

含梯度阳极固体氧化物燃料电池热残余应力与失效概率分析

张 曦, 严资林, 周晔欣, 仲 政

(哈尔滨工业大学(深圳)理学院, 广东 深圳 518055)

摘 要: 因固体氧化物燃料电池(SOFC)各部件之间热膨胀系数不匹配, 使电池在制备过程中存在较大的残余热应力, 引入成分梯度层是一项能够有效缓解电池制备过程中残余热应力的技术。采用 ANSYS 软件开展电池中残余热应力和失效概率计算, 研究了成分梯度分布因子 n 、梯度层子层数目 w 和梯度层厚度 H 对电池中应力和失效概率的影响。结果表明: 功能梯度层能够明显降低电池中的应力和失效概率; 分层数 w 超过 2 时, 继续增加分层数对应力减小和失效概率降低无明显作用, 分层数 $w=2$ 是最佳分层数; 当 n 较小时, 随着梯度层厚度增加, 阳极失效概率降低。最后对成分梯度电极的梯度设计进行了优化。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 残余热应力; 功能梯度; 失效概率

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1223-10

网络出版时间: 2022-03-31



Residual Thermal Stress and Failure Probability Analysis of Solid Oxide Fuel Cell with Gradient Anode

ZHANG Xi, YAN Zilin, ZHOU Yexin, ZHONG Zheng

(School of Science, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: Due to the difference of thermal expansion coefficient between the components in the solid oxide fuel cell (SOFC), there are some residual thermal stresses in the cell in fabrication. Introducing the functional gradient layer is an effective technique to relieve the residual thermal stress in fabrication. The residual thermal stress and failure probability were calculated by a commercial package named ANSYS. The effects of gradient distribution factor n , sublayers number w in the gradient layer and gradient layer thickness H on the thermal residual stress and failure probability were investigated. The results show that the functional gradient layer can reduce the stress and failure probability in the cell. The increase of the number of sublayers w has little effect on the decrease of the stress and failure probability when the w number exceeds 2. The optimum w number of sublayers is 2. When the gradient distribution factor n is small, the anode failure probability decreases with the increase of gradient layer thickness. In addition, the gradient parameter for the composition functionally graded anode layer was also optimized.

Keywords: solid oxide fuel cell; residual thermal stress; functional gradient; failure probability

固体氧化物燃料电池(SOFC)是将燃料和氧气中的化学能直接转化为电能的装置, 其具有能量转换效率高、低污染、燃料多样性和可扩展性强等优点^[1-4], 是一种极具应用前景的绿色能源技术。SOFC 单电池由多孔阳极、阴极以及致密电解质组成的全

陶瓷结构。制备 SOFC 时需要将电极和电解质从烧结温度冷却至室温, 由于各部件之间材料物性参数如热膨胀系数、Poisson 比和弹性模量等不匹配, 电池中存在较大残余应力, 容易造成电极开裂、层间脱离等结构破坏。SOFC 的机械性能对其安全性和

收稿日期: 2021-05-10。 修订日期: 2021-10-25。

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1502604); 国家自然科学基金(11932005, U20A20251); 深圳市自然科学基金(JCYJ20200109113439837)。

第一作者: 张 曦(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 周晔欣(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-05-10. Revised date: 2021-10-25.

First author: ZHANG Xi (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 15212858070@163.com

Correspondent author: ZHOU Yexin (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhouyexin@hit.edu.cn

耐久性具有重要的意义^[5-7]，而目前相关研究较少，有必要开展更深入的研究。

目前针对 SOFC 的应力分析常见的方法有数值模拟法和实验测量法^[8]。Selimovic 等^[9]将 SOFC 运行过程分为加热、启动和关机 3 个过程，以分析电池运行过程中温度梯度对热应力分布的影响。Nakajo 等^[10]构建了热-电-化学多物理场模型来分析管式 SOFC 的应力，发现由于温度梯度过大和热膨胀系数失配，导致阳极中存在较大的热应力。Yakabe 等^[11]利用 X 射线衍射法测得了不同电池尺寸的板式 SOFC 中残余热应力分布。Zhang 等^[12]基于板壳理论，分析了 SOFC 各部件的厚度对电池中残余应力的影响，发现为满足电池内的应力平衡和弯矩平衡，阳极的厚度增加时，阳极的拉应力减少，而阴极和电解质的压应力增加。Kong 等^[13]利用 COMSOL 软件研究了微管 SOFC 中残余热应力和失效概率，并确定了阳极最小厚度的表达式。

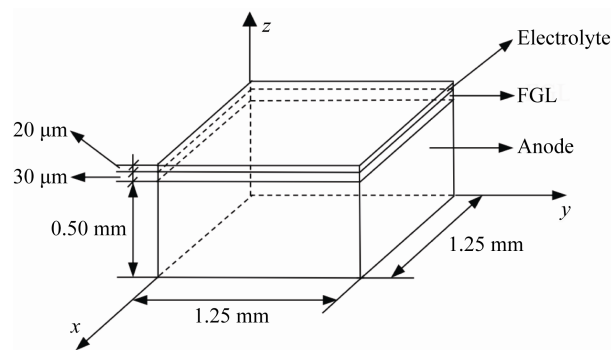
一些研究人员将功能梯度电极的概念引入到 SOFC 设计中^[14-16]，以减小电池中的应力和改善电池的综合性能。采用实验方法，如气溶胶沉积、湿粉末喷涂和冷冻流延等^[17-20]，虽然这些方法能够制备连续梯度电极，但实验设备昂贵，制备工艺参数多、过程复杂，且试验周期长、成本高，此外，SOFC 在高温密闭的工作环境造成其内部应力难以测量。因此，数值模拟成为研究含功能梯度电极 SOFC 的重要补充手段。为简化梯度电极，多层电极的概念被提出^[21-23]，即连续功能梯度电极被划分为若干子层，各子层的材料参数均匀或满足一定的函数变化规律。Kim 等^[24]在阳极与电解质之间引入了单个功能层，数值模拟发现电池的最大残余应力从 670 MPa 降至 465 MPa，通过优化功能层几何结构，电池的应力进一步降低。针对电池的阴极材料分别为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)- $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) 的功能梯度 SOFC，Anandakumar 等^[25]利用 ABAQUS 子程序计算了不同温度下电池应力分布和失效概率，发现功能梯度电极能够明显降低电池中热应力，同时电极与电解质之间应力不连续现象得到了缓解。Xie 等^[26]考虑到制备过程中电池的残余应力，研究了功能梯度电极的引入对电池中热应力的影响并进行了优化。Saied 等^[27]通过构建综合的理论模型，开展了常孔隙率下含功能梯度电极的电池工作时的应力计算，发现在低电压工况下，非线性参数较小时，电池的综合表现更好。

当前，对于功能梯度 SOFC 的研究主要是运行状态热应力数值模拟计算，缺少关于功能梯度电极的引入对电池制备过程中残余热应力影响的研究。通过在 Ni-氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)阳极和 YSZ 电解质之间引入 Ni-YSZ 功能梯度层，利用有限元软件 ANSYS 对功能梯度 SOFC 进行残余热应力分析。采用分层模型将功能梯度层划分为多个子层，以简化有限元建模分析，基于文献中的模型计算了常孔隙率下不同组分的相关材料参数。系统地研究了功能梯度层分层数、梯度分布因子和功能梯度层厚度对电池的应力和失效概率的影响，并对梯度设计进行了优化。含梯度电极 SOFC 的开发是一项综合性的设计工作，需对各种设计参数影响 SOFC 性能的机理和关系有深入的理解，本工作仅是针对影响 SOFC 失效关键因素之一的热残余应力开展了研究，提出了梯度电极的建议设计方案。优化 SOFC 梯度电极的设计尚需进一步综合耐久性、电化学性能等因素，开展多目标优化设计。

1 计算方法

1.1 几何模型

功能梯度 SOFC 几何模型如图 1 所示，定义沿厚度方向路径 AB ，功能梯度 SOFC 由阳极、功能梯度层(FGL)和电解质构成。由于几何模型的对称性和边界条件的对称性，选取 1/4 模型开展数值模拟，边界条件为：面 yo 沿 x 方向位移为 0，面 xoz 沿 y 方向位移为 0，所用模型的相关几何参数如图 1 所示。



FGL is functional gradient layer.

图 1 功能梯度 SOFC 的几何模型图

Fig. 1 Geometric diagram of functional gradient solid oxide fuel cell (SOFC)

1.2 应力模型

假设本计算模型中选取的材料满足力学本构线弹性理论，根据弹性力学理论，应力与应变关系为：

$$\sigma = D\varepsilon_{\text{el}} + \sigma_0 \quad (1)$$

式中: σ 为应力张量; D 为弹性矩阵; ε_{el} 为弹性应变张量; σ_0 为初始应力张量。

总应变由弹性应变、热应变和初始应变组成, 记为:

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{th} + \varepsilon_0 \quad (2)$$

式中: ε 为总应变; ε_{th} 为热应变; ε_0 为初始应变。热应变 ε_{th} 记为:

$$\varepsilon_{th} = \alpha(T - T_f)I_3 \quad (3)$$

式中: α 为材料的热膨胀系数; T 为计算应力时弹性体的温度; I_3 为 3×3 的二阶单位张量; T_f 为零应力温度, 取 NiO-YSZ 阳极烧结后在高温下 NiO 还原成 Ni 的制备温度, 本计算中将 1200°C 作为计算的零应力参考温度^[28]。

将式(2)和式(3)代入式(1)得:

$$\sigma = D(\varepsilon - \varepsilon_0) - D\alpha(T - T_f)I_3 + \sigma_0 \quad (4)$$

若应力应变张量为矢量形式, 各向同性材料的弹性矩阵 D 为^[29]:

$$D = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} \end{bmatrix} \quad (5)$$

式中: E 为弹性模量; ν 为 Poisson 比。

1.3 材料物性参数

功能梯度 SOFC 的多孔阳极和功能梯度层由 Ni-YSZ 构成, 孔隙率为 0.3, 为保证一定的电导率和机械强度, 阳极采用 Ni 的体积分数为 50% 的 Ni-YSZ, 电解质为致密的 YSZ。

SOFC 梯度层的材料属性沿厚度方向变化, 基于分层模型确定梯度层各层材料体积分数并建立有限元分析模型。分层模型, 即假设连续梯度层是由多个不同子层堆叠产生, 每个子层中的微观结构是均匀的, 各子层材料物性参数各向同性, 大小由其中心点所对应的材料性质确定, 分层模型如图 2 所示, 本计算模型中将梯度层均分为 w 层。

FGL 的机械性能由材料的体积分数决定, 通过控制梯度层中 Ni 的体积分数实现材料性质的连续变化, 常见的梯度分布形式包含线性分布和非线性分布,

为方便比较材料体积分数分布形式对结果的影响, Ni 的体积分数按照如式(6)所示的指数形式变化:

$$V_{Ni} = k \left(\frac{h}{H} \right)^n \quad (6)$$

式中: H 为梯度层厚度; h 为均质层中心点距离梯度层和电解质界面处的距离; k 为常系数, 由于阳极中 Ni 的体积分数为 0.5, 即 $h=H$ 时, $V_{Ni}=0.5$, 从而 $k=0.5$; n 为梯度分布因子, 通过改变梯度分布因子 n , 使 Ni 的体积分数沿厚度方向实现不同的梯度分布, 不同梯度分布因子 n 时 FGL 中 Ni 体积分数沿厚度变化规律如图 3 所示。

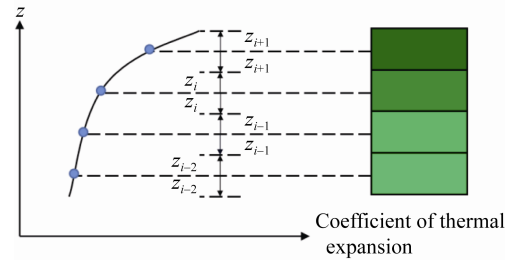


图 2 分层模型示意图

Fig. 2 Schematic of layered model

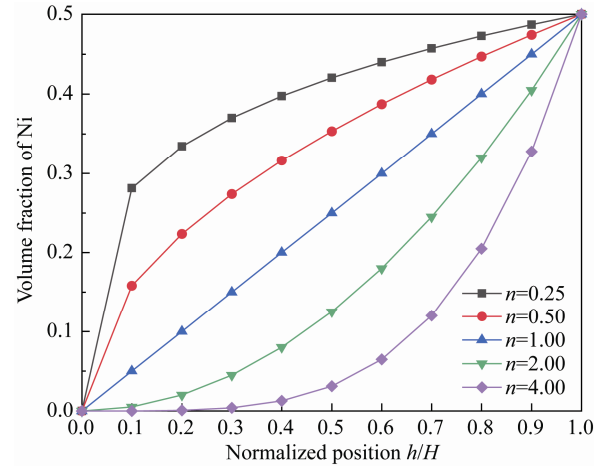


图 3 梯度分布因子 n 不同时 FGL 中 Ni 体积分数沿厚度变化规律

Fig. 3 Variation of Ni volume fraction in FGL along the thickness under different gradient distribution factor n

通过分层模型确定梯度层各层材料的体积分数后, 基于 Nemat-Alla^[30]提出的模型, 计算多孔复合材料的有效参数:

$$E_0 = E_1 \left[\frac{E_1 + (E_2 - E_1)V_2^{2/3}}{E_1 + (E_2 - E_1)(V_2^{2/3} - V_2)} \right] \quad (7)$$

$$\alpha_0 = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \frac{V_1 V_2 (\alpha_2 - \alpha_1) (K_2 - K_1)}{K_1 V_1 + K_2 V_2 + (3K_2 K_1 / 4G_1)} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} v_0 &= v_1 V_1 + v_2 V_2 \\ K_1 &= \frac{E_1}{3(1-2\nu_1)}, K_2 = \frac{E_2}{3(1-2\nu_2)}, G_1 = \frac{E_1}{2(1+\nu_1)} \end{aligned} \quad (9)$$

$$(10)$$

式中： E_1 和 E_2 分别为 YSZ 和 Ni 的弹性模量； V_1 和 V_2 分别为 YSZ 和 Ni 的体积分数； α_1 和 α_2 分别为 YSZ 和 Ni 的热膨胀系数； K_1 、 G_1 和 K_2 分别为 YSZ 的体积模量、剪切模量和 Ni 的体积模量； ν_1 和 ν_2 分别为 YSZ 和 Ni 的 Poisson 比； E_0 、 α_0 和 ν_0 分别为致密复合材料的弹性模量、热膨胀系数和 Poisson 比，考虑到材料参数受到孔隙率的影响，复合多孔电极的有效材料参数为^[30]：

$$E_p = \frac{E_0(1-p)}{1+p(5+8\nu_0)(37-8\nu_0)/[8(1+\nu_0)(23+8\nu_0)]} \quad (11)$$

$$\alpha_p = \alpha_0 \quad (12)$$

$$\nu_p = \nu_0 \quad (13)$$

式中： E_p 、 α_p 和 ν_p 分别为多孔复合材料的有效弹性模量、热膨胀系数和 Poisson 比； p 为孔隙率。

此外，SOFC 的材料属性还与温度相关，致密电极材料在室温(20 °C)及 1 200 °C 的材料属性如表 1 所示^[31–34]，由表 2 及式(7)~式(13)可计算得到不同温度时的各分层电极材料属性。

表 1 SOFC 致密电极材料的相关材料参数

Table 1 Solid oxide fuel cell (SOFC) material parameters of dense electrode materials

Material	$T/^\circ\text{C}$	E/GPa	ν	$\alpha \times 10^6/^\circ\text{C}$
Ni	20	214	0.3	12.35
Ni	1 200	145	0.3	21.10
YSZ	20	205	0.3	8.24
YSZ	1 200	167	0.3	10.22

ν is Poisson ratio; α is coefficient of thermal expansion.

1.4 失效概率分析

由于 Ni-YSZ 陶瓷材料属于脆性材料，在一定的应力作用下容易发生断裂，采用 Weibull 失效概率模型可以有效地分析脆性 SOFC 阳极的失效概率^[33]。在 Weibull 计算模型中，结构的失效概率 P_f 主要取决于主应力，记为：

$$P_f = 1 - \prod_{i=1}^3 \exp \left(- \int_V \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_w} \right)^m \frac{dV}{V_0} \right) \quad (14)$$

式中： σ_i ($i=1,2,3$) 分别为第 1、第 2 和第 3 主应力， $\sigma_i \geq 0$ 表示拉伸应力， $\sigma_i < 0$ 表示压缩应力，在 Weibull 计算模型中，只考虑拉伸应力； σ_w 为 Weibull 强度；

m 为 Weibull 模量； V_0 为相关体积。常见的 Weibull 系数如表 2 所示^[35]，一般将 1×10^{-6} 作为失效准则，当 $P_f > 1 \times 10^{-6}$ 时，可以认为电池失效。

表 2 SOFC 阳极和电解质的 Weibull 系数

Table 2 Weibull coefficients of anode and electrolyte

Component	Weibull modulus m	Weibull strength σ_w/MPa	Reference volume V_0/mm^3
Ni-YSZ anode	14.9	272	0.80
YSZ electrolyte	6.7	446	0.35

2 结果与讨论

2.1 计算模型精确性验证

采用 ANSYS 软件中 ANSYS Parametric Design Language (APDL) 模块开展有限元计算，有限元单元采用八节点热-力耦合单元。着重于分析分层梯度电极的影响，因此每一层梯度电极都安排了一层厚度较小的单位，且在厚度方向上靠近 FGL 时同样加密了网格，同时为保证网格质量，在面内方向也相应减小了网格尺寸(图 4)，为控制整体计算量，在面内采用了小尺寸的数值模型。此外，从结构受力特点角度分析，当不考虑面外翘曲和层间破坏时，模型尺寸大小对电极与电极质层中的最大应力影响不大，而翘曲和层间破坏有特殊的分析方法暂不在讨论范围之内。为验证采用的有限元分析模型准确性，建立的阳极-电解质结构模型计算所得的 SOFC 残余热应力将与文献[11]由 X 射线衍射法所得的实验热残余应力值进行比较。图 5 为室温下电解质压应力分布云图，电解质最大压应力为 -595 MPa，文献[11]中结果为 -608 MPa，误差为 2.2%，表明计算结果有较高可靠性。

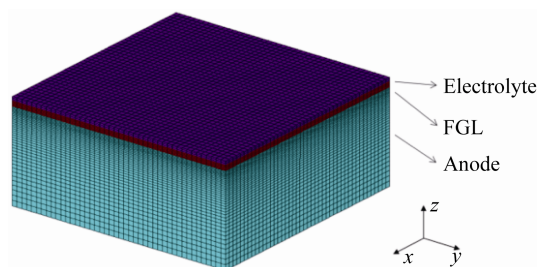


图 4 有限元网格划分示意图

Fig. 4 Schematic of finite element meshing

图 6 为采用本模型计算所得的引入 FGL 和无 FGL 的阳极拉应力和电解质压应力分布，从图 6 可见，即使仅引入 1 层 FGL (即 $n=1$, $w=1$)，阳极中的

最大残余拉应力下降了 34%，而电解质中的最大残余压应力下降了 11%，体现出了 FGL 对于降低应力的显著效果。

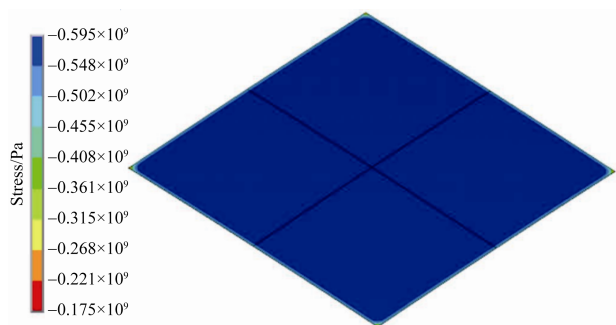


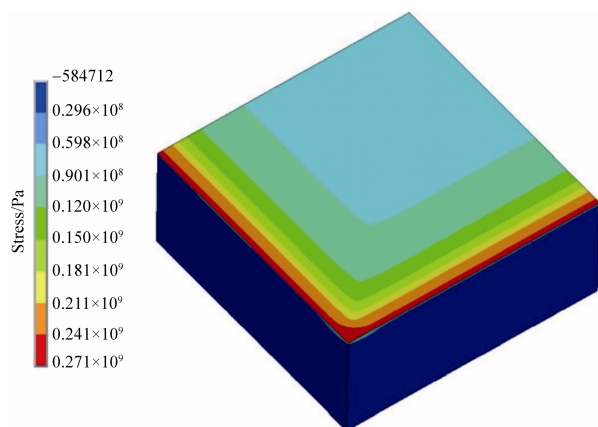
图 5 室温下电解质压应力云图

Fig. 5 Compressive stress of electrolyte at room temperature

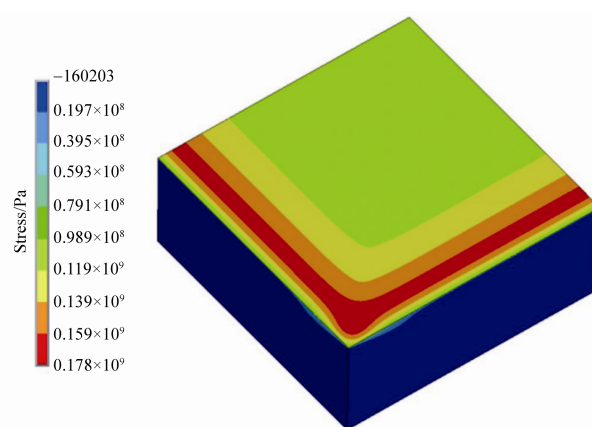
2.2 梯度分布因子 n 和分层数 w 对阳极最大拉应力和失效概率的影响

图 7 为由模型计算所得的不同梯度设计参数(n , w)组合下阳极最大拉应力和失效概率。FGL 的引入

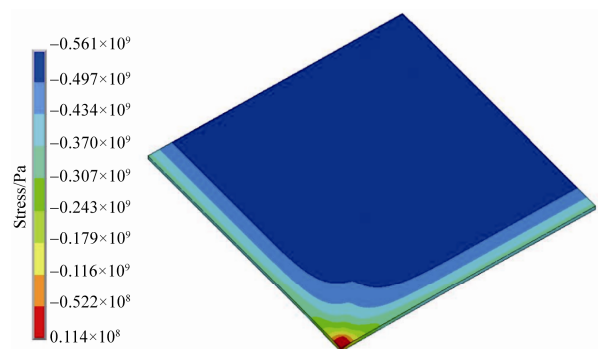
可以有效减缓阳极最大拉应力，绝大部分情况下可降低失效概率。如图 7a 所示，未引入 FGL 之前，阳极最大拉应力为 271.4 MPa，当 w 从 0 增加至 1 时，以 $n=0.25$ 为例，最大拉应力为 148.7 MPa，下降了 45.2%，同时如图 7b 所示，阳极失效概率从 1.43×10^{-7} 降至 2.42×10^{-10} ，下降了 3 个数量级。同时，也应注意对于不同的梯度设计参数，最大拉应力和失效概率的下降幅度存在着很大的差异，如对于 $n=4$, $w=1$ 时，最大拉应力仅降至 222.9 MPa，下降 17.9%，而由于整体拉应力较高，失效概率甚至还稍稍上升，达到了 1.49×10^{-7} 。此时 FGL 对阳极的应力改善作用效果不理想，这是因为对于 $w=1$ ，当 n 减小时，梯度层中的 Ni 体积分数增大，YSZ 的体积分数减少，FGL 中的材料参数越接近阳极，从而缓解了由于热膨胀系数差异导致阳极中的残余热应力。对于 FGL 分层数 w ，随着 FGL 分层数 w 增加，特别是 w 大于 2 后，阳极最大拉应力和失效概率基本保持不变，增加分层数并不能进一步降低应力和失效概率。



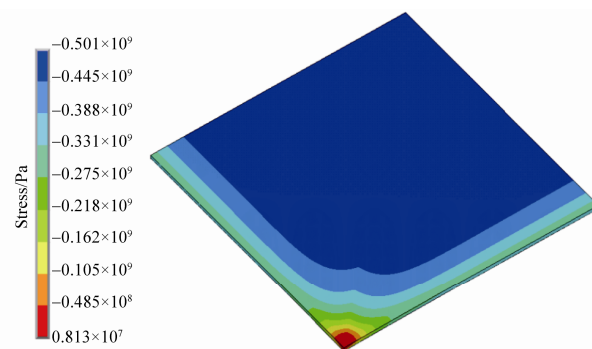
(a) Maximum tensile stress of anode without FGL



(b) Maximum tensile stress of anode when $n=1$, $w=1$



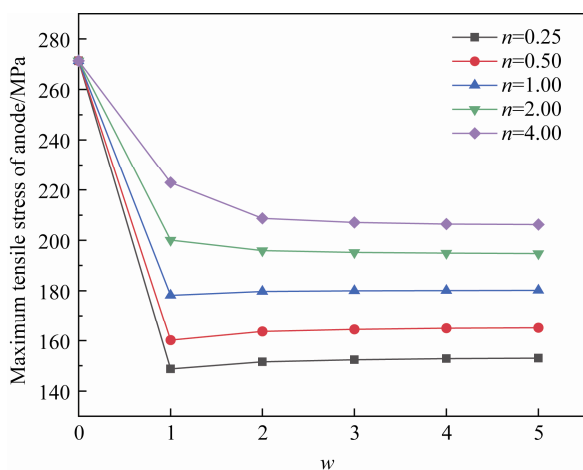
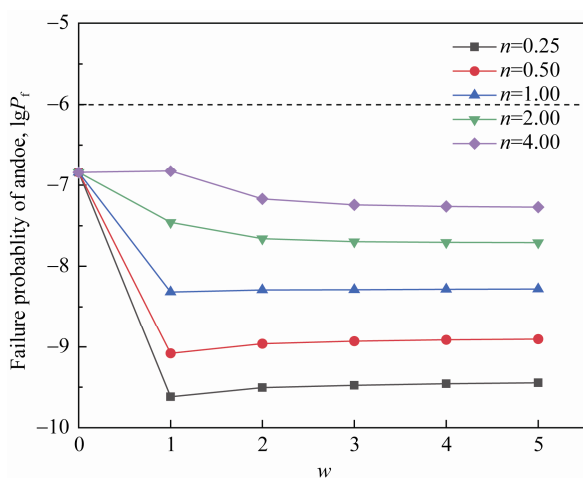
(c) Maximum compressive stress of electrolyte without FGL



(d) Maximum compressive stress of electrolyte when $n=1$, $w=1$

w is FGL number.

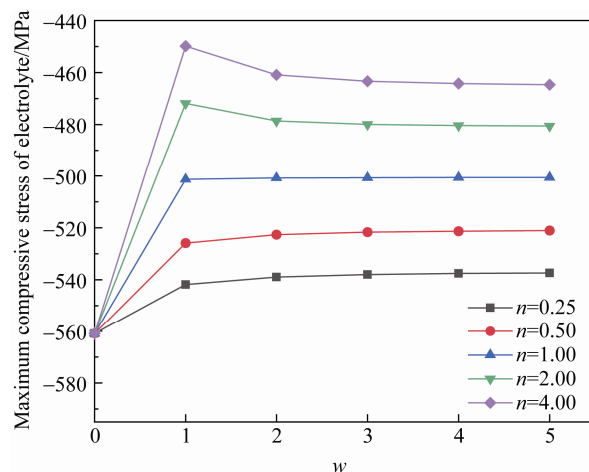
图 6 含 FGL 和不含 FGL 时阳极和电解质应力
Fig. 6 Stress of anode and electrolyte without and with FGL

(a) Maximum tensile stress of anode under different n and w (b) Failure probability of anode under different w and n 图 7 不同梯度设计参数(n, w)组合下阳极最大拉应力和阳极失效概率Fig. 7 Maximum tensile stress and failure probability of anode under different n and w

2.3 梯度分布因子 n 和分层数 w 对电解质最大压应力的影响

室温下电解质主要受到压应力作用, 不同梯度设计参数(n, w)组合下, 电解质最大压应力如图 8 所示。由图 8 可见, FGL 的引入能够减缓电解质中的最大压应力。未引入 FGL 时, 电解质最大压应力为 -560.9 MPa, 对于 $w=1$, 当 $n=0.25$ 时, 最大压应力为 -541.8 MPa, 此时 FGL 的引入对电解质最大压应力减缓效果不明显, 而随着 n 增加, 电解质最大压应力不断减小, 当 $n=4$ 时, 电解质最大压应力降至 -449.8 MPa, 应力降低了 19.8%, 即电解质中最大压应力随 n 变化的趋势与阳极中最大拉应力随 n 变化的趋势恰好相反。这是因为对于同一 w , 梯度分布因子的增加使 FGL 的材料参数越接近电解质, 从

而能够减缓电解质中残余热应力。对于 FGL 分层数 w , 其对电解质最大压应力的影响规律与对阳极最大拉应力类似, 当 n 相同时, 随着分层数 w 的增加, 特别是当 n 大于 2 后, 最大压应力基本维持不变。

图 8 不同梯度设计参数(n, w)组合下电解质最大压应力
Fig. 8 Maximum compressive stress of electrolyte under different n and w

2.4 梯度分布因子 n 和分层数 w 对梯度层应力的影响

引入 FGL 能够减小电池阳极和电解质的应力, FGL 的应力也值得关注。不同梯度设计参数(n, w)组合下, FGL 最大拉、压应力如图 9 所示。由图 9a 可见, 当 $n=0.25, w=1$ 时, 最大拉应力最大为 228.3 MPa, 当 $w=3$ 时, 拉应力降至 170.4 MPa, 这是由于 w 的增加, 使 FGL 与电极和电解质之间材料参数失配现象得到了缓解, 同时 FGL 内各层之间材料失配也得到了缓解。当 $n=4, w=1$ 时, 最大拉应力为 78.8 MPa, 并未出现严重的应力失配现象。对于同一 n , 当 $w \geq 3$ 时, 最大拉应力变化不大。由图 9b 可见, 当 $w=1, n=1$ 时, FGL 最大压应力为 -205.5 MPa, 此时压应力最小, n 为 0.25 和 4 时, FGL 中存在较大的压应力, 分别为 -259.9 MPa 和 -257.9 MPa。对于同一 n , 当 $w \geq 3$ 时, 最大压应力变化不大, 且均显著小于电解质中的最大压应力。

2.5 不同梯度分布因子 n 和分层数 w 对厚度方向应力的影响

沿厚度方向路径 AB 的主应力变化如图 10 所示。对于同一分层数 w , 随着梯度分布因子增加, FGL 与阳极之间材料参数的差异增大, 与电解质之间差异减小, 导致 FGL 与阳极之间的拉应力之差增加, 与电解质之间的压应力之差减小。对于同一 n ,

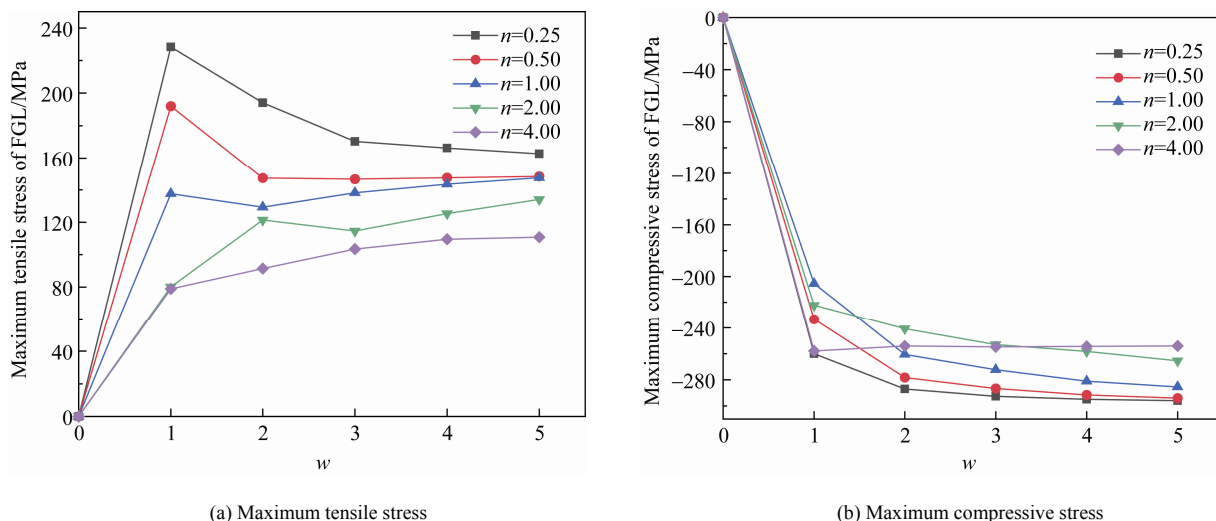


图 9 不同梯度设计参数(n, w)组合下 FGL 最大拉、压应力
Fig. 9 Maximum tensile stress and compressive stress of FGL under different n and w

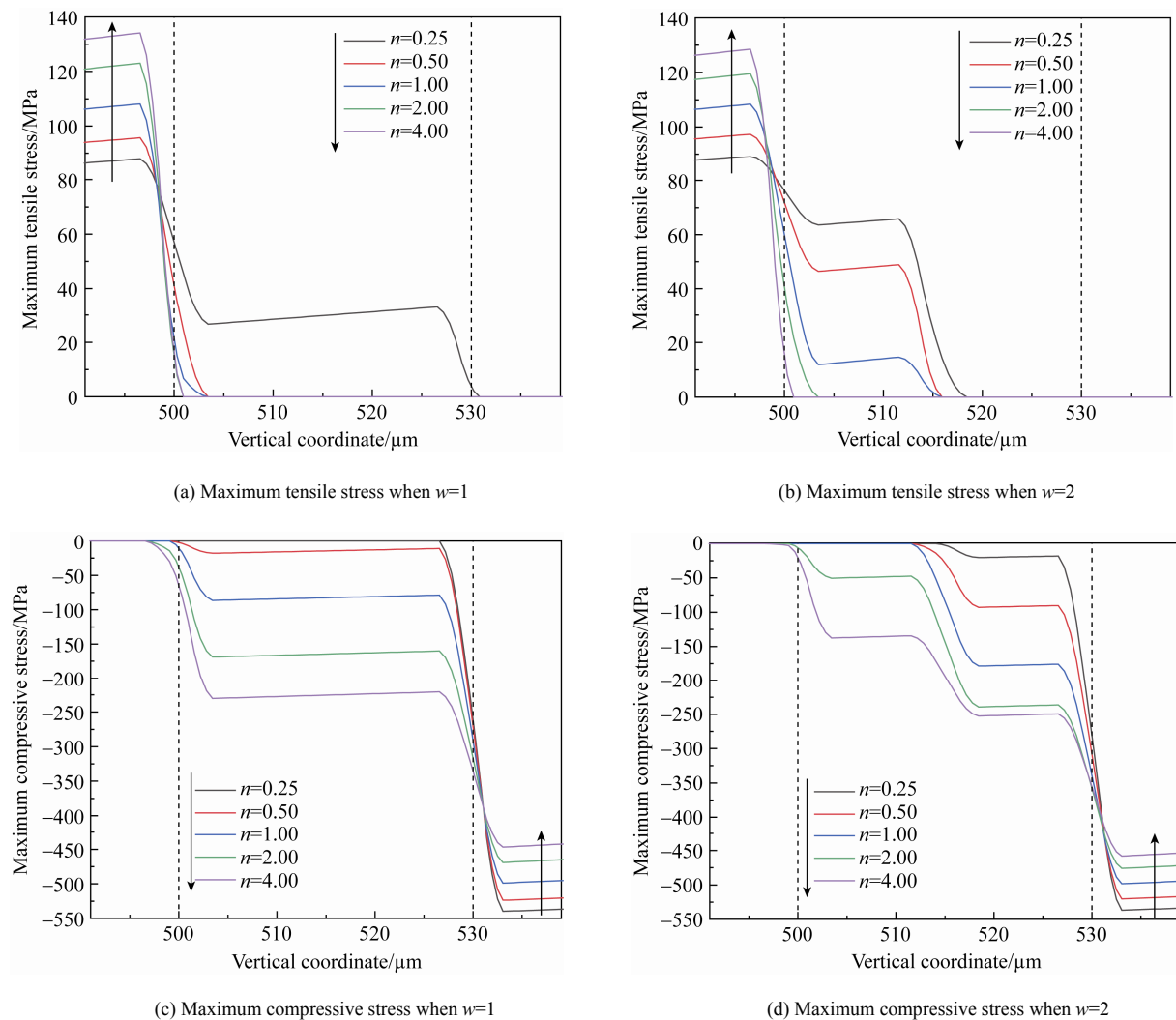
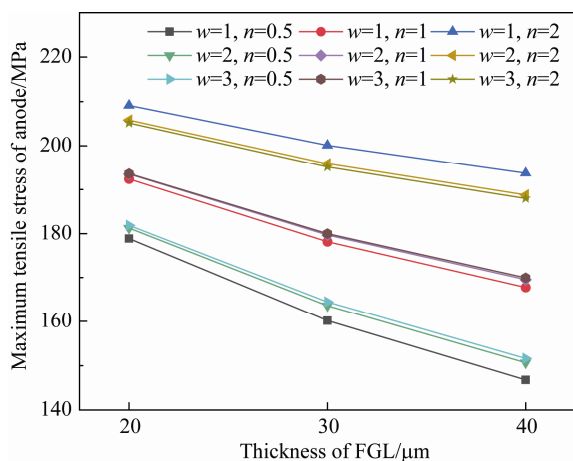


图 10 不同梯度设计参数(n, w)组合下沿厚度方向路径 AB 的最大应力
Fig. 10 Maximum tensile stress and compressive stress in thickness direction along path AB under different n and w

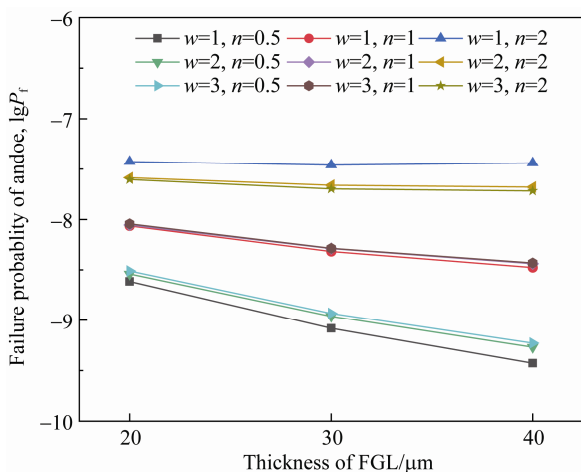
增加分层数 w , 能够在 FGL 内形成较好的应力过渡, 避免 FGL 内、FGL 与电解质、阳极之间因应力差过大导致层间脱离, 但是, 增加梯度层层数会增加相应的梯度电极的制造成本, 综合考虑, 对于同一 n , $w=2$ 是最佳分层数。

2.6 梯度层厚度 H 对阳极最大拉应力和失效概率的影响

在不同梯度设计参数(n, w, H)组合下, 阳极最大拉应力和失效概率如图 11 所示。由图 11a 可见, 在相同的梯度分布因子 n 和分层数 w 时, 随着 FGL 厚度增加, 阳极最大拉应力降低, 厚度 H 从 $20\ \mu\text{m}$ 增加至 $40\ \mu\text{m}$, $w=1, n=0.5$ 时, 阳极最大拉应力从 $178.9\ \text{MPa}$ 降至 $146.8\ \text{MPa}$, 而当 $n=2, w=1$ 时, 应力从 $209.1\ \text{MPa}$ 降至 $193.7\ \text{MPa}$, 应力减缓效果下降。对于阳极失效概率, 梯度分布因子不同, 厚度对其



(a) Maximum tensile stress of anode under different n, w and H



(b) Failure probability of anode under different n, w and H

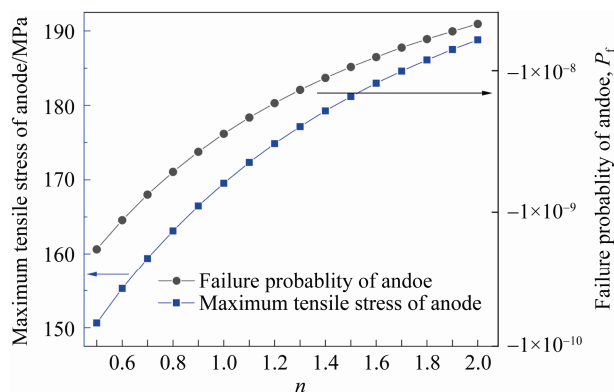
图 11 不同梯度设计参数(n, w, H)组合下阳极最大拉应力和失效概率

Fig. 11 Maximum tensile stress and failure probability of anode under different n, w and H

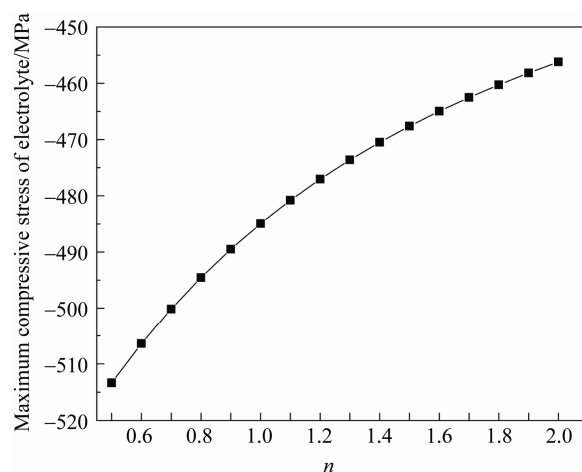
影响不同。由图 11b 可见, 当梯度分布因子 n 较大时, 厚度对失效概率影响不明显, 当 $n=2, w=1, H=20\ \mu\text{m}$ 时, 失效概率为 3.75×10^{-8} , 梯度层厚度增加 $20\ \mu\text{m}$, 失效概率为 3.63×10^{-8} , 当梯度分布因子 n 较小时, 厚度对失效概率影响显著, 当 $n=0.5, w=1, H=20\ \mu\text{m}$ 时, 失效概率为 2.43×10^{-9} , 厚度增加 $20\ \mu\text{m}$, 失效概率降至 3.75×10^{-10} , 降低了 1 个数量级, 说明当 n 较小时增加 FGL 厚度能够降低阳极整体拉应力水平, 从而使阳极失效概率减小。分层数对于应力和阳极失效概率的作用效果有限, 当 n 和 H 确定时, 增加分层数并不能很有效地降低拉应力和失效概率。

2.7 梯度优化

基于上述对功能梯度 SOFC 热残余应力的研究, 设定 FGL 分层数 $w=2$, 厚度 $H=40\ \mu\text{m}$, 考虑到 n 为 0.25 和 4 时电池电解质和阳极中分别存在较大应力, 为此, 设定 $n=0.5, 0.6, \dots, 1.9, 2.0$, 并开展优化。图 12 为不同梯度分布因子下阳极最大拉应力、失效



(a) Maximum tensile stress and failure probability of anode under different n



(b) Maximum compressive stress of electrolyte under different n

图 12 不同 n 下阳极最大拉应力、失效概率和电解质最大压应力

Fig. 12 Maximum tensile stress, failure probability of anode and compressive stress of electrolyte under different n

概率和电解质最大压应力随梯度分布因子变化情况。由图 12 可见, 随着梯度分布因子的增加, 阳极最大拉应力和失效概率增加, 而电解质最大压应力降低。当 $n=0.5$ 时, 阳极最大拉应力为 150.6 MPa, 失效概率为 5.37×10^{-10} , 电解质最大压应力为 -513.3 MPa, 当 $n=2$ 时, 阳极最大拉应力为 188.8 MPa, 失效概率为 2.09×10^{-8} , 电解质最大压应力为 -456.2 MPa, 当梯度分布因子从 0.5 增加至 2.0 时, 阳极最大拉应力增加了 25.4%, 电解质最大压应力降低了 11.1%, 而阳极失效概率增加了近 2 个数量级, 同时考虑室温下电解质的抗压强度为 1 GPa^[37], 电解质最大压应力远远小于抗压强度, 因此, 阳极失效是主要控制条件, 梯度分布因子 $n=0.5$ 是最佳解。

3 结论

在 SOFC 的阳极与电解质之间引入功能梯度层, 并对其开展残余热应力数值分析, 分析了梯度层分层数、梯度分布因子和厚度对电极应力和失效概率的影响, 主要结论如下:

1) 功能梯度层的引入能够降低电池中的应力及其失效概率, 同时随着梯度分布因子的增大, 对阳极最大拉应力和失效概率的减缓效果降低, 而对于电解质最大压应力的减缓效果提高。

2) 当梯度层分层数增加时, 对阳极最大拉应力和电解质最大压应力的降低无明显作用, 当梯度分布因子 n 较小时, 适当增加分层数能够显著降低梯度层最大拉应力。

3) 随着梯度分布因子的增加, 在厚度方向上 FGL 与阳极的拉应力之差增加, 与电解质之间压应力之差减小, 分层数的增加能够在 FGL 内形成较好的应力过渡, 综合考虑, $w=2$ 是最佳分层数。

4) 随着梯度层厚度的增加, 阳极最大拉应力减小, 不同梯度因子下, 梯度层厚度对失效概率影响不同, 梯度分布因子较小($n=0.5$)时, 厚度增加, 失效概率下降明显, 梯度分布因子较大($n=2$)时, 梯度层厚度增加, 失效概率无明显变化。

对分层数 $w=2$, 梯度层厚度 $H=40 \mu\text{m}$ 的梯度 SOFC 开展优化设计, 当梯度分布因子 n 从 0.5 增加至 2.0 时, 阳极最大拉应力增加 25.4%, 失效概率增加近 2 个数量级, 同时电解质最大压应力远远小于抗压强度, $n=0.5$ 是最佳解。

参考文献:

[1] AKKAYA A V. Electrochemical model for performance analysis of a

tubular SOFC[J]. *Int J Energy Res*, 2007, 31: 79–98.

- [2] SUGIHARA K, ASAMOTO M, ITAGAKI Y, et al. A quantitative analysis of influence of Ni particle size of SDC-supported anode on SOFC performance: Effect of particle size of SDC support[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 433–437.
- [3] JUNG G B, FANG L H, CHIOU M J, et al. Effects of pretreatment methods on electrodes and SOFC performance[J]. *Energies*, 2014, 7: 3922–3933.
- [4] CEBOLLERO J A, LAHOZ R, LAGUNA-BERCERO M A, et al. Tailoring the electrode-electrolyte interface of solid oxide fuel cells (SOFC) by laser micro-patterning to improve their electrochemical performance[J]. *J Power Sources*, 2017, 360: 336–344.
- [5] 胡赛, 金鑫, 王傲, 等. 固体氧化物燃料电池力学性能变化规律和断裂模式研究[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2180–2188.
HU Sai, JIN Xin, WANG Ao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(10): 2180–2188.
- [6] 宋明, 王文慧, 杜传胜, 等. 平板式固体氧化物燃料电池的热机械行为[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(3): 476–482.
SONG Ming, WANG Wenhui, DU Chuansheng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(3): 476–482.
- [7] 徐心海, 吴愉华, 严资林, 等. 固体氧化物燃料电池宏观力学效应研究进展[J]. *力学进展*, 2021, 51: 1–20.
XU Xinhai, WU Yuhua, YAN Zilin, et al. *Adv Mech (in Chinese)*, 2021, 51: 1–20.
- [8] XU M, LI T H, YANG M, et al. Solid oxide fuel cell interconnect design optimization considering the thermal stresses[J]. *Sci Bull*, 2016, 61: 1333–1344.
- [9] SELIMOVIC A, KEMM M, TORISSON T, et al. Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2005, 145: 463–469.
- [10] NAKAJO A, STILLER C, HÄRKEGÅRD G, et al. Modeling of thermal stresses and probability of survival of tubular SOFC[J]. *J Power Sources*, 2006, 158: 287–294.
- [11] YAKABE H, BABA Y, SAKURAI T, et al. Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs[J]. *J Power Sources*, 2004, 135: 9–16.
- [12] ZHANG T, ZHU Q S, HUANG W L, et al. Stress field and failure probability analysis for the single cell of planar solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2008, 182: 540–545.
- [13] KONG W, ZHANG W X, ZHANG S D, et al. Residual stress analysis of a micro-tubular solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 16173–16180.
- [14] NI M, LEUNG K H, LEUNG D Y. Micro-scale modelling of solid oxide fuel cells with micro-structurally graded electrodes[J]. *J Power Sources*, 2007, 168: 369–378.
- [15] WANG C, HUANG G, MILLER R. Computational analysis of solid oxide fuel cell with functionally graded electrodes[C]//49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 2011.
- [16] WANG C. Computational analysis of functionally graded anode in solid oxide fuel cell by involving the correlations of microstructural parameters[J]. *Energies*, 2016, 9(6): 408.
- [17] HU L, WANG C A, HUANG Y, et al. Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures[J]. *J Europ Ceram Soc*, 2010, 30: 3389–3396.
- [18] MCCOPPIN J, BARNEY I, MUKHOPADHYAY S, et al.

- Compositional control of continuously graded anode functional layer[J]. *J Power Sources*, 2012, 215: 160–163.
- [19] CHEN Y, ZHANG Y, BAKER J, et al. Hierarchically oriented macroporous anode-supported solid oxide fuel cell with thin ceria electrolyte film[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 5130–6.
- [20] JIANG T Z, WANG Z H, REN B Y, et al. Compositionally continuously graded cathode layers of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.91}\text{Al}_{0.09})\text{O}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ by wet powder spraying technique for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2014, 247: 858–864.
- [21] WANG Y S, HUANG G Y, GROSS D. On the mechanical modelling of functionally graded interfacial zone with a Griffith crack[J]. *Int J Fract*, 2004, 70: 676–680.
- [22] WANG Y S, HUANG G Y, GROSS D. The fracture analysis of a graded coating/substrate system of finite thickness with arbitrary spatial variations of coating properties: Plane deformation[J]. *Eng Fract Mech*, 2005, 72: 1942–1953.
- [23] KE L L, WANG Y S. Two-dimensional sliding frictional contact of functionally graded materials[J]. *Eur J Mechan A*, 2007, 26: 171–188.
- [24] KIM K P, BAE K, KIM K H, et al. Reduction of residual thermal stress on anode-supported SOFCs using porous aid layers[J]. *Int J Precis Eng Man*, 2012, 13: 2149–2154.
- [25] ANANDAKUMAR G, LI N, VERMA A, et al. Thermal stress and probability of failure analyses of functionally graded solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2010, 195: 6659–6670.
- [26] XIE J M, HAO W Q, WANG F H. Analysis of anode functional layer for minimizing thermal stress in solid oxide fuel cell[J]. *Appl Phys A*, 2017, 123: 1–14.
- [27] SAIED M, AHMED K, AHMED M, et al. Investigations of solid oxide fuel cells with functionally graded electrodes for high performance and safe thermal stress[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 15887–15902.
- [28] ATKINSON A, SELCUK A. Residual stress and fracture of laminated ceramic membranes[J]. *Acta Mater*, 1999, 47: 867–874.
- [29] FANG X R, ZHU J, LIN Z J. Effects of electrode composition and thickness on the mechanical performance of a solid oxide fuel cell[J]. *Energies*, 2018, 11: 1735.
- [30] NEMAT-ALLA M. Reduction of thermal stresses by developing two-dimensional functionally graded materials[J]. *Int J Solids Struct*, 2003, 40: 7339–7356.
- [31] MORI M, YAMAMOTO T, ITOH H, et al. Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation[J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 1374–1380.
- [32] GIRAUD S, CANEL J. Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature[J]. *J Europ Ceram Soc*, 2008, 28: 77–83.
- [33] HUBERT O, MILHET X, GADAUD P, et al. Modeling of Young's modulus variations with temperature of Ni and oxidized Ni using a magneto-mechanical approach[J]. *Mater Sci Eng: A*, 2015, 633: 76–91.
- [34] KIM J W, BAE K, KIM H J, et al. Three-dimensional thermal stress analysis of the re-oxidized Ni-YSZ anode functional layer in solid oxide fuel cells[J]. *J Alloys Compds*, 2018, 752: 148–154.
- [35] NAKAJO A, WUILLEMIN Z, VAN HERLE J, et al. Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks. Part I: Probability of failure of the cells[J]. *J Power Sources*, 2009, 193: 203–215.
- [36] FANG X R, LIN Z J. Numerical study on the mechanical stress and mechanical failure of planar solid oxide fuel cell[J]. *Appl Energy*, 2018, 229: 63–68.
- [37] LI J Y, LIN Z J. Effects of electrode composition on the electrochemical performance and mechanical property of micro-tubular solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 12925–12940.