

固体氧化物电解池平行流道流动不均匀性优化模拟

章大海, 史晓峰, 侯啸海, 罗 云, 蒋文春

(中国石油大学(华东)新能源学院, 山东 青岛 266580)

摘 要: 氢能是一种具有高能量密度、无污染的可再生能源。当前, 固体氧化物电解水制氢技术(SOEC)对于流场分布的关注较少, 而平行流道的流动不均匀性会显著影响 SOEC 的反应效率和使用寿命。本研究结合燃料电池中对反应物流动情况的研究建立了电化场、传热场、流场的多物理场耦合仿真模型研究反应物在电解中的分布情况, 按照不同的流道宽度比改变平行流道的流道宽度, 设计了一种新型 Z 型平行流场。结果表明: 与传统 Z 型流场相比, 8 000 A/m² 电流密度下水蒸气摩尔分数不均匀系数由 0.1520 下降至 0.0304, 电解质局部电流密度差值由 6 000 A/m² 下降至 2 000 A/m², 温差由 105.9 K 下降至 97.2 K, 均匀性有明显的提升。各个电流密度下, 在出口处的产氢速率上升 7% 左右, 在相同时间内可以产生更多的氢气, 提高了制氢的效率。

关键词: 固体氧化物电解池; 流道结构优化; 流场分布; 数值模拟

中图分类号: TQ116.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1687-11

网络出版时间: 2024-03-11



固体氧化物电解池(SOEC)技术具有无可比拟的转化效率, 而且在较高的工作温度下具有良好的热力学和动力学特性^[1]。SOEC 是固体氧化物燃料电池(SOFC)的逆反应, 并且该装置作为一种电化学单元既可以在燃料电池的模式下运行产生电能和热能, 也可以在电解的模式下运行产生氢气^[2]。SOFC 在不断地发展历程中, 出现了几种不同类型的流道形式, 其中, 平板式制作简单易于成型, 成为目前商用最广泛的结构之一^[3-4]。平板式的 SOEC 在 SOFC 的基础上仍然广泛的被采用。平行流场是最简单的设计, 它由多个平行路径通道直接连接到通道进出口^[5]。Jackson 等^[6]对比了不同形式的平行流场, 用于在平面燃料电池中分配试剂的平行通道配置(例如 Z 型)提供了较低的总压降但是观察到平行配置中的流动不均匀, 并导致中间通道中的试剂匮乏。正确估计固体氧化物电解池的热、电和气体特性的空间分布, 可以提高其安全性和使用寿命^[7]。

有研究表明 SOEC 平板式单电池的传热过程与 SOFC 不同^[8]。虽然 SOEC 平板式单电池可以看作是 SOFC 的逆向模式, 但其质量和电流运输方向是完全不同的。与 SOFC 通常以放热模式运行不同, SOEC 平板式单电池的运行可以是吸热、放热或热

中性。温度存在差异就有可能导致应力分布不均匀, 最终导致不同层之间的分离^[9]。从 SOFC 模型中得出的相关结论不能准确预测 SOEC 平板式单电池。SOEC 平板式单电池的流场设计, 可以显著优化组分和电流的传输路径, 以达到更好的电解效率。考虑到多物理场对电解性能的影响, SOEC 平板式单电池的流场设计和优化具有重要意义。一般来说, SOEC 平板式单电池平行通道中的分布不均匀可能是由通道尺寸的变化、不同的流动长度、不均匀的污垢、密度和粘度的变化导致的, 其中包括平行通道中不均匀的流动阻力^[10]。通过优化 SOEC 的几何结构, 包括管与流形的连接位置、流形的尺寸和管的数量等, 可以降低描述流动分布均匀性的流速比^[11]。Lin 等^[12]实验结果表明, 含有指状大孔隙的支架比含有随机分布和扭曲孔隙的支架具有更好的蒸汽电解性能。电极支架中直开孔的存在不仅有利于减缓浓度极化, 而且有利于降低活化极化。流场优化对提高固体氧化物电解槽的性能有明显作用。由于工作温度高, 固体氧化物电解池(SOEC)内部没有液态水, 但由于温度、气体浓度、电流密度等分布极不均匀, 流场优化仍需大规模应用。

为了提高平行流场中流动分布的均匀性, Liu

收稿日期: 2023-08-05。 修订日期: 2023-10-23。

基金项目: 山东省自然科学基金资助(ZR2023ME036)。

第一作者: 章大海(1978—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-08-05. Revised date: 2023-10-23.

First author: ZHANG Dahai (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dhzhang@upc.edu.cn

等^[13]提出了一种微分布器,对流场进行改造可以显著提高流场分布的均匀性并且随着微分配器尺寸的减小,最大输出功率密度不断增大。Duhn 等^[14]利用计算流体动力学(CFD)模型,对固体氧化物电池(SOC)的气体分布器进行了优化设计,优化设计的流动均匀性指标值为 0.978,发现可获得的总转化率与流动均匀性成正比,同时发现沿平行通道的温度梯度不会影响流动均匀性,而通道之间的温差会影响流动均匀性。Dong 等^[15]为了提高堆内单个燃料电池之间的流动均匀性,研究了各种各样的歧管,认为现有的流形很难获得满意的均匀性,而且难以扩大规模,因此,设计并优化了一种树形模块化流形,气流均匀性可达到 0.99 左右。Xu 等^[16]建立了一个三维的多流道模型,该流道形式的模型在入口处的入口速度设置相同,实际的模型流道并不能在多流道中保持相同的入口速度,而是一个集成的入口,在进入有效反应面积的时候会有不同的速度入口。在集成入口和反应入口之间需要一个流速的再分配,这会导致反应不均匀性,影响电解槽的性能。Kang 等^[17]通过建立三维模型,在不同操作条件和几何模型下进行了参数化研究,将工作电压分为激活、浓度、欧姆过电位,分析了 SOEC 内部行为,发现通过提高水蒸气摩尔分数、减小电极厚度、增加电极孔隙率可以提高电化性能,主要是通过减小扩散路径和增强电极内部的扩散提高电化性能。Wang 等^[18]采用多孔材料代替传统的肋道结构,可将电解电压需求降低 0.062 V,新设计的流场能保证物质浓度分布更加均匀,最大温差减小 3.81 K。但是与传统流场相比,多孔介质流场具有较大的扩散阻力,当相对流动距离较长时,可能会导致下游气体浓度不足。Lin 等^[19]为了定量评价和比较平面 SOFC 装置中燃料速度分布的不均匀程度,建立了电堆的三维模型,并提出了评价流动均匀性的定量指标—不均匀系数。

综上所述,虽然 SOFC 与 SOEC 属于可逆反应,但仍有不同,SOFC 的相关结论并不能完全应用于 SOEC。针对 SOEC 材料寿命研究较多,流道结构优化的研究相对较少。采用增加气体分布器、不同口径的歧管都对 SOEC 结构具有较大的改动,可能提升 SOEC 的密封难度或者影响 SOEC 使用寿命。采用多孔介质流道替代传统的流道提升了组分均匀性但会导致流动过程中流速较低。Zhang 等^[20]以均匀性指数为目标函数,基于流体流动和电网类比的假设,对质子交换膜燃料电池流道进行了优化设计。

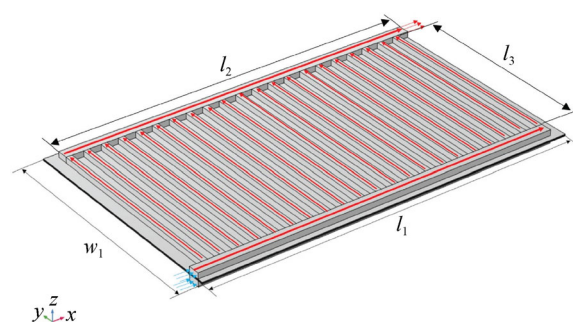
本工作在其二维解析模型的基础上,利用 COMSOL 多物理场耦合模型,建立了新型流道结构的三维模型,改善了 Z 型流道中部区域反应物缺失的流动不均匀问题,降低了温度和组分的不均匀性,提高了氢气的出口速度和产热功率。

1 SOEC 模型建立

1.1 几何模型

图 1 为平板式 SOEC 的平行流道几何结构示意图,流动方向如图中箭头所示,蓝色箭头为入口边界。主要由氢气反应电极、固体电解质、氧气反应电极组成^[21]。SOEC 长度 l_1 为 65 mm,宽度 w_1 为 40 mm。图 2 为局部放大图。由图 2 可见,流道高度 h_4 为 1 mm,歧管的长度 l_2 为 63 mm,歧管宽度 w_2 为 2 mm,平行流道长度 l_3 为 34 mm,平行流道宽度 w_4 为 1 mm,如表 1 所示。

传统流道为均匀宽度,本工作研究变宽度流道结构,定义流道宽度比 q ,中间流道宽度为 D_1 ,如图 3 所示。



l_1 is length of solid oxide electrolytic cells (SOEC). l_2 is length of the manifold. l_3 is length of parallel channel. w_1 is width of solid oxide electrolytic cells.

图 1 平行流道示意图

Fig. 1 Schematic diagram of parallel flow channel

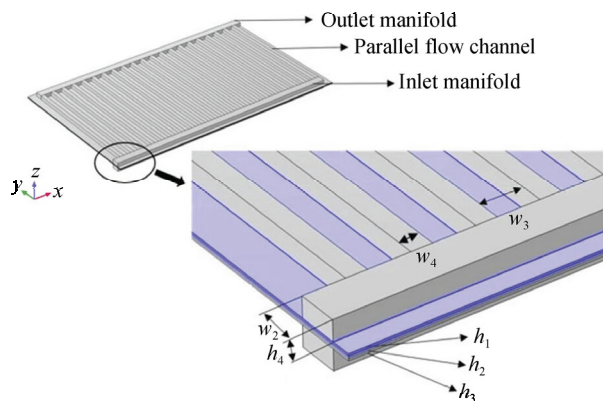


图 2 电解质局部放大图

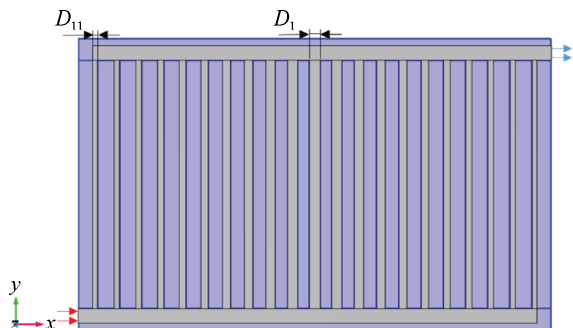
Fig. 2 Local enlarged view of electrolyte

表 1 几何模型参数

Table 1 Geometric model parameter

Structure	l_1	l_2	l_3	w_1	w_2	w_3	w_4	h_1	h_2	h_3	h_4
Parameter/mm	65	63	34	40	2	2	1	0.1	0.1	0.1	1

w_2 is width of manifold. w_3 is width of rib. w_4 is width of flow channel.



D_1 is width of middle channel.

图 3 流道示意图

Fig. 3 Schematic diagram of flow channel

21 个平行流道的宽度总和为 S_{21} , 计算公式如下:

$$S_{21} = 2D_1 \frac{1-q^{11}}{1-q} - D_1 \quad (1)$$

式中: q 为第 $n+1$ 个流道宽度与第 n 个流道宽度比, 如式(2):

$$q = \frac{D_{n+1}}{D_n} \quad (2)$$

1.2 边界条件和基本假设

根据实际情况, 采用恒定电流模式, 在上下极板添加恒定的电流密度, 设置 SOEC 的边界条件如表 2 所示。

在模型建立的过程中, 保证质量、动量、组分、能量方程守恒, 还需要与电化学模型耦合。使用“反应流”耦合节点将流体流动物理场和物质传递物理场耦合, 流体流动速度场和压力场用来求解物质传递, 物质传递密度用来求解流体流动。使用“电化学热”耦合节点将电化学物理场和传热物理场耦合, 求解电解过程中的温度变化和产生的热量。使用“非等温流动”耦合节点将流体流动物理场和传热物理场耦合。在涉及的众多物理场耦合中, 着重关注本工作流场、电场和温度场的耦合, 忽略过程中的一些次要因素, 进行如下假设: 混合气体是由理想气体组成; 多孔电极是各项同性; 流速较低, 流动状态为稳定的层流。

表 2 边界条件

Table 2 Boundary conditions

Parameters	Inlet temperature/K	Operating pressure/atm	Hydrogen electrode inlet component	Oxygen electrode inlet component	Oxygen inlet flow/(L·min ⁻¹)	Hydrogen inlet flow/(L·min ⁻¹)
Value	1 073	1	90%H ₂ O+10%H ₂	79%N ₂ +21%O ₂	0.96	0.96

1 atm=101.325 kPa.

1.3 控制方程

1.3.1 电化学模型 SOEC 的基本原理是水蒸气在电的作用下被电解生成氢气和氧气, 如式(3)。氢电极和氧电极三相界面的半反应如式(4)和式(5)。



在实际电解过程中, 由于极化过电位、浓度过电位、欧姆过电位的存在, SOEC 外电源接入的电压要高于平衡电位, 平衡电位和过电位之和为外界电源, 可以表示为^[17]:

$$V = U + U_{\text{act,c}} + U_{\text{act,a}} + U_{\text{con,c}} + U_{\text{con,a}} + U_{\text{ohm}} \quad (6)$$

式中: V 为理论电解电压, V; U 为平衡电位, V;

$U_{\text{act,c}}$ 为阴极活化过电位, V; $U_{\text{act,a}}$ 为阳极活化过电位, V; $U_{\text{con,c}}$ 为阴极浓度过电位, V; $U_{\text{con,a}}$ 为阳极浓度过电位, V; U_{ohm} 为欧姆过电位, V。

U 表示平衡电位, 由 Nernst 方程计算, 其计算方程如下:

$$U = U_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad (7)$$

式中: U_0 为标准电势, V; R 为通用气体常数, $R=8.314\,29\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; F 为 Faraday 常数, C/mol; P 为物质分压, Pa; T 为温度, K。

活化过电位和电荷转移电流密度之间的关系可以通过 Butler-Volmer 方程表达, 其计算方程如下:

$$j = j_{0,\text{el}} \left(\exp \left(\frac{\alpha z F U_{\text{act,el}}}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1-\alpha) z F U_{\text{act,el}}}{RT} \right) \right) \quad (8)$$

式中: j 为电流密度, A/m^2 ; $j_{0,i}$ 为交换电流密度, A/m^2 ; α 为电子转移系数, $\alpha=0.5$; z 为阴极转移系数, $z=2$ 。

浓度过电位公式如下:

$$U_{\text{con,c}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}^1 P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0 P_{\text{H}_2}^1} \right) \quad (9)$$

$$U_{\text{con,a}} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{P_{\text{O}_2}^1}{P_{\text{O}_2}^0} \right) \right]^{1/2} \quad (10)$$

式中: $P_{\text{H}_2}^1$ 为氢气在电解质界面分压, Pa ; $P_{\text{H}_2}^0$ 为氢气在电极界面分压, Pa ; $P_{\text{H}_2\text{O}}^1$ 为水蒸气在电解质界面的分压, Pa ; $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ 为水蒸气在电极界面的分压, Pa ; $P_{\text{O}_2}^1$ 为氧气在电解质界面的分压, Pa ; $P_{\text{O}_2}^0$ 为氧气在电极界面的分压, Pa 。

由于电阻的存在, 当电流流过电极、电解质时会产生欧姆电势, 由于电解质的电导率远低于电极的电导率, 通常认为电解质的欧姆过电位起主导作用, SOEC 的电解质离子过电位如下:

$$U_{\text{ohm}} = 2.99 \times 10^{-5} J L_e \exp \left(\frac{10\,300}{T} \right) \quad (11)$$

式中: L_e 为电解质的厚度, mm 。

在电解质中的离子运输和在多孔电极的电子运输, 如式:

$$\nabla(-\sigma \nabla \varphi) = S \quad (12)$$

式中: i 是电流密度, A/m^2 ; σ 是电导率, S/m ; φ 是电势, V ; S 是反应源项, A/m^3 。

1.3.2 气流模型 在气体流道中, 求解 N-S 方程作为控制方程, 其中包含质量守恒方程和动量守恒方程, 求解流场的速度和压力如式^[22]:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (13)$$

$$\rho(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \nabla \cdot [-p \cdot \vec{I} + \vec{K}] + \vec{F} \quad (14)$$

式中: ρ 是混合气体密度, kg/m^3 , 由物质扩散方程提供; p 是气体压力, Pa ; $\vec{K}$ 是黏性应力张量, Pa , 与气体速度、动力黏度及温度有关; $\vec{F}$ 是体积力矢量, N/m^3 。

在多孔电极中, 求解基于 N-S 方程改进的 Brinkman 方程, 求解流场的速度和压力, 如式:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u}) = Q_m \quad (15)$$

$$\frac{1}{\varepsilon_p} \rho(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \frac{1}{\varepsilon_p} = \quad (16)$$

$$\nabla \cdot [-p \cdot \vec{I} + \vec{K}] - \left(\frac{\mu}{\chi} + \frac{Q_m}{\varepsilon_p^2} \right) \vec{u} - \vec{F}_\beta + \vec{F}$$

式中: Q_m 是质量源项, $\text{kg}/(\text{m}^3/\text{s})$; ε_p 是电极孔隙率; μ 是动力黏度, $\text{kg} \cdot \text{s}/\text{m}$; κ 是渗透率 m^2 ; F_β 是 Forcheheimer 阻力项, $\text{kg} \cdot \text{s}^2/\text{m}^2$, 由惯性力引起的;

$\left(\frac{\mu}{\chi} + \frac{Q_m}{\varepsilon_p^2} \right) \vec{u}$ 是渗透项。

1.3.3 物质扩散模型 求解混合物扩散各气体的质量分数, 多组分扩散方程如式:

$$\rho(\vec{u} \cdot \nabla) \omega_i + \nabla J_i = R_i \quad (17)$$

式中: J_i 是质量扩散通量, $\text{kg} \cdot \text{s}/\text{m}^2$, 使用 Maxwell-Stefan 模型求解; ω_i 是各种气体的质量分数; R_i 是物质生产和消耗的源项, $\text{kg} \cdot \text{s}/\text{m}^3$ 。

R_i 由式计算:

$$R_i = \frac{c_i i_v}{nF} \quad (18)$$

式中: c_i 是各种物质的化学当量系数; i_v 是电化学反应的体积电流密度, A/m^3 ; n 是电化学反应中参与电子的个数。

ρ 为混合气体密度由式计算:

$$\rho = \frac{p \sum x_i M_i}{RT} \quad (19)$$

式中: x_i 是物质的摩尔分数, M_i 是物质的摩尔质量, g/mol 。

J_i 由 Maxwell-Stefan 方程计算, 如式:

$$J_i = -\rho \omega_i \sum_k D_{ik} \vec{d}_k + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \quad (20)$$

式中: D_i^T 是热扩散系数, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$; D_{ik} 是 Maxwell-Stefan 扩散系数, m^2/s , 由式计算:

$$D_{ik} = \frac{D_{\text{ref}} \cdot T^{1.75}}{p \cdot \left(V_i^{\frac{1}{3}} + V_k^{\frac{1}{3}} \right)} \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_k} \right) \quad (21)$$

式中: D_{ref} 是参考扩散率, m^2/s ; V 是物质的动力学体积, cm^3 。

在多孔介质中, 由式计算:

$$D_{\text{eff}} = D_{ik} \cdot \left(\frac{\varepsilon_p}{t_0} \right)^{1.5} \quad (22)$$

式中: ε_p 是孔隙率; t_0 是曲折率。

1.3.4 传热模型 经典的传热控制方程求解 SOEC 的温度, 如式:

$$\rho c_p \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q \quad (23)$$

式中: ρ 是密度, kg/m^3 ; c_p 是恒压热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; k 是导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; Q 是热源, W/m^3 , 使用电场的总功耗密度计算。模型的物性参数由表 3 给出。

表 3 物性参数
Table 3 Physical parameter

Parameters	Value
Electrolyte conductivity/($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	$3.34\times 10^4\cdot\exp(-10\ 300/T)$
Hydrogen electrode conductivity/($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	$3.27\times 10^6-1\ 065.3/T$
Oxygen electrode conductivity/($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	$4.2\times 10^7/T\cdot\exp(-1\ 150/T)$
Hydrogen electrode porosity	0.37
Oxygen electrode porosity	0.375
Permeability/ m^2	6.2×10^{-13}
Hydrogen electrode thermal conductivity/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	13.1
Oxygen electrode thermal conductivity/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	9.6
Electrolyte thermal conductivity/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	2.16
Heat capacity of hydrogen electrode/($\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{kg}^{-1}$)	500
Oxygen electrode heat capacity/($\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{kg}^{-1}$)	450
Heat capacity of an electrolyte/($\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{kg}^{-1}$)	500
Oxygen electrode density/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	5 620
Hydrogen electrode density/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	6 500
Electrolyte density/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	5 480
Hydrogen electrode exchange current density/($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	5 300
Oxygen electrode exchange current density/($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	2 000

2 结果与讨论

2.1 模型验证

极化曲线是指在电化学中,通过测量电流与电压之间的关系得到的曲线。可以反映电化学反应的速率快慢、计算极化电阻以及通过判断所需施加的外界电压的高低来判断电解过程中极化损失的高低^[23]。图 4 为极化曲线对比图。在极化曲线上,横轴表示电流密度,纵轴表示电压。通过验证极化曲线的方

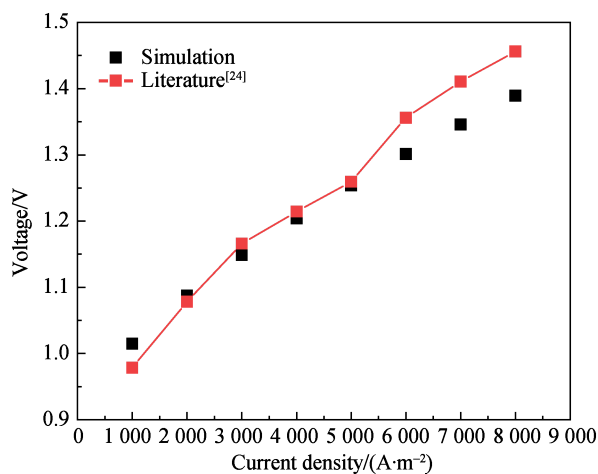


图 4 极化曲线
Fig. 4 Polarization curve

式对建立的模型进行准确性验证,将模型的尺寸和相关的物理参数采用文献中提供的参数,由图 1 可见本工作建立的模型与文献[24–25]中的极化曲线基本吻合,最大误差在 5%以下,证明所建模型的准确性。

2.2 结果分析

2.2.1 流道宽度比的影响 在流道总宽度不变的情况下 $S_{21}=21$,采用不同的流道宽度比 q , $D_1=2$ 时, $q=0.859$; $D_1=1.75$ 时, $q=0.888$; $D_1=1.5$ 时, $q=0.92$; $D_1=1.25$ 时, $q=0.957$; $D_1=1$ 时, $q=1$ 。采用流道水蒸气摩尔分数的不均匀系数描述流道反应物的均匀性,消除了均值不同带来的影响。其中,不均匀系数越大证明离散程度越高,均匀性越差,不均匀系数越小,均匀性越好,计算公式如式(24)所示:

$$CV = \sigma / \mu \quad (24)$$

式中: CV 为不均匀系数; σ 为标准差; μ 为均值。

当流道宽度比为 0.92 时,均匀性最高。图 5 为流道宽度比对不均匀系数的影响。由图 5 可见,在 $8\ 000\ \text{A}/\text{m}^2$ 电流密度下,当流道宽度比为 0.92 时,均匀性最高,不均匀系数最小为 0.030 4,远低于未改变流道宽度比时的不均匀系数 0.152。随着电流密度的增加水蒸气的不均匀系数也不断增加,在不同电流密度下,不均匀系数随着流道宽度比增加,不均匀系数先减小后增加,当流道宽度比在 0.92 时,SOEC 流道不均匀系数在各个电流密度下均小于其他流道宽度比。因此,选择流道宽度比为 0.92 对流道进行优化。

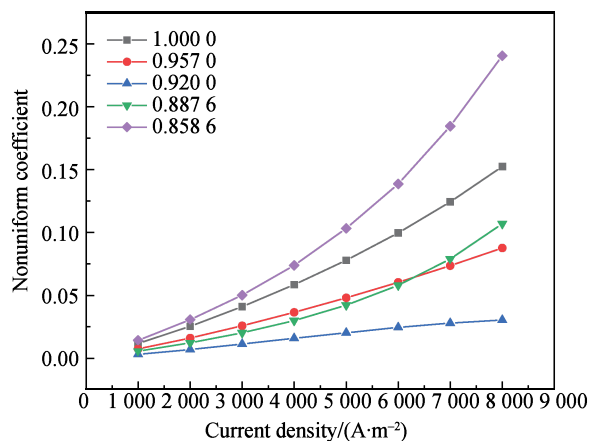
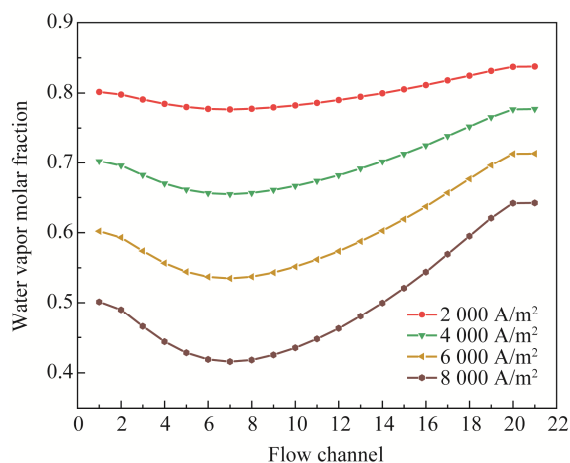


图 5 流道宽度比对不均匀系数的影响
Fig. 5 Effect of runner width ratio on inhomogeneity coefficient

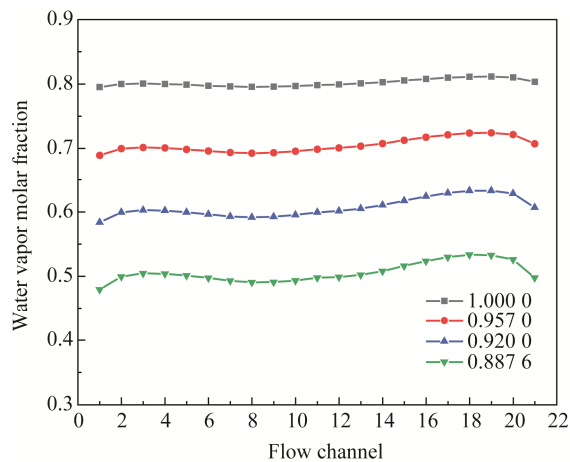
2.2.2 SOEC 水蒸气摩尔分数 流道结构对水蒸气组分分布具有很大的影响,图 6 为优化前后流道在不同电流密度下各个流道的水蒸气摩尔分数分布图。由图 6 可见,在低电流密度下各个流道的水蒸

气摩尔分数变化不大。由图 6a 可见, 在高电流密度下, 两端水蒸气摩尔分数远高于中间水蒸气摩尔分数。由图 6b 可见, 在优化后的流道中, 在各个电流密度下, 各个流道水蒸气的摩尔分数变化较小。中间部分水蒸气缺失, 消耗的水蒸气不能及时通过对流来提供, 降低了电解池的效率, 增加了 SOEC 的组分不均匀性。为了更好的解释不均匀现象发生的原因, 进行了未施加电场的纯流动模拟, 如图 7 所示。在没有电解反应的时候, 平行流道内的流动速度在中间区域要远低于两端, 更低的流速就会导致物质的扩散作用变得更加显著, 而对流现象则相对较弱, 此时, 物质的扩散过程是主要的, 而较弱的对流现象不利于反应物水蒸气的对流补充。

图 8 为 $8\,000\text{ A/m}^2$ 电流密度水蒸气摩尔分数分布。由图 8a 可见, 在 $8\,000\text{ A/m}^2$ 电流密度下, 中间流道流动阻力更大, 流速减慢, 水蒸气更容易向三相界面扩散。由图 8b 可见, 优化后流道中间明显没



(a) Pre-optimization



(b) Post-optimization

图 6 优化前后水蒸气摩尔分数

Fig. 6 Water vapor molar fraction before and after optimization

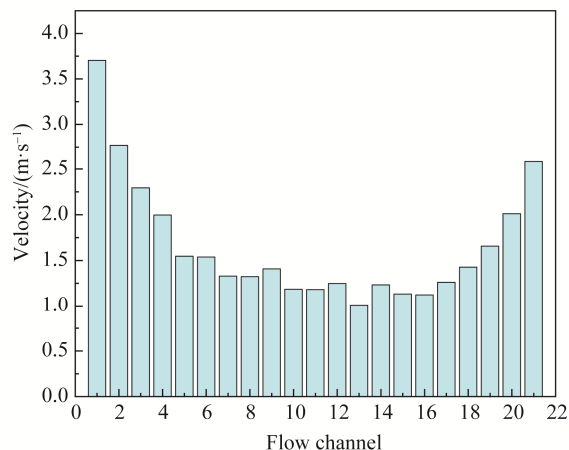
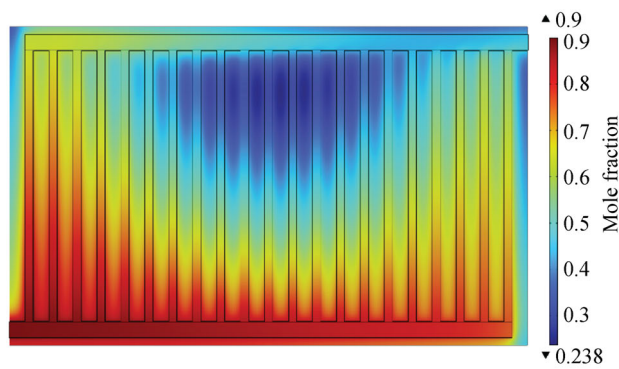
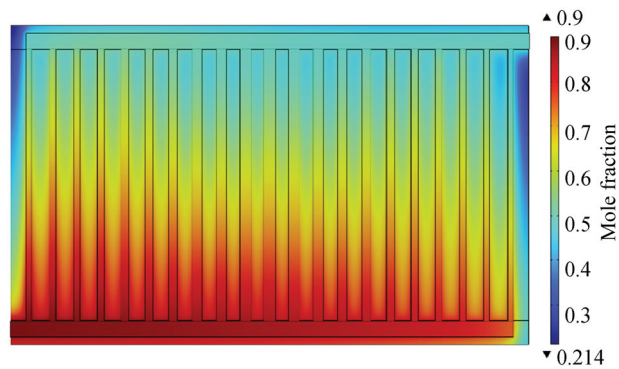


图 7 未通电模型平行流道速度分布

Fig. 7 Velocity distribution of parallel flow paths for unenergized models



(a) Pre-optimization

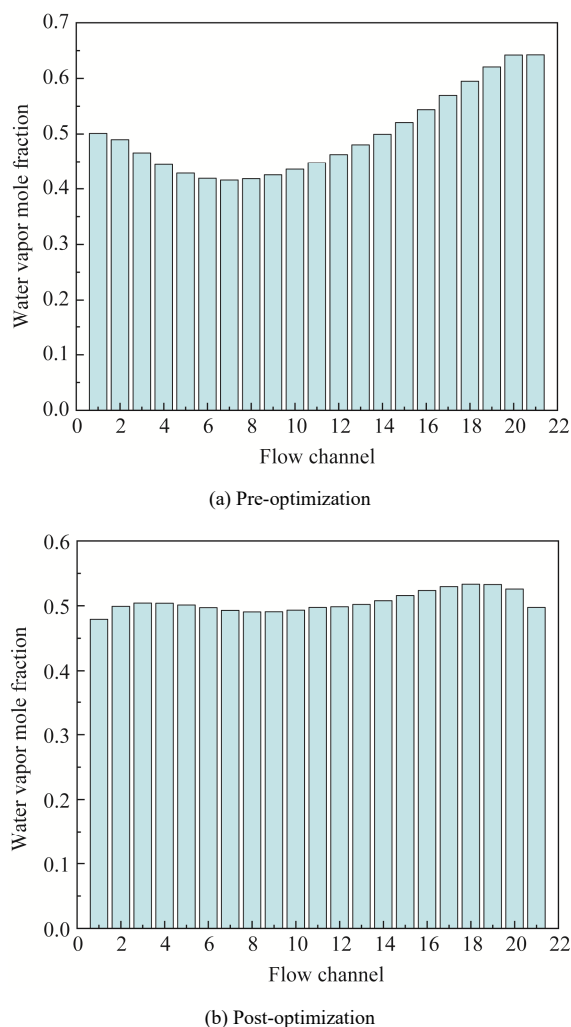


(b) Post-optimization

图 8 $8\,000\text{ A/m}^2$ 电流密度水蒸气摩尔分数分布Fig. 8 $8\,000\text{ A/m}^2$ current density water vapor mole fraction distribution

有水蒸气低摩尔分数区, 流场分布更加均匀。图 9 为 $8\,000\text{ A/m}^2$ 电流密度水蒸气摩尔分数柱状图。由图 9 可见, 中间流道最低水蒸气摩尔分数相比于两端流道最高水蒸气摩尔分数降低了 35.3%, 而优化后流道中水蒸气摩尔分数分布更加均匀, 水蒸气摩尔分数最低流道相比于最高流道仅下降 10.2%。

2.2.3 电解质局部电流密度 电解质局部电流密度的高低反映了电化学反应在该位置的反应速率快

图 9 8 000 A/m² 电流密度水蒸气摩尔分数柱状图Fig. 9 8 000 A/m² histogram of current density water vapor mole fraction

慢。图 10 为优化前后 8 000 A/m² 电流密度局部电流密度。由图 10a 可见, 局部电流密度与水蒸气摩尔分数分布相同, 在 8 000 A/m² 电流密度下, 未优化流道局部电流中间流道与入口处相差 6 000 A/m² 左右。由图 10b 可见, 优化后局部电流密度中间流道与入口处相差仅 2 000 A/m² 左右。这说明优化前后局部电流密度均匀性大大提高, 同时也说明水蒸气电解速率更加均匀, 电化学反应不会产生在中间流道处产生集中, 由于未优化流道水蒸气摩尔分数分布不均匀导致的极化损失也会降低, 有利于对 SOEC 性能的提升。

2.2.4 压降 随着电解的进行, 流道中的水蒸气逐渐被氢气取代, 气体粘度减小, 优化后流道相比于优化前中部区域水蒸气缺失, 具有更大的流动均匀性, 导致优化后的流道流速增加, 进出口总压降增加, 如图 11 所示。

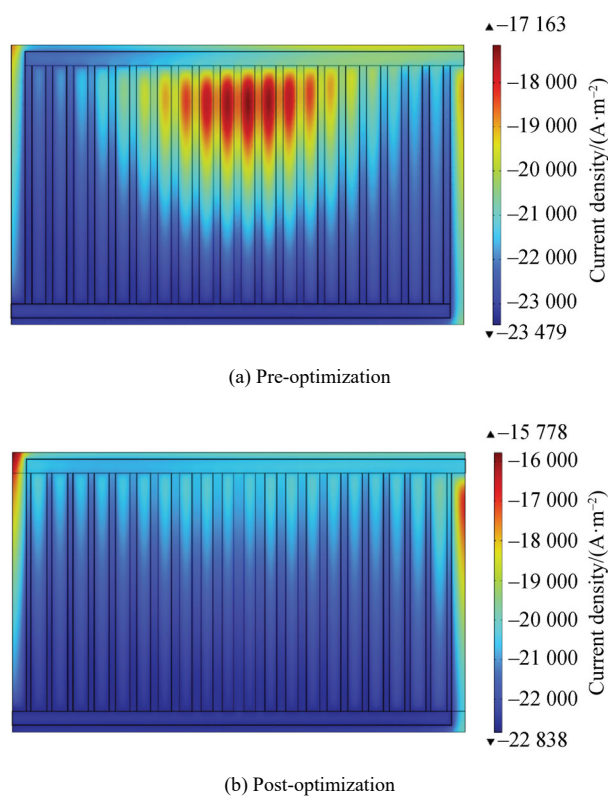
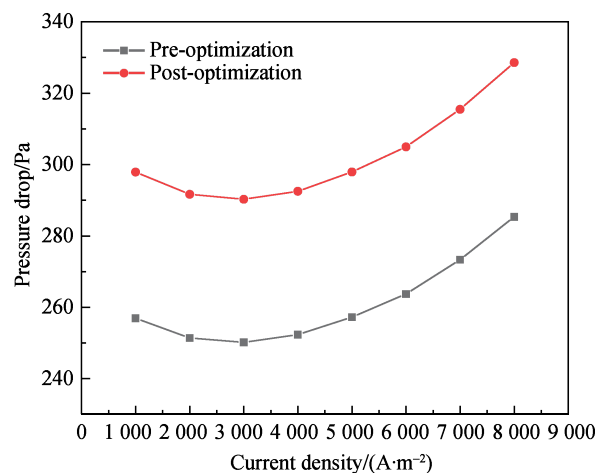
图 10 优化前后 8 000 A/m² 电流密度局部电流密度Fig. 10 Local current density before and after optimization 8 000 A/m² current density

图 11 优化前后压降对比图

Fig. 11 Comparison of voltage drop before and after optimization

2.2.5 温度 SOEC 在 1 000 K 左右的高温下电解水制氢。高温的工作环境会产生较大的热应力, 尤其是在温度不均匀的时候, 不同的部件之间的热膨胀系数不同, 就会导致更大的热应力, 可能导致 SOEC 中出现裂纹, 甚至导致 SOEC 失效^[26]。即使在相同的部件之间, 过大的温差仍然可能导致相同膨胀系数下同一部件产生不同的热应力, 导致 SOEC 的损坏, 更低的温差有利于提升 SOEC 的寿

命^[27]。图 12 为优化前后出入口处温度对比图。经分析,发现 6000 A/m^2 是个临界值。在低于 6000 A/m^2 时,会发生吸热反应,在高于 6000 A/m^2 时,会发生放热反应,为了更详细的展示操作电流密度对温度的影响,选取了 2 个电流密度,分别是 1000 A/m^2 和 8000 A/m^2 ,其优化前后的电解池从入口到出口的温度分布分别如图 13 和图 14 所示。由图 13 可见,

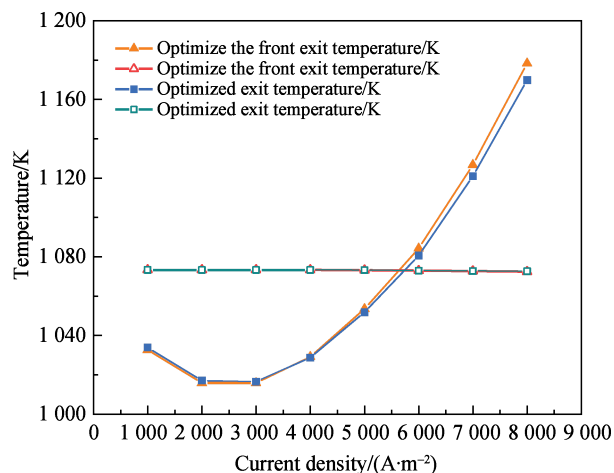


图 12 优化前后出入口处温度对比图

Fig. 12 Comparison of temperature at the entrance and exit before and after optimization

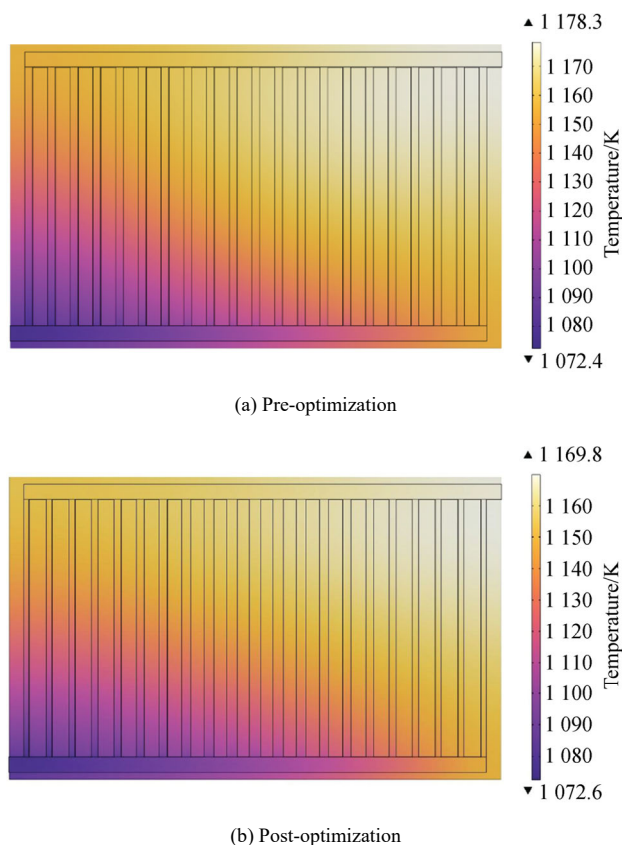


图 14 8000 A/m^2 电流密度温度变化

Fig. 14 8000 A/m^2 current density temperature change

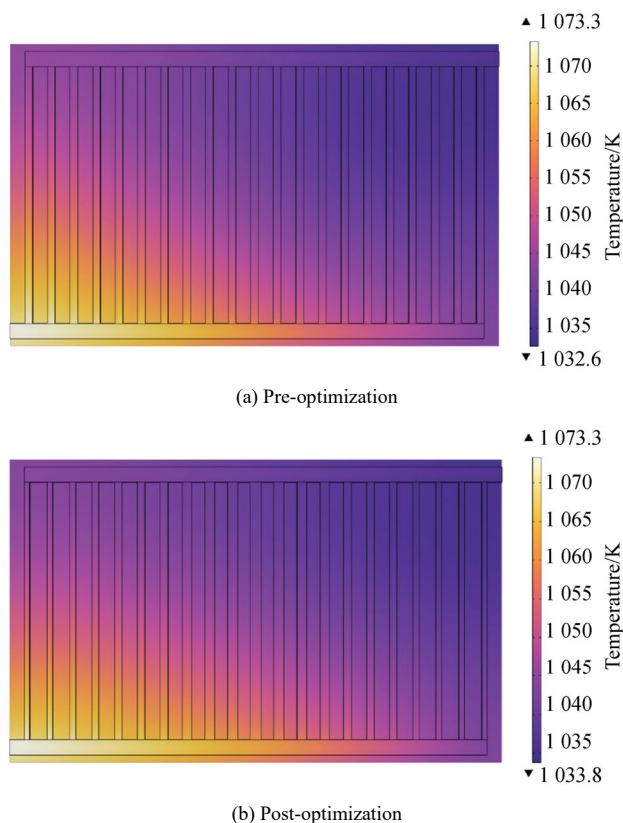


图 13 1000 A/m^2 电流密度温度变化

Fig. 13 1000 A/m^2 current density temperature change

温度以对角线形式降低,未优化流道温度由 1073.3 K 下降到 1032.6 K ,温差为 40.7 K ;优化后流道由 1073.3 K 下降至 1033.8 K ,温差为 39.5 K ,优化后流道温差下降了 1.2 K 。由图 14 可见,温度以对角线形式升高,未优化流道温度由 1072.4 K 上升到 1178.3 K ,温差 105.9 K ;优化后流道由 1072.6 K 上升到 1169.8 K ,温差 97.2 K ,优化后的流道温差降低了 8.7 K 。

2.2.6 产氢效率 优化前后的出口氢气通量如图 15 所示。随着电流密度升高,电化学反应速率增加,电解消耗的水蒸气和产生的氢气增加。优化后的流道相比优化前的流道出口氢气通量增加较小,在各个电流密度下,单位面积氢气增加的质量流量平均为 0.00134 kg/s ,增加了 5% 左右,氢气的密度为 0.089 kg/m^3 ,将增加的出口氢气通量换算为标准状况下的体积流量为 $54.4 \text{ m}^3/\text{h}$,增幅明显。由图 15 可见,氢气质量通量随着电流密度增加不断增加,优化之后的出口氢气通量均高于优化前的出口氢气通量,氢气的热值为 $1.43 \times 10^8 \text{ J/kg}$ 。图 16 为不同电流密度下优化前后氢气体积流量的增加量。氢气的热值与出口氢气通量的乘积可得到单位面积的产热功率,单位面积的产热功率与出口面积的乘积可计

算产热功率,如图 17 所示,优化后产热功率在各个电流密度下均高于优化前。

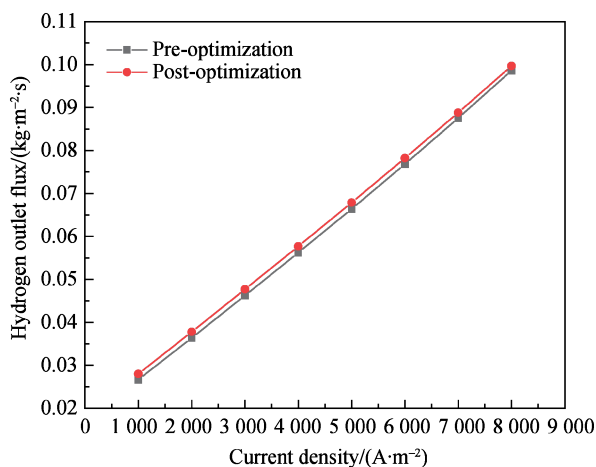


图 15 优化前后出口氢气通量

Fig. 15 Exit hydrogen flux before and after optimization

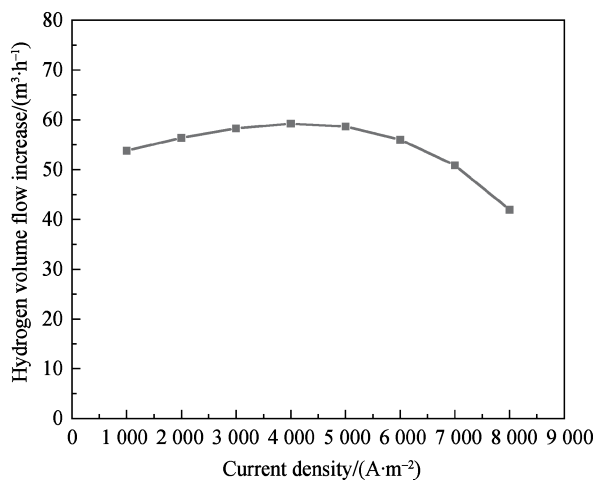


图 16 优化前后增加的氢气体积流量

Fig. 16 Increased volume flow rate of hydrogen before and after optimization

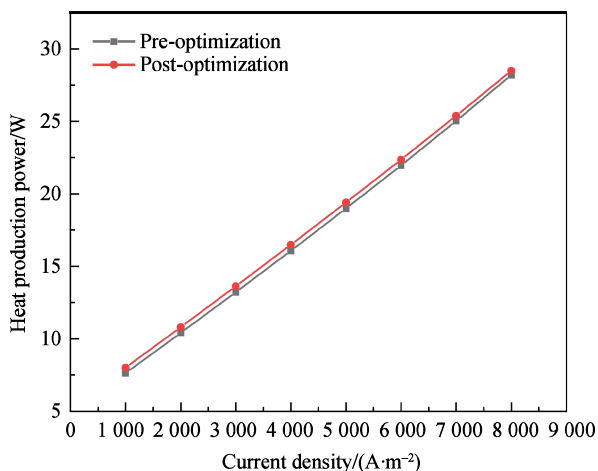


图 17 优化前后产热功率对比图

Fig. 17 Comparison of heat production power before and after optimization

3 结论

1) 通过 COMSOL 软件建立了 Z 型平板固体氧化物电解池三维模型,耦合了电化学反应场、流体流动物理场和传热物理场,模拟了流道中水蒸气摩尔分数、局部电流密度、压降、温度和产热功率的情况。

2) 针对 Z 型平行流道,提出新的流道结构,模拟了不同的流道宽度比对 SOEC 组分分布均匀性的影响,在流道宽度比为 0.92 时,水蒸气摩尔分数不均匀系数最小,SOEC 组分分布最均匀。

3) 对比了传统的 Z 型流道和优化之后的 Z 型流道,优化之后的流道在组分分布和温度分布的均匀性上明显提升,不均匀系数由 0.1520 下降至 0.0304。氢气出口速度提升,在各个电流密度下速度均提升 7% 左右。

4) 在 SOEC 中,温度分布由入口向出口呈现阶梯型分布,优化之后流道结构的温差由 105.9 K 下降至 97.2 K,同时电流密度均匀说明电化学反应速度均匀,降低了因为电化学热产生热应力集中点的风险。

参考文献:

- [1] HAUCH A, KÜNGAS R, BLENNOW P, et al. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis[J]. Science, 2020, 370(6513): eaba6118.
- [2] KÖNIGSHOFER B, BOŠKOSKI P, NUSEV G, et al. Performance assessment and evaluation of SOC stacks designed for application in a reversible operated 150 kW rSOC power plant[J]. Appl Energy, 2021, 283: 116372.
- [3] YAKABE H, OGIWARA T, HISHINUMA M, et al. 3D model calculation for planar SOFC[J]. J Power Sources, 2001, 102(1/2): 144–154.
- [4] 许竞翔,唐磊,杨钧,等. 对称双阴极固体氧化物燃料电池阴极流道影响的数值模拟[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 1907–1915.
XU Jingxiang, TANG Lei, YANG Jun, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 1907–1915.
- [5] YAN W M, CHEN C Y, MEI S C, et al. Effects of operating conditions on cell performance of PEM fuel cells with conventional or interdigitated flow field[J]. J Power Sources, 2006, 162(2): 1157–1164.
- [6] JACKSON J M, HUPERT M L, SOPER S A. Discrete geometry optimization for reducing flow non-uniformity, asymmetry, and parasitic minor loss pressure drops in Z-type configurations of fuel cells[J]. J Power Sources, 2014, 269: 274–283.
- [7] XIA Z P, DENG Z H, JIANG C, et al. Modeling and analysis of cross-flow solid oxide electrolysis cell with oxygen electrode/electrolyte interface oxygen pressure characteristics for hydrogen production[J]. J Power Sources, 2022, 529:

- 231248.
- [8] LUO Y, SHI Y X, LI W Y, et al. Dynamic electro-thermal modeling of co-electrolysis of steam and carbon dioxide in a tubular solid oxide electrolysis cell[J]. *Energy*, 2015, 89: 637–647.
- [9] ZHANG Z, YU Y T, CHENG F P, et al. Numerical study on the inhomogeneity of the contact layer between solid oxide electrolysis cell anode and the interconnect[J]. *Fuel Cells*, 2022, 22(5): 205–211.
- [10] ALBAGHDADI M, ALJANABI H. Effect of operating parameters on the hygro-thermal stresses in proton exchange membranes of fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2007, 32(17): 4510–4522.
- [11] ZHAO C, YANG J J, ZHANG T, et al. Numerical simulation of flow distribution for external manifold design in solid oxide fuel cell stack[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(10): 7003–7013.
- [12] LIN J, CHEN L, LIU T, et al. The beneficial effects of straight open large pores in the support on steam electrolysis performance of electrode-supported solid oxide electrolysis cell[J]. *J Power Sources*, 2018, 374: 175–180.
- [13] LIU H C, YANG W M, TAN J, et al. Numerical analysis of parallel flow fields improved by micro-distributor in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Energy Convers Manag*, 2018, 176: 99–109.
- [14] DUHN J D, JENSEN A D, WEDEL S, et al. Optimization of a new flow design for solid oxide cells using computational fluid dynamics modelling[J]. *J Power Sources*, 2016, 336: 261–271.
- [15] DONG J, XU X H, XU B. CFD analysis of a novel modular manifold with multi-stage channels for uniform air distribution in a fuel cell stack[J]. *Appl Therm Eng*, 2017, 124: 286–293.
- [16] XU Z L, ZHANG X W, LI G J, et al. Comparative performance investigation of different gas flow configurations for a planar solid oxide electrolyzer cell[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(16): 10785–10801.
- [17] KANG J, PARK J, BAE J. 3-dimensional numerical analysis of solid oxide electrolysis cells (SOEC) steam electrolysis operation for hydrogen production[C]//ASME 2014 12th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology. Boston, Massachusetts, USA. American Society of Mechanical Engineers, 2014, 45882: V001T08A001.
- [18] WANG Y, DU Y M, NI M, et al. Three-dimensional modeling of flow field optimization for co-electrolysis solid oxide electrolysis cell[J]. *Appl Therm Eng*, 2020, 172: 114959.
- [19] 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.
- [20] ZHANG W G, HU P, LAI X M, et al. Analysis and optimization of flow distribution in parallel-channel configurations for proton exchange membrane fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2009, 194(2): 931–940.
- [21] 李勇勇, 马征, 冷志忠, 等. 固体氧化物电解池氧电极的研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(4): 523–536.
LI Yongyong, MA Zheng, LENG Zhizhong, et al. *J Ceram*, 2021, 42(4): 523–536.
- [22] 宋明, 王文慧, 杜传胜, 等. 平板式固体氧化物燃料电池多物理场耦合建模[J]. *工程热物理学报*, 2021, 42(9): 2401–2408.
SONG Ming, WANG Wenhui, DU Chuansheng, et al. *J Eng Thermophys*, 2021, 42(9): 2401–2408.
- [23] 刘翌. 固体氧化物电池电解海水制氢性能研究[D]. 上海大学, 2022.
LIU Zhao. Study on the performance of solid oxide battery for hydrogen production by electrolysis of seawater[D]. Shanghai: Shanghai University, 2022.
- [24] GONZÁLEZ D, ROJAS L, ROSALES J, et al. Computational model for a high temperature electrolyzer coupled to a HTTR for efficient nuclear hydrogen production[C]//International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2015. 2015.
- [25] O'BRIEN J E, MCKELLAR M G, HARVEGO E A, et al. High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy—summary of system simulation and economic analyses[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35(10): 4808–4819.
- [26] 李强强, 马帅, 李国君, 等. 固体氧化物燃料电池热应力失效研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(4): 1066–1077.
LI Qiangqiang, MA Shuai, LI Guojun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(4): 1066–1077.
- [27] 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.

Simulations on Flow Non-uniformity in Parallel Channel of Solid Oxide Electrolysis Cells

ZHANG Dahai, SHI Xiaofeng, HOU Xiaohai, LUO Yun, JIANG Wenchun

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

Extended Abstract

Introduction The importance of environmental protection leads to the development on new energy hydrogen production technology. High-temperature solid oxide hydrogen production technology is widely investigated because of its non-polluting production process and close to 100% hydrogen production efficiency. However, the solid oxide electrolytic cell (SOEC) cannot be commercialized because of its short effective service life, in which the electrode degradation effect caused by the uneven distribution of reactant water

vapor is one of the important reasons for the short life span of the SOEC. The flow inhomogeneity of the conventional parallel flow channel significantly affects the reaction efficiency and service life of solid oxide electrolytic cells, and the flow uniformity is dependent on the geometry of the SOEC flow channel. For the flow characteristics of the conventional Z-type solid oxide electrolytic cell, the molar fraction of water vapor gradually decreases from the two ends to the middle region, which affects the performance of SOEC. To improve the uniformity of water vapor distribution from the structure, a new channel structure was designed to change the width of the channel in accordance with a certain cross-sectional area ratio. The cross-sectional area of the channel from the two ends to the middle could be gradually increased to enhance a supply of water vapor in the middle region, so as to make the overall distribution of water vapor in the SOEC more uniform, eliminate the electrode degradation effect and prolong the service life of the solid oxide electrolytic cell.

Methods The total cross-sectional area of the entire flow channel remained unchanged. Based on the characteristic of the water vapor mole fraction of the conventional Z-type flow channel that decreases regularly from the two sides to the middle, a control variable method was adopted according to a certain ratio of the width of the flow channel to calculate the size of the cross-sectional area of each channel. Different water vapor mole fractions of the different flow channels were used. A three-dimensional model of a Z-type flat plate solid oxide electrolysis cell with uniform and non-uniform channel widths was proposed. The continuity equation, momentum equations, energy equation, species transport equation coupled with the Nernst equation and the BV equation were numerically solved by a software named COMSOL to simulate the water vapor molar fraction, local current density, pressure drop, temperature and heat production power in the flow channel. The flow field characteristics of the conventional Z-type flow channel and the improved channel structure were obtained via simulating the process of solid oxide electrolysis of water.

Results and discussion The non-uniformity coefficient at electric current densities from $1\,000\text{ A/m}^2$ to $8\,000\text{ A/m}^2$ at different channel width ratios (*i.e.*, 1.000 0, 0.957 0, 0.920 0, 0.887 6, and 0.858 6) are simulated. The lowest inhomogeneity coefficients of the solid oxide electrolytic cell are obtained at all current densities when the channel width ratio is 0.920 0. Also, the non-uniformity increases with the increase of current density. When the current density is $8\,000\text{ A/m}^2$, the non-uniformity coefficient is 0.152 for the traditional channel, but the non-uniformity coefficient for the optimized channel is 0.030 4 at a channel width ratio of 0.920 0, indicating that the distribution of water vapor mole fraction in the solid oxide electrolysis cell is the most uniform, with the difference in water vapor molar fractions between the middle and two end channels is only 10.2%. The hydrogen production rate is increased by 7%, compared to the traditional channel. Meanwhile, as the water vapor distribution becomes more uniform, the temperature difference of the solid oxide electrolytic cell decreases from 105.9 K to 97.2 K. The temperature uniformity is also significantly improved, thus reducing the electrode degradation effect and the risk of thermal stress concentration due to the electrochemical heat.

Conclusions Changing the width ratio of Z-type channel could affect the distribution of water vapor. In the absence of water vapor in the middle region of the Z-channel, the flow field uniformity of the Z-channel optimized at a width ratio of 0.920 0 could be greatly improved. The main reason was that the cross-sectional area of the flow channel in the middle region was proportionally expanded, so that more water vapor was provided to the part lacking water vapor in the middle, and the electrolytic capacity of the electrolytic cell could be developed. The effect of electrode degradation was eliminated. This study indicated that the flow field inhomogeneity of the parallel flow channel itself could be mitigated via changing the geometry of the solid oxide electrolytic cell, which was more advantageous in terms of reprocessing cost and effectiveness rather than adding a flow distributor or using metal foam filling to improve the flow field distribution uniformity.

Keywords solid oxide electrolysis cell; channel structure optimization; flow field distribution; numerical simulation