

固体氧化物燃料电池热应力失效研究进展

李强强¹, 马 帅², 李国君², 孙晓霞¹

(1. 中国北方车辆研究所推进系统技术部, 北京 100072; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效率、燃料灵活、全固态的燃料电池, 是世界各国竞相研究开发的重点。其长期在高温下运行, 运行部件之间材料属性差异较大, 内部不可避免产生的热应力引起的部件损坏失效问题比较严重, 严重阻碍其商业化应用。SOFC 的热力失效问题不同尺度下有不同的表现形式和机理, 本文从电堆、单电池和电极多个尺度综述了目前国内外学者相关的研究工作和进展, 并对此做出评述和展望, 提出了未来值得进行的研究内容, 为 SOFC 热力失效问题的研究提供指导。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 热应力; 数值模拟; 失效

中图分类号: TM 911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-1066-12

网络出版时间: 2023-03-09



Development on Thermal Stress Failure of Solid Oxide Fuel Cells

LI Qiangqiang¹, MA Shuai², LI Guojun², SUN Xiaoxia¹

(1. Propulsion System Technology Department, China Northern Vehicle Research Institute, Beijing 100072, China; 2. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, School of Energy & Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) is a high-efficiency, fuel-flexible, all-solid-state fuel cell, which is the focus of competing research and development around the world. It operates at a high temperature for a long time, and the material properties of the running components are quite different. The problems of component damage and failure caused by the inevitable internal thermal stress severely affect its commercial application. The thermal failure of SOFC has different manifestations and mechanisms in different scales. This review summarized recent work on the stack, single cell and electrode. The corresponding comments and suggestions in this field were given. This review could provide a guidance for studies on the thermal failure problems of SOFCs.

Keywords: solid oxide fuel cell; thermal stress; numerical simulation; failure

随着世界能源需求不断增加和化石能源快速消耗, 寻求和发展高效、清洁的新能源技术成为各国亟需解决的难题^[1-2]。燃料电池作为一种低污染物排放和高能量转换效率的能量转换装置, 引起了科学界和工程界的广泛关注。固体氧化物燃料电池(SOFC)具有能量转化效率高、可利用燃料种类广泛、全固态结构、可提供高质余热等一系列优点, 是目前世界各国竞相研究开发的重点。它被美国能源部确定为未来先进发电装置的重要发展方向之

一, 也是我国未来能源政策的战略性选择之一。SOFC 通常在高温(600~1 000 °C)工作, 与质子交换膜燃料电池相比, 具有更快的反应动力学和传输动力学特性, 更低的热力学损失和更高的电化学效率^[1]。研究表明, 应用于住宅的天然气的 SOFC 系统, 其低热值发电效率高达 60%^[2], 与燃气轮机或往复式内燃机组合使用时, 系统效率可以超过 70%^[3]。理论上, SOFC 可以处理多种燃料和氧化剂, 比如氢气(H₂)、甲烷(CH₄)、丙烷以及含碳量高的液化石

收稿日期: 2022-08-25。 修订日期: 2022-09-23。

基金项目: 国家自然科学基金(52176210)。

第一作者: 李强强(1992—), 男, 博士, 工程师。

通信作者: 孙晓霞(1983—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2022-08-25. Revised date: 2022-09-23.

First author: LI Qiangqiang (1992—), male, Ph.D., Engineer.

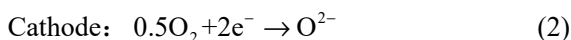
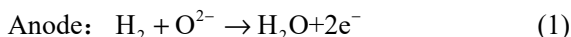
E-mail: liqiangqiang@stu.xjtu.edu.cn

Correspondent author: SUN Xiaoxia (1983—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: sun_xiaoxia1983@163.com

油、柴油等烷烃类物质,但由于碳沉积等问题,目前多数 SOFC 使用 CH_4 和 H_2 燃料作为还原剂,使用空气作为氧化剂。

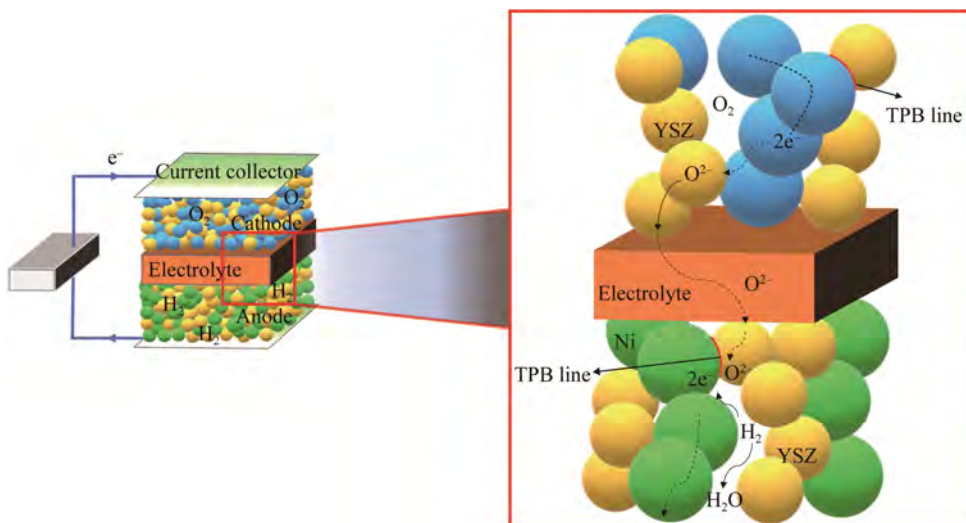
图 1 为氢气燃料 SOFC 的工作原理示意图,SOFC 由阳极、阴极、电解质层构成。典型的电解质材料为氧化钇稳定的氧化锆(YSZ);阳极为镍(Ni)与 YSZ 形成的多孔复合材料;阴极为掺杂锶的锰酸镧(LSM)与 YSZ 形成的多孔复合材料。多孔电极可以看作由离子导体颗粒和电子导体颗粒随机堆积形成,孔隙、电子导体、离子导体三相的相交位置称为三相边界(TPB)。SOFC 的电化学反应可用如下 2 个半反应描述:



对于 Ni-YSZ 阳极,燃料气体在孔隙中传输,电子和氧离子分别在 Ni 和 YSZ 相中传输, H_2 在 TPB 处发生式(1)的电化学氧化反应,消耗 H_2 ,生成 H_2O ,产生反应电流,并释放电化学反应热。在 LSM-YSZ 阴极,氧化剂中的氧气在 TPB 发生式(2)的电化学还

原反应,产生氧离子,释放反应热,氧离子在离子电势差的作用下扩散进入阳极。因此,电极要有足够多的 TPB 以增强电化学反应,同时要确保各材料连通,使气体、离子和电子能够很容易地传递到反应位点,不连通的相则形成无效的反应位点。可以看出,SOFC 的电极微结构对其传质、传热、电荷传递和电化学反应有重要影响^[4-5],准确量化电极的微结构参数,对于预测电化学反应热和温度场分布至关重要,是后续建立可靠的热应力数值模型的基础^[6-7]。

SOFC 工程应用时需要与其他零部件装配成电堆。根据电堆阴、阳极侧的流向可以分为并流、逆流和交叉流电堆。图 2 为一个双层交叉流 SOFC 电堆的示意图,电堆由阳极、电解质、阴极和连接体构成。空气(氧化剂)和燃料分别通过连接体的气道流入电堆,为阴极和阳极的反应提供反应物,同时多孔电极内部的反应产物和热量通过反向传输进入气道,被气道的气体带走,在电堆中形成温度梯度。



TPB is three-phase boundary.

图 1 SOFC 电极工作原理的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of principle of solid oxide fuel cell (SOFC) electrodes

虽然 SOFC 优点众多,但其高成本和长期性能退化的问题比较突出。美国能源部定的目标是到 2020 年,SOFC 电堆的退化速率小于 $0.2\%/(1\,000\text{h})$ ^[8]。多种因素可以导致 SOFC 的性能退化,比如积碳和 Ni 氧化引起的电极催化剂失活、电极微结构改变引起的电化学反应活性位点减少以及应力过大引起的电极断裂和密封失效等,其中,由于 SOFC 长期运行在高温环境,运行中存在较大温度梯度和热应力,其

热-力行为引起的力学失效是 SOFC 性能退化的一个重要原因。

图 3 为 SOFC 应力场的影响因素,它与材料、结构和温度场都有关系。温度场和材料物性互相影响,因此采用温度依赖的材料性质很重要,而电堆、单电池、电极的结构则单向地影响温度场。在电堆尺度上,高温梯度引起的宏观变形和热应力会导致接触不良、密封失效、电池断裂等现象。SOFC

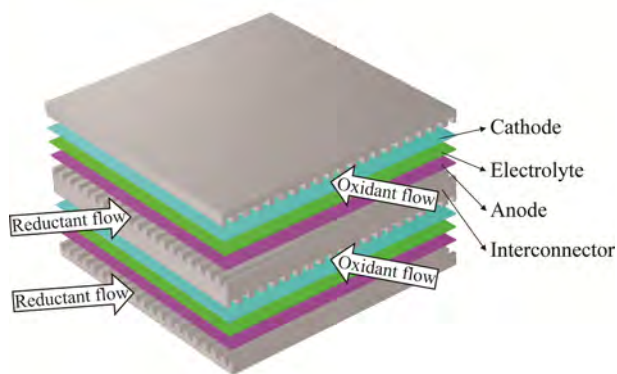


图2 双层交叉流 SOFC 电堆的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of a double-layer cross-flow SOFC stack

电堆的温度场与其他场是相互耦合的, 准确预测其温度场需要建立多场耦合模型, 其中, 温度场与电

极内的传质、导电、化学场、电化场是强耦合关系。在单电池尺度上, 虽然 SOFC 的多层薄膜结构简单, 但其层间热弹性失配(热膨胀系数和弹性系数的差异)严重。多层结构在制备过程中引入的界面缺陷, 以及电池在工作中发生的固相沉积和元素偏析极大地增加了电池力学失效的可能性, 诱发裂纹扩展。在电极微结构尺度上, 相间热弹性失配和电极材料多孔脆性的特点可能会使热应力过大而诱发裂纹扩展, 使电子和离子导体的网络结构断裂, 导致电池性能迅速恶化。因此, SOFC 的热-力行为是一个多因素多尺度多场问题, 对 SOFC 在不同尺度上的热-力行为进行研究是厘清各因素之间的主次关系, 对于揭示不同尺度上的力学失效机理、改善性能退化以及设计高效率长寿命电池的至关重要。

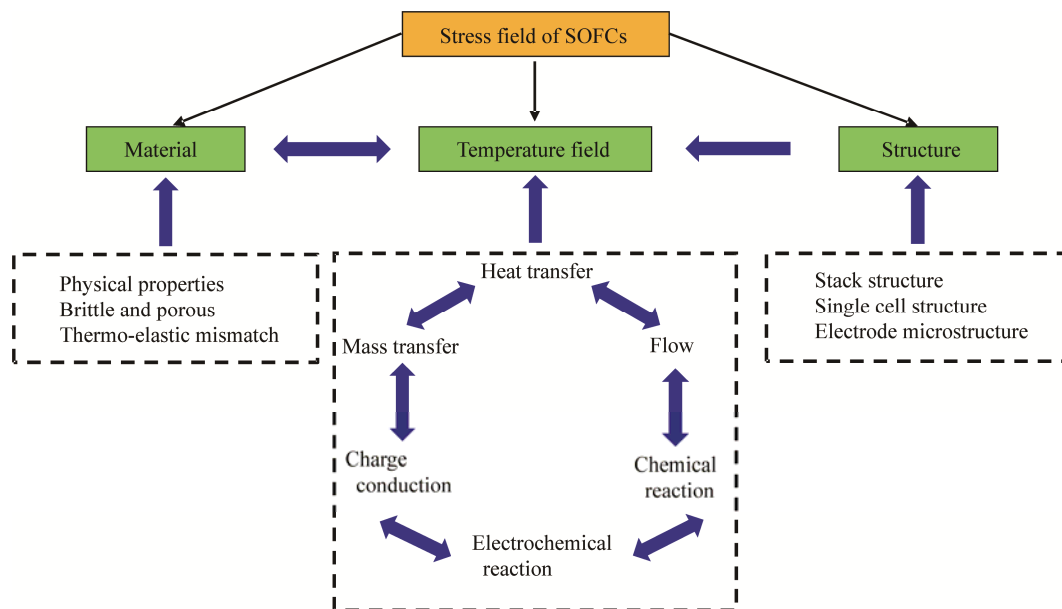


图3 SOFC 应力场的影响因素

Fig. 3 Influencing factors of SOFC stress field

1 研究现状

SOFC 工作中涉及多个场的耦合, 包括电极和气道内的传热、传质、流动以及电极内部的导电、化学和电化学反应, 其中, 电极是最为关键的部件, 电极的微结构以及内部的传质反应现象强烈影响 SOFC 的电性能和吸放热特性。其次, 化学和电化学反应的吸、放热现象与流动耦合使得电堆在宏观尺度上表现出显著的温度梯度和变形, 产生热应力。在单电池尺度, SOFC 多层膜结构的材料不同会导致热弹性失配而产生热应力, 电极内部的气-固和固-

固反应则会形成新的固相物质产生化学应力。在电极尺度, SOFC 的力学失效常表现为电极断裂, 电极断裂是由电极微结构的裂纹萌生、扩展和汇聚造成的, 研究电极微结构的应力和断裂对于缓解 SOFC 的应力失效意义重大。可以看出, SOFC 在电堆、单电池和电极尺度上有不同的热-力行为和失效机理, 涉及热-流等问题的双向耦合、热-力的单向耦合以及裂纹场与力的双向耦合。由于 SOFC 的复杂性和实验研究的局限性, 建立可靠的数学模型, 采用数值模拟方法对 SOFC 的传质、传热、反应、应力场进行分析是揭示其力学失效机理的重要手段。

2 SOFC 电池堆热力失效研究进展

SOFC 电堆的数值模拟涉及传热、传质、流动、导电、反应等多个场,其稳定运行还受应力场影响。电堆中流体和气道的传热,电堆与其周围环境之间的换热,以及化学和电化学反应产生的热源^[9-10]可能会使 SOFC 的温度梯度过大,从而导致较高的局部温度和较大变形和热应力,降低 SOFC 的稳定性和寿命。SOFC 电堆多场建模通常采用有限元或有限体积方法,有二维^[9]和三维模型。对于复杂的电堆设计和流动配置,三维模型更合适。由于 SOFC 的多场耦合特性,且温度场起着承上启下的作用,研究电池的热-力行为需要与其热-流行为结合起来^[9,11],获取准确的温度场并进行应力分析。目前,已有大量关于 SOFC 热-力行为的研究,从单通道模型、单层电堆模型到多层电堆模型。

在单通道和单层电堆方面,Xu 等^[12]通过单通道模型评估了不同形状肋对 SOFC 应力分布的影响,发现较宽的肋可以有效降低 SOFC 的应力,而且并流设计比逆流设计的应力水平更低。无论是并流,逆流还是交叉流电堆^[13-14],其温度分布都呈现出较大的不均匀性。Choudhary^[15]建立了单通道 SOFC 模型,研究表明增加空气比可以降低温度梯度,从而降低 SOFC 在并流和逆流下的热应力。Nakajo 等^[16-18]开发了一个考虑电池退化和接触失效的单层电堆模型,该电堆外部施加自定义的周期性外载荷。研究表明,力学和电化学性能衰退会影响 SOFC 组件的耐久性,SOFC 组件的不可逆变形会增加阳极和阴极断裂的风险,对其密封性能构成威胁^[19]。然而,单通道或单层电堆模型是一种近似模型,其热边界条件和应力场边界条件很难准确定义,通常假定为周期性边界条件^[16,18],这与实际情形有较大差异。同时,单通道或单层电堆模型忽略了其他层电池对其温度和应力场的影响,也就不能真实反应 SOFC 的受力情况。

在多层电堆数值模拟方面,由于电堆的多场耦合模拟需要耗费大量的计算资源,大多数电堆模型层数较少,比如 3 层(5 cm×5 cm)^[20]和 5 层(15 cm×15 cm)^[21]。为了减少计算量,研究^[22-24]使用简化的几何结构,例如没有气体歧管和肋,或者将正极-电解质-负极(PEN)均匀化为一层,或者减小耦合强度,使用部分场耦合进行电堆模拟,但是使用简化的电堆结构或部分场耦合计算的结果与完整结构的全耦合电堆模型计算的结果可能差异较大。Li 等^[25-26]

对 30 层完整结构的电堆进行了多场耦合模拟,研究表明多场耦合可能会显著影响燃料流的均匀性,基于单一的流场模拟进行电堆结构设计是不可行的。减少多场耦合,采用平均热源计算的电堆温度分布不够准确。热边界条件也是影响温度场的关键因素,而大多数电堆模型采用绝热边界条件,不考虑辐射和对流造成的热量损失,这种方法是不合适的,特别是对诸如关机之类的瞬态过程,因为与周围环境的热交换是电堆温度降低的原因。Li 等^[25]指出,与绝热边界条件相比,热对流边界条件下电堆的温度更低。Lin 等^[27]以水煤气为燃料,全三维模拟了 20 层电堆的热流行为,研究了热流行为对单层电池电压分布均匀性的影响。Shi 等还对比了 20 层与 40 层逆流电堆的层间流量、温度和电压分布特性,研究指出,在设计更多层 SOFC 时应更加注意燃料分配的均匀性。Peksen 等^[22,24,28]对 5 kW SOFC 集成系统建立了全三维模型,在超级计算机上进行数值模拟。该模型包括 36 层的逆流电堆^[11]、空气预热器、甲烷预重整器^[29]以及尾气燃烧器。甲烷预重整器包含金属框、空气流道、催化剂层以及金属网,空气作为重整器热源提高了温度分布均匀性,燃料则直接穿过金属丝网进行重整,采用逆流配置。空气入口温度在 641~723 K 之间,燃料入口温度为 150 °C 左右,水碳比为 2.5:1.0^[30]。空气预热器^[31-32]则利用尾气燃烧器的热量加热入口空气。

此外,目前多层电堆的研究主要关注热-流行为^[9,11],对热-力行为的研究较少,尤其是瞬态热-力行为。通过多层电堆的热-力行为研究可以获得局部应力状态并确定其最大值,这对于预测可能发生的局部力学失效和电堆退化,并设计合理的电堆结构很重要。电堆的瞬态热流行为与电堆质量有关,在瞬态过程中,温度分布随时间变化,材料的力学性质^[33]以及电堆的力学响应也将发生变化。研究表明,在停机过程的初始阶段,电堆存在较高的温度梯度,尤其是在歧管区域^[23]。因此必须控制冷却速率,以避免高的温度梯度和热冲击。李强强^[34]基于电极微结构模型,进一步建立了完整结构的 30 层甲烷内部重整 SOFC 电堆三维多场耦合模型,揭示了并、逆流电堆稳态和瞬态关机过程中的应力场分布特性。研究表明电堆关闭的前 50 min,最大温度差迅速降低。并流电堆阳极的第一主应力先减小,随后快速增加。逆流电堆阳极的第一主应力先增加后减小,并且高于并流电堆。电堆降温过程中阳极有可能生成新的裂纹,威胁膜电极的密封性和电接触性

能。阳极、电解质和阴极的第一主应力分布如图 4 所示。

综上, SOFC 电堆模拟有系统尺度, 多层电堆尺度, 单层电堆尺度。系统尺度的电堆模拟需要与其他外部设备进行耦合, 由于模型的复杂性和巨大的计算资源需求, 极少有全三维的系统尺度的模拟。单层电堆^[35–36]模型虽然涉及全部物理场, 研究最多, 但是与真实场景不符。而多层电堆逐渐成为近

年来的研究热点, 但大多数电堆研究基于简化的几何模型, 且层数较少, 只有少数电堆在 30 层以上, 并且在多场耦合建模中有所简化, 例如没有气体歧管和肋, 或者将 PEN 均匀化为一层, 或者减小耦合强度, 使用部分场耦合。此外, 多层电堆的研究内容主要集中在热–流行为, 对电堆的稳态和瞬态热–力行为的研究较少, 缺乏多层电堆在热循环过程中的力学响应和性能衰退研究。

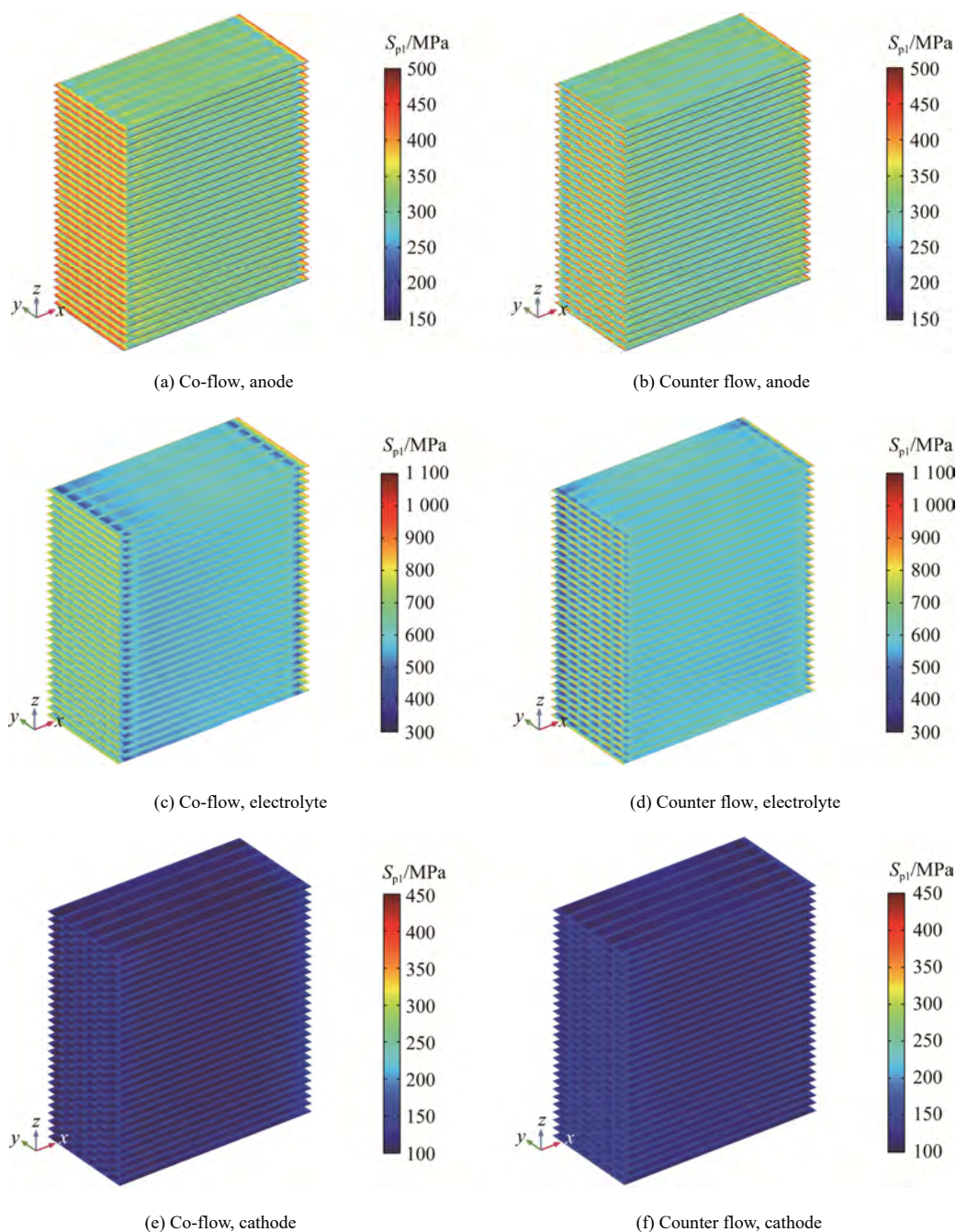


图 4 阳极、电解质和阴极的第一主应力(S_{p1})分布^[34]

Fig. 4 First principal stress (S_{p1}) distribution of anode, electrolyte and cathode^[34]

3 SOFC 单电池热力失效研究进展

SOFC 单电池是典型的多层膜-基结构,需要在高于 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温下烧结而成。在高制备温度下,电池几乎没有应力,而室温下由于热弹性失配电池会存在极大的残余应力。分层^[37]和穿晶^[38]是 SOFC 断裂的 2 种主要方式。Xie 等^[39]采用热-力模型分析了电极-电解质界面的残余应力,发现阳极-电解质界面的应力水平高于阴极-电解质界面的应力水平。Pitakthapanaphong^[40]发现 SOFC 断裂是由制备过程中残余应力过大引起的。实验测量表明,在室温,电解质中的残余应力可以达到 650 MPa ^[41-42]。Villanova 等^[43]通过 X 射线衍射技术测量了阳极支撑的 SOFC 中的残余应力,发现电解质中的双轴压缩应力达到 920 MPa ,且应力分布不均匀。Selcuk 等^[44]通过测量 SOFC 去除一侧电极后的曲率得到了对称电极组件的残余应力。由于通道裂纹的应力释放,阳极的残余应力非常低(11 MPa),而阴极的残余应力较高(39 MPa)。Busso 等^[38]进行了 SOFC 的热冲击实验,结果表明,主要的断裂模式是由缺陷引起的裂纹垂直于界面的失稳扩展。Lara-Curzio 等^[45]采用 X 射线衍射测量 YSZ 电解质从室温到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的残余应力,发现残余应力随温度升高非线性减小。基于温度依赖的热弹性性质和微观力学,成功预测了残余应力的温度依赖性。Laurencin 等^[46]对阳极支撑的 SOFC 的应力状态和退化进行了数值模拟,指出薄电解质层中储存的高应变能是界面分层的驱动力,阳极的还原可以降低电池的残余应力值。

电池层间界面形貌也会对热应力产生影响,目前关于电池热应力的研究多是基于层间平整界面模型,除了在靠近自由边界的界面端点^[46-47],界面上剪切应力和正应力为零,无法解释远离边缘和端点的断裂现象。但是,真实电池的层间界面并不平整,制备工艺、Ni 氧化、硫中毒、铬中毒都对电池的力学性质和界面的形貌产生影响,进而影响 SOFC 的热-力稳定性。Xie 等^[48]通过预置裂纹研究了平面和波纹状界面 SOFC 在冷却过程中的裂纹扩展,发现与平界面 SOFC 相比,波纹状界面 SOFC 的裂纹扩展更慢,并且电池不易发生界面分层。但是真实的裂纹扩展并不只是沿着界面,界面分层和埋藏裂纹扩展之间会相互影响。Li 等^[49]考虑实际界面的非平整性,建立了非平整电极-电解质界面的应力分析模型,探究了非平整界面电池的应力分布规律,分析了界面形态以及电极参数对电池界面应力分布和

裂纹扩展的影响,计算的非平整界面应力结果分布如图 5 所示。研究表明非平整界面会造成局部应力集中,增加裂纹萌生的可能性。高温下 H_2O 和氧离子的氧化性会使 Ni 转变为 NiO ,使得电极的力学性质发生改变。由于 Ni 与 NiO 的摩尔体积比为 $0.6:1.0$,Ni 氧化后会发生 69.2% 的体积膨胀,Ni 氧化通常会导致 YSZ 相或电解质层的开裂^[50]。实验研究发现经过几个氧化还原循环,阳极就会出现微裂纹^[51]。Laurencin 等^[52]研究了 Ni 在空气和离子电流条件下直接氧化导致的 SOFC 破坏的机理。结果表明,阳极活化层出现损伤,活化层和支撑层之间的界面可能发生分层。此外,SOFC 阳极还会发生硫中毒现象。硫化物不均匀分布会显著改变界面和层的性质,例如孔隙率增加、固体颗粒团聚和界面腐蚀。Hauch 等^[53]通过实验研究了阳极在不同过电势下暴露于 H_2S 的中毒现象。结果显示,高过电势条件下,在靠近电解质的 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 处,逾渗的 Ni 明显减少。在高电势下进行硫元素暴露实验后,致密的 YSZ 电解质形成了 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 的多孔 YSZ 层,在阳极-电解质界面附近形成了大量大孔结构。

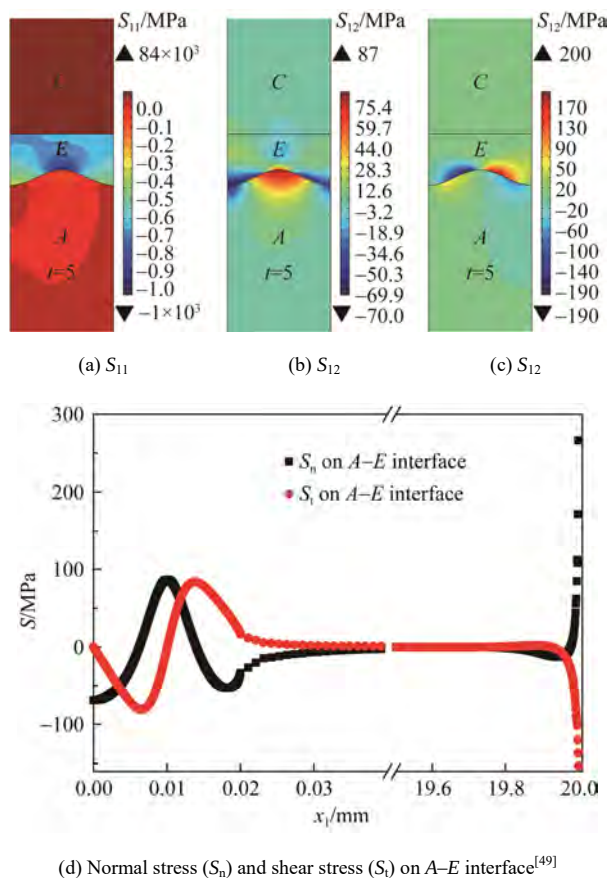


图 5 电极与电解质界面的残余应力分布^[49]
Fig. 5 Residual stress distribution at the A-E interface^[49]

与阳极多采用 Ni 基材料不同, SOFC 的阴极有多种, 如 LSM 阴极、掺杂锶和钴的铁酸镧(LSCF)阴极和掺杂锶的钴酸镧(LSCoO)阴极, 这也使得研究对象比较分散。作为阴极材料, LSM 在高温具有良好的电子电导率^[54], 而且 LSM 的热膨胀系数($12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[55]比 Ni 的($18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[56]小很多, 与 YSZ 的($11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)和 LSCF ($13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[55]的热膨胀系数接近, 因此热失配问题没有阳极那么严重。Raju 等^[57]采用 X 射线衍射技术测试了钆掺杂二氧化铈(GDC)和 LSCF 复合材料的残余应力。当 GDC-LSCF 从其烧结温度(1 250 °C)冷却后, 由于热膨胀系数的差异, 在 GDC 中产生了压应力, 而在 LSCF 中产生了拉应力。对于 80GDC-20LSCF 和 50GDC-50LSCF 两种材料, GDC 相的残余压应力分别达到 312 和 290 MPa。Chen 等^[58]测量了 LSCF 的块状材料和膜材料的断裂韧性, 发现断裂韧性与孔隙率近似为线性关系, 由于残余热应力的影响, 测试的膜材料的断裂韧性远低于相同孔隙率的块状材料。LSCoO 作为一种阴极材料, 其导电性是 LSM 的 8 倍^[59], 然而 LSCoO 的热膨胀系数与 YSZ 的相差很大, 使得在制造过程中产生大的残余应力, 容易导致电极开裂^[40]。

阴极层间界面的形貌改变也会影响其热力失效, 界面形貌改变的原因之一是元素偏析引起固相材料间的反应, 失效形式主要是界面分层。固相材料反应会在在阴极-电解质界面形成热化学稳定的产物。这些产物通常会改变界面相貌, 具有与其他材料不同的热膨胀系数, 从而对力学稳定性产生不利影响^[60–62]。LSM 是最常见的阴极材料, 高温下 LaMnO_3 会与 YSZ 反应形成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 引起 LSM 阴极和 YSZ 电解质分层^[63–64], 虽然掺杂 Sr 会抑制 LaMnO_3 与 YSZ 的反应^[65], 但是 Sr 会与 YSZ 反应形成固相 SrZrO_3 ^[66], 减小界面接触面积^[67], 改变界面的强度。LSCF-YSZ 体系也会发生 Sr 偏析, 在阴极-电解质界面形成 SrZrO_3 。在 LSCF 层和 YSZ 层之间插入 GDC 层可以抑制元素偏析^[68–69], 但是 Ce 在高氧分压条件下会化学膨胀。Lenser 等^[70]开发了一个电-化-力耦合的一维模型, 基于固态氧化物电池的几何和材料特性, 计算了固态氧化物电池在燃料电池和电解池操作模式下的弹性应力。该电池的电解质为 GDC, 阴极为 LSCoO。在高电流电解池操作模式下, 由于电解质-燃料电极界面上氧分压下降, 导致电解质层中产生极大的机械应力, 实验观察到了电解池的失效。Heneka 等^[71]实验发现, 在高

电流密度循环下, LSM 阴极-氧化钪稳定氧化锆(ScSZ)电解质界面处形成了 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的纳米多孔结构域。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的形成导致热膨胀系数失配增大, 降低界面的热稳定性, 最终阴极-电极界面上出现分层。Khan 等^[72]制备了带有和不带有 GDC 阻隔层的 ScSZ 电解质-LSCF 阴极半电池, 发现在高电流密度条件下, 由于在 ScSZ-LSCF 界面形成 SrZrO_3 和阴极微结构改变, 不带 GDC 阻隔层的阴极-电解质界面出现分层, 面积比阻快速增加, 但是带有 GDC 层的半电池显示出较低的退化速率。

阴极的界面形貌和热应力也受 Cr 中毒和硫中毒的影响^[73]。Liu 等^[74]使用高能微束 X 射线衍射技术分析了阴极中的铬中毒现象, 结果表明活化层中的 Cr_2O_3 和 MnCr_2O_4 分布不均匀, Cr_2O_3 的不均匀性导致阴极活化层的孔隙率分布不均匀, 并造成应变累积。Zhang 等^[75]使用多场耦合模型模拟了 Cr 中毒对平板 SOFC 热应力的影响, Cr 侵入 LSM 阴极后, 电化学反应变弱, 温度降低, 使得模拟出的阴极热应力也降低。但 Cr 中毒会导致的阴极材料改变, 在电解质和阴极的界面上引起较大热应力。Xu 等^[76]使用多场耦合模型研究了空气中硫中毒对 LSM 阴极热应力的影响。由于硫中毒后阴极活化层的电化学反应速率减慢, 温度降低。显着的温度变化与热膨胀系数失配共同作用, 导致活性阴极活化层的应力分布不均匀, 可能导致裂纹产生。但是, 这 2 个研究仅考虑了物性参数的变化和热应变, 而没有考虑化学应变。Park 等^[77]数值研究了热应力引起的 SOFC 阴极和电解质分层。该电池阴极使用 $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ (PSCF)材料, 电解质使用 GDC 材料, 阳极使用 Ni-GDC 材料。当分层发生时, 电流集中在未分层的区域, 导致更高的阴极活化损失和电解质欧姆损失。当电解质的和阴极的热膨胀系数之差为 $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 时, 运行的前 500 h 内约有 10% 的分层发生。

综上所述, SOFC 单电池的热-力失效研究已经取得了很大的进展, 在实验研究和数值模拟方面都开展了大量工作。但目前的热力失效研究多是基于平整界面模型, 对于非平整界面的研究并不多。真实的 SOFC 层间界面并不平整, 其形貌在制备、Ni 氧化、硫中毒、铬中毒等过程中会发生改变, 并伴随着力学性质的变化, 影响其热-力稳定性, 这涉及到界面移动、热学、化学、电化学和力学之间的耦合。开展基于真实界面形貌以及界面形貌非稳态演化的热力失效研究对于揭示电极的退化和力学失效

具有重要意义, 可以成为未来的发展方向之一。其次, 目前元素偏析、材料中毒对 SOFC 的影响研究主要集中在电化学性能衰退和反应机理构建层面, 仅是在实验现象层面观察到分层失效, 缺乏对于中间反应产物和最终反应产物的力学性质(如热膨胀系数、弹性模量、Poisson 比、断裂韧性等)和动力学输运性质(如扩散率)的研究, 这使得通过数值模拟方法研究 SOFC 的非平整界面应力失效问题很困难。

4 SOFC 电极热力失效研究进展

在高温环境下, 热弹性失配, Ni 氧化等现象会导致过高的应力值而使得电极开裂。SOFC 电极的性能退化与微结构的断裂直接相关^[78-80]。不同位置的裂纹根据其大小和应力状态而产生不同的结果。微结构的断裂不仅使得电子和离子传输网络遭到破坏, 欧姆损失增加, 而且可能会使得活化 TPB 减少。然而, 实验难以测量电极局部的应力状态应力, 因为有必要采用数值方法预测和模拟电极的应力场和断裂现象。

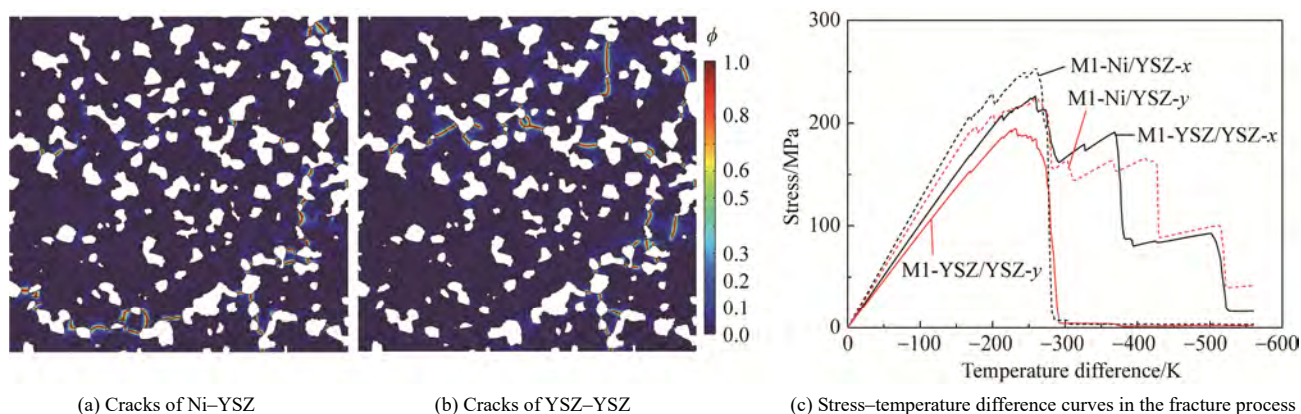
Shao 等^[36]结合扩展有限元方法和多场耦合模型模拟了 SOFC 阳极的裂纹扩展对电性能和传热性能的影响。首先在阳极中预置一段短裂纹, 当裂纹尖端的等效应力强度因子大于电极的断裂韧性时, 裂纹就开始扩展。Anandakumar 等^[81]结合交互作用积分和网格重构方法模拟了热应力作用下功能梯度 SOFC 电极的裂纹扩展。Joulace 等^[82]使用能量准则(裂纹长度的函数)预测了 SOFC 中裂纹扩展的可能性, 分析了裂纹在电极层间界面处偏折与穿透的竞争机制。Nguyen 等^[83]研究了用于 SOFC 的不同脆性材料的损伤和断裂韧性。Matsudaira 等^[84]研究了 H₂O 对 Ni-YSZ 阳极的稳态疲劳行为的影响, 发现 H₂O 会降低 Ni-YSZ 的抗弯强度和稳态疲劳极限, 这可能是由于 H₂O 分子吸附到 YSZ 颗粒, 导致裂纹加速生长。

YSZ 是影响阳极热-力稳定性的重要因素^[85], 其开裂往往意味着电池失效。Goutianos 等^[86]研究了氧化态阳极 NiO-YSZ 的断裂性能, 发现 NiO 和 YSZ 的晶粒尺寸和材料分布强烈影响裂纹的扩展路径, 因为 NiO 颗粒附着于 YSZ 骨架上, YSZ 相呈现出穿晶断裂的特征, 而 NiO 颗粒主要发生晶间断裂。Xue 等^[87]研究了氧化锆相变对电解质支撑的 SOFC 断裂的影响, 发现充分稳定的氧化锆(8YSZ)样品在冷却后出现裂纹, 而部分稳定的氧化锆(5YSZ)样品则没有明显的变化, 这可能是由于部分稳定的氧化锆在冷却过程中发生了从四方相到立方相的转变,

使得抗裂性能增强。Radovic 等^[88]实验测试发现 YSZ 和 Ni-YSZ 的断裂韧性会随温度的增加而降低, 而 Ni-YSZ 的断裂韧性随着孔隙率的增加也会降低。

可见, 电极微观结构是决定 SOFC 的性能和耐久性的主要因素之一。微结构的演化和断裂会对 SOFC 的性能产生重大影响。随着断层摄影技术的发展, 基于真实电极微结构的应力和断裂模拟越来越多。Celik 等^[89]研究了二维阳极微结构从室温到 1073 K 的应力分布。Clague 等^[90]和 Xiang 等^[91]研究了不同温度下三维阳极微结构的应力分布, 并计算了不同阳极微结构的失效概率。Yu 等^[92]使用近场动力学方法模拟了外部位移载荷作用下阳极微结构的裂纹扩展过程。Kwok 等^[93]采用均匀化方法研究了 Ni-YSZ 阳极微结构和纯材料的有效稳态蠕变响应。Abaza 等^[94]使用相场法断裂方法研究了不同孔隙率的 YSZ 的裂纹成核和扩展过程, 发现随着 YSZ 孔隙率的增加, 多孔 YSZ 表现出从脆性断裂到局部损伤引起的软化的转变。该模型被用于模拟 Ni-YSZ 阳极中 Ni 再氧化引起的 YSZ 断裂。Li 等^[95]建立阳极微结构相场断裂数值模型, 模拟了微结构在不同状态下的热应力分布和断裂过程的裂纹演化, 对比研究了微观结构、边界条件、载荷作用方式对电极断裂的影响规律, 其中 Ni 对于微结构裂纹扩展的影响及断裂过程中的应力温差曲线如图 6 所示。结果表明, Ni 的存在增加了材料的刚度和强度, 对于裂纹的扩展起到了抑制的作用。

在阴极的热力失效方面, Delette 等^[96]基于三维重构的 LSCF 阴极微结构, 对比了微观模型和解析模型计算的有效力学性质, 包括有效弹性模量、剪切模量、Poisson 比, 结果表明两个模型计算的结果一致。Vaidya 等^[97]数值模拟了 LSM-YSZ 阴极微结构的热应力和失效概率, 结果表明采用温度依赖的力学性质计算的失效概率更低, 具有较高 YSZ 体积分数的阴极热应力和失效概率更低。Liu 等^[98]研究了 SOFC 在 750 °C 长期(500 h)工作后阴极-电解质界面的微结构变化。在阴极-电解质界面, LSM 颗粒与 YSZ 电解质层的接触直径为 0.1~0.2 μm, 阴极-电解质界面的不同极化损失会使的氧离子嵌入或脱离 LSM 颗粒, 使得 LSM 晶格膨胀或收缩。当氧离子与 LSM 结合时, 接触面直径可以增加至 0.4~1.1 μm。对此, Zhang 等^[99]建立了一个多场耦合的微观层面的三维模型, 研究了阴极和电解质之间的接触模式对 LSM-YSZ 界面热应力的影响, 研究表明热应力与接触点的数量和接触面积密切相关。阴极在 Cr

图 6 Ni 对微结构断裂的影响^[95]Fig. 6 Effect of Ni on microstructure's fracture^[95]

中毒后,随着接触点的增加,热应力分布更不均匀。Pitakthapanaphong 等^[40]研究了用于 SOFC 阴极的 LSM-YSZ 和 LSCoO-YSZ 系统的断裂行为。实验观察到表面、通道和界面裂纹引起的断裂,作者使用有限元分析了表面和界面裂纹扩展的驱动力,发现在 LSCoO 和 YSZ 层之间插入 LSM 层有助于减小裂纹驱动力。Joo 等^[100]使用 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 和 LSCF 混合物作为阴极材料,ScSZ 作为电解质材料,通过控制阴极浆料中黏合剂的含量,制备了自组织的“马赛克型”的阴极,用于改善阴极的热应力稳定性。该结构具有比常规阴极更高的热膨胀系数,缓解了由于阴极和电解质层热膨胀系数失配引起的热应力。“马赛克型”阴极在快速的热循环中显示出更高的热应力稳定性,然而非马赛克型阴极电池的性能在 7 个热循环后出现严重恶化,说明阴极结构对热应力稳定性的影响很重要。

综上,目前关于 SOFC 电极的研究主要是采用实验和宏观数值模拟方法探究电极的断裂模式以及材料的抗裂性能,基于真实电极微结构的微观模拟较少。微观模拟主要对象还是阳极,缺乏阴极微结构的断裂研究。其次,目前的微观数值模拟多是考察微结构的应力分布特性,很少有涉及微结构内的裂纹扩展,缺乏热应变和化学应变共同作用下微结构的裂纹扩展研究。对电极微结构的断裂机理以及断裂对电性能影响的研究不够丰富,这需要针对不同材料开展相图热力学、材料力学、断裂力学等方面的实验测试和力-热-化-裂纹-电多场耦合的数值模拟研究。

5 结论

SOFC 优点众多,但其高成本和长期性能退化的问题比较突出。由于 SOFC 长期运行在高温环境,

运行中存在较大温度梯度和热应力,其中热力失效是 SOFC 性能退化的一个重要原因,国内外学者对此作了大量研究。本文从电堆、单电池、电极多尺度角度论述了 SOFC 的热力失效问题和研究进展。目前,还需要进行的研究有:

1) 无论并流还是逆流电堆,其温度场都存在较大梯度,尤其是大电池,不仅温差大,而且大电池缺陷多,更容易发生力学破坏。因此,在保证输出功率的条件下,需要提高温度场均匀性。可以利用 CH_4 重整吸热和 H_2 的电化学放热的特点,开展多尺度协同优化研究,对宏观尺度上电极的有效性质分布和微观尺度上的电极微结构同时进行优化。

2) SOFC 的电池的力学破坏是多种因素共同作用引起,其热力失效往往伴随着材料化学成分改变和微结构的改变。Ni 基阳极在工作中, H_2O 和 CH_4 等氧化性气体以及大电流下具有氧化性的 O^{2-} 会把 Ni 氧化为 NiO,使得微裂纹萌生并扩展。开展 Ni 在氧化氛围下的材料和微结构改变的研究对于揭示 SOFC 力学退化机理具有重要意义。

3) 除了原有化学物质的转变,新化学物质的生成也是电池分层和断裂的原因之一。由于电池各层材料不同。在高温下,多种元素在气相、气固界面以及固相内部的互扩散会生成新的固相物质,尤其是活化层附近。新物质生成会引起电极内部开裂、分层,同时影响活化位点的数量。

4) 电池的长期退化行为与微结构紧密相关,微结构受诸多因素影响。建立电极从制备到成品的数值模型,探究颗粒尺寸分布、浆料混合、电极印刷或压制、烧结、还原以及长期运行过程对微结构的影响对于优化微结构至关重要,也是目前实际中可操作的优化方法。

参考文献:

- [1] BARELLI L, BIDINI G, GALLORINI F, et al. An energetic-exergetic comparison between PEMFC and SOFC-based micro-CHP systems[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(4): 3206–3214.
- [2] PAYNE R, LOVE J, KAH M. Generating electricity at 60% electrical efficiency from 1–2 kW SOFC products[J]. *ECS Trans*, 2009, 25(2): 231–239.
- [3] PATEL H C, WOULDSTRA T, ARAVIND P V. Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cell gas turbine systems operating with various biofuels[J]. *Fuel Cells*, 2012, 12(6): 1115–1128.
- [4] ANDERSSON M, YUAN J L, SUNDEN B. Review on modeling development for multiscale chemical reactions coupled transport phenomena in solid oxide fuel cells[J]. *Appl Energy*, 2010, 87(5): 1461–1476.
- [5] TIMURKUTLUK B, MAT M D. A review on micro-level modeling of solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(23): 9968–9981.
- [6] ADLER S B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes[J]. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4791–4843.
- [7] TARIQ F, KISHIMOTO M, YUFIT V, et al. 3D imaging and quantification of interfaces in SOFC anodes[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(15): 3755–3761.
- [8] WHISTON M M, AZEVEDO I M L, LITSTER S, et al. Meeting U.S. solid oxide fuel cell targets[J]. *Joule*, 2019, 3(9): 2060–2065.
- [9] LAI K, KOEPEL B J, CHOI K S, et al. A quasi-two-dimensional electrochemistry modeling tool for planar solid oxide fuel cell stacks[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(6): 3204–3222.
- [10] KULIKOVSKY A A. Temperature and current distribution along the air channel in planar SOFC stack: Model and asymptotic solution[J]. *J Fuel Cell Sci Tech*, 2010, 7(1): 011015.
- [11] PEKSEN M. A coupled 3D thermofluid-thermomechanical analysis of a planar type production scale SOFC stack[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(18): 11914–11928.
- [12] XU M, LI T, YANG M, et al. Solid oxide fuel cell interconnect design optimization considering the thermal stresses[J]. *Sci Bull*, 2016, 61(17): 1333–1344.
- [13] ZHANG Z, YUE D, HE C, et al. Three-dimensional CFD modeling of transport phenomena in anode-supported planar SOFCs[J]. *Heat Mass Transfer*, 2013, 7(1): 1575–1586.
- [14] XU Z, REN N, TANG M, et al. Numerical investigations for a solid oxide electrolyte cell stack[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44(38): 20997–21009.
- [15] CHOUDHARY T. Computational analysis of IR-SOFC: Transient, thermal stress, carbon deposition and flow dependency[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(24): 10212–10227.
- [16] NAKAJO A, MUELLER F, BROUWER J, et al. Mechanical reliability and durability of SOFC stacks. Part I: Modelling of the effect of operating conditions and design alternatives on the reliability[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(11): 9249–9268.
- [17] NAKAJO A, WUILLEMIN Z, FAVRAT D. 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(1): 203–215.
- [18] NAKAJO A, MUELLER F, BROUWER J, et al. Mechanical reliability and durability of SOFC stacks. Part II: Modelling of mechanical failures during ageing and cycling[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(11): 9269–9286.
- [19] KAUR G, PICKRELL G, CHENG Y. Thermal stress simulation and chemical compatibility of glass composite seals with YSZ for solid oxide fuel cells[J]. *Int J Energ Res*, 2015, 39(5): 681–695.
- [20] WEI S S, WANG T H, WU J S. Numerical modeling of interconnect flow channel design and thermal stress analysis of a planar anode-supported solid oxide fuel cell stack[J]. *Energy*, 2014, 69: 553–561.
- [21] WANG C, YANG J J, HUANG W, et al. Numerical simulation and analysis of thermal stress distributions for a planar solid oxide fuel cell stack with external manifold structure[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20900–20910.
- [22] PEKSEN M, AL-MASRI A, BLUM L, et al. 3D transient thermomechanical behaviour of a full scale SOFC short stack[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(10): 4099–4107.
- [23] LIN C K, HUANG L H, CHIANG L K, et al. Thermal stress analysis of planar solid oxide fuel cell stacks: effects of sealing design[J]. *J Power Sources*, 2009, 192(2): 515–524.
- [24] PEKSEN M. 3D transient multiphysics modelling of a complete high temperature fuel cell system using coupled CFD and FEM[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39(10): 5137–5147.
- [25] LI A, SONG C, LIN Z. A multiphysics fully coupled modeling tool for the design and operation analysis of planar solid oxide fuel cell stacks[J]. *Appl Energ*, 2017, 190: 1234–1244.
- [26] 李昂. 固体氧化物燃料电池堆的多物理场全耦合建模和理论模拟[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
LI Ang. Multiphysics fully coupled modelling for solid oxide fuel cell stack and theoretical simulation (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
- [27] LIN B, SHI Y X, CAI N S. Numerical simulation of cell-to-cell performance variation within a syngas-fuelled planar solid oxide fuel cell stack[J]. *Appl Therm Eng*, 2017, 114: 653–662.
- [28] PEKSEN M. 3D thermomechanical behaviour of solid oxide fuel cells operating in different environments[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(30): 13408–13418.
- [29] PEKSEN M, BLUM L, STOLTEN D. Optimisation of a solid oxide fuel cell reformer using surrogate modelling, design of experiments and computational fluid dynamics[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 12540–12547.
- [30] PEKSEN M, PETERS R, BLUM L, et al. Numerical modelling and experimental validation of a planar type pre-reformer in SOFC technology[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34(15): 6425–6436.
- [31] PEKSEN M, PETERS R, BLUM L, et al. Hierarchical 3D multiphysics modelling in the design and optimisation of SOFC system components[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(7): 4400–4408.
- [32] PEKSEN M, PETERS R, BLUM L, et al. 3D coupled CFD/FEM modelling and experimental validation of a planar type air pre-heater used in SOFC technology[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(11): 6851–6861.
- [33] NAKAJO A, KUEBLER J, FAES A, et al. Compilation of mechanical properties for the structural analysis of solid oxide fuel cell stacks. Constitutive materials of anode-supported cells[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(5): 3907–3927.
- [34] 李强强. 固体氧化物燃料电池热-力行为数值模拟研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2022.
LI Qiangqiang. Numerical simulation of the thermal-mechanical behavior of solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2022.

- [35] 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 Energ*, 2016, 41(36): 16173–16180.
- [36] SHAO Q, FERNANDEZ-GONZALEZ R, RUIZ-MORALES J C, et al. An advanced numerical model for energy conversion and crack growth predictions in solid oxide fuel cell units[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2015, 40(46): 16509–16520.
- [37] LIU L, KIM G Y, CHANDRA A. Modeling of thermal stresses and lifetime prediction of planar solid oxide fuel cell under thermal cycling conditions[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(8): 2310–2318.
- [38] BUSO E P, TKACH Y, TRAVIS R P. Thermally induced failure of multilayer ceramic structures[J]. *Philos Mag A*, 2001, 81(8): 1979–1995.
- [39] XIE J, HAO W, WANG F. The analysis of interfacial thermal stresses of solid oxide fuel cell applied for submarine power[J]. *Int J Energ Res*, 2018, 42(11): 2010–2020.
- [40] PITAKTHAPANAPHONG S, BUSO E P. Finite element analysis of the fracture behaviour of multi-layered systems used in solid oxide fuel cell applications[J]. *Model Sim Mater Sc*, 2005, 13(4): 531–540.
- [41] YAKABE H, BABA Y, SAKURAI T, et al. Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs[J]. *J Power Sources*, 2004, 135(1): 9–16.
- [42] YAKABE H, BABA Y, SAKURAI T, et al. Evaluation of residual stresses in a SOFC stack[J]. *J Power Sources*, 2004, 131(1): 278–284.
- [43] VILLANOVA J, SICARDY O, FORTUNIER R, et al. Determination of global and local residual stresses in SOFC by X-ray diffraction[J]. *Nucl Instrum Meth B*, 2010, 268(3–4): 282–286.
- [44] SELCUK A, MERERE G, ATKINSON A. The influence of electrodes on the strength of planar zirconia solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Sci*, 2001, 36(5): 1173–1182.
- [45] LARA-CURZIO E, CAKMAK E, LIN L, et al. On the nonlinear temperature dependence of residual stresses in solid oxide fuel cells[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 104(2): 1014–1022.
- [46] LAURENCIN J, DELETTE G, LEFEBVRE-JOUD F, et al. A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: Case of the planar cell configuration[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(9): 1857–1869.
- [47] WANG B L, CUI Y J. Transient interlaminar thermal stress in multi-layered thermoelectric materials[J]. *Appl Therm Eng*, 2017, 119: 207–214.
- [48] XIE J M, HAO W Q, WANG F H. Crack propagation of planar and corrugated solid oxide fuel cells during cooling process[J]. *Int J Energ Res*, 2019, 43(7): 3020–3027.
- [49] LI Q, CAO G, ZHANG X, et al. Effects of non-planar interface and electrode parameters on the residual stress of solid oxide fuel cell[J]. *Int J Energ Res*, 2021, 45(2): 2432–2444.
- [50] CASSIDY M, LINDSAY G, KENDALL K. The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes[J]. *J Power Sources*, 1996, 61(1–2): 189–192.
- [51] FOUQUET D, MULLER A C, WEBER A, et al. Kinetics of oxidation and reduction of Ni/YSZ cermets[J]. *Ionics*, 2003, 9(1–2): 103–108.
- [52] LAURENCIN J, DELETTE G, MOREL B, et al. Solid oxide fuel cells damage mechanisms due to Ni-YSZ re-oxidation: Case of the anode supported cell[J]. *J Power Sources*, 2009, 192(2): 344–352.
- [53] HAUCH A, HAGEN A, HJELM J, et al. Sulfur poisoning of SOFC anodes: Effect of overpotential on long-term degradation[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(6): F734–F743.
- [54] MURRAY E P, TSAI T, BARNETT S A. Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ cathodes: An impedance spectroscopy study[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 110(3–4): 235–243.
- [55] NAKAJO A, VAN HERLE J, FAVRAT D. Sensitivity of stresses and failure mechanisms in SOFCs to the mechanical properties and geometry of the constitutive layers[J]. *Fuel Cells*, 2011, 11(4): 537–552.
- [56] HEENAN T, ROBINSON J B, LU X, et al. Understanding the thermo-mechanical behaviour of solid oxide fuel cell anodes using synchrotron X-ray diffraction[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 314: 156–164.
- [57] RAJU K, KIM S, YU J H, et al. Rietveld refinement and estimation of residual stress in GDC–LSCF oxygen transport membrane ceramic composites[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(9): 10293–10298.
- [58] CHEN Z, WANG X, GIULIANI F, et al. Fracture toughness of porous material of LSCF in bulk and film forms[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(7): 2183–2190.
- [59] HUANG, KEQIN. Electrode performance test on single ceramic fuel cells using as electrolyte Sr- and Mg-doped LaGaO₃[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(10): 3620.
- [60] YOKOKAWA H, SAKAI N, HORITA T, et al. Thermodynamic and kinetic considerations on degradations in solid oxide fuel cell cathodes[J]. *J Alloy Compd*, 2008, 452(1): 41–47.
- [61] JANG I, KIM S, KIM C, et al. Interface engineering of yttrium stabilized zirconia/gadolinium doped ceria bi-layer electrolyte solid oxide fuel cell for boosting electrochemical performance[J]. *J Power Sources*, 2019, 435: 226776.
- [62] SUN Y, HE S, SAUNDERS M, et al. A comparative study of surface segregation and interface of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} electrode on GDC and YSZ electrolytes of solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2021, 46(2): 2606–2616.
- [63] KEANE M, MAHAPATRA M K, VERMA A, et al. LSM–YSZ interactions and anode delamination in solid oxide electrolysis cells[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2012, 37(22): 16776–16785.
- [64] VIRKAR A V, NACHLAS J, JOSHI A V, et al. Internal precipitation of molecular oxygen and electromechanical failure of zirconia solid electrolytes[J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(11): 3382–3390.
- [65] RALPH J, SCHOELER A, KRUMPELT M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Sci*, 2001, 36(5): 1161–1172.
- [66] CLAUSEN C, BAGGER C, BILDE-SRENSEN J B, et al. Microstructural and microchemical characterization of the interface between La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ and Y₂O₃-stabilized ZrO₂[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 70–71(18): 59–64.
- [67] HU B, KEANE M, MAHAPATRA M K, et al. Stability of strontium-doped lanthanum manganite cathode in humidified air[J]. *J Power Sources*, 2014, 248: 196–204.
- [68] MAI A, HAANAPPEL V A, UHLENBRUCK S, et al. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: part I. variation of composition[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(15–16): 1341–1350.
- [69] YANG M, YAN A, ZHANG M, et al. Effects of GDC interlayer on performance of low-temperature SOFCs[J]. *J Power Sources*, 2008, 175(1): 345–352.
- [70] LENSER C, ZHANG J, RUSSNER N, et al. Electro-chemo-mechanical analysis of a solid oxide cell based on doped ceria[J]. *J Power Sources*, 2022, 541: 231505.
- [71] HENEKA M J, IVERS-TIFFEE E. Influence of high current cycling on the performance of SOFC single cells[J]. *J Fuel Cell Sci Tech*, 2012,

- 9(1): 1–6.
- [72] KHAN M Z, MEHRAN M T, SONG R-H, et al. Effects of applied current density and thermal cycling on the degradation of a solid oxide fuel cell cathode[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2018, 43(27): 12346–12357.
- [73] YOKOKAWA H, SUZUKI M, YODA M, et al. Achievements of NEDO durability projects on SOFC stacks in the light of physicochemical mechanisms[J]. *Fuel Cells*, 2019, 19(4): 311–339.
- [74] LIU D J, ALMER J, CRUSE T. Characterization of Cr poisoning in a solid oxide fuel cell cathode using a high energy X-ray microbeam[J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(5): B744–B750.
- [75] ZHANG X, PARBEY J, YU G, et al. Thermal stress analysis of solid oxide fuel cells with chromium poisoning cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(14): F1224.
- [76] XU Y, YU S, ZHANG Y, et al. Analysis of thermal stress in a solid oxide fuel cell due to the sulfur poisoning interface of the electrolyte and cathode[J]. *Energ Fuels*, 2021, 35(3): 2674–2682.
- [77] PARK K, YU S, BAE J, et al. Fast performance degradation of SOFC caused by cathode delamination in long-term testing[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2010, 35(16): 8670–8677.
- [78] CHINDA P, WECHSATOL W, CHANCHAONA S, et al. Microscale modeling of an anode-supported planar solid oxide fuel cell[J]. *Fuel Cells*, 2011, 11(2): 184–199.
- [79] LI Q, LIANG L Y, GERDES K, et al. Phase-field modeling of three-phase electrode microstructures in solid oxide fuel cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(3): 033909.
- [80] ABDELJAWAD F, VOLKER B, DAVIS R, et al. Connecting microstructural coarsening processes to electrochemical performance in solid oxide fuel cells: An integrated modeling approach[J]. *J Power Sources*, 2014, 250: 319–331.
- [81] ANANDAKUMAR G, KIM J H. A thermomechanical fracture modeling and simulation for functionally graded solids using a residual-strain formulation[J]. *Int J Fracture*, 2010, 164(1): 31–55.
- [82] JOULAEI N, MAKRAZI A, AHZI S, et al. Prediction of crack propagation paths in the unit cell of SOFC stacks[J]. *Int J Mech Mater Des*, 2009, 5(3): 217–230.
- [83] NGUYEN B N, KOEPEL B J, AHZI S, et al. Crack growth in solid oxide fuel cell materials: From discrete to continuum damage modeling[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(4): 1358–1368.
- [84] MATSUDAIRA T, JANG B K, KIM S D, et al. Effect of water vapor on static fatigue behavior of a nickel/yttria-stabilized zirconia composite[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2017, 125(5): 416–418.
- [85] KLEMENS T, CHUNG C, LARSEN P H, et al. The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature SOFCs[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(11): A2186–A2192.
- [86] GOUTIANOS S, FRANDSEN H L, SORENSEN B F. Fracture properties of nickel-based anodes for solid oxide fuel cells[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(15): 3173–3179.
- [87] XUE Y J, HE C R, LIU M, et al. Effect of phase transformation of zirconia on the fracture behavior of electrolyte-supported solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2019, 44(23): 12118–12126.
- [88] RADOVIC M, LARA-CURZIO E, NELSON G. Fracture toughness and slow crack growth behavior of Ni-YSZ and YSZ as a function of porosity and temperature[C]//30th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2006, 27: 373–381.
- [89] CELIK S, IBRAHIMOGLU B, MAT M D, et al. Micro level two dimensional stress and thermal analysis anode/electrolyte interface of a solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2015, 40(24): 7895–7902.
- [90] CLAGUE R, SHEARING P R, LEE P D, et al. Stress analysis of solid oxide fuel cell anode microstructure reconstructed from focused ion beam tomography[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(21): 9018–9021.
- [91] XIANG Y, DA Y L, ZHONG Z, et al. Thermo-mechanical stress analyses of solid oxide fuel cell anode based on three-dimensional microstructure reconstruction[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2020, 45(38): 19791–19800.
- [92] YU X, ZHENG Z, ZHENJUN J. Thermo-mechanically coupled peridynamic modelling of fracture formation in solid oxide fuel cell anode[J]. *ECS Trans*, 2021, 103(1): 1011–1019.
- [93] KWOK K, JØRGENSEN P S, FRANDSEN H L. Computation of effective steady-state creep of porous Ni-YSZ composites with reconstructed microstructures[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(9): 2873–2880.
- [94] ABAZA A, MEILLE S, NAKAJO A, et al. Fracture of porous ceramics: Application to the mechanical degradation of solid oxide cell during redox cycling[J]. *ECS Trans*, 2021, 103(1): 1151–1163.
- [95] LI Q, XUE D, FENG C, et al. Fracture simulation of Ni-YSZ anode microstructures of solid oxide fuel cells using phase field method[J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(7): 073507.
- [96] DELETTE G, LAURENCIN J, USSEGLIO-VIRETTA F, et al. Thermo-elastic properties of SOFC/SOEC electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2013, 38(28): 12379–12391.
- [97] VAIDYA S, KIM J H. Finite element thermal stress analysis of solid oxide fuel cell cathode microstructures[J]. *J Power Sources*, 2013, 225: 269–276.
- [98] LIU Y L, HAGEN A, BARFOD R, et al. Microstructural studies on degradation of interface between LSM-YSZ cathode and YSZ electrolyte in SOFCs[J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180(23–25): 1298–1304.
- [99] ZHANG X, YU S, WANG M, et al. Thermal stress analysis at the interface of cathode and electrolyte in solid oxide fuel cells[J]. *Int Commun Heat Mass*, 2020, 118: 104831.
- [100] JOO J H, JEONG J, KIM S Y, et al. Mosaic-shaped cathode for highly durable solid oxide fuel cell under thermal stress[J]. *J Power Sources*, 2014, 247: 534–538.