 等. 微通道内液-液多相流数值模拟研究进展 [J]. *化工进展*, 2016, 35(S2): 32-40.
- LIU Xiangdong, SUN Qing, WU Liangyu, et al. Progress in numerical simulation of multiphase flow in microchannels[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(S2): 32-40.
- [45] RODRÍGUEZ J, AMORES E. CFD modeling and experimental validation of an alkaline water electrolysis cell for hydrogen production[J]. *Processes*, 2020, 8(12): 1634.
- [46] ZENG Q H, YANG X H, XU H L, et al. Numerical simulation of comprehensive performance of proton exchange membrane electrolytic cell with microporous layer[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 77: 495-510.
- [47] UPADHYAY M, LEE S, JUNG S, et al. Systematic assessment of the anode flow field hydrodynamics in a new circular PEM water electrolyser[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(41): 20765-20775.
- [48] CASTRO M T, MORA J M, KAKATI N, et al. A multiphysics model of a proton exchange membrane acid-alkaline electrolyzer[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 267: 115829.
- [49] HU C, BAI S L, GAO L J, et al. Porosity-induced high selectivity for CO<sub>2</sub> electroreduction to CO on Fe-doped ZIF-derived carbon catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(12): 11579-11588.
- [50] 张现萍, 黄海燕, 靳红利, 等. 水溶液中电化学还原 CO<sub>2</sub> 的研究进展 [J]. *化工进展*, 2015, 34(12): 4139-4144, 4150.
- ZHANG Xianping, HUANG Haiyan, JIN Hongli, et al. Progress of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(12): 4139-4144, 4150.
- [51] NITOPI S, BERTHEUSSEN E, SCOTT S B, et al. Progress and perspectives of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on copper in aqueous electrolyte[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(12): 7610-7672.
- [52] WANG S W, WANG L G, WANG D S, et al. Recent advances of single-atom catalysts in CO<sub>2</sub> conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(7): 2759-2803.
- [53] FERNÁNDEZ-CASO K, DÍAZ-SAINZ G, ALVAREZ-GUERRA M, et al. Electroreduction of CO<sub>2</sub>: Advances in the continuous production of formic acid and formate[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(4): 1992-2024.
- [54] ZHANG Y F, YU C, TAN X Y, et al. Recent advances in multi-level nickel-nitrogen-carbon catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction to CO[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(1): 19-33.
- [55] GAO D F, ARÁN-AIS R M, JEON H S, et al. Rational catalyst and electrolyte design for CO<sub>2</sub> electroreduction towards multicarbon products[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 198-210.
- [56] RHIMI B, ZHOU M, YAN Z X, et al. Cu-based materials for enhanced C<sub>2+</sub> product selectivity in photo-/ electro-catalytic CO<sub>2</sub> reduction: Challenges and prospects[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 64.
- [57] YANG B P, LIU K, LI H, et al. Accelerating CO<sub>2</sub> electroreduction to multicarbon products via synergistic electric-thermal field on copper nanoneedles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(7): 3039-3049.
- [58] LIN Y, WANG T, ZHANG L L, et al. Tunable CO<sub>2</sub> electroreduction to ethanol and ethylene with controllable interfacial wettability[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3575.
- [59] WANG Y J, CHEN Y K, ZHAO Y W, et al. Laser-fabricated channeled Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/Sn as electrocatalyst and gas diffusion electrode for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction to formate[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2022, 307: 120991.

- [60] ZHONG Y Z, KONG X D, SONG Z M, et al. Adjusting local CO confinement in porous-shell Ag@Cu catalysts for enhancing C-C coupling toward CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(6): 2554–2560.
- [61] WANG Y C, LEI H H, LU S, et al. Cu<sub>2</sub>O nano-flowers/graphene enabled scaffolding structure catalyst layer for enhanced CO<sub>2</sub> electrochemical reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305: 121022.
- [62] SHAO L, HU B C, HAO J H, et al. A dendritic Cu/Cu<sub>2</sub>O structure with high curvature enables rapid and efficient reduction of carbon dioxide to C<sub>2</sub> in an H-cell[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2024, 63: 144–153.
- [63] CHEN Y K, LEWIS N S, XIANG C X. Modeling the performance of A flow-through gas diffusion electrode for electrochemical reduction of CO or CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(11): 114503.
- [64] LAMAISON S, WAKERLEY D, KRACKE F, et al. Designing a Zn-Ag catalyst matrix and electrolyzer system for CO<sub>2</sub> conversion to CO and beyond[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(1): e2103963.
- [65] NI W, XUE Y F, ZANG X G, et al. Fluorine doped cagelike carbon electrocatalyst: An insight into the structure-enhanced CO selectivity for CO<sub>2</sub> reduction at high overpotential[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 2014–2023.
- [66] LI L, LIU Z Y, YU X H, et al. Achieving high single-pass carbon conversion efficiencies in durable CO<sub>2</sub> electroreduction in strong acids *via* electrode structure engineering[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2023, 62(21): e202300226.
- [67] YANG Z M, LI D, XING L, et al. Modeling and upscaling analysis of gas diffusion electrode-based electrochemical carbon dioxide reduction systems[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(1): 351–361.
- [68] MA Y, XIAO T S, ZHU K R, et al. Industry-level electrocatalytic CO<sub>2</sub> to CO enabled by 2D mesoporous Ni single atom catalysts[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2025, 64(5): e202416629.
- [69] GONG S H, YANG S K, WANG W B, et al. Promoting CO<sub>2</sub> dynamic activation *via* micro-engineering technology for enhancing electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Small*, 2023, 19(26): e2207808.
- [70] LIU M, PANG Y J, ZHANG B, et al. Enhanced electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction *via* field-induced reagent concentration[J]. *Nature*, 2016, 537(7620): 382–386.
- [71] WENG L C, BELL A T, WEBER A Z. A systematic analysis of Cu-based membrane-electrode assemblies for CO<sub>2</sub> reduction through multiphysics simulation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3592–3606.
- [72] O'BRIEN C P, MIAO R K, SHAYESTEH ZERAATI A, et al. CO<sub>2</sub> electrolyzers[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(7): 3648–3693.
- [73] FAN L, XIA C, YANG F Q, et al. Strategies in catalysts and electrolyzer design for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction toward C<sub>2+</sub> products[J]. *Science Advances*, 2020, 6(8): eaay3111.
- [74] YUAN S, WANG R Y, XUE R, et al. Flow field design matters for high current density zero-gap CO<sub>2</sub> electrolyzers[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(12): 5945–5954.
- [75] ZHANG L L, GAO H, ZHANG G, et al. Cross-section design of the flow channels in membrane electrode assembly electrolyzer for CO<sub>2</sub> reduction reaction through numerical simulations[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2025, 36(1): 110204.
- [76] KAS R, STAR A G, YANG K L, et al. Along the channel gradients impact on the spatioactivity of gas diffusion electrodes at high conversions during CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(3): 1286–1296.
- [77] REN Y W, YU C, TAN X Y, et al. Strategies to suppress hydrogen evolution for highly selective electrocatalytic nitrogen reduction: Challenges and perspectives[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1176–1193.
- [78] CHEN Y, CHEN C, CAO X S, et al. Recent advances in defect and interface engineering for electroreduction of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2023: 2210053.
- [79] SHEN H D, CHOI C, MASA J, et al. Electrochemical ammonia synthesis: Mechanistic understanding and catalyst design[J]. *Chem*, 2021, 7(7): 1708–1754.
- [80] REN Y W, YU C, SONG X D, et al. A tuned Lewis acidic catalyst guided by hard-soft acid-base theory to promote N<sub>2</sub> electroreduction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(22): 13036–13043.
- [81] LAI F L, HUANG J J, LIAO X F, et al. Semicrystalline conjugated polymers with well-defined active sites for nitrogen fixation in a seawater electrolyte[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(35): e2201853.
- [82] LAI F L, ZONG W, HE G J, et al. N<sub>2</sub> electroreduction to NH<sub>3</sub> by selenium vacancy-rich ReSe<sub>2</sub> catalysis at an abrupt interface[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2020, 59(32): 13320–13327.
- [83] CHEN J Y, KANG Y K, ZHANG W, et al. Lattice-confined single-atom Fe<sub>3</sub>S<sub>x</sub> on mesoporous TiO<sub>2</sub> for boosting ambient electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(27): e202203022.
- [84] HOAR B B, LU S T, LIU C. Machine-learning-enabled exploration of morphology influence on wire-array electrodes for electrochemical nitrogen fixation[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(12): 4625–4630.