

梯度孔隙阳极对固体氧化物燃料电池蠕变损伤影响

宋 明¹, 夏凡辰¹, 王炳英², 张玉财³, 汪 玉⁴, 吴 琼⁵

(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; 4. 山东科技大学交通学院, 山东 青岛 266590; 5. 中国石油大学(华东)海洋与空间信息学院, 山东 青岛 266580)

摘 要: 梯度孔隙阳极固体氧化物燃料电池(SOFC)的多物理场耦合行为对其长期高温服役性能具有重要影响。本工作构建了电化学-气体流动-物质传递-温度-固体力学耦合的多物理场模型, 并结合蠕变延性耗竭理论开发了蠕变损伤计算方法, 研究了不均匀温度场条件下一种梯度孔隙阳极的 SOFC 蠕变损伤演化与裂纹扩展机制。结果表明: 均匀温度场假设低估了 SOFC 构件中的等效应力, 并改变了应力分布特征; 梯度孔隙阳极设计使 SOFC 上连接体在 64 kh 时首先达到临界损伤值, 裂纹萌生于燃料出口 40 mm 肋外表面, 呈表面裂纹形态, 并在 80 kh 时裂纹长度扩展至 32 mm。通过对不同阳极孔隙率设计的蠕变损伤分析表明, 梯度孔隙阳极设计的 SOFC 相比阳极孔隙率分别为 0.2、0.3 和 0.4 的均匀孔隙阳极 SOFC, 其寿命分别提高了 31.4%、26.4%和 17.9%。研究结果揭示了此种梯度孔隙阳极在长期高温服役中的潜在优势, 为 SOFC 的结构优化设计提供了理论依据。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 梯度孔隙阳极; 多物理场耦合建模; 延性耗竭理论; 蠕变损伤

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2219-10

网络出版时间: 2025-05-29



固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种将化学能转化为电能的装置, 与传统发电设备相比, 它具有燃料使用灵活、无噪音、低排放和高转换效率等优点, 近年来受到持续的关注^[1-2]。SOFC 长期在高温(600~1000 °C)下运行, 由于阳极电极-电解质-阴极电极、金属连接体和密封材料之间的热膨胀系数不匹配以及温度梯度的共同作用, 如果不匹配导致的应力过大则会在短时间内造成电池产生严重分层与翘曲^[3-4], 导致电池失效。如果不匹配导致的应力尚不足够在短时间引起结构失效, 那么电池长期高温运行在这样的应力下会使各构件发生较大的蠕变损伤, 萌生裂纹使得 SOFC 发生泄漏, 这些都是阻碍 SOFC 商业化和工业化的重要原因之一。

多孔电极的热膨胀系数、弹性模量、泊松比、物质扩散、电化学反应、有效导电率等参数与它的孔隙率密切相关^[5-8], 是决定 SOFC 关键构件性能的

主要因素。当首次向电池提供氢气时, 阳极材料为氧化镍-氧化钇稳定的氧化锆(NiO-YSZ)由于化学反应被转化为 Ni-YSZ。由于 NiO 还原为 Ni, 阳极层的孔隙率及其物理和机械性能将发生变化^[9-10], 阳极结构的孔隙体积分数显著增加, 材料性能发生改变^[11], 在长期高温服役条件下, 这可能会影响其结构完整性和可靠性。因此, 研究多孔电极孔隙对 SOFC 高温蠕变损伤影响具有重要意义。

目前, 国内外学者对于 SOFC 的多孔电极孔隙率的影响已开展了大量研究。Kong 等^[12]首先提出通过改进阳极微观结构改善 SOFC 的综合性能, 并加工出新型的多层 Ni-YSZ 阳极结构, 对阳极功能层分多个子层, 多层结构中的孔隙半径随 Ni 的含量呈现梯度变化。Asmani 等^[13]研究了孔隙率对烧结氧化铝杨氏模量和泊松比的影响, 发现杨氏模量随孔隙率增大呈线性下降。于建国等^[14]建立了 SOFC

收稿日期: 2025-01-14。 修订日期: 2025-03-01。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB4001501); 国家自然科学基金(51805543, 52275167, 52405160); 中央高校基本科研业务费专项(23CX03009A); 山东省自然科学基金青年项目(ZR2022QE218)。

第一作者: 宋 明(1984—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 宋 明(1984—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-01-14. Revised date: 2025-03-01.

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

E-mail: songmingx@gmail.com

Correspondent author: SONG Ming (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: songmingx@gmail.com

三维数值模型, 进行电化学分析, 研究结果表明当阳极孔隙率在 0.3~0.4 之间, 阳极孔隙率的增加有助于阳极气体的迁移, 因此 SOFC 表现出较好的电化性能, 但其未考虑阳极孔隙率的变化对其力学性能的影响。Pihlatie 等^[15]利用脉冲激励技术测定了不同 Ni/NiO-YSZ 复合材料的弹性模量, 发现 Ni/NiO-YSZ 复合材料的机械性能取决于温度、孔隙率和氧化还原循环次数。Luo 等^[16]建立了 SOFC 柔性密封有限元型, 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, 但分析是假设 SOFC 处于均匀温度场中, 未考虑不均匀温度场的温度梯度影响, 且未考虑孔隙率对物质传递、电化性能等多物理场的影响。Selcuk 等^[10]给出了 SOFC 的有效杨氏模量和剪切模量的测量结果, 同时讨论了这些参数与孔隙率之间的关系。付佩等^[17]建立了具有梯度孔隙阳极的 SOFC 有限元模型, 通过对比梯度孔隙阳极 SOFC 与均匀孔隙阳极 SOFC 模型, 发现相比于均匀孔隙阳极 SOFC 的输出功率, 梯度孔隙阳极设计的 SOFC 可以提高约 9%, 显著提高了电池的电化性能。

综上所述, 已有众多文献研究了孔隙率对 SOFC 电化性能的影响以及假设均匀温度场下的热应力分布等。然而, SOFC 在工作时内部温度场并非是均匀的, 必须考虑多物理场耦合作用下真实的温度和应力分布, 鲜有文献关注到在多物理场耦合作用下, 阳极孔隙率对长时间高温运行的 SOFC 蠕变

损伤和裂纹扩展规律的影响。因此, 本研究基于课题组先前对 SOFC 多物理场建模和研究的基础^[11, 18–19], 建立了多物理场耦合作用下梯度孔隙阳极 SOFC 模型, 结合 Wen-Tu 蠕变延性耗竭理论, 通过联合 COMSOL 多物理场求解的高效性和 ABAQUS 非线性收敛性强的优势, 建立了 SOFC 的有限元模型, 对单个平板式 SOFC 单元进行了蠕变损伤与裂纹扩展规律分析, 研究结果揭示了梯度孔隙阳极在长期高温服役中的潜在优势, 为 SOFC 结构完整性和可靠性结构优化设计提供了理论依据与数据支持。

1 方法

1.1 多物理场耦合结合蠕变损伤理论建模

1.1.1 几何模型 由于 SOFC 单元堆呈对称形状, 为简化模型, 为提高求解效率, 建立如图 1a 所示的单电池面对称模型进行分析。图 1b 为梯度孔隙阳极 SOFC 面对称结构几何示意图, 其中在电池长度方向上视图以 0.1 的比例显示。图 1c 为 SOFC 的 x - y 截面示意图, 可见 SOFC 的单元主要由金属连接体、燃料流道、阳极多孔电极、电解质、阴极多孔电极和气体流道组成, 其中阳极多孔电极分为阳极支撑层、阳极功能层 1 和阳极功能层 2。电池长度为 100 mm, 气体流道宽度与高度均为 1 mm。平板式 SOFC 具体使用材料与几何参数如表 1 所示, 其中阳极材料记录的为参与反应前 NiO-YSZ 的数据。

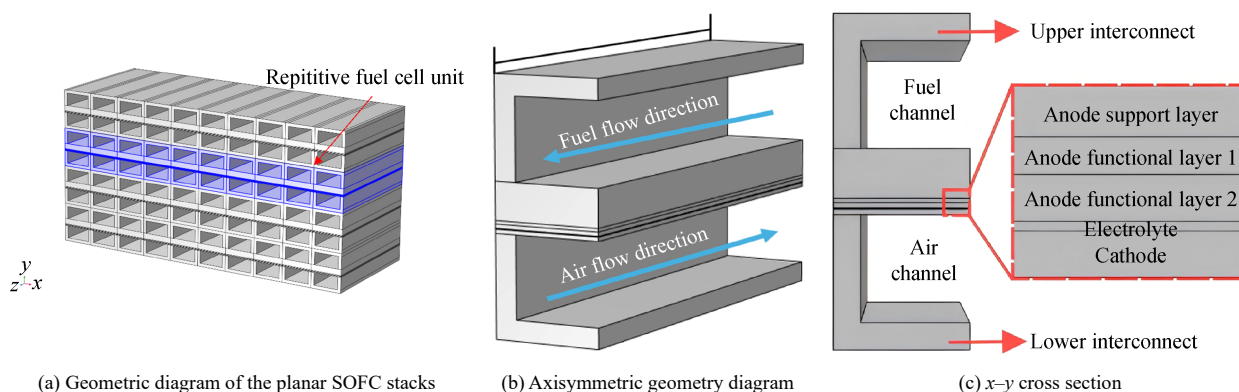


图 1 平板式 SOFC 单元几何模型

Fig. 1 Geometric model of the planar single SOFC

表 1 SOFC 构件材料与几何模型参数

Table 1 Materials and geometric model parameters of the SOFC components

Component	Cathode	Electrolyte	Anode support layer	Anode functional layer 1	Anode functional layer 2	Connector
Material	LSM	YSZ	NiO-YSZ	NiO-YSZ	NiO-YSZ	Crofer 22 APU
Thickness/mm	0.1	0.01	0.3	0.1	0.1	0.125

LSM is lanthanum strontium manganite. YSZ is yttria-stabilized zirconia.

1.1.2 边界条件 SOFC 系统内部涉及复杂的物理化学过程, 在建立传热、电化学反应、物质传递、流体流动多物理场分析过程中需要综合考虑 SOFC 的边界条件, 本工作在宋明等^[11]的多物理场建模基础上进行改进。定义电堆组装温度为 800 °C^[20], 气体流动方式采逆流, 阳极侧金属连接体上表面接地, 阴极侧金属连接体下表面边界电位为 0.7 V, 气体入口温度为 800 °C, 阳极通道入口气体平均速度为 0.4 m/s, 阴极通道入口气体平均速度为 1 m/s, 气体出口边界条件设置为 1 个大气压, 混合物由理想气体组成, 料流道入口处气体为水蒸气(3%, 体积分数)与氢气(97%, 体积分数)的混合气体, 空气流道入口处气体为氮气(79%, 体积分数)与氧气(21%, 体积分数)的混合气体。

1.2 蠕变损伤和失效概率模型及有限元建模

COMSOL Multiphysics 具有较好的多物理场耦合能力, ABAQUS 具有较强的非线性分析与模块开发能力, 因此采取联用 COMSOL-ABAQUS 的研究方法。首先将 COMSOL 计算得到的不均匀温度场作为热载荷施加到 ABAQUS 有限元模型节点上, 然后根据 Wen-Tu 蠕变损伤模型分析阳极孔隙率对 SOFC 蠕变损伤影响。

1.2.1 蠕变损伤理论模型 平板式 SOFC 在高温下运行, 其材料的总应变可以表示为:

$$\varepsilon_t = \varepsilon^{\text{th}} + \varepsilon^e + \varepsilon^c + \varepsilon^p \quad (1)$$

式中: ε_t 为电池组材料的总应变, 无量纲; ε^{th} 为热应变, 无量纲, 见式(2); ε^e 为弹性应变, 无量纲, 由胡克定律计算; ε^c 为蠕变应变, 无量纲, 由 Wen-Tu 模型^[21]控制, 见式(3)~(7); ε^p 为塑性应变, 无量纲, 满足 Von Mises 屈服准则。

$$\varepsilon^{\text{th}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T \alpha(T) dt \quad (2)$$

式中: $\alpha(T)$ 为 T 温度下材料的热膨胀系数, 单位为 $^{\circ}\text{C}^{-1}$; T_{ref} 为无应力参考温度, 单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

根据 Frandsen 等^[22]最近的研究, 在 800 °C 将 NiO-YSZ 还原为 Ni-YSZ 后, 阳极支架的所有应力消失, 因此, T_{ref} 为 800 °C。SOFC 组件材料的各向同性力学属性根据 Xu 等^[4]的研究, 具体参数如表 2 所示。

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^c = \frac{3}{2} B \sigma_{\text{eq}}^{n-1} S_{ij} [1 + \beta_0 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_{\text{eq}}}\right)^2]^{\frac{n+1}{2}} \quad (3)$$

$$\beta_0 = \frac{2\rho}{n+1} + \frac{(2n+3)\rho^3}{n(n+1)} + \frac{(n+3)\rho^3}{9n(n+1)^3} + \frac{(n+3)\rho^4}{108n(n+1)^4} \quad (4)$$

$$\rho = \frac{2(n+1)}{\pi \sqrt{\frac{1+3}{n}}} \omega^{\frac{3}{2}} \quad (5)$$

$$\frac{\varepsilon_f^*}{\varepsilon_f} = \frac{\exp\left[\frac{2}{3} \left(\frac{n-0.5}{n+0.5}\right)\right]}{\exp\left[2 \left(\frac{n-0.5}{n+0.5}\right) \frac{\sigma_m}{\sigma_{\text{eq}}}\right]} \quad (6)$$

$$\omega = \int_0^t \dot{\omega} dt = \int_0^t \frac{\dot{\varepsilon}_c}{\dot{\varepsilon}_f} dt \quad (7)$$

式中: $\dot{\varepsilon}_{ij}^c$ 为蠕变应变率张量, 无量纲; B 和 n 为材料蠕变常数, B 单位为 $(\text{MPa}^{-n} \cdot \text{h}^{-1})$, n 无量纲; S_{ij} 为偏应力, 单位为 MPa; σ_{eq} 为等效应力, 单位为 MPa; σ_m 是静水应力, 单位为 MPa; σ_1 为第一主应力, 单位为 MPa; β_0 是与应力相关函数, 无量纲; ρ 为微裂纹损伤参数, 无量纲; ε_f^* 多轴断裂应变, 无量纲; ε_f 为单轴蠕变断裂应变, 无量纲, 由单轴蠕变试验获得; ω 为损伤量从 0 到 1, 表示材料初始无损伤到裂纹产生完全失效, 无量纲; ε_c 为等效蠕变应变, 无量纲。根据 Jiang 等^[23]的研究, 相关蠕变参数如表 3 所示。蠕变常数 B 和 n 的数据最初来源于 Laurencin 等^[24]、Morales-Rodríguez 等^[25]和 Iguchi 等^[26]所做的四点弯曲蠕变试验所得。

1.2.2 基于等效蠕变应变的失效概率模型 采用 Zhang 等^[27]基于 Weibull 失效概率模型, 考虑蠕变损伤积累对微孔洞和缺陷长大的影响, 建立了多物理场耦合作用下平板式 SOFC 陶瓷电极与时间相关的失效概率模型。

等效蠕变应变的失效概率表达式为:

$$P = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon_{\text{ec}}}{\eta}\right)^m \frac{V_j}{V_0}\right] \quad (8)$$

式中: m 为威布尔模量; V_0 为参考体积; η 为特征应变; ε_{ec} 为等效蠕变应变; V_j 为材料的体积。平板式 SOFC 电极材料的 Weibull 参数^[28]根据 Chang 等^[29]的试验结果得到, 具体数据如表 4 所示。

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 ϕ 发生变化。不同孔隙率 ϕ 下阳极材料的相关物性参数根据 Luo 等^[16]和 Zeng 等^[30]的研究, 弹性模量 E 、泊松比 ν 和热膨胀系数 α 变化如表 5 所示。

表 2 SOFC 构件材料温度相关性能

Table 2 Temperature-dependent properties of the SOFC component materials

<i>T</i> /°C	Anode/Anode support layer (NiO-YSZ)			Electrolyte(YSZ)			Cathode(LSM)			Connector(Crofer 22 APU)			
	<i>E</i> /GPa	$\alpha\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{-1}$	ν	<i>E</i> /GPa	$\alpha\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{-1}$	ν	<i>E</i> /GPa	$\alpha\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{-1}$	ν	<i>E</i> /GPa	$\alpha\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{-1}$	ν	σ_0 /MPa
20	108.0	11.70	0.3	200.0	7.6	0.31	41.0	9.80	0.28	214.0	9.7	0.29	291.0
200	108.0	12.31	0.3	180.0	8.2	0.31	42.4	10.20	0.28	210.0	10.3	0.29	231.0
400	115.0	12.41	0.3	165.0	8.8	0.31	43.8	10.60	0.28	184.0	10.8	0.29	225.0
600	106.8	12.41	0.3	160.8	9.6	0.31	45.2	11.00	0.28	162.0	11.4	0.29	201.0
800	103.3	12.41	0.3	157.3	10.0	0.31	46.6	11.40	0.28	44.0	11.9	0.29	44.0

E is Young’s modulus. α is thermal expansion. ν is poisson’s ratio. σ_0 is characteristic strength.

表 3 SOFC 构件材料蠕变参数

Table 3 Creep parameters of the SOFC component materials

Creep parameter	Anode	Electrolyte	Cathode	Connector
$B/(\text{MPa}^{-n}\cdot\text{h}^{-1})$	2.64×10^{-12}	1.18×10^{-16}	1.27×10^{-13}	3.62×10^{-12}
n	1.7	1.0	1.7	6.0
ε_f	0.02	0.02	0.02	0.60

B and n is the material constant of creep. ε_f is uniaxial creep rupture strain.

表 4 平板式 SOFC 构件材料 Weibull 参数

Table 4 Weibull parameters of the planar SOFC component materials

Material	Anode	Electrolyte	Cathode
m	17.8	3.7	8.6
V_0	0.578	1.210	0.350
η	0.01	0.01	0.01

m is Weibull modulus. V_0 is reference volume. η is characteristic strain.

表 5 随孔隙率变化的阳极材料性能^[16,30]

Table 5 Anode material properties at different porosities

ϕ	0.1	0.2	0.3	0.4
<i>E</i> /GPa	133.4	104.5	81.8	63.4
ν	0.316	0.304	0.295	0.285
$\alpha\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{-1}$	10.2	11.4	12.2	16.2

ϕ is porosity. ν is poisson’s ratio.

于建国等^[14]的研究结果表明当阳极孔隙率在 0.3~0.4 之间时, 阳极孔隙率的增加有助于阳极气体的迁移, 但并未研究阳极孔隙率的变化对 SOFC 力学性能的影响。为了在保证 SOFC 电化学性能的前提下研究孔隙率变化对 SOFC 蠕变损伤与裂纹扩展的影响, 根据孔隙率的变化分为 4 种工况进行具体分析, 研究工况如表 6 所示。其中 case1、case2 和 case3 为均匀孔隙率阳极设计, 阳极孔隙率整体一致, case4 为梯度孔隙阳极设计, 其微观结构示意图如图 2 所示, 孔隙率逐层递减, 4 种工况下的阴极结构保持相同。

表 6 具有不同孔隙率的研究案例分类

Table 6 Classification of study cases based on different porosities

Component	ϕ			
	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	0.4	0.4	0.4	0.4

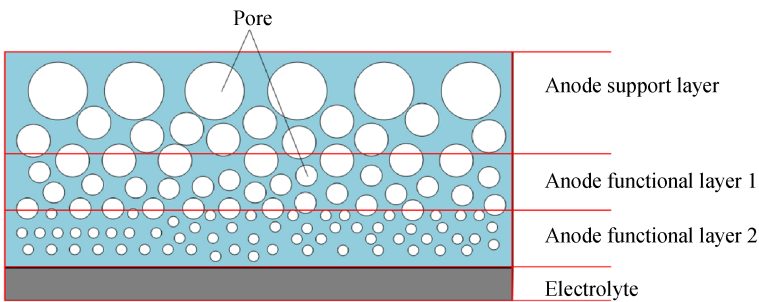


图 2 梯度孔隙阳极微观结构示意图(case4)

Fig. 2 Schematic diagram of microstructure of gradient porosity anode(case4)

1.2.3 力学边界条件 图3所示为单通道SOFC几何模型的网格划分, 采用 C3D8R 单元, 共计 55 000 个单元, 71 912 个节点。在各构件间使用 tie 操作使

各界面粘合在一起, 保持各界面变形协调, 和各界面位移与应变连续, 并将 SOFC 各构件相互作用都考虑在内。在上连接体的上表面与下连接体下表面

及外侧面施加固定约束, 在对称面施加 x 平面对称约束。通过 MATLAB 数据处理将多物理场计算的不均匀温度场通过节点导入 ABAQUS 预定义场得到温度分布如图 4 所示。

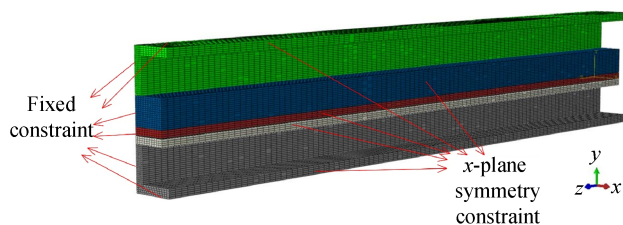


图 3 平板式 SOFC 单元网格划分
Fig. 3 Meshing of the planar single SOFC

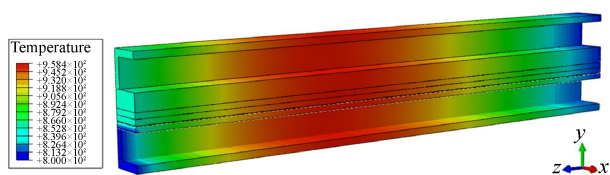


图 4 平板式 SOFC 单元内部不均匀温度场分布
Fig. 4 Non-uniform temperature distribution of the planar single SOFC

2 结果与讨论

根据式(3)建立的基于延性耗竭理论的蠕变模型、式(4)~式(7)的连续介质损伤力学模型, 通过编写 ABAQUS 蠕变损伤子程序, 同时嵌入 USDFLD 子程序, 实现对单通道 SOFC 蠕变损伤及裂纹扩展规律的模拟。定义当 $\omega=0.99$ 时, 试样裂纹的萌生, 裂纹萌生单元即为失效单元。采用 Saanouni 等^[31]所建议的方法, 将失效单元高斯点上的弹性模量降低为初始弹性模量的 $1/10^6$, 该点的应力在后续计算中将一直接近于零, 即代表此处已无承载能力。本工作分析了平板式 SOFC 运行 80 000 h(80 kh)蠕变损伤、裂纹扩展及阳极失效概率。

2.1 均匀温场与非均匀温场分析

针对 case3 考虑多物理场耦合得到的非均匀温度场与不考虑多物理场耦合假设为均匀温度场, 对比了初始运行下热应力分布。图 5 显示了均匀与非均匀温度场下的连接体、阳极支撑、阳极功能层 2、阳极功能层 1、电解质和阴极的等效应力大小。由图 5 可以看出, 对于 SOFC 中每个构件在非均匀温度场下的最大等效应力均高于均匀温度场中的最大等效应力, 但最大等效应力均出现在电解质位置。非均匀温度场下上连接体、阳极支撑、阳极功能层 2、阳极功能层 1、电解质、阴极和下连接体最大应

力分别比均匀温度场高 95%、88%、95%、91%、48%、65%和 96%。因此, 大量文献^[16, 23, 32-33]中基于均匀温度场进行应力失效和蠕变损伤的分析出来的危险应力与位置都是不够准确的, 说明考虑多物理场耦合在非均匀温度场下进行蠕变损伤分析的必要性。气道入口与出口温差由数学模型和边界条件决定的理想状态下的有限元数值计算结果, 可能与实际运行与环境存在一定的偏差。然而, 局部相邻点的温度梯度造成的应力才是导致该点蠕变损伤的直接原因。基于大量系统的研究, 提出了各部件核心参数达到 80 kh 运行时蠕变应变累计速率应为 $\leq 1.0 \times 10^{-6}/h @ 750^\circ\text{C}$, 在此阈值条件下得到的局部温度差阈值为 0.9°C 。

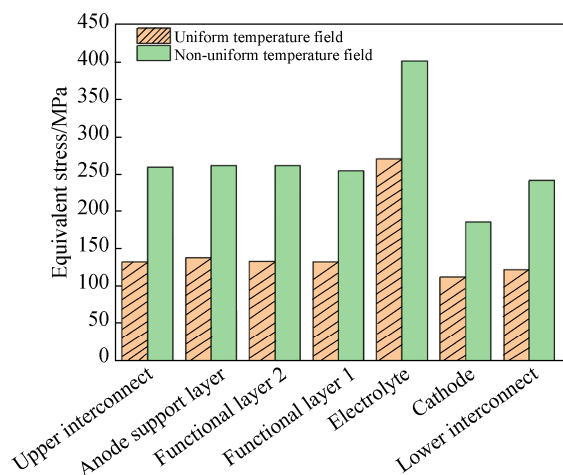


图 5 均匀与非均匀温度场下 SOFC 各构件最大等效应力
Fig. 5 Maximum equivalent stress of each component of the SOFC under uniform and non-uniform temperature field

图 6 为电解质第一主应力沿路径变化, 其中图 6a 电解质第一主应力沿路径 P1 变化, 路径 P1 为连接体肋下方电解质外侧, 由图可以看出不同工况下电解质第一主应力沿路径变化大致相同, 先迅速降低, 后逐渐增大, 然后降低后, 最后再缓慢增大, 呈现“W”形分布。且在路径初始时应力迅速降低说明此处是应力集中位置, 且 case3 工况下应力集中最大, 而其他 3 种情况下几乎相同。同时可以看出 case1、case2 和 case4 主要处于压应力状态, 而 case3 条件下第一主应力主要为拉应力, 这是因为 case3 工况下阳极电极的热膨胀系数较大, 变形较大, 导致连接体材料的压应力转变为拉应力, 而平板式 SOFC 电极为陶瓷材料, 拉应力会导致分层, 增大泄露风险。而采用梯度孔隙阳极设计平板式

SOFC 通过调节阳极热膨胀系数, 能在保证其电化学输出功率同时, 把电解质所受的拉应力转变为压应力, 极大提高了平板式 SOFC 的结构完整性。图 6b 电解质第一主应力沿路径 P2 变化, 可以看出 4 种工况下第一主应力沿路径 P2 变化趋势相同, 均在路径 0.125 mm 处出现了应力突变由拉应力迅速变

化为压应力, 然后缓慢增大。这是因为连接体肋厚度为 0.125 mm, 对电解质应力分布产生了很大的影响, 使应力变化产生了不连续性。同时 case4 梯度孔隙阳极设计的平板式 SOFC 沿路径 P2 的最大拉应力值(43 MPa)比 case3 工况下最大拉应力值(14 MPa)降低了 67.4%。

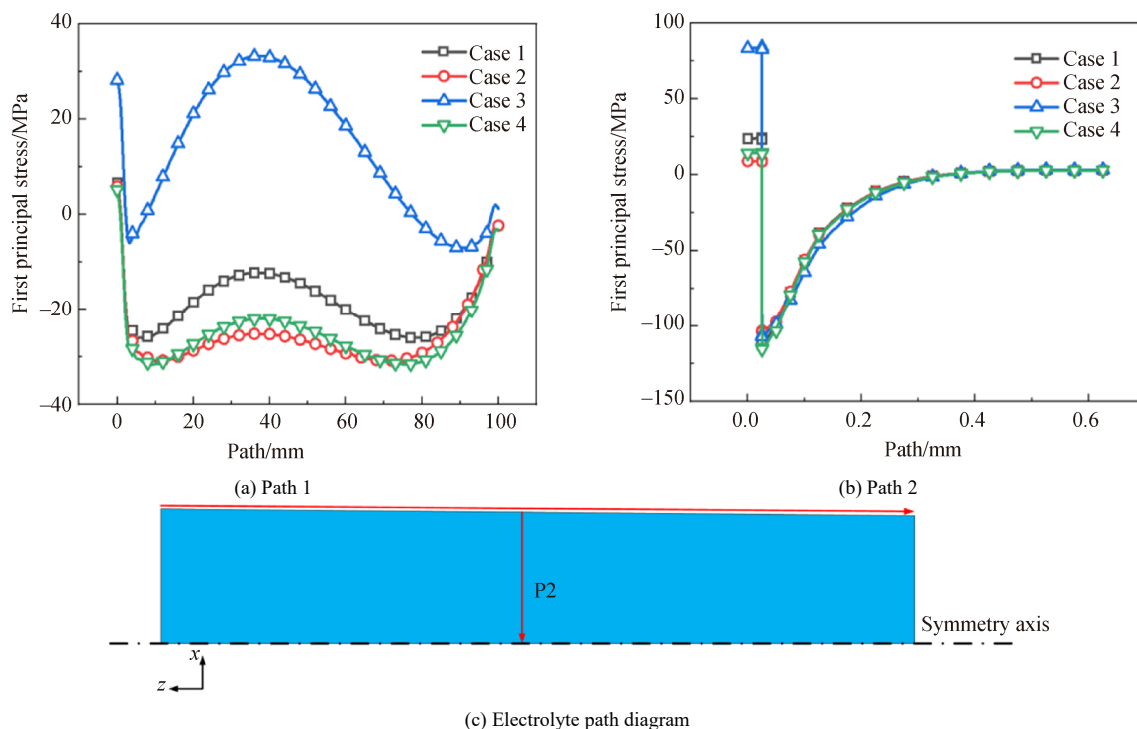


图 6 电解质层第一主应力沿路径 P1 和 P2 的变化曲线

Fig. 6 Variation curves of the first principal stress in electrolyte along P1 and P2

2.2 临界损伤分析

式(7)中 ω 表示损伤, 当损伤达到临界值 0.99 表示裂纹萌生, 在 4 种工况下损伤分析中, 均为上连接体达到临界损伤值, 可以得出上连接体是潜在危险位置, 最易发生失效, 因此后续分析过程中主要分析上连接体的蠕变损伤与裂纹扩展过程。图 7 为 SOFC 上连接体运行过程损伤随时间变化曲线。在 4 种工况下损伤随时间变化均可划分为 3 个阶段。第 1 阶段——损伤减速阶段: 由于变形产生应变硬化导致损伤速率减小。第 2 阶段——损伤恒速阶段: 由于蠕变损伤不断积累导致损伤速率与孔洞形成达到平衡。第 3 阶段——损伤加速阶段: 在孔洞聚合到一定极限后试样开始出现裂纹, 材料逐渐发生失效。在 4 种工况下, case1、case2、case3 和 case4 分别于 48.7、50.6、54.3 kh 和 64.0 kh 达到临界损伤值 0.99, 此时裂纹萌生。可以看出在不考虑梯度孔隙率的情况下, case1、case2 和 case3 达到临界损伤值所需的时间在 50 kh 左右, 而梯度孔隙

阳极(case4)设计的上连接体达到临界损伤的寿命比 0.2、0.3 和 0.4 均匀孔隙阳极设计的上连接体达到临界损伤的寿命提升了 31.4%、26.4%和 17.9%。

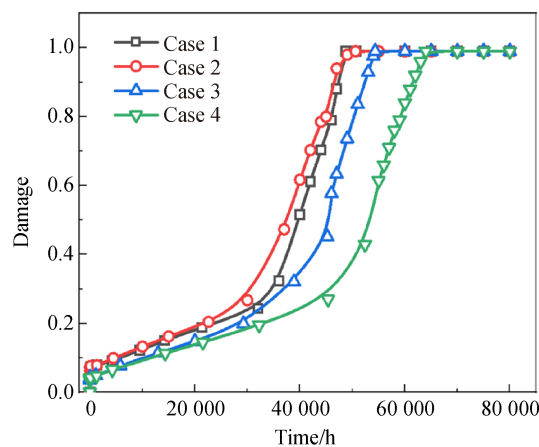


图 7 不同工况下梯度孔隙阳极上连接体的损伤随时间变化曲线

Fig. 7 Variation curves of damage of the upper interconnector over time in different cases

2.3 裂纹扩展演化

基于前文对均匀孔隙阳极和梯度孔隙阳极的上连接体蠕变损伤的分析,发现梯度孔隙阳极对上连接体的蠕变损伤寿命具有明显的优化,可以得出考虑梯度孔隙阳极的 SOFC 在蠕变损伤寿

命上具有一定的优越性。但关于 SOFC 上连接体的裂纹扩展规律需要进一步分析。从图 7 种可见 case4 下 SOFC 于 64 kh 达到临界损伤值,此时裂纹萌生,随着蠕变时间增加,裂纹沿起裂位置向两边扩展。

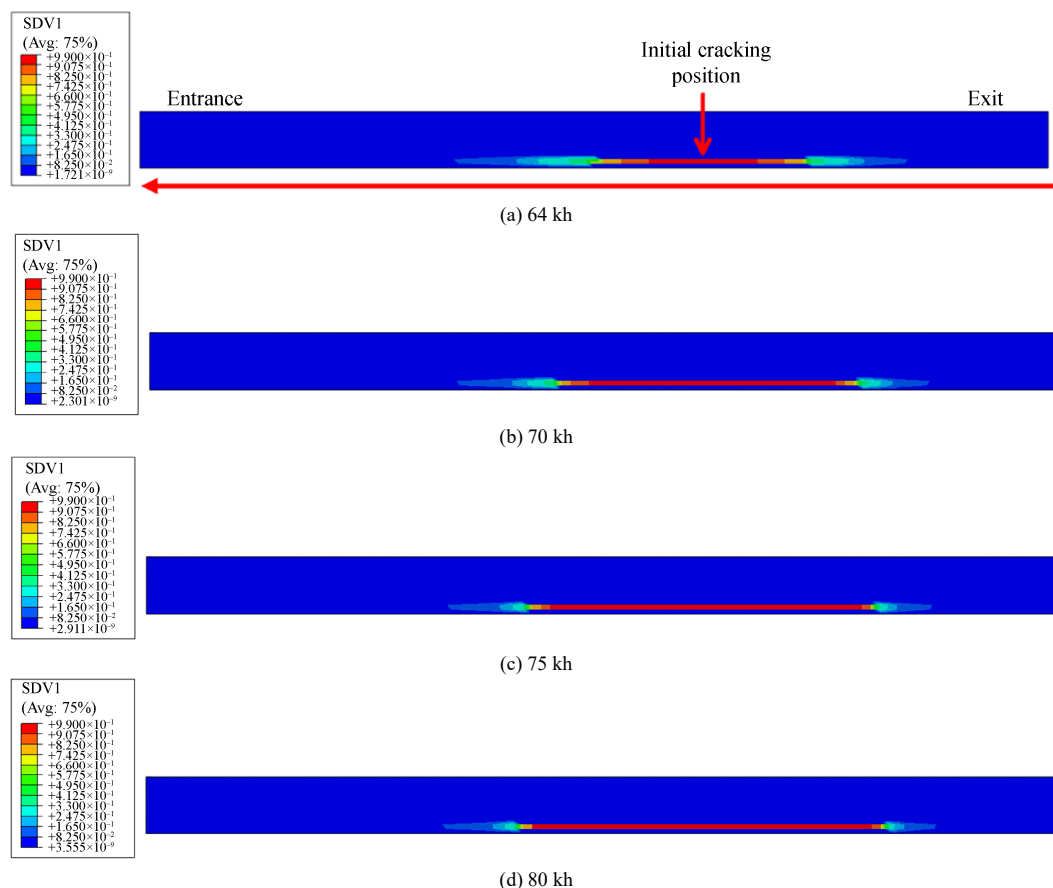


图 8 第 4 种工况下梯度孔隙阳极上连接体损伤随时间的演化云图
Fig. 8 Diagram of damage evolution of the upper interconnector over time in case4

图 9 为 64 kh 与 80 kh 损伤沿路径变化曲线,结合图 8 损伤演化云图,上连接体于 64 kh 达到临界损伤值,裂纹萌生,属于表面裂纹,起裂位置位于上连接体燃料出口 40 mm 肋外侧,于 80 kh 后裂纹长度达到 32 mm,尽管属于表面裂纹,非贯穿裂纹,不会发生气体泄漏,但相对于整体尺寸裂纹长度达到近 1/3,因此 80 kh 后裂纹长度不能忽略。因此应进一步分析裂纹长度与裂纹扩展速率随时间变化。

图 10 为梯度孔隙阳极上连接体裂纹长度与裂纹扩展速率随时间变化曲线。可以看出裂纹长度随着蠕变时间增加裂纹长度逐渐增大,但裂纹扩展速率逐渐减小,在 80 kh 后裂纹扩展速率近乎为零,这是蠕变前期损伤积累,孔洞聚集扩大,裂纹萌生并迅速扩展,但随着蠕变松弛效应,应力随着时间

增加减少,导致损伤积累变缓,裂纹之间停止扩展。

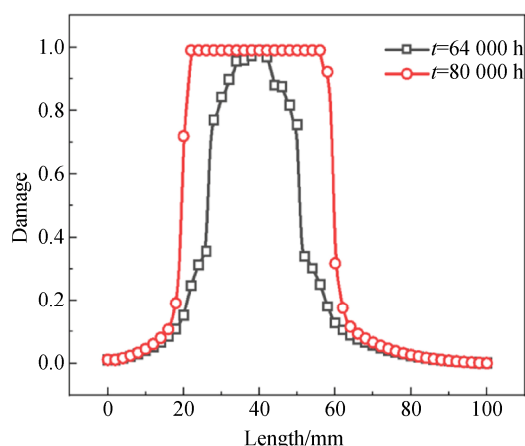


图 9 梯度孔隙阳极上连接体裂纹起裂位置及裂纹长度
Fig. 9 Crack initiation position and crack length of the upper interconnector

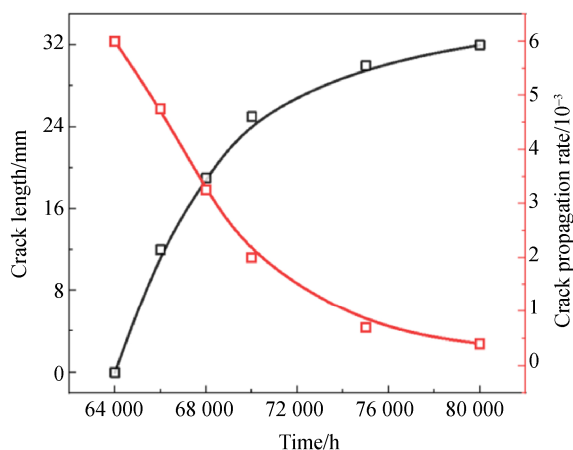


图 10 梯度孔隙阳极上连接体裂纹长度与扩展速率

Fig. 10 Crack length and propagation rate of the upper interconnector

图 11 为不同工况下平板式 SOFC 阳极支撑失效概率。case1、case2、case3 和 case4 4 种工况下的失效概率分别为 1.32×10^{-3} 、 2.50×10^{-3} 、 8.9×10^{-2} 和 1.08×10^{-3} 。各种工况下均是阳极支撑失效概率最大，采用梯度孔隙阳极设计的平板式 SOFC 比均匀孔隙率 0.2、0.3 和 0.4 的阳极支撑的失效概率至少可降低 18.0%、56.8% 和 98.8%。

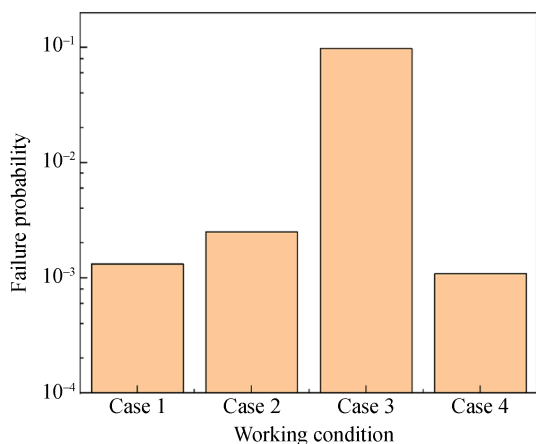


图 11 不同工况下平板式 SOFC 阳极支撑失效概率

Fig. 11 Failure probability of anode support in different cases

3 结论

本工作建立了多物理场耦合作用下梯度孔隙阳极 SOFC 模型，结合 Wen-Tu 蠕变延性耗竭理论，通过联合 COMSOL 多物理场求解的高效性和 ABAQUS 非线性收敛性强的优势，建立了 SOFC 的有限元模型，对单个平板式 SOFC 单元进行了蠕变损伤与裂纹扩展规律分析。得到结论如下：

1) 与假设均匀温度场相比，在多物理场耦合作

用下，SOFC 各构件的最大等效应力均高于均匀温度场因此，假设均匀温度场进行分析的结果是不准确的，需要多物理场耦合下得到的精确温度分布来分析 SOFC 的蠕变损伤演化。

2) 采用梯度孔隙阳极设计的 SOFC 上连接体达到临界损伤的寿命分别比阳极均匀孔隙率为 0.2、0.3 和 0.4 的 SOFC 上连接体寿命提升了 31.4%、26.4% 和 17.9%，表明采用梯度孔隙阳极设计的 SOFC 在长期高温服役中优势明显。

3) 梯度孔隙阳极设计平板式 SOFC 上连接体于 64 kh 达到临界损伤值，萌生表面裂纹，裂纹位置与不均匀温度场温度最大值位置相近，并逐渐向两边扩展。随着时间增加，裂纹扩展速率逐渐减少，于 80 kh 裂纹几乎停止扩展，此时裂纹长度为 32 mm。尽管该裂纹属于非贯穿裂纹，不会造成燃料气体泄漏，但相对于整体结构裂纹尺寸较大，不可忽视。

参考文献:

- [1] WANG Y, JIANG W C, LUO Y, et al. Evolution of thermal stress and failure probability during reduction and re-oxidation of solid oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2017, 371: 65–76.
- [2] HAO S J, WANG C, LIU T L, et al. Fabrication of nanoscale yttria stabilized zirconia for solid oxide fuel cell[J]. Int J Hydrog Energy, 2017, 42(50): 29949–29959.
- [3] FAN P F, LI G J, ZENG Y K, et al. Numerical study on thermal stresses of a planar solid oxide fuel cell[J]. Int J Therm Sci, 2014, 77: 1–10.
- [4] 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 Hydrog Energy, 2016, 41(33): 14927–14940.
- [5] 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.
- [6] BOCCACCINI D N, FRANSEN 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.
- [7] 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, 2019, 145(4): 1374–1381.
- [8] SHI J X, XUE X J. CFD analysis of a symmetrical planar SOFC with heterogeneous electrode properties[J]. Electrochim Acta, 2010, 55(18): 5263–5273.
- [9] GIRAUD S, CANEL J. Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(1): 77–83.
- [10] SELÇUK A, ATKINSON A. Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC)[J]. J Eur Ceram Soc, 1997, 17(12): 1523–1532.
- [11] 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.
- [12] KONG J R, SUN K N, ZHOU D R, et al. Ni-YSZ gradient anodes for anode-supported SOFCs[J]. J Power Sources, 2007, 166(2): 337–342.

- [13] ASMANI M, KERMEL C, LERICHE A, et al. Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(8): 1081–1086.
- [14] 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.
- [15] PIHLATIE M, KAISER A, MOGENSEN M. Mechanical properties of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(9): 1657–1664.
- [16] LUO Y, JIANG W C, 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 Hydrog Energy, 2016, 41(18): 7464–7474.
- [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, 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.
- [19] 宋明, 杜传胜, 王炳英, 等. 梯度孔隙阳极固体氧化物燃料电池的热应力[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(5): 1233–1240.
SONG Ming, DU Chuansheng, WANG Bingying, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(5): 1233–1240.
- [20] GUO M T, LIN Z J. Long-term evolution of mechanical performance of solid oxide fuel cell stack and the underlying mechanism[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(47): 24293–24304.
- [21] WEN J F, TU S T, GAO X L, et al. Simulations of creep crack growth in 316 stainless steel using a novel creep-damage model[J]. Eng Fract Mech, 2013, 98: 169–184.
- [22] FRANDSEN H L, MAKOWSKA M, GRECO F, et al. Accelerated creep in solid oxide fuel cell anode supports during reduction[J]. J Power Sources, 2016, 323: 78–89.
- [23] Jiang W C, Luo Y, Zhang W, et al. Effect of temperature fluctuation on creep and failure probability for planar solid oxide fuel cell[J]. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2015, 12(5): 051004.
- [24] LAURENCIN J, DELETTE G, USSEGLIO-VIRETTA F, et al. Creep behaviour of porous SOFC electrodes: Measurement and application to Ni-8YSZ cermets[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(9): 1741–1752.
- [25] MORALES-RODRÍGUEZ A, BRAVO-LEÓN A, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ A, et al. High-temperature mechanical properties of zirconia/nickel composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(15): 2849–2856.
- [26] IGUCHI F, ENDO Y, ISHIDA T, et al. Oxygen partial pressure dependence of creep on yttria-doped ceria ceramics[J]. Solid State Ion, 2005, 176(5/6): 641–644.
- [27] ZHANG Y C, ZHAO H Q, JIANG W C, et al. Time dependent failure probability estimation of the solid oxide fuel cell by a creep-damage related Weibull distribution model[J]. Int J Hydrog Energy, 2018, 43(29): 13532–13542.
- [28] 盛骤, 谢式千. 概率论与数理统计及其应用[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [29] CHANG H T, LIN C K, LIU C K, et al. High-temperature mechanical properties of a solid oxide fuel cell glass sealant in sintered forms[J]. J Power Sources, 2011, 196(7): 3583–3591.
- [30] ZENG S M, 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 Hydrog Energy, 2017, 42(31): 20239–20248.
- [31] SAANOUNI K, CHABOCHE J L, BATHIAS C. On the creep crack growth prediction by a local approach[J]. Eng Fract Mech, 1986, 25(5/6): 677–691.
- [32] JIANG W C, ZHANG Y C, WOO W, et al. Three-dimensional simulation to study the influence of foil thickness on residual stress in the bonded compliant seal design of planar solid oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2012, 209: 65–71.
- [33] 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.

Effect of Gradient Porosity in Anodes on Creep Damage in Solid Oxide Fuel Cells

SONG Ming¹, XIA Fanchen¹, WANG Bingying², ZHANG Yucai³, WANG Yu⁴, WU Qiong⁵

(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;

4. College of Transportation, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, Shandong, China;

5. College of Oceanography and space informatics, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, Shandong, China)

Extended Abstract

Introduction Solid oxide fuel cells (SOFC) is a device that converts chemical energy into electrical energy. Compared with traditional power generation equipment, SOFC has the advantages of flexible fuel use, no noise, low emission and high conversion efficiency. SOFC operates at high temperatures (600–1000 °C) for a long time, due to the mismatch of Coefficient of Thermal Expansion between anode-electrolyte-cathode electrode, metal connector and sealing material and the combined effect of temperature gradient. Even if the stress caused by mismatching is not enough to cause structural failure in a short time, the battery running under such stress for a long time at high temperature will cause large creep damage to each component, and the initiation of cracks will cause SOFC leakage.

The porosity of porous electrode is closely related to its thermal expansion coefficient, elastic modulus, Poisson ratio, material

diffusion, electrochemical reaction, effective conductivity, and other parameters, which is the main factor determining the performance of key SOFC components. When hydrogen is first supplied to the battery, the anode material will change, as well as the porosity of the anode layer, leading to variation on its physical and mechanical properties, which can affect its structural integrity and reliability under long-term high-temperature service conditions. Therefore, it is of great significance to study the effect of porous electrode porosity on the creep damage of SOFC at high temperature.

Methods Based on the previous modeling and research of SOFC multi-physical field, the SOFC model of gradient pore anode under multi-field coupling is established. Then, according to the Wen-Tu creep damage model, the effect of anode porosity on SOFC creep damage was analyzed.

Considering that COMSOL Multiphysics has good multi-physics coupling ability and ABAQUS has strong nonlinear analysis and module development ability, the research method of COMSOL-ABAQUS is adopted. Firstly, the non-uniform temperature field calculated by COMSOL was applied to the node of the ABAQUS finite element model as a thermal load. Based on the creep model of ductile exhaustion theory and the damage mechanics model of continuum, the ABAQUS creep damage subroutine was written, and the USDFLD subroutine was embedded to simulate the creep damage and crack propagation law of single-channel SOFC. When $\omega = 0.99$ is defined, the crack initiation unit of the sample is regarded as the failure unit. According to the method proposed by Saanouni *et al.*, the elastic modulus of the Gaussian point of the failure element is reduced to $1/10^6$ of the initial elastic modulus, so that the subsequent stress of the point is approximately zero, indicating that the bearing capacity is lost here. By combining the high efficiency of COMSOL and the strong nonlinear convergence of ABAQUS, SOFC finite element model is established to analyze the creep damage and crack propagation law of a single planar SOFC element.

Results and discussion Compared with the assumed uniform temperature field, the maximum equivalent stress of the upper connector, anode support, anode functional layer 2, anode functional layer 1, electrolyte, cathode and lower connector is 95%, 88%, 95%, 91%, 48%, 65% and 96% higher than that of the uniform temperature field, respectively. Therefore, the assumption of uniform temperature field is not accurate enough, and the real temperature distribution obtained under the coupling of multiple physical fields is needed to analyze the creep damage evolution of SOFC.

The critical damage lifetime of SOFC connectors with gradient pore anodes is 31.4%, 26.4% and 17.9% longer than that of SOFC connectors with anode uniform porosity of 0.2, 0.3 and 0.4, respectively.

Gradient pore anode design the upper connector of flat SOFC reaches the critical loss value at 64 kh, and the crack initiation, belonging to the surface crack, is located on the outer side of the 40 mm rib at the fuel outlet of the upper connector, and gradually expands to both sides. However, with the increase of time, the crack propagation rate gradually decreases, and the crack propagation almost stops at 80 kh. At this time, the crack length reaches a maximum of 32 mm, although it is a non-penetrating crack which will not cause leakage, it is still a problem that cannot be ignored.

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as follows: Compared with the assumed uniform temperature field, the maximum equivalent stress of each part of the flat plate SOFC under the coupling of multiple physical fields is higher than the predicted result under the uniform temperature field. The assumption that the uniform temperature field is not accurate enough requires the real temperature distribution obtained under the coupling of multiple physical fields to analyze the creep damage evolution of SOFC. At the same time, the critical damage life of SOFC connectors with gradient pore anodes is significantly longer than that of SOFC connectors with uniform anodes with different porosity. When the upper connector reaches the critical loss value, surface cracks are generated on the outer side of the fuel outlet rib of the upper connector and spread to both sides gradually, but with the increase of time, the crack propagation rate decreases gradually. Although it is a non-penetrating crack which will not cause leakage, it is still a problem that cannot be ignored. This study shows that the gradient pore anode has potential advantages in long-term high temperature service and provides theoretical basis and data support for the structural integrity and reliability optimization design of SOFC structures.

Keywords solid oxide fuel cells; gradient porous anode; multi physics field coupling modeling; ductility depletion theory; creep damage