

梯度孔隙阳极固体氧化物燃料电池的热应力

宋 明¹, 杜传胜², 王炳英², 马 帅¹, 蒋文春³

(1. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266580;

2. 中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580;

3. 中国石油大学(华东)新能源学院, 山东 青岛 266580)

摘 要: 梯度阳极结构能够有效提高阳极支撑固体氧化物燃料电池(SOFC)的电性能, 然而孔隙率的变化与阳极热机械性能与热应力分布密切相关, 因此研究孔隙率对 SOFC 热应力和电性能的综合影响规律至关重要。基于 COMSOL Multiphysics 仿真平台建立了多物理场耦合作用下梯度孔隙阳极设计的 SOFC 热力学模型, 考虑阳极材料力学性能与孔隙率的相关性, 研究了具有梯度孔隙阳极结构的 SOFC 工作阶段电化学性能和热应力分布规律。结果表明: 与通常孔隙率为 0.4 的均匀孔隙阳极设计 SOFC 相比, 具有梯度孔隙阳极结构的 SOFC 在保持高电化学性能的同时显著改善了阳极电极-电解质-阴极电极结构的热机械匹配, 其输出功率提升了 3.5%, 而电解质最大第 1 主应力下降了 68.5%, 极大减小了由热应力导致的失效概率。研究结果为优化 SOFC 阳极结构设计提供了理论与数据支持。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 热应力; 梯度孔隙阳极; 数值模拟

中图分类号: TM911.42 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1233-08

网络出版时间: 2022-04-01



Thermal Stress of Solid Oxide Fuel Cell with Gradient Porosity Anode

SONG Ming¹, DU Chuansheng², WANG Bingying², MA Shuai¹, JIANG Wenchun³

(1. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, Shandong, China;

2. College of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, Shandong, China;

3. College of New Energy, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: Gradient anode is an effective way to improve the electrical performance of anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC). However, the porosity is closely related to the thermomechanical properties and thermal stress distribution of the anode. It is thus important to investigate the comprehensive effect of porosity on the thermal stress and electrical performance of SOFC. A single planar SOFC model considering various porosity-dependent properties of the materials was proposed via multi-physics coupling based on the COMSOL Multiphysics simulation platform. The electrochemical performance and thermal stress distribution of the SOFC with a gradient-porosity-anode design at working stage were investigated. The results show that the gradient porosity-anode design effectively improves the thermomechanical matching of the positive-electrolyte-negative structure, while maintains the high electrochemical performance of the SOFC. Compared with the usual uniform porosity anode designed SOFC with a porosity of 0.4, the output power of SOFC is increased by 3.5%, while the maximum first principal stress of the electrolyte is reduced by 68.5%. The results of this study provide the theoretical and data supports for optimizing anode structure design of SOFC.

Keywords: solid oxide fuel cell; thermal stress; gradient porosity anode; numerical simulation

固体氧化物燃料电池(SOFC)具有燃料使用灵活、无噪音、无需昂贵催化剂和全固态结构等优点^[1-2], 其高温运行工况使 SOFC 在热电联产应用上也有较大优

势, 能够同时产生电力和热量, 总体效率高达 75%~80%^[3]。上述优点使 SOFC 在各种燃料电池中脱颖而出, 成为代替化石能源的最佳选择之一^[4]。SOFC 的

收稿日期: 2021-05-14。 修订日期: 2021-09-03。

基金项目: 国家自然科学基金(51805543)。

第一作者: 宋 明(1984—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 王炳英(1972—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-05-14. Revised date: 2021-09-03.

First author: SONG Ming (1984—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: songmingx@gmail.com

Correspondent author: WANG Bingying (1972—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: tdwby2004@126.com

工作温度范围通常为 600~1 000 °C, 在如此高温, 其主要组件阳极电极-电解质-阴极电极(PEN)、金属连接体和密封材料之间的热膨胀系数(CTE)不匹配会导致电池在运行过程中极易受到严重的热应力作用^[5]。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。

作为 SOFC 基本且重要的构件 PEN, 其结构为致密的电解质被上下两侧的多孔电极夹在中间。PEN 为质量传递、热量传递、电荷传输、电化学反应等多物理场的耦合反应提供了场所, 能够将燃料气体的化学能直接转换成电能^[6]。在阳极支撑结构设计的 SOFC 中, 由于阳极电极相对较厚, 阳极电极的多孔特性对 SOFC 的电性能和结构强度的影响尤为重要^[7]。SOFC 阳极需要长的三相边界(TPB)、适当的燃料路径以及发生氧化还原反应后生成的废气气体的扩散路径。而阳极材料的热膨胀系数、弹性模量和与电化学反应相关性极大的活性比表面积、有效电导率等物理参数与多孔电极孔隙率的大小密切相关^[8-11]。因此, 通过对阳极多孔结构的热机械行为和电化学性能研究, 设计得到既具有足够强度同时又具备优良电化学反应活性的 PEN 结构具有重要意义。

近年来, 众多学者在多孔电极结构对 SOFC 性能影响方面进行了大量研究。Nam 等^[12]建立了 SOFC 微尺度模型, 进而得到多孔复合电极的特性, 结果表明, 多孔电极中孔隙直径是决定电池性能的重要参数, 较小的孔径可以降低活化过电位带来的损失并增加 TPB 长度, 但同时也会增加浓度过电位的损失。于建国等^[13]借助计算流体动力学软件 CFX 建立了 SOFC 三维数值模型, 研究发现阳极孔隙率的增加有利于阳极气体的迁移, 阳极孔隙率在 0.3~0.4 之间时, 电池表现出较好的电化学性能。阳极孔隙率的变化对 SOFC 电化学性能影响的同时, 也会极大地影响其力学性能、强度与寿命。Luo 等^[14]使用 ABAQUS 软件建立了 SOFC 力学模型, 发现电池中的拉伸应力随孔隙率的减小而降低, 从而降低了阴极电极的失效概率, 但并未综合考虑孔隙率对电池电化学性能的影响。Zeng 等^[15]建立了 SOFC 三维有限元模型, 研究了孔隙率对 SOFC 热应力的影响, 结果表明, 电池第 1 主应力受阳极孔隙率的影响显著, 孔隙率的增加减小了沿气体流动方向的 von Mises 应力。然而, 上述研究均是建立在整个多孔电极孔隙率均匀分布的基础上完成的, 并没有针对具有梯度孔隙率阳极的 SOFC 进行研究。Cable 等^[16]设计了一种具有功能梯度多孔电极的双电极支撑 SOFC, 实验结果表明, 具有功能

梯度多孔电极的 SOFC 可以显著改善电池性能和功率密度。付佩等^[17]建立了梯度孔隙阳极的 SOFC 数值模型, 发现梯度阳极设计的 SOFC 相比于均匀孔隙阳极 SOFC 的输出功率至少可提高 8.78%。以上研究均表明具有梯度孔隙率电极的 SOFC 相比均匀孔隙电极具有更佳的电性能, 但均未考虑梯度孔隙阳极设计对电池各组件在工作中热应力与电池结构强度的影响。

综上所述, 对具有微结构梯度电极的 SOFC 进行热应力与电性能综合研究具有重要意义。因此, 本工作在宋明等^[18]对 SOFC 热机械行为研究的基础上, 考虑阳极材料综合性能与孔隙率的相关性, 对比研究梯度孔隙阳极设计的 SOFC 与均匀孔隙阳极的 SOFC 电化学性能与热应力差异, 为优化 SOFC 阳极结构设计提供理论与数据支持。

1 多物理场耦合有限元建模

1.1 几何模型

平板式 SOFC 电堆为周期性结构, 周期性单元即单电池为面对称结构, 为简化模型提高求解效率, 建立单电池的面对称模型进行研究。具有微结构梯度阳极的 SOFC 单电池结构示意图及燃料和空气的流动方向如图 1a 所示, 采用逆流配置。

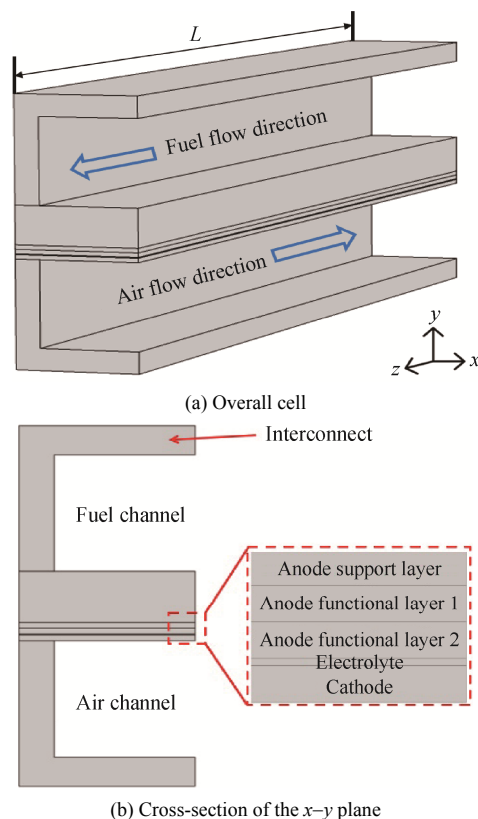


图 1 平板式 SOFC 单电池几何模型

Fig. 1 Geometric model of single planar solid oxide fuel cell (SOFC)

图 1a 中定义 x 方向为电池宽度方向, y 方向为电池厚度方向, z 方向为电池长度方向且 z 向视图以 0.1 的比例显示。图 1b 为 SOFC 单电池的几何对称模型 x - y 截面图, 与传统 SOFC 单电池结构

相比, 本研究中的 SOFC 阳极电极分为阳极支撑层、阳极功能层 1 和阳极功能层 2, 孔隙率从上到下依次降低。

几何模型中使用的参数^[19]总结于表 1 中。

表 1 平板式 SOFC 几何模型参数^[19]
Table 1 Geometric model parameters of planar SOFC^[19]

Parameter	Value/mm	Description
L	100.00	Length of the SOFC model
W	1.25	Width of the SOFC model
H	3.15	Height of the SOFC model
h_{asl}	0.45	Thickness of anode support layer
$h_{\text{alf}1}$	0.05	Thickness of anode functional layer 1
$h_{\text{alf}2}$	0.05	Thickness of anode functional layer 2
h_{c}	0.05	Thickness of cathode electrode
h_{e}	0.01	Thickness of electrolyte
h_{ch}	1.00	Height of gas channel
w_{ch}	1.00	Width of gas channel

1.2 控制方程

SOFC 系统内部涉及复杂的物理化学过程, 研究 SOFC 关键组件的热机械行为和物理参数变化对电池性能劣化的影响, 必须建立传热、电化学反应、物质

传递、流体流动和固体力学等多场耦合强度理论, 进行综合分析。对于 SOFC 数值模拟, 本质是通过数值计算方法联合上述物理场控制方程求得最终解的过程, 以上各物理模型的主要控制方程总结于表 2 中。

表 2 控制方程
Table 2 Governing equations

Governing equation	Mathematical expression
Butler-Volmer equations	$i_{\text{loc}_a} = i_{0_a} \left[\frac{c_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}_2, \text{ref}}} \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{RT} \eta_{\text{act}_a}\right) - \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{O}, \text{ref}}} \exp\left(\frac{\alpha_c \cdot F}{RT} \eta_{\text{act}_a}\right) \right]$ $i_{\text{loc}_c} = i_{0_c} \left[\exp\left(\frac{\alpha_c \cdot F}{RT} \eta_{\text{act}_c}\right) - \frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2, \text{ref}}} \exp\left(\frac{\alpha_c \cdot F}{RT} \eta_{\text{act}_c}\right) \right]$
Continuity equation	$\nabla(\rho \cdot u) = Q$
Brinkman equation	$\frac{1}{\varepsilon} [\rho(u \cdot \nabla) \frac{u}{\varepsilon}] = \nabla \cdot [-p \cdot I + \frac{1}{\varepsilon} \tau] - (\frac{\mu}{\kappa} + \frac{Q}{\varepsilon^2})u - F_{\beta} + R$
Mass transfer equations	$\rho(u \cdot \nabla) \omega_i + \nabla J_i = R_i$ $J_i = -(\rho \omega_i \sum_k D_{ik} d_k + D_i^T \frac{\nabla T}{T})$ $D_{ik} = \frac{D_{\text{ref}} \cdot T^{1.75}}{p_{\text{atm}} \cdot (V_i^{\frac{1}{3}} + V_k^{\frac{1}{3}})} \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_k}\right)^{0.5}$ $D_{ik, \text{eff}} = D_{ik} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{t_0}\right)^{1.5}$
Heat-transport equation	$\rho_j C_j u \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-k_j \nabla T) = W$
Solid mechanics equations	$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\text{ext}} + D : \delta_{\text{el}}$ $D = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \cdot \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} \end{bmatrix}$ $\delta_{\text{el}} = \delta - \delta_0 - \delta_{\text{ext}} - \delta_{\text{th}}$ $\delta_{\text{th}} = \alpha(T - T_{\text{ref}})$

表 2 中, i_{loc_a} 和 i_{loc_c} 分别为阳极电极和阴极电极的局部电流密度; i_{o_a} 和 i_{o_c} 分别为阳极电极和阴极电极的交换电流密度; c_{H_2} 、 $c_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 c_{O_2} 分别为电极中氢气、水蒸气和氧气的摩尔浓度; $c_{\text{H}_2,\text{ref}}$ 、 $c_{\text{H}_2\text{O},\text{ref}}$ 和 $c_{\text{O}_2,\text{ref}}$ 分别为电极中氢气、水蒸气和氧气的参考摩尔浓度; α_{a_a} 和 α_{c_a} 为阳极侧的阳极和阴极传递系数; α_{a_c} 和 α_{c_c} 为阴极侧的阳极和阴极传递系数; F 为 Faraday 常数; R 为理想气体常数; T 为电池温度; ρ 为混合气体密度, 由物质扩散方程提供; u 为速度矢量; p 为气体压力; τ 为黏性应力张量, 与气体速率, 动力黏度及温度有关; R 为体积力矢量; Q 为质量源项; ε 为电极孔隙率; μ 为动力黏度; κ 为渗透率; F_β 为 Forchheimer 阻力项, 是由惯性力引起的; $(\frac{\mu}{\kappa} + \frac{Q}{\varepsilon_{\text{por}}^2})u$ 称为渗透项。 J_i 为质

量扩散通量, 使用 Maxwell-Stefan 模型求解; ω_i 为各气体的质量分数; R_i 为物质生产和消耗的额外源项; D_i^T 是热扩散系数, 在此忽略。 D_{ik} 为气体通道内扩散系数; D_{ref} 为参考扩散率; V_i 为物质 i 的动力学体积; t_0 为曲折度; $D_{ik,\text{eff}}$ 为多孔电极内扩散系数。 ρ_j 为 SOFC 组件 j 的密度; C_j 为 SOFC 组件 j 的恒压热容; k_j 为各组件的导热系数; W 为热源项, 在此模型中, 使用电场的总功耗密度计算。 σ 为总应力; σ_0 和 σ_{ext} 分别为预应力和外部应力并均为 0; D 为刚度矩阵; δ_{el} 为产生的弹性应变; E 为材料弹性模量; ν 为材料 Poisson 比; δ 为电池总应变; δ_0 和 δ_{ext} 分别为预应变和外部应变, 均为 0; δ_{th} 为热应变; T_{ref} 为无应力参考温度; α 为电池组件的热膨胀系数。

1.3 材料属性

SOFC 的电解质、阴极和金属连接体材料属性^[5]弹性模量(E)、Poisson 比(ν)和热膨胀系数(α)如表 3 所示。

表 3 SOFC 组件材料的物理参数^[5]

Table 3 Physical parameters of SOFC component materials^[5]

Cell component	E/GPa	ν	$\alpha \times 10^6/\text{K}^{-1}$
Cathode	30	0.30	11.4
Electrolyte	205	0.30	10.3
Interconnect	205	0.28	12.3

阳极材料的力学性能与其内部孔隙率的大小密切相关, 即阳极材料力学性能随孔隙率 ε 发生变化。在 800 °C 时, 不同孔隙率(ε)下阳极材料的弹性模量(E_a)、泊松比(ν_a)和热膨胀系数(α_a)变化^[20–21]如表 4 所示。

表 4 不同孔隙率下的阳极材料特性^[20–21]

Table 4 Properties of anode material with varied porosity^[20–21]

$\varepsilon/\%$	E_a/GPa	ν_a	$\alpha_a \times 10^6/\text{K}^{-1}$
10	133.4	0.316	10.2
20	104.5	0.304	11.4
30	81.8	0.295	12.3
40	63.4	0.286	16.2

ε is porosity.

为了研究孔隙率变化对 SOFC 电化学性能和热应力的影响, 根据孔隙率的变化分为 4 种工况进行具体分析, 如表 5 所示, 其中 Case1、Case2 和 Case3 为均匀孔隙率阳极设计 SOFC, 阳极孔隙率整体一致, Case4 为梯度孔隙率阳极设计 SOFC, 孔隙率梯度减小, 4 种工况下的阴极结构保持相同。

表 5 研究工况

Table 5 Cases investigated

Cell component	ε			
	Case1	Case2	Case3	Case4
Anode support layer	0.2	0.3	0.4	0.4
Anode functional layer 1	0.2	0.3	0.4	0.3
Anode functional layer 2	0.2	0.3	0.4	0.2
Cathode electrode	0.4	0.4	0.4	0.4

1.4 边界条件

阳极侧金属连接体的上表面定义为接地, 阴极侧金属连接体的下表面定义为电势, 电池的工作电压设置为 0.7 V。气体入口假设为层流并指定平均速率, 其中气体在阳极侧气体通道入口的平均速率为 0.4 m/s, 在阴极侧气体通道入口的平均速率为 1 m/s; 气体出口设置压力为边界条件, 设为 1 个大气压。燃料通道入口处气体为氢气(97%, 质量分数)和水蒸气(3%), 而空气通道入口处气体为氧气(21%)和氮气(79%)。气体入口温度设置为 1073 K, 无应力参考温度^[22]为 1023 K。固体力学边界条件设为自由边界, 即认为电池没有施加机械载荷, 电池各组件可以自由变形。另外, 使用“刚体运动抑制”条件对 SOFC 结构进行位移约束, 即假设模型没有刚体位移, 不能自由移动或旋转^[18]。

为简化模型, 在模型建立的过程进行如下假设:

- 1) 模型反应过程为稳态, 且气体混合物由理想气体组成;
- 2) 多孔电极为各向同性并且宏观均匀的线弹性材料;
- 3) 金属连接体中通过辐射机制传递的热量忽略不计。

2 结果与讨论

2.1 氢气浓度分布

在 $z=50 \text{ mm}$ 处, 电池 x - y 截面上不同阳极孔隙

结构条件下 SOFC 气体通道及阳极电极内氢气摩尔分数分布如图 2 所示。由图 2 可见, 肋下方多孔电极内的气体摩尔分数远小于气体通道下方多孔电极内的气体摩尔分数, 这是因为气体通道下方的多孔电极直接与气体相接触, 扩散效率更高, 而肋下方多孔电极的部分只能通过电极内部的气体扩散来获得氢气, 气体在多孔电极内部扩散速率较低, 使得多孔电极中氧气的摩尔分数在肋下方的部分远小于

气体通道下方。但随着阳极孔隙率的增大, 有效减小了氢气在多孔电极中的梯度分布, 提高了气体的扩散速率, 使得有充足的氢气在靠近电解质区域的 TPB 处发生电化学反应。对比 Case3 和 Case4 可以看出, 采用梯度孔隙阳极设计的 SOFC 与均匀孔隙率 0.4 阳极的 SOFC 相比, 氢气在阳极电极中的分布情况基本一致, 说明梯度孔隙阳极与均匀高孔隙($\varepsilon=0.4$)阳极比均匀低孔隙阳极具有更高的气体传递效率。

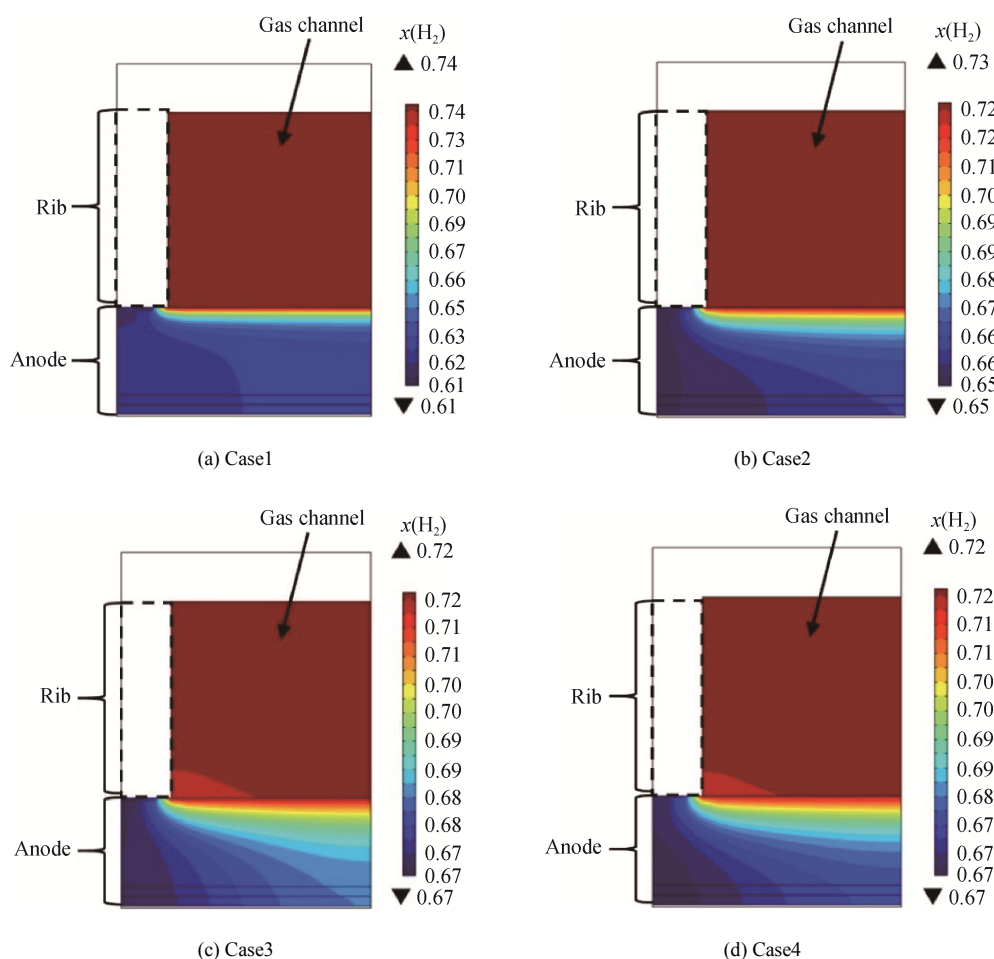


图 2 不同阳极孔隙结构条件下 SOFC 氢气摩尔分数 $[x(\text{H}_2)]$ 分布
Fig. 2 H_2 mole fraction ($x(\text{H}_2)$) distribution of SOFC with different anode pore structures

2.2 电化学性能

通过图 3 中不同阳极孔隙结构条件下 SOFC 性能曲线对比可以发现, 具有梯度孔隙阳极的 SOFC 表现出更好的电化学性能, 在相同的工作电压下有最大的电流密度。在电流密度小于 $3\,000\text{ A/m}^2$ 左右时, 孔隙率的变化对 SOFC 的输出功率影响较小, 但随着电流密度的增大, 孔隙率对输出功率的影响逐渐变大, 梯度孔隙阳极设计的 SOFC 峰值输出功率可达 $2\,835.6\text{ W/m}^2$, 分别比 Case1、Case2 和 Case3 提升了 18.2%、8.3%和 3.5%。

2.3 电池温度分布

不同阳极孔隙结构条件下 SOFC 电解质中心位置($x=1.25\text{ mm}$)沿氢气流动方向温度及电流密度分布曲线如图 4 所示。由图 4 可见, 在逆流布置的气体流动方式时, 不同阳极结构设计下 SOFC 温度沿氢气流动方向逐渐升高, 大约在电池 $z=60\text{ mm}$ 处达到最大值。在 $20 < z \leq 100\text{ mm}$ 时, 电解质电流密度随孔隙率的增大而升高, 梯度孔隙阳极设计的 SOFC 表现出最佳的电化学性能; 在 $0 < z \leq 20\text{ mm}$ 时, 阳极孔隙率为 0.4 的电池电流密度略大于梯度

孔隙阳极设计的 SOFC，主要原因可能是由于此处靠近气体入口，燃料气浓度较高，均匀孔隙率 0.4 的阳极电极更有利于气体传输，燃料气浓度对电化学反应的影响占主导。结果表明，阳极电极孔隙率的改变并不会显著改变温度的分布趋势，但电池的温度随阳极孔隙率的增大而升高，并且梯度孔隙阳极设计下的 SOFC 温度最高，可达 1 146 K。这主要是由于电池的电化学热源强烈依赖于电流密度，而梯度孔隙阳极设计的 SOFC 有较好的电化学性能，从而使得大量电化学反应热释放，导致电池温度升高。

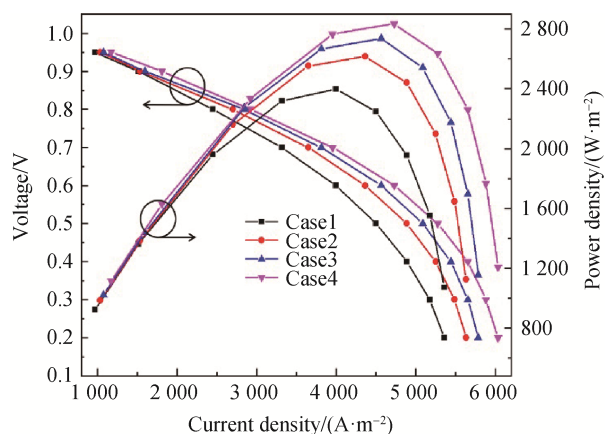


图3 不同阳极孔隙结构条件下 SOFC 电性能曲线

Fig. 3 Electrical performances of SOFC with different anode pore structures

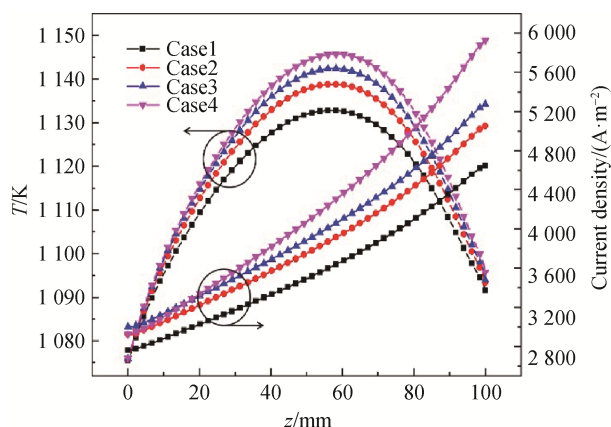
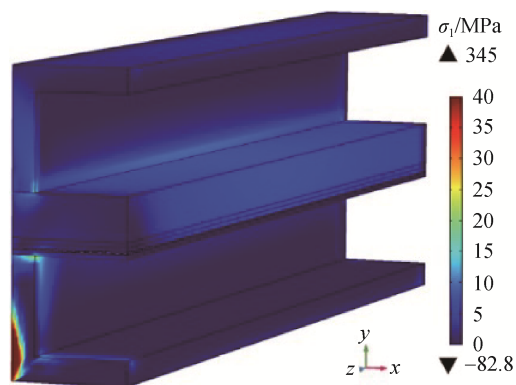


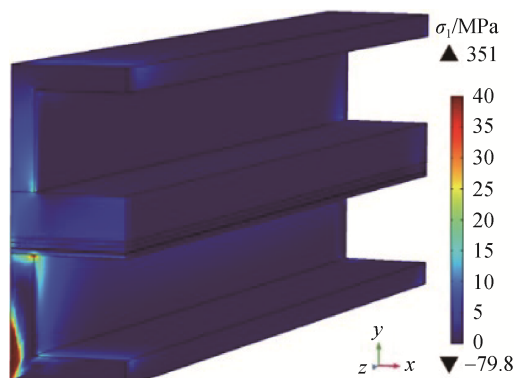
图4 不同阳极孔隙结构条件下电解质温度及电流密度分布
Fig. 4 Temperature distribution and current density of electrolyte with different anode pore structures

2.4 电池热应力分布

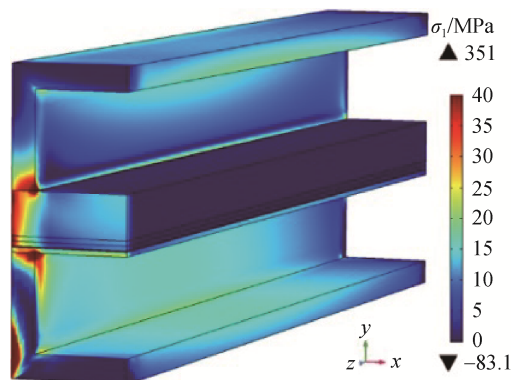
燃料电池的热应力一般使用第 1 主应力描述，其中正值表示拉伸应力，负值表示压缩应力^[5]。不同阳极孔隙结构条件下的 SOFC 第 1 主应力分布如图 5 所示。在空气、氢气入口处以及电极与肋的接触位置，均存在较大的应力集中现象。通过对比 Case1、Case2 和 Case3 可以发现，随着孔隙率的增



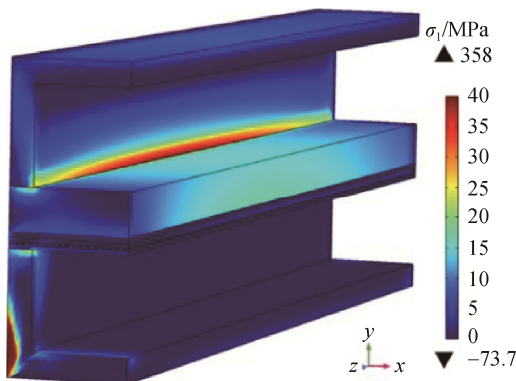
(a) Case1



(b) Case2



(c) Case3



(d) Case4

图5 不同阳极孔隙结构条件下 SOFC 第 1 主应力分布
Fig. 5 First principal stress distribution of SOFC with different anode pore structures

大, 工作中的 SOFC 最大第 1 主应力从 345 MPa 增大到 351 MPa。虽然电池在阳极孔隙率为 0.3 与 0.4 时的最大第 1 主应力相同, 但通过应力分布云图可以看出, 阳极孔隙率为 0.4 时电池应力集中现象显著加剧, 并且由于此时阳极电极的热膨胀系数较大, 导致金属连接体中的压应力转变为拉应力, 增大了电池在工作过程中的失效风险。对比 Case3 和 Case4 可以看出, 梯度孔隙设计的 SOFC 比均匀阳极孔隙率 0.4 的 SOFC 最大第 1 主应力高 7 MPa, 这主要是由于 Case4 时电池电化性能较好, 电池的峰值温度比均匀阳极孔隙率 0.4 的 SOFC 更高, 并且梯度阳极部分较薄且位置靠近电解质处, 对阳极电极和金属连接体的热机械匹配性调节有限, 使得在阳极侧金属连接体与阳极电极接触的位置存在较大的拉应力, 造成电池的最大第 1 主应力升高。但梯度孔隙阳极设计方案显著减小了气体入口处的应力集中现象。

不同阳极孔隙结构条件下 SOFC 各组件最大第 1 主应力变化如图 6 所示。由图 6 可见, 除金属连接体外, PEN 结构中各组件最大第 1 主应力均随着阳极孔隙率的增大而升高, 其中孔隙率的变化对电解质的最大第 1 主应力影响最为显著。主要是由于电池的温度以及阳极电极的热膨胀系数均随着阳极电极的孔隙率的增大而升高, 加剧了电池各组件的热机械不匹配, 从而导致热应力升高。通过对比 Case3 和 Case4 可以发现, 与均匀高孔隙($\varepsilon=0.4$)阳极设计的 SOFC 相比, 采用梯度孔隙阳极设计的 SOFC 在 PEN 结构中最大第 1 主应力均出现不同程度的下降, 其中电解质最大第 1 主应力从 168 MPa 下降至 53 MPa, 下降幅度达 68.5%。

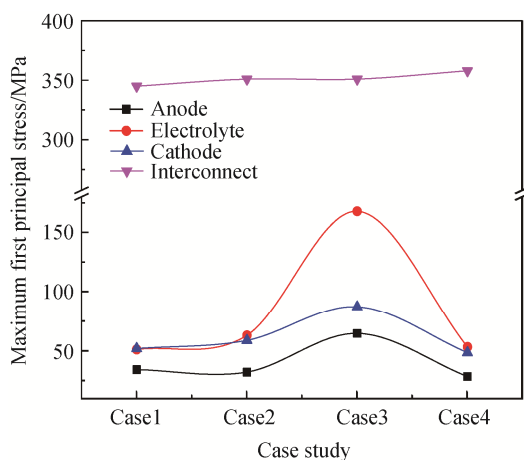


图6 不同阳极孔隙结构条件下 SOFC 各组件最大第 1 主应力
Fig. 6 Maximum first principal stress of each component of SOFC with different anode pore structures

不同阳极孔隙结构条件下的 SOFC 电解质中心位置($x=1.25$ mm)沿氢气流动方向第 1 主应力分布如图 7 所示。结果显示, 第 1 主应力和温度的分布趋势类似, 均在 $z=60$ mm 处达到最大值。不同之处在于阴极空气入口处应力出现突然增大, 这主要是由于在空气入口处存在较大温度梯度所致。在电解质同一位置处, 随着均匀孔隙阳极设计的 SOFC 阳极电极孔隙率从 0.2 增大到 0.4, 第 1 主应力依次升高; 而梯度孔隙阳极设计的 SOFC 要低于均匀阳极孔隙率为 0.2 的 SOFC 第 1 主应力。由此可以得出结论, 梯度孔隙阳极设计能够显著改善 PEN 结构中阳极电极与电解质的热机械匹配。

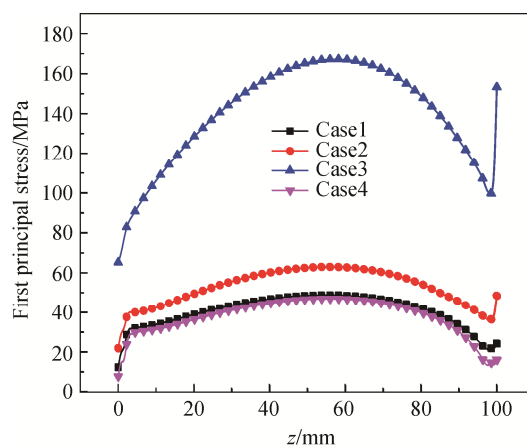


图7 不同阳极孔隙结构条件下电解质第 1 主应力分布
Fig. 7 First principal stress distribution of electrolyte with different anode pore structures

3 结论

考虑了阳极材料性能与其孔隙率大小的相关性, 通过数值模拟方法研究了梯度孔隙阳极设计的 SOFC 电化性能及热应力分布规律。主要结论如下:

1) 随着阳极孔隙率的增大, 有效减小了氢气在多孔电极中的梯度分布, 提高了气体传输效率。梯度孔隙阳极设计中的氢气摩尔分数分布与孔隙率最大为 0.4 的均匀孔隙阳极设计 SOFC 基本一致。

2) 在电流密度大于 3000 A/m^2 时, 孔隙率的变化对 SOFC 的输出功率影响较大。梯度孔隙阳极设计的 SOFC 峰值输出功率可达 2835.6 W/m^2 , 分别比均匀孔隙率为 0.2, 0.3 和 0.4 的阳极 SOFC 提升了 18.2%、8.3%和 3.5%。

3) 电池的工作温度随阳极孔隙率的增大而升高, 梯度孔隙阳极设计的 SOFC 温度最高, 可达 1146 K 。

4) 梯度孔隙阳极设计方案在保持电池有较高电化学性能的同时, 可以大幅降低 PEN 结构的第 1 主应力。与具有相同电学性能均匀孔隙率为 0.4 的阳极设计 SOFC 相比, 梯度孔隙阳极 SOFC 电解质最大第 1 主应力下降了 68.5%, 表明梯度孔隙阳极设计能够显著改善 PEN 结构中阳极电极与电解质的热机械匹配, 显著降低了电池工作时的热应力水平, 从而降低电池结构失效概率。

参考文献:

- [1] STAMBOULI A B. Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2011, 15(9): 4507–4520.
- [2] SREEDHAR I, AGARWAL B, GOYAL P, et al. Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 848: 113315.
- [3] RAJABI M, MEHRPOOYA M, HAIBO Z, et al. Chemical looping technology in CHP (combined heat and power) and CCHP (combined cooling heating and power) systems: A critical review[J]. *Appl Energy*, 2019, 253: 113544.
- [4] CHOUDHURY A, CHANDRA H, ARORA A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2013, 20: 430–442.
- [5] XU M, LI T S, YANG M, et al. Modeling of an anode supported solid oxide fuel cell focusing on thermal stresses[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(33): 14927–14940.
- [6] DWIVEDI S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(44): 23988–24013.
- [7] DAMM D L, FEDOROV A G. Local thermal non-equilibrium effects in porous electrodes of the hydrogen-fueled SOFC[J]. *J Power Sources*, 2006, 159(2): 1153–1157.
- [8] BERTEI A, NUCCI B, NICOLELLA C. Microstructural modeling for prediction of transport properties and electrochemical performance in SOFC composite electrodes[J]. *Chem Eng Sci*, 2013, 101: 175–190.
- [9] BOCCACCINI D N, FRANDSEN H L, SOPRANI S, et al. Influence of porosity on mechanical properties of tetragonal stabilized zirconia[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 1720–1735.
- [10] 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(4): 1374–1381.
- [11] SHI J, XUE X. CFD analysis of a symmetrical planar SOFC with heterogeneous electrode properties[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(18): 5263–5273.
- [12] NAM J H, JEON D H. A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51(17): 3446–3460.
- [13] 于建国, 王玉璋, 惠宇, 等. 阳极孔隙率对固体氧化物燃料电池性能影响的数值分析[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(2): 246–251.
YU Jianguo, WANG Yuzhang, HUI Yu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(2): 246–251.
- [14] LUO Y, JIANG W, ZHANG Q, et al. Effects of anode porosity on thermal stress and failure probability of planar solid oxide fuel cell with bonded compliant seal[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(18): 7464–7474.
- [15] ZENG S, XU M, PARBEY J, et al. Thermal stress analysis of a planar anode-supported solid oxide fuel cell: Effects of anode porosity[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(31): 20239–20248.
- [16] CABLE T L, SOFIE S W. A symmetrical, planar SOFC design for NASA's high specific power density requirements[J]. *J Power Sources*, 2007, 174(1): 221–227.
- [17] 付佩, 杨剑, 曾敏, 等. 梯度孔隙阳极固体氧化物燃料电池传质与电性能研究[J]. *工程热物理学报*, 2018, 39(2): 379–383.
FU Pei, YANG Jian, ZENG Min, et al. *J Eng Thermophys (in Chinese)*, 2018, 39(2): 379–383.
- [18] 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.
- [19] NERAT M, JURICIC. A comprehensive 3-D modeling of a single planar solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(5): 3613–3627.
- [20] CLAGUE R, MARQUIS A J, BRANDON N P. Finite element and analytical stress analysis of a solid oxide fuel cell[J]. *J Power Sources*, 2012, 210: 224–232.
- [21] 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(4): 1374–1381.
- [22] JIANG C, GU Y, GUAN W, et al. 3D thermo-electro-chemo-mechanical coupled modeling of solid oxide fuel cell with double-sided cathodes[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(1): 904–915.