

电场增强CO₂溶解封存机理研究

赵亮宇

成都理工大学能源学院(页岩气现代产业学院), 四川 成都

收稿日期: 2025年2月27日; 录用日期: 2025年4月24日; 发布日期: 2025年4月27日

摘要

CO₂地质封存是现阶段最具前景的负碳技术, 是我国实现双碳目标的兜底保障。其中咸水层封存被认为是未来最具潜力的地质封存技术。CO₂在水中的溶解是咸水层封存的重要机理, 如何提高CO₂在地层水中的溶解度对咸水层封存效果至关重要。文章基于分子动力学模拟提出了提高CO₂在地下水中溶解度的新方法。通过研究H₂O和CO₂分子在地层疏水固体壁面附近的赋存规律, 以及一定温度压力条件下电场的非热效应对CO₂-H₂O系统溶解度的影响, 发现固液界面处CO₂分子的分布受外电场方向以及场强的调节: CO₂分子在与界面平行的电场下聚集于界面, 在与界面垂直的电场下离开界面并溶解到水溶液中; 在与界面垂直的电场基础上, 施加场强越高, CO₂分子越趋向于离开界面并溶解于水溶液中。当电场方向与界面垂直时, 至多可以增强CO₂溶解度297.26%。本研究揭示了一种调节水溶液中CO₂积累和溶解的新机制, 在提高CO₂地质封存效果方面具有巨大的应用潜力。

关键词

CO₂地质封存, 分子动力学模拟, 电场, 溶解度

Study on Mechanism of Enhancing CO₂ Dissolved Sequestration by Electric Field

Liangyu Zhao

College of Energy (College of Modern Shale Gas Industry), Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

Received: Feb. 27th, 2025; accepted: Apr. 24th, 2025; published: Apr. 27th, 2025

Abstract

CO₂ geological storage is the most promising negative carbon technology at present, and it is the backstop for China to achieve the goal of the carbon peaking and carbon neutrality goals. Saline aquifer sequestration is considered to have the most potential for CO₂ geological storage technology in the future. The dissolution of CO₂ in water is an important mechanism for saline aquifer sequestration. How to improve the solubility of CO₂ is very important for the storage effect. In this paper,

based on molecular dynamics simulation method, the distribution of CO₂ and H₂O molecules near the hydrophobic solid wall of formation is studied to find a way to improve the solubility of CO₂ in the underground water. The influence of non-thermal effect of electric field on the solubility of CO₂-H₂O system under certain temperature and pressure is studied. The results show that the distribution of molecules at the solid-liquid interface is regulated by the direction and intensity of the external electric field: CO₂ molecules gather at the interface under the electric field parallel to the interface, and leave the interface under the electric field perpendicular to the interface and dissolve into the aqueous solution. Based on the electric field perpendicular to the interface, the higher the field intensity is applied, the more CO₂ molecules tend to leave the interface and dissolve in the aqueous solution. When the electric field direction is perpendicular to the interface, the solubility of CO₂ can be enhanced by 297.26% at most. This study reveals a new mechanism to regulate the accumulation and dissolution of CO₂ in aqueous solutions, which has great application potential in improving the effect of CO₂ geological storage.

Keywords

CO₂ Geological Sequestration, Molecular Dynamics Simulation, Electric Field, Solubility

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

CO₂ 地质封存系统的稳定性是达到长期地下封存目的的关键。CO₂ 于地下封存主要有 4 种方式：构造封存，残余气封存，溶解封存以及矿物封存，其中溶解封存和矿物封存较前两种封存方式更加稳定。提高 CO₂ 在地下环境中的溶解程度有利于增加 CO₂ 封存的安全长久，也有利于加快 CO₂ 向矿化封存的转变[1] (图 1)。

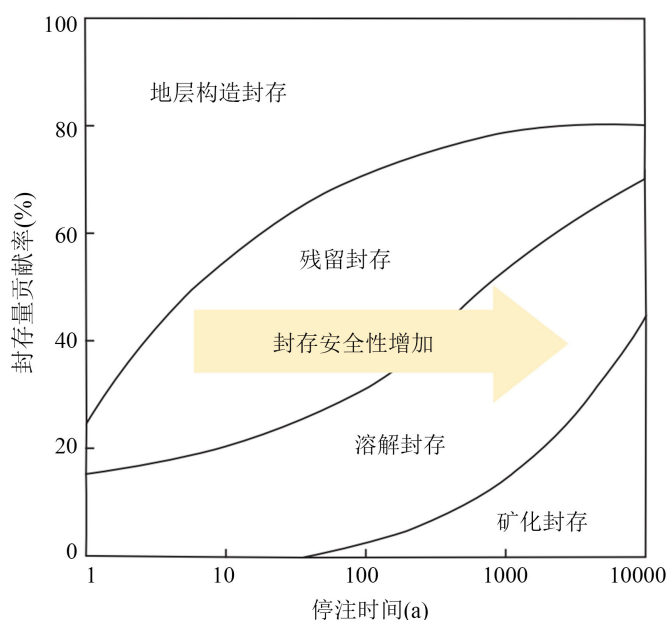


Figure 1. Contribution of different storage mechanisms to CO₂ storage in deep saline aquifers at various time scales [2]

图 1. 不同时间尺度各封存机制对深部咸水层 CO₂ 封存量的贡献[2]

近年来有报道利用电场于石油工业中以增强液体或气体的解吸, 其中电场的热效应是 CO_2 解吸至关重要的一个因素, 在该方面已有较多的数值模拟或实验研究。然而电场对物质的非热场效应的研究较少, 以至于电场的非热场效应对物质准确的作用机理尚不清楚[3]。但近年来, 国内外已经报道了多种外部电场在分子模拟中的应用, 表明静电场和振荡电场确实都可以极大地影响 H_2O 分子在材料表面的行为[4], 从而有利于 CO_2 在有机质上的吸附。如 Song 等人[5]探讨了振荡电场对粘土孔隙中气-水体系的影响, 理论上研究了电场下固体表面上纳米级 H_2O 液滴的电润湿行为。Xu 等人[6]通过分子动力学模拟系统地研究了静电场或振荡电场在甲烷水合物生长/解离过程中的作用, 研究在 $T=260\text{ K}$ 和 $p=100\text{ bar}$ 的条件下, 静态/振荡电场的引入下甲烷水合物的生长和解离过程, 分析了模拟系统的总能量、构型、径向分布函数、模拟时间内的氢键数和偶极矩。Zong 等人[7]研究了电场对水的粘度的影响, 研究结果显示, 水粘度在电场下表现为各向异性: 在平行于电场方向, 水粘度的分量随场强的增加而单调增加, 但是垂直于电场方向, 水粘度的分量先减小后随电场的增加而增加。并认为这种各向异性主要是由电场下氢键的重新分布引起的。Futera 等人[8]使用非平衡分子动力学技术研究了交变电场和静电场对二氧化钛的金红石表面和锐钛矿表面吸附水的影响。研究结果显示, 在交变电场条件下, 第一吸附层中的水分子的运动明显增强, 扩散系数增加; 锐钛矿表面的水分子的扩散系数比金红石表面的水分子增加的更快; 交变电场明显减少了系统中的氢键数量。在静电场条件下, TiO_2 表面的水分子表现出明显的取向, 水分子的偶极方向倾向于平行电场方向; 随着电场强度的增加, 水分子的扩散系数降低。Xie 等人[9]在具有 OPLS-全原子(OPLS-AA)力场的 NPzT 系综中进行模拟实验, 以研究在石墨烯表面上, 电场对于气体分子在水溶液中的溶解/积累影响, 研究结果表明, 含有界面的水溶液中气体的溶解和积聚可以通过电场方向来调节。Liao 等人[10]通过非平衡分子动力学模拟, 在巨正则系综(μVT 系综)下使用 LAMMPS 软件研究高岭石表面上的 H_2O - CO_2 系统在振荡和静态电场下的吸附行为, 通过研究相互作用能、氢键和径向分布函数的特性, 探讨了 CO_2 - H_2O 体系在静态和振荡电场中吸附在高岭石表面的机理。

可以看出, 施加电场改变储层流体的吸附行为来影响 CO_2 的地质封存效果是可行的, 并且通过合理设计和应用电场技术, 可以提高 CO_2 地质封存的效率、安全性和可持续性。然而, 需要进行进一步的研究和实践, 以充分了解电场在 CO_2 地质封存中的作用机制。

2. 模型建立与模拟方法

分子动力学(Molecular Dynamic, MD)模拟方法是一种依赖于计算机进行经典多平衡体系模拟的方法。该方法基于牛顿运动定律, 对分子的运动方程进行积分, 可以在分子尺度上追踪分子的运动轨迹, 能够有效地在分子层面上理解分子的动力学及分子间复杂相互作用。本文使用 LAMMPS 软件在 NPzT 系综中开展全原子分子动力学模拟, 模拟过程中分子的运动受牛顿第二定律控制, 模拟系统由 H_2O 、 CO_2 和石墨烯组成。 H_2O 分子使用 SPC/E 模型, 并且使用 SHAKE 算法固定键长和键角, 石墨烯分子在模拟过程中保持固定且忽略分子内相互作用以节省计算成本, CO_2 分子使用采用柔性力场模型[11], 相关参数如表 1 所示(图 2)。

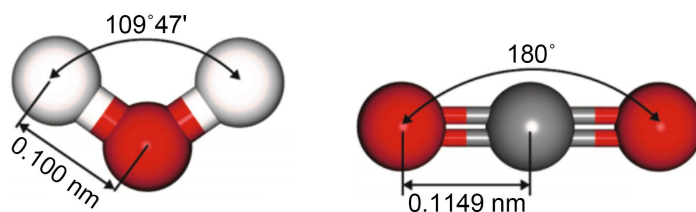


Figure 2. Schematic of H_2O model and CO_2 model (Red: O; Gray: C; White: H)
图 2. H_2O 模型与 CO_2 模型示意(红: O; 灰: C; 白: H)

Table 1. Force field parameters
表 1. 力场参数

非键结作用参数 (L-J-12-6)	原子类型	ε (kcal/mol)	σ (Å)
	石墨烯: C-C	0.07	3.55
	H ₂ O: O-O	0.1553	3.166
	H ₂ O: H-H	0	0
	CO ₂ : C-C	0.0559	2.8000
	CO ₂ : O-O	0.15728	3.028
键结相互作用 (简谐势)	键类型	K (kcal/(mol·Å ²))	r ₀ (Å)
	石墨烯: C-C	469.0	1.400
	H ₂ O: O-H	600	1
	CO ₂ : O-C	1008.962715	1.162
	角类型	K _{θ} (kcal/(mol·rad ²))	θ_0 (°)
	H ₂ O: H-O-H	75	109.47
	CO ₂ : C-O-C	54.003346	180.0

2.1. CO₂ 与 H₂O 模型验证

建立边长为 10 × 10 × 10 (单位: Å) 的模型体系并且向其中添加 21 个 CO₂ 分子, 设置压强分别为 0.1 MPa, 0.5 MPa, 1 MPa, 1.5 MPa, 2 MPa, 2.5 MPa, 3 MPa, 采用 Nose-Hoover 控温和控压方法将系统温度恒定于 298 K 和相应的压强。同理, 构建边长 16 × 16 × 16 (单位: Å) 的模型体系并且向其中添加 64 个 H₂O 分子, 设置压强分别为 0.1 MPa, 10 MPa, 20 MPa, 30 MPa, 仍然采用 Nose-Hoover 控温和控压方法用于将系统温度保持在恒定的 298 K 在 NPT 系综下弛豫 5 ns 直至平衡, 计算得到每个对应压力下 CO₂ 与 H₂O 的密度平均值并于真实数据进行比较(图 3, 图 4)。

由结果可知, 本文模拟所使用的 CO₂ 模型与 H₂O 模型在密度上十分接近真实数据, 误差处于可接受范围内, 能够进行下一步的模拟研究。

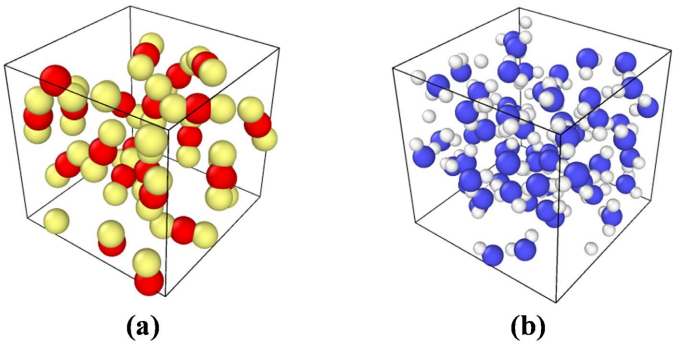


Figure 3. Validation models for CO₂ and H₂O (Blue: O-H₂O; White: H-H₂O; Red: C-CO₂; Yellow: O-CO₂)
图 3. CO₂ 与 H₂O 验证模型(蓝: O-H₂O; 白: H-H₂O; 红: C-CO₂; 黄: O-CO₂)

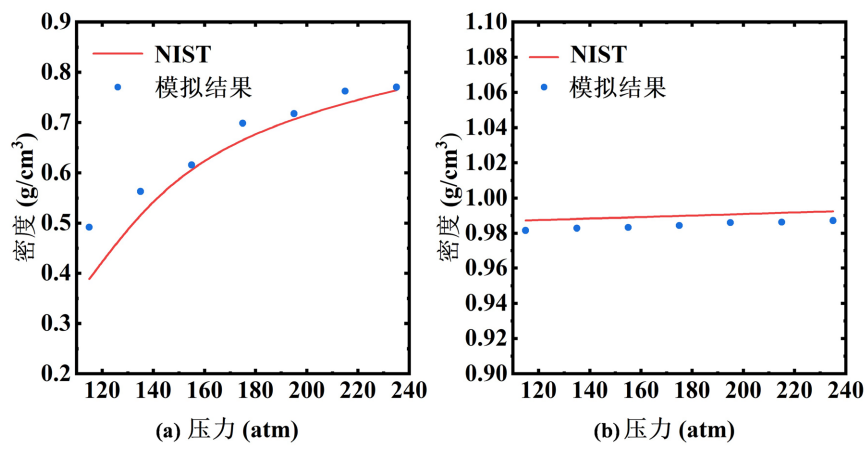


Figure 4. Model validation: (a) (b) Comparison of the density of CO₂ and H₂O models with actual densities, respectively
图 4. 模型验证 (a) (b) 分别为 CO₂ 以及 H₂O 模型的密度与实际密度对比

2.2. CO₂ 溶解模型建立

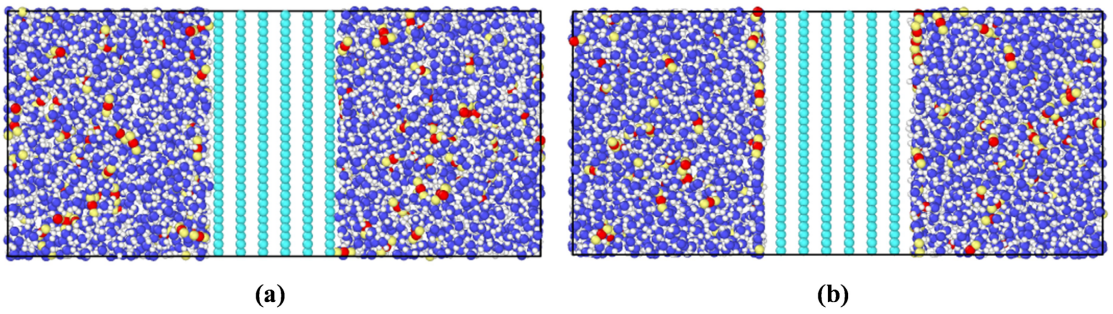


Figure 5. Initial simulation system (Blue: O-H₂O; White: H-H₂O; Red: C-CO₂; Yellow: O-CO₂; Cyan: Graphene): (a) Initial state of the simulation system, (b) System after energy minimization and NVT relaxation
图 5. 初始模拟体系(蓝: O-H₂O; 白: H-H₂O; 红: C-CO₂; 黄: O-CO₂; 青: 石墨烯)(a) 为模拟体系初始状态, (b) 为经过能量最小化后与 NVT 弛豫的体系

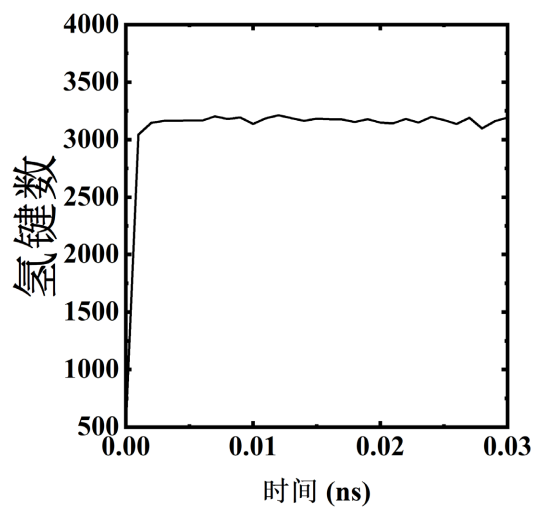


Figure 6. Changes in the number of hydrogen bonds in the early stages of system simulation
图 6. 体系模拟前期氢键数目变化

由于石墨烯表面具有完美的空间对称结构,为了避免空间结构的影响,石墨烯表面/石墨烯狭缝被广泛用作研究水的相变、水的输送等的模型[12]。本文采用边长分别为 3.32 nm 和 3.26 nm 的石墨烯片层作为固体界面模型。该模拟系统大小为 $36.8 \times 38 \times 80$ (单位: Å), 包含 2500 个 H_2O 分子、150 个 CO_2 分子和 6 层石墨烯片层组成。在不同的体系中,相应分子的数目有所不同,固体界面被固定在模拟系统的中间,图 5 显示了含有 H_2O 分子和 CO_2 分子的模拟系统模型。先对整个体系进行能量最小化再于 NVT 系综下弛豫,避免出现不稳定的构象,统计该过程体系氢键数目变化如图 6 所示。

由计算统计结果可知,体系初始状态下 CO_2 分子和 H_2O 分子为较均匀的混合状态, H_2O 分子由于 CO_2 分子存在其中而减小。随着模拟的进行, CO_2 分子从水相中离开逐渐向石墨烯壁面聚集,使得 H_2O 分子之间则可形成较初始状态更多的氢键。

2.3. 不同温度条件下 CO_2 的溶解度计算

利用 Nose-Hoover 控温控压方法,控制体系压力为 1 atm,在此前提下并设置不同温度条件(298 K, 323 K, 348 K)分别在 NPT 系综下弛豫 5 ns 直至体系达到平衡。统计最后 2 ns 内 CO_2 和 H_2O 的数目分布,并且做出不同温度下 CO_2 与 H_2O 的分布曲线如图 7 所示。

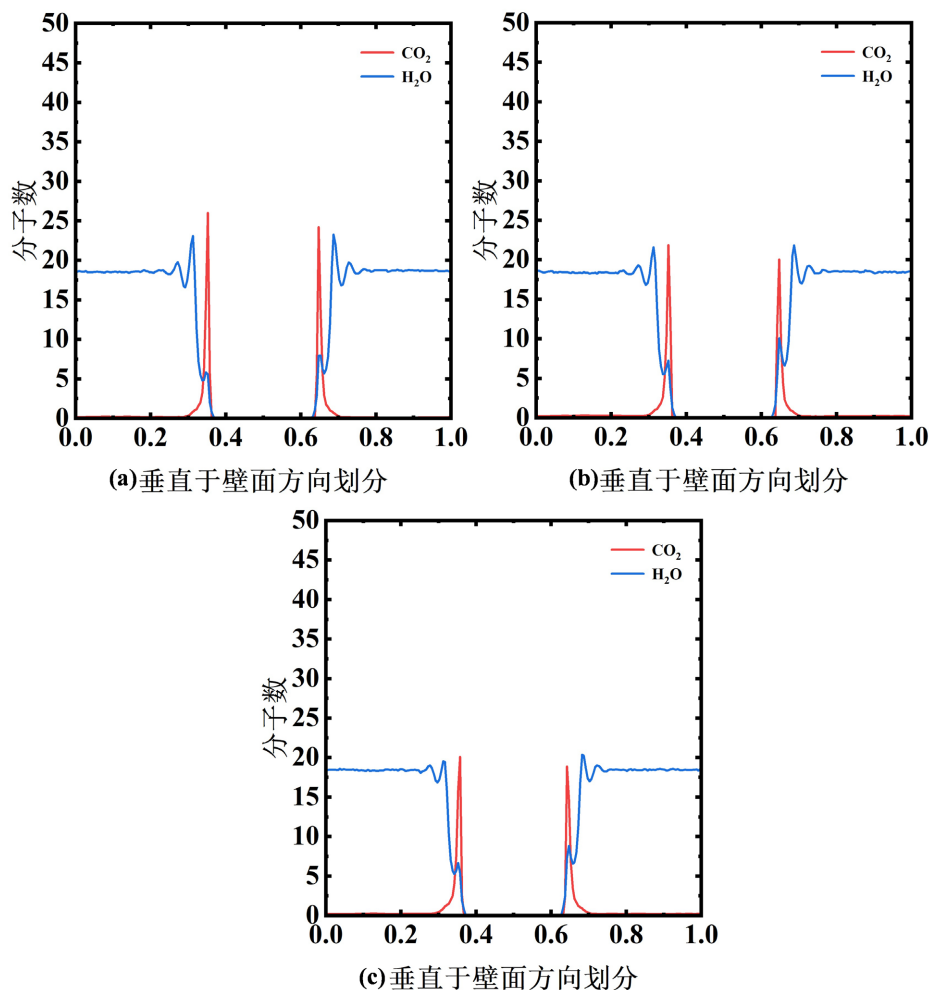


Figure 7. Distribution of CO_2 and H_2O numbers at different temperatures

图 7. 不同温度下 CO_2 与 H_2O 的数目分布

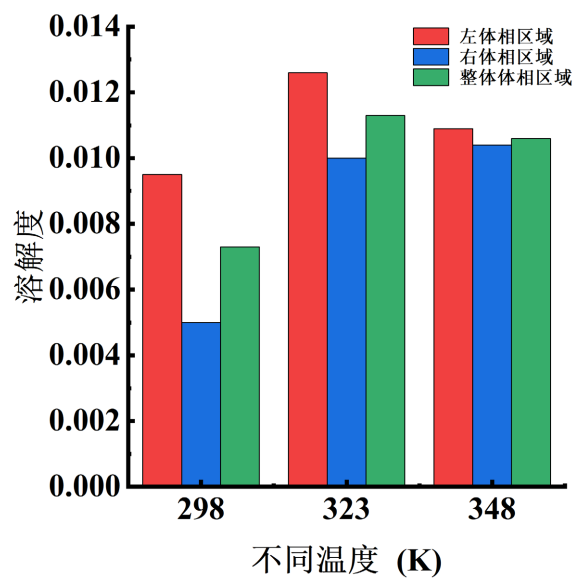


Figure 8. Solubility of CO₂ in the aqueous phase at different temperatures
图 8. 不同温度下 CO₂ 与在水相的溶解度

如图 8 所示，中间区为石墨烯层，不包含 CO₂ 和 H₂O 分子，统计数为 0，石墨烯两层为 CO₂ 和 H₂O 分子的计数统计曲线。取非石墨烯界面的体相区域分别统计 CO₂ 和 H₂O 分子数目，并且计算无因次溶解度如式所示：

$$S = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

式中， S 为溶解度，无因次； n_{CO_2} 和 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为体相区域 CO₂ 与 H₂O 分子的数目计算体系左右体相区域以及整体体相 CO₂ 的溶解度，结果如表 2 与图 8 所示。

Table 2. Solubility of CO₂ in the aqueous phase at different temperatures
表 2. 不同温度下 CO₂ 在水相中的溶解度

温度(K)	左区域体相	右区域体相	整体体相
298	0.0095	0.0050	0.0073
323	0.0126	0.0100	0.0113
348	0.0109	0.0104	0.0106

由计算结果可知，随着温度的增加，CO₂ 在水相中的溶解度先上升后下降，这是由于温度的提高对 CO₂ 分子有两方面的影响：1. 降低 CO₂ 在水相中的溶解度程度；2. 降低 CO₂ 在壁面的吸附能力。两个作用会使得在一定温度范围内，CO₂ 溶解强于吸附，此时表现为随温度增加 CO₂ 溶解度也增加；反正，超过此温度界限时，吸附强于溶解，此时则表现为 CO₂ 溶解度随温度增加而减小。

2.4. 不同压力条件下 CO₂ 的溶解度计算

利用 Nose-Hoover 控温控压方法，控制体系温度为 298 K，在此前提下设置不同压力条件(1 atm, 150 atm, 300 atm)且分别弛豫 5 ns 直至体系达到平衡。统计最后 2 ns 内 CO₂ 和 H₂O 的数目分布，并且做出不同压力下 CO₂ 与 H₂O 的分布曲线如图 9 所示。

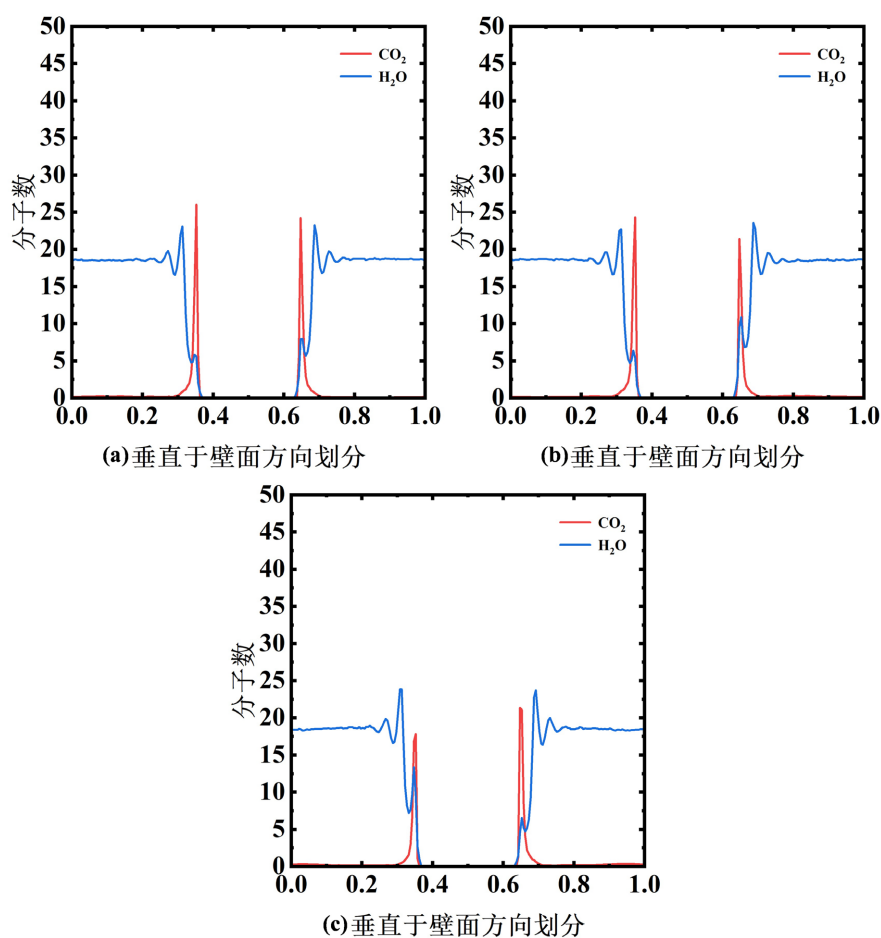


Figure 9. Distribution of CO₂ and H₂O numbers at different pressures
图 9. 不同压力下 CO₂ 与 H₂O 的数目分布

同理，计算出不同压力下 CO₂ 的溶解度如表 3 与图 10 所示。

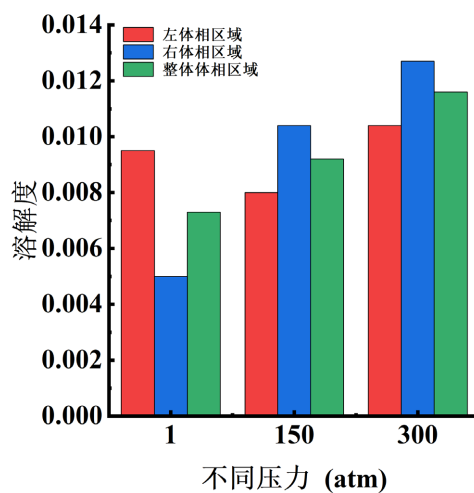


Figure 10. Solubility of CO₂ in the aqueous phase at different pressures
图 10. 不同压力下 CO₂ 在水相中的溶解度

Table 3. Solubility of CO₂ in the aqueous phase at different pressures
表 3. 不同压力下 CO₂ 在水相中的溶解度

压力 (atm)	左区域体相	右区域体相	整体体相
1	0.0095	0.0050	0.0073
150	0.0080	0.0104	0.0092
300	0.0104	0.0127	0.0116

由计算结果可知,随着压力的增大,CO₂的溶解度增高。一般而言,当压力增大时,液面上的CO₂分子的浓度增大,相比液相内部化学势更高,进入液相CO₂分子数目比从液面逸出的更多,从而使其溶解度变大。本文建立的模型初始为CO₂与H₂O互混的状态,此时水相内部的CO₂化学势高于外界,随着模拟的进行会造成CO₂于水相外聚集以达到平衡,体现为CO₂于石墨烯壁面的聚集。

2.5. 电场作用下 CO₂-H₂O 分子赋存特征研究

本节着重探讨电场的非热效应对CO₂在H₂O中溶解的影响。在温度为298 K,压力为1 atm的条件下,设置不同的电场强度,电场角度,分别观察并计算CO₂与H₂O分子的赋存状态以及对应条件下的CO₂的溶解度。

2.5.1. 电场强度对 CO₂-H₂O 赋存的影响

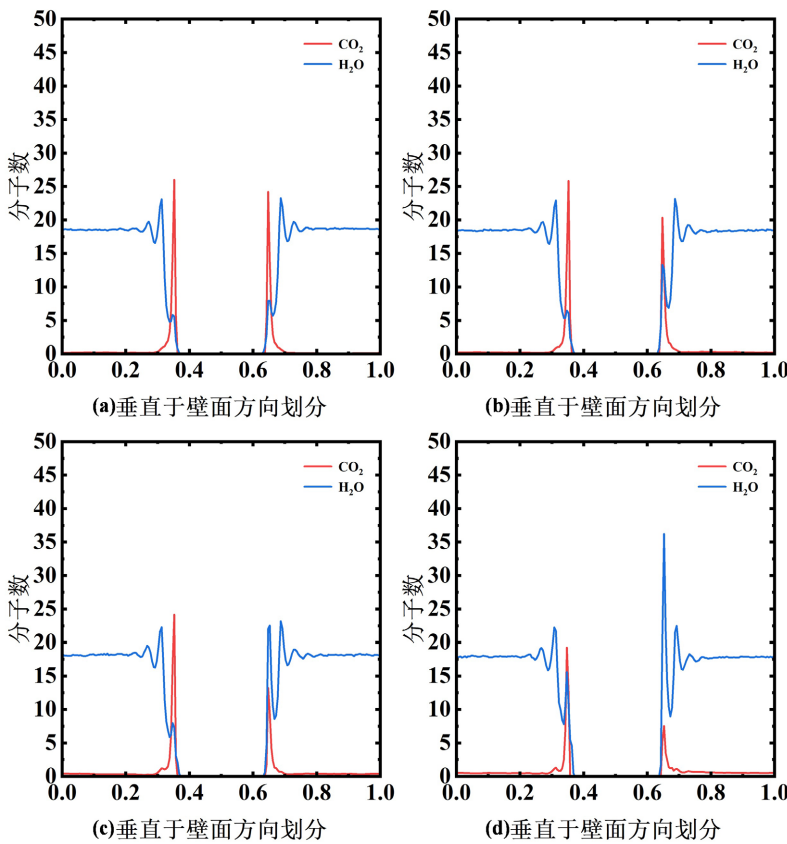


Figure 11. Distribution of CO₂ and H₂O numbers under different electric field strengths: (a) (b) (c) (d) correspond to electric field strengths of 0.00 V/Å, 0.05 V/Å, 0.01 V/Å, and 0.02 V/Å, respectively

图 11. 不同电场强度下 CO₂ 与 H₂O 的数目分布(a) (b) (c) (d)分别为电场强度 0.00 V/Å, 0.05 V/Å, 0.01 V/Å 以及 0.02 V/Å

规定沿垂直于石墨烯层且从左壁面指向右壁面的方向为正方向，并且设置正方向的电场，场强分别为 0.05 V/Å，0.10 V/Å 以及 0.20 V/Å，在 NPT 系综下弛豫 5ns，待体系平衡后统计 CO₂ 与 H₂O 分子数目分布，做出曲线与无电场情况进行对比(图 11)。

分别计算不同电场强度下，CO₂ 在 H₂O 中的溶解度如表 4 与图 12 所示。

Table 4. Solubility of CO₂ in the aqueous phase at different pressures

表 4. 不同电场强度下 CO₂ 在水体相中的溶解度

场强(V/Å)	左区域体相	右区域体相	整体体相
0.00	0.0095	0.0050	0.0073
0.05	0.0108	0.0130	0.0119
0.10	0.0192	0.0206	0.0199
0.20	0.0269	0.0311	0.0290

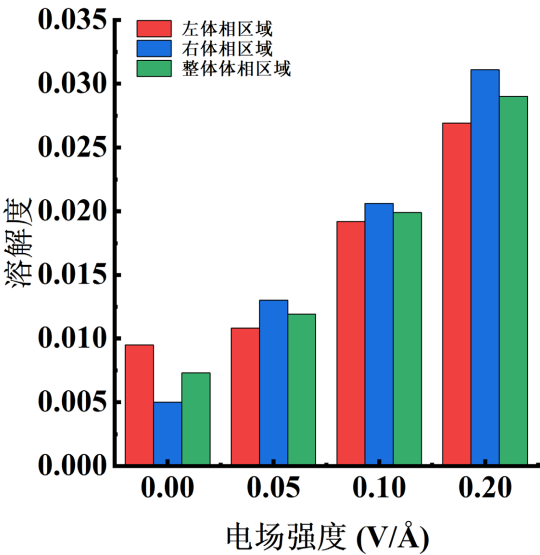


Figure 12. Solubility of CO₂ in the aqueous phase under different electric field strengths

图 12. 不同电场强度下 CO₂ 在水体相中的溶解度

为了更直观的观察三种不同大小的电场对体系中 CO₂-H₂O 赋存规律的影响，分别在三种不同场强下计算 CO₂ 分子距离石墨烯左右两侧壁面的平均距离如式 2，并绘制其随时间变化的曲线如图 13 所示，统计结果如表 5 所示。

Table 5. Distance between CO₂ and the graphene wall under different electric field strengths

表 5. 不同电场强度下 CO₂ 与石墨烯壁面之间的距离

场强 (V/Å)	左壁面	右壁面
0.00	0.0955	0.0824
0.05	0.1011	0.1124
0.10	0.1261	0.1545
0.20	0.1541	0.1965

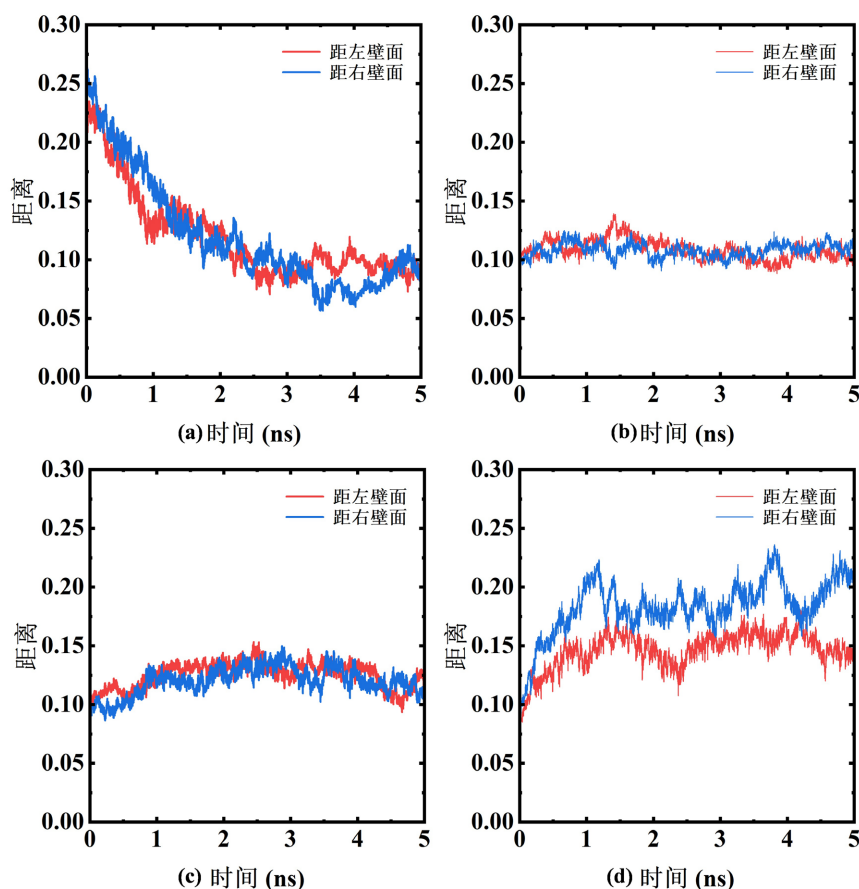


Figure 13. Distance of CO₂ from the graphene wall under different electric field strengths: (a) (b) (c) (d) Electric field strengths of 0.00 V/Å, 0.05 V/Å, 0.1 V/Å, and 0.02 V/Å, respectively

图 13. 不同电场强度下 CO₂ 距石墨烯壁面的距离(a) (b) (c) (d)分别为 0.00 V/Å, 0.05 V/Å, 0.10 V/Å 以及 0.20 V/Å

$$z = \sum_{i=0}^N \frac{|z_w(t) - z_i(t)|}{Nl_{box}(t)} \quad (2)$$

式中, $z_w(t)$ 和 $z_i(t)$ 分别为界面和 CO₂ 分子 i 在 t 时刻距离坐标轴的距离, Å; N 为 CO₂ 分子的数目, 无因次; $l_{box}(t)$ 为划分方向上模拟体系在 t 时刻的总长, 无因次。

由计算结果统计可知, 模拟初始阶段 CO₂ 分子均匀分布于水相中, 且距离左右两个壁面的距离相近, 约为 0.25 Å。随着模拟的继续, CO₂ 分子与界面距离逐渐减小, 并在模拟进行到 3 ns 时大致进入平衡状态, 此时 CO₂ 分子距离左壁面和右壁面分别为 0.0955 Å 和 0.0824 Å。此现象表明在常温常压下 CO₂ 分子有趋于向界面聚集, 并在固-水界面形成稠密气体层, 与前人所得出的结论相符, 但该趋势不利于 CO₂ 溶解于水相中。随着正方向电场强度的增加, CO₂ 与左右界面的平均距离出现了明显的增大, 并且 CO₂ 距右侧石墨烯界面的距离高于左侧, 说明正方向电场有促进 CO₂ 气体层解吸附的作用, 进而使得 CO₂ 溶解到水相中去, 证实电场的强度是诱导 CO₂ 解吸附的一个重要因素。统计石墨烯壁面 CO₂ 吸附层 H₂O 的氢键数量如图 14 所示。

同时由图 13 与图 14 可知, 在正方向电场强度越大的体系中, 界面处的 H₂O 分子分布越多, 电场促使 CO₂ 分子从界面上解吸附的机理可以理解为电场使得更多的 H₂O 分子向界面处汇集, 使得原有的 CO₂ 分子没有聚集的空间, 从而溶解于水相中。

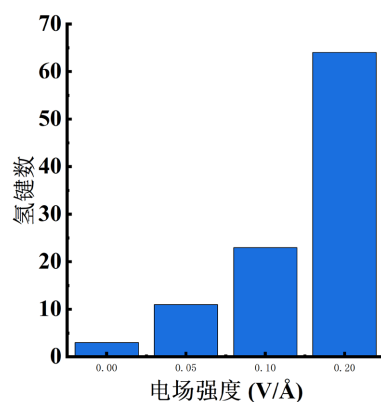


Figure 14. Number of hydrogen bonds in the CO₂ adsorption layer on the graphene wall under different electric field strengths
图 14. 不同电场强度下石墨烯壁面 CO₂ 吸附层氢键数量

2.5.2. 电场角度对 CO₂-H₂O 赋存的影响

设定以正方向为 90°, 顺时针旋转方向为正旋转方向, 在控制电场强度为 0.20 V/Å 条件下, 分别设置电场角度为 0°, 45° 以及 90°, 并且将 CO₂ 与 H₂O 分子数目分布曲线与无电场情况对比如图 15 所示。

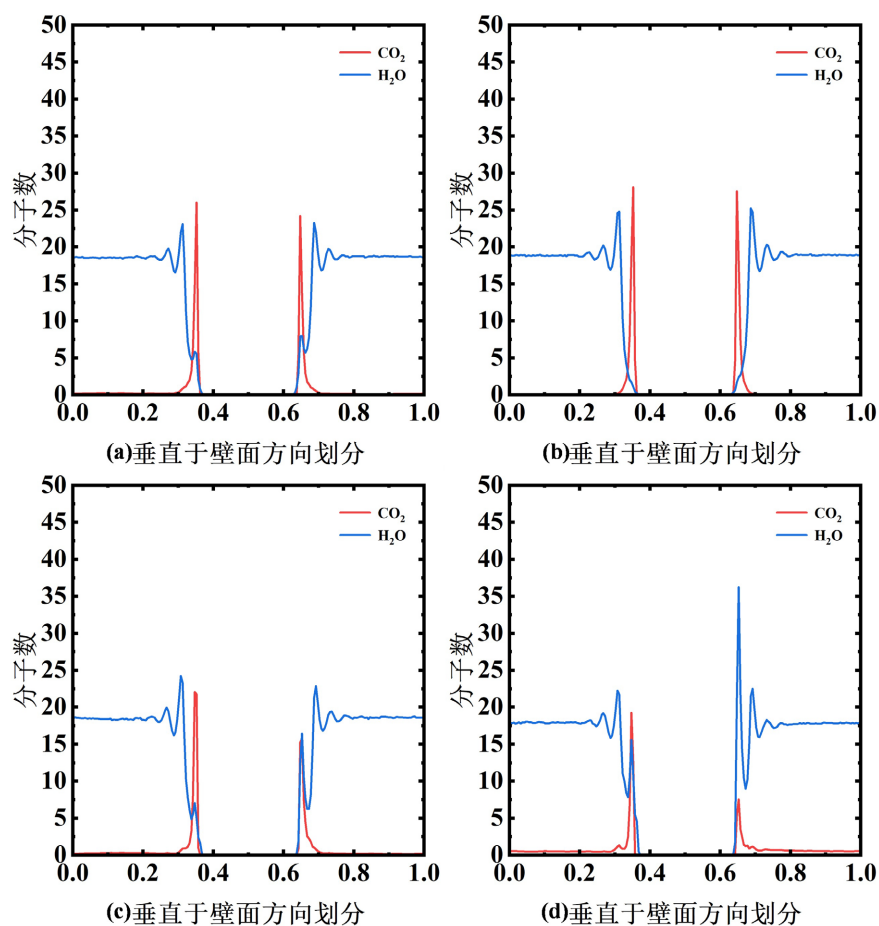


Figure 15. Distribution of CO₂ and H₂O numbers under different electric field strengths: (a) (b) (c) (d) Representing no electric field, 0°, 45°, and 90°, respectively

图 15. 不同电场强度下 CO₂ 与 H₂O 的数目分布(a) (b) (c) (d) 分别表示为无电场, 0°, 45° 以及 90°

计算不同电场角度下的溶解度如表 6 与图 16 所示。

Table 6. Solubility of CO₂ in the aqueous phase under different electric field angles
表 6. 不同电场角度下 CO₂ 在水体相中的溶解度

角度(°)	左区域体相	右区域体相	整体体相
无电场	0.0095	0.0050	0.0073
0	0.0033	0.0015	0.0024
45	0.0126	0.0074	0.0100
90	0.0269	0.0311	0.0290

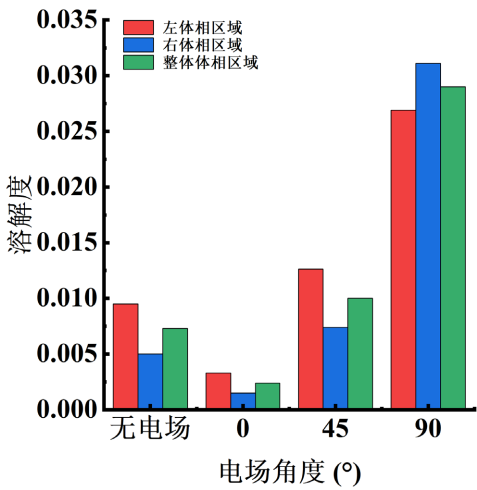


Figure 16. Solubility of CO₂ in the aqueous phase under different electric field angles
图 16. 不同电场角度下 CO₂ 在水体相中的溶解度

同理，分别在三种不同电场角度下计算 CO₂ 分子距离石墨烯左右两侧壁面的平均距离，并绘制其随时间变化的曲线如图 17 所示，统计结果如表 7 所示，计算石墨烯壁面 CO₂ 吸附层氢键数目并且对比如图 18 所示。

由计算结果统计可知，在电场强度相同的情况下，施加电场的角度越接近 90°，CO₂ 距离壁面越远，因此，若想要电场达到最好的诱导 CO₂ 分子解吸附的效果，应该选择施加垂直的电场。除此之外，施加角度为 0°的电场会使得 CO₂ 分子更加靠近石墨烯壁面，有利于在界面处形成气体层，不利于 CO₂ 于水相中溶解。

Table 7. Distance between CO₂ and the graphene wall under different electric field angles
表 7. 不同电场角度下 CO₂ 与石墨烯壁面之间的距离

角度(V/Å)	左壁面	右壁面
无电场	0.0955	0.0824
0	0.0709	0.0646
45	0.1034	0.0963
90	0.1541	0.1965

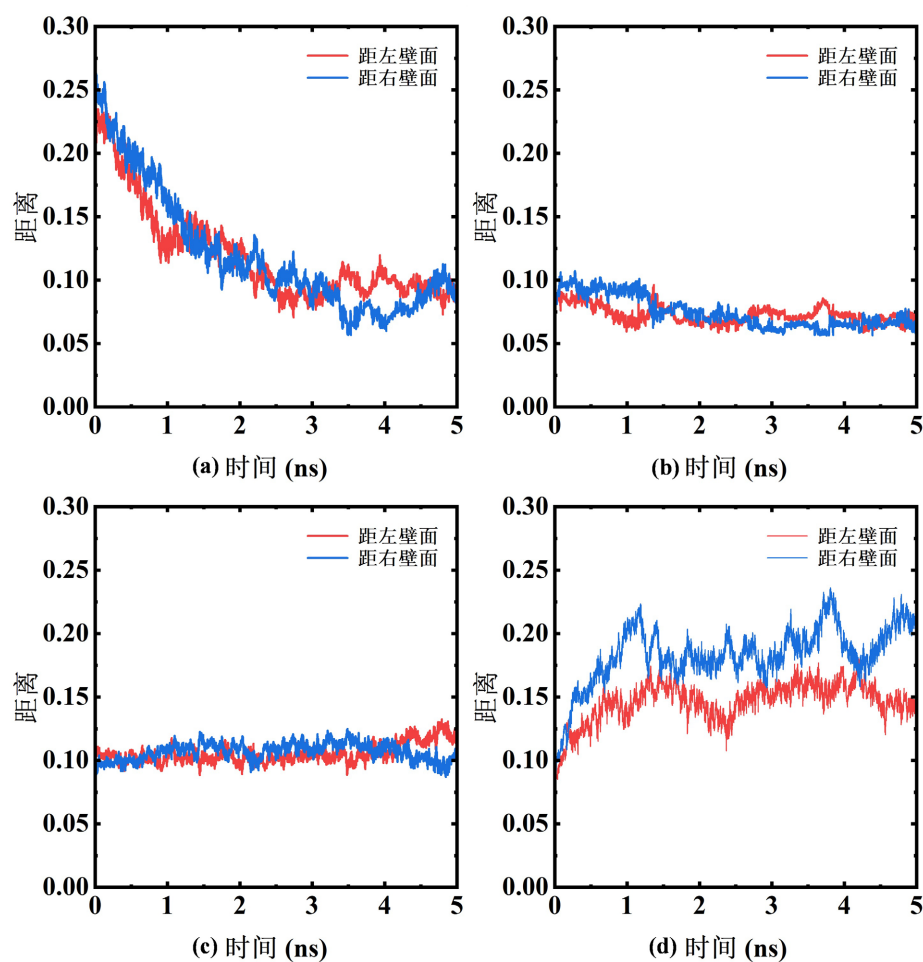


Figure 17. Distance of CO₂ from the graphene wall under different electric field angles: (a) (b) (c) (d) Representing no electric field, 0°, 45°, and 90°, respectively

图 17. 不同电场角度下 CO₂ 距石墨烯壁面的距离: (a) (b) (c) (d) 分别为无电场, 0°, 45° 以及 90°

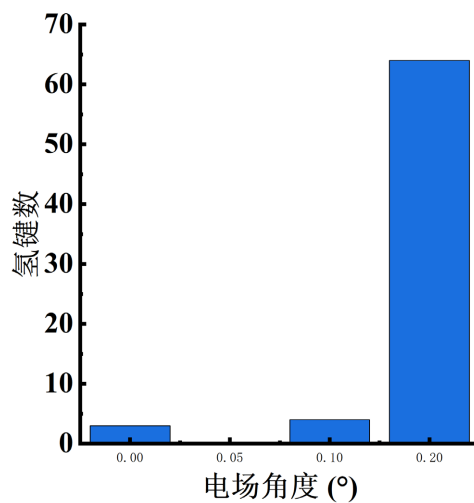


Figure 18. Number of hydrogen bonds in the CO₂ adsorption layer on the graphene wall under different electric field angles

图 18. 不同电场角度下石墨烯壁面 CO₂ 吸附层氢键数量

3. 结果分析与讨论

本文建立了 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在地质壁面的溶解模拟模型, 探究了增加 CO_2 溶解度的影响因素, 并且在此基础上探讨了外加电场对 CO_2 溶解行为的影响, 得到结论如下:

(1) 在含有界面的水溶液中, CO_2 分子会自发在固-液界面聚集形成致密的分子层, 这种性质不利于 CO_2 溶解在水相中。

(2) 在含有界面的水溶液中, 通过提高外界的压强以及适当的温度, 可以减轻 CO_2 分子在界面处的聚集现象, 提高 CO_2 在水中的溶解度, 在本文所设条件下: 随着压力的增大 CO_2 溶解度分别增加 26.03% 以及 58.90%; 随着温度的提高 CO_2 溶解度分别增加 54.79% 以及 45.21%

(3) 在含有界面的水溶液中, CO_2 的溶解和聚集可以通过改变电场方向来控制。当施加平行于固-液界面的电场时, CO_2 在固体界面聚集较不外加电场更明显, CO_2 的溶解度反而降低 67.12%; 当施加非平行的电场时, CO_2 趋于溶解在水相中, 垂直电场下效果最为明显, 且溶解效果与电场强度有关: 电场强度越大, CO_2 溶解于水相的趋势越明显, 溶解度分别提高 63.01%, 172.60% 以及 297.26%。

参考文献

- [1] 舒娇娇. 深部咸水层封存二氧化碳迁移规律研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连海事大学, 2020.
- [2] 桑树勋, 刘世奇, 陆诗建, 等. 工程化 CCUS 全流程技术及其进展[J]. 油气藏评价与开发, 2022, 12(5): 711-725.
- [3] 廖波. 电场作用下流体在微纳孔隙中的赋存特征研究[D]: [硕士学位论文]. 东营: 中国石油大学(华东), 2020.
- [4] English, N.J. and MacElroy, J.M.D. (2015) Perspectives on Molecular Simulation of Clathrate Hydrates: Progress, Prospects and Challenges. *Chemical Engineering Science*, **121**, 133-156. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.07.047>
- [5] Song, F., Ma, L., Fan, J., Chen, Q., Lei, G. and Li, B.Q. (2018) Electro-Wetting of a Nanoscale Water Droplet on a Polar Solid Surface in Electric Fields. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 11987-11993. <https://doi.org/10.1039/c8cp00956b>
- [6] Xu, T., Lang, X., Fan, S., Wang, Y. and Chen, J. (2019) The Effect of Electric Fields in Methane Hydrate Growth and Dissociation: A Molecular Dynamics Simulation. *Computational and Theoretical Chemistry*, **1149**, 57-68. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.12.018>
- [7] Zong, D., Hu, H., Duan, Y. and Sun, Y. (2016) Viscosity of Water under Electric Field: Anisotropy Induced by Redistribution of Hydrogen Bonds. *The Journal of Physical Chemistry B*, **120**, 4818-4827. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01686>
- [8] Futera, Z. and English, N.J. (2016) Oscillating Electric-Field Effects on Adsorbed-Water at Rutile- and Anatase- TiO_2 Surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, **145**, Article ID: 204706. <https://doi.org/10.1063/1.4967520>
- [9] Xie, Z., Li, Z., Li, J., Kou, J., Yao, J. and Fan, J. (2021) Electric Field-Induced Gas Dissolving in Aqueous Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, **154**, Article ID: 024705. <https://doi.org/10.1063/5.0037387>
- [10] Liao, B., Zhang, Z., Wang, D., Xu, Y., Wei, Y., Bao, W., et al. (2022) External Electric Field Enhances CO_2 Geological Storage: A Molecular Dynamics Simulation. *Applied Surface Science*, **572**, Article ID: 151312. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151312>
- [11] Cygan, R.T., Romanov, V.N. and Myshakin, E.M. (2012) Molecular Simulation of Carbon Dioxide Capture by Montmorillonite Using an Accurate and Flexible Force Field. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 13079-13091. <https://doi.org/10.1021/jp3007574>
- [12] Zhu, X., Yuan, Q. and Zhao, Y. (2014) Phase Transitions of a Water Overlayer on Charged Graphene: From Electromelting to Electrofreezing. *Nanoscale*, **6**, 5432-5437. <https://doi.org/10.1039/c3nr06596k>