

板式固体氧化物燃料电池的热应力分析

樊鹏飞, 张兄文, 李国君, 刘倩

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为了深入掌握固体氧化物燃料电池(SOFC)的结构性能,进而提高其可靠性,在对 SOFC 的内部流动和电化学特性进行数值模拟,对顺流和逆流两种流动情况下板式 SOFC 内温度分布、电势特征和电流密度特征进行分析的基础上,将数值计算得到的温度场作为载荷施加到 SOFC 的热应力模型中,建立了数值模拟 SOFC 的有限元热应力模型,对 SOFC 关键结构中的三合一电极板中的热应力分布特征进行了分析研究. 研究表明:相对于顺流形式,逆流形式燃料入口附近的温度梯度要大得多;材料间热膨胀系数的不匹配导致了热应力的产生;热应力的大小与温度分布和温度梯度密切相关. 由于过大的热应力可能会导致 SOFC 结构开裂甚至破坏,该研究作为 SOFC 单电池和电池堆的设计优化提供了重要的理论依据.

关键词: 固体氧化物燃料电池;数值模拟;电化学;热应力

中图分类号: TM911.47 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2012)07-0075-07

Analysis on Thermal Stress of a Planar Solid Oxide Fuel Cell

FAN Pengfei, ZHANG Xiongwen, LI Guojun, LIU Qian

(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A thermal stress finite element model for a planar solid oxide fuel cell (SOFC) was established to study the structural performance of SOFC and improve its reliability. Numerical simulations for both co-flow and counter-flow planar SOFCs were performed by coupling the SOFC electrochemical model with the Naive-Stokes equations. The distribution characteristics of temperature, electric potential and current density were analyzed based on the simulation results. The distribution characteristics of thermal stress in the SOFC positive electrode-electrolyte-negative electrode were investigated using the developed SOFC thermal stress finite-element model. The simulation results indicate that the temperature gradient near the fuel entrance for the counter-flow pattern is much greater than that for the co-flow pattern. The thermal stress is mainly attributed to the mismatches of coefficients of thermal expansion between different materials and is closely related to the temperature gradient and distribution. The thermal stress may lead to cracks and destroy the SOFC structure. This research provides theoretical basis for design and optimization of the SOFC cell and stack.

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

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种全固态高温燃料电池,具有高效、低污染排放等优点,是氢能利用的有效装置,它的发展对于提高发电系统效率、控制环境污染、推动高效清洁发电系统的应用具

有重要意义. SOFC 有板式和管式两种:管式 SOFC 对高温下密封性要求不高,但其板内电阻较大、电流密度较低,且装配技术复杂,装配成本高;板式 SOFC 虽在高温下对密封性要求高,但由于具有功

率密度高、制备工艺简单、适合大规模生产等特点, 目前已成为 SOFC 发展的主要方向. SOFC 单电池由阳极、电解质和阴极(PEN)构成, 其中阳极和阴极为多孔介质结构, 电解质层为密实结构, 它们采用的材料各不相同, 主要为耐高温的贵金属和陶瓷类金属氧化物. SOFC 在 600~1 000 °C 的高温条件下工作, 这导致电池各组成部分之间存在着明显的热应力作用, 当热应力大到一定程度时会导致 SOFC 结构产生开裂, 从而造成整个堆运行过程中性能的恶化甚至废弃, 常见的如 PEN 层(阳极/电解质/阴极)开裂.

SOFC 单电池尺度很小(气体通道一般在 mm 级, 而电极和电解质层的厚度为 μm 级), 工作温度高. 因为受到电池几何结构限制, 使得对 SOFC 结构热应力的实验研究相对困难, 目前有关 PEN 层热应力的实验研究仅局限于采用 X 射线断层扫描进行分析^[1-2]. SOFC 热应力方面的深入研究主要依赖于建模和数值分析, 为建立可靠精确的燃料电池热应力计算模型, 众多学者做了不少研究工作, 取得了一些进展, 如 Ferguson^[3]建立了适用于不同几何结构的数值计算方法, Yakabe^[4]利用 STAR-CD 对一种板式 SOFC 进行了三维数值模拟, Selimovic^[5]采用 FEMLAB 研究了板式 SOFC 的 PEN 层热应力二维分布, Weil 和 Jiang 等^[6-7]借助 ANSYS 特别对电池密封的热应力特性进行了数值建模和研究.

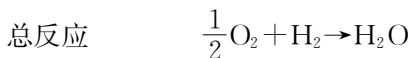
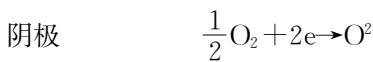
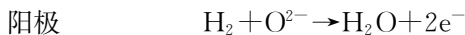
目前, 关于 SOFC 热应力分布和热应力求解时的温度场一般是固定的均匀温度场或给定的温度场, 其求解得到的热应力分布并不能准确反映 SOFC 运行过程中的真实情况. 本文为更准确地获得温度场, 借助 Fluent 数值计算软件, 通过自定义的将多孔电极结构考虑在内的完整极化电化学模块与流动控制方程、电势方程联合起来耦合求解温度场, 对板式 SOFC 在顺流和逆流两种流动条件下的三维热电特性进行研究, 在分析板式 SOFC 温度和温度梯度分布特征并和国际能源协会(IEA)给出的基准值进行对比的基础上, 借助有限元软件 Abaqus 建立三维 SOFC 热应力模型, 将数值计算得到的温度场分布作为热载荷施加到模型中进行热应力的数值计算和分析, 重点对 SOFC 的 PEN 板热应力进行研究.

1 数学模型

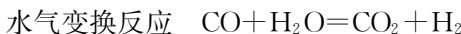
本文研究涉及到的数学模型包括 SOFC 电化学模型、内部流动的流动模型和热应力模型.

1.1 电化学模型

SOFC 的电化学反应方程为:



当燃料为天然气时, 还包含甲烷重整反应和水气变换反应, 方程如下:



作为一个能量守恒系统, SOFC 的发电过程遵循能量守恒定律和电化学反应熵守恒定律^[8], 本文基于完整极化的电化学反应模型^[9], 得到 SOFC 电化学反应电动势方程如下

$$E_v = -\frac{1}{z_e F} \left[\sum_i (\lambda_i g_i)_p - \sum_i (\lambda_i g_i)_r \right] - (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}} + \eta_{\text{ohm}}) \quad (1)$$

式中: z_e 为电化学反应释放的电子数; λ 为电化学反应组分当量系数; g 为 Gibbs 自由能; 下标 p 和 r 分别表示生成物和反应物. 燃料电池中存在的极化损失包括活化极化损失 η_{act} ^[10]、浓度极化损失 η_{conc} ^[8] 和欧姆极化损失 η_{ohm} .

1.2 流动模型

气体流动控制方程采用时均可压缩 N-S 方程, 湍流模型使用标准 k - ϵ 模型, 数值求解采用 SIMPLEC 算法. 通过使用 CFD 软件 Fluent 将电化学反应的热力学方程与控制方程结合起来, 用 UFD 对其求解. 燃料和空气入口给定质量流量, 出口给定背压, 外壁面假定绝热, 中间电解质按固体壁面处理, 通过电解质的电流密度由电化学反应方程求得.

1.3 热应力模型

根据杜哈梅尔-诺伊曼理论, 微元体的总应变由两部分相叠加而成: 一部分是由温度变化引起的, 另一部分是由应力引起的^[11]. 把弹性力学中的虎克定律推广到包含热应力和热应变在内, 即温度改变 $\Delta T = T - T_0$ 时

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_x &= \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2G} \left(\sigma_x - \frac{\mu}{1+\mu} \Theta \right) + \alpha \Delta T \\ \epsilon_y &= \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{1}{2G} \left(\sigma_y - \frac{\mu}{1+\mu} \Theta \right) + \alpha \Delta T \\ \epsilon_z &= \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{1}{2G} \left(\sigma_z - \frac{\mu}{1+\mu} \Theta \right) + \alpha \Delta T \\ \gamma_{xy} &= \frac{1}{G} \tau_{xy}; \quad \gamma_{yz} = \frac{1}{G} \tau_{yz}; \quad \gamma_{xz} = \frac{1}{G} \tau_{xz} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中:微元体的体积应力 $\Theta=\sigma_x+\sigma_y+\sigma_z$; α 为材料的热膨胀系数(CTE); μ 为泊松比; E 为材料的杨氏模量; G 为剪切弹性模量。以上公式表述了结构应变和应力与 CTE 之间的关系。同一种各向同性材料内部,在没有外加载荷和温度梯度的影响下,每个单元将在空间 3 个方向上均匀膨胀;由于 SOFC 中不同材料的 CTE 不同,每种材料的膨胀量也有所不同,因此在界面的约束下,各层之间为了保持尺寸和界面的连续而产生了热应力。

2 数值计算模型及热应力计算

2.1 几何结构模型

一个 SOFC 单元电池通常由 PEN 层和中间导电体构成,中间导电体是带有空气和燃料流道的肋骨状结构。本文对一个单元堆的平板 SOFC 模型进行了数值模拟。由于单元电池堆呈对称形状,所以计算时取其一半区域。本文取两种工况进行分析:工况 1 燃料为 H_2 和 H_2O 混合物,工况 2 燃料为含 CH_4 的混合气体。数值计算模型如图 1 所示,分别对顺流(燃料和空气流向相同)和逆流(燃料和空气流向相反)两种流动设计的板式 SOFC 进行了数值计算,分析其内部温度、电势、电流等主要参数的分布规律。燃料电池的几何尺寸及给定工作条件为:反应面积 $5.42\text{ mm}\times10\text{ mm}$,阳极厚 $50\text{ }\mu\text{m}$,阴极厚 $50\text{ }\mu\text{m}$,电解质厚 $150\text{ }\mu\text{m}$,气流通道口径 $1\text{ mm}\times3\text{ mm}$,给定工作压力 101.325 kPa ,空气/燃料入口温度 $1\text{ }173\text{ K}$,燃料入口各组分的摩尔分数如下
工况 1 $x(H_2)=90\%,x(H_2O)=10\%$
工况 2 $x(H_2)=26.26\%,x(H_2O)=49.34\%,x(CO)=2.94\%,x(CO_2)=4.36\%,x(CH_4)=17.10\%$ 。

SOFC 结构中阳极、电解质和阴极材料及其基本物理参数如表 1 所示。根据 SOFC 的结构特点和工作条件,结合计算时实际模拟条件的限制,考虑到数值计算的精度等因素,需要对计算模型做一些适当的简化处理,本文做了如下 3 点基本假设。

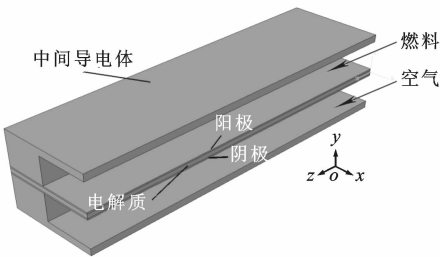


图 1 单电池模型计算区域图

(1) 电池阳极、电解质和阴极的界面连续,且不会在受热过程中因断裂和撕裂等力学原因而出现分层或裂缝,层间力传递完全依靠界面的连续性。

(2) 多孔电极为均向结构,电池阳极、电解质和阴极材料均为各向同性的线弹性体,满足各向同性虎克定律。

(3) 已知 SOFC 的模拟温度范围在 $800\sim1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$,在此范围中,阳极、电解质和阴极材料的部分物性参数(如弹性模量、泊松比和热膨胀系数)不随温度变化。

表 1 SOFC 材料的基本物理参数

参数	阳极 (Ni-YSZ)	电解质 (YSZ)	阴极 (LSM-YSZ)	中间导电体 (不锈钢)
$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	6 870	5 900	6 570	7 850
E/GPa	161	200	96	202
μ	0.317	0.200	0.300	0.313
$\alpha/10^{-6}\text{ K}^{-1}$	12.22	10.80	11.20	10.40

2.2 热应力计算

本文利用 Abaqus 的 Standard & Explicit 模块对 SOFC 模型进行热应力分析,选取六面体结构的 C3D8R 为基本单元来划分网格,将电化学模型计算得到的温度场作为热载荷施加在有限元模型的节点上,利用 Static,General(静力学分析)分析步进行热应力有限元数值计算。根据单电池的实际工作状态,由于界面保持位移和应变连续,各个部件之间采用 tie 操作粘合在一起,故将连接体对 PEN 板的约束和中间导电体本身的形变都已考虑在内,同时假设 SOFC 无外部载荷约束,可以自由变形。

3 计算结果及分析

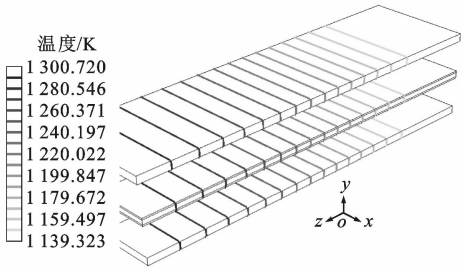
3.1 电化学特性计算结果分析

表 2 为本文使用的电化学模型计算结果与国际能源协会(IEA)给出的基准值^[12]的比较,可以看出,模拟结果与基准值具有很好的一致性。

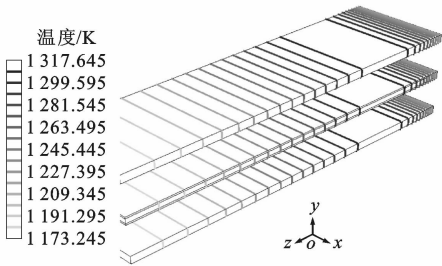
天然气作为燃料能降低 SOFC 的运行成本,而且符合实际生产应用情况,因此本文重点对工况 2 进行研究分析。图 2 为工况 2 的 SOFC 结构温度分布图。由于电化学反应为放热反应,顺流情况下,温度随着流动方向越来越高,在出口处达到最大值,逆流情况下,温度的最大值出现在靠近燃料入口端的中部,其最大值比顺流情况稍高。由温度梯度图可以看出,顺流和逆流情况都在燃料入口($z=0$)处有较大的温度梯度,而在此处逆流情况的温度梯度要比顺流情况大很多。

表 2 计算结果与 IEA 基准值的比较

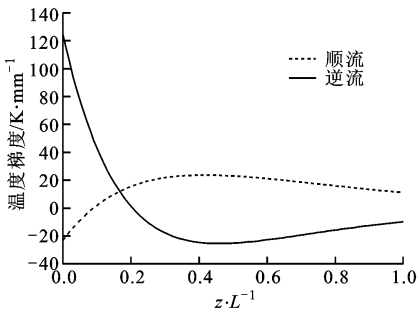
参数	工况 1(顺流)		工况 1(逆流)		工况 2(顺流)		工况 2(逆流)	
	基准值	模型值	基准值	模型值	基准值	模型值	基准值	模型值
电压/V	0.722	0.725	0.730	0.720	0.649	0.650	0.692	0.696
平均电流密度/A·m ⁻²	3 000	2 926	3 000	2 964	3 000	2 901	3 000	2 976
最高温度/K	1 371	1 334	1 357	1 339	1 307	1 301	1 362	1 326
最低温度/K	1 203	1 173	1 186	1 173	1 135	1 139	1 188	1 173



(a)顺流



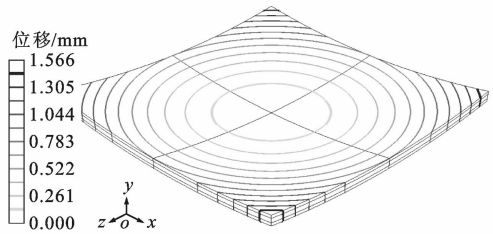
(b)逆流



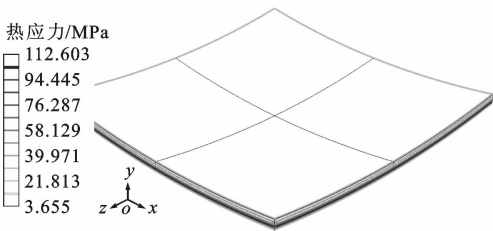
(c)沿流动方向非线性拟合温度梯度分布

图 2 SOFC 结构温度场分布图

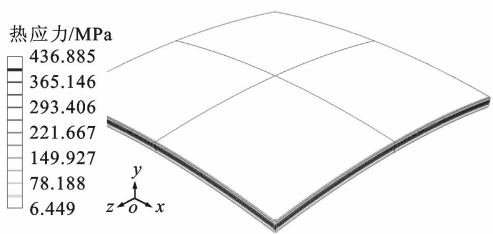
型在 800 ℃ 的均匀温度场中变形和应力分布如图 3 所示,SOFC 的结构变形位移以及热应力分布特征与文献[13]中计算结果一致.由图 3a 可以看出,PEN 板整体的结构变形向量是以圆心在对称面上的一系列同心圆,最大变形出现在 PEN 板阳极结构的 4 个顶角处,最大形变量为 1.566 mm,与文献中的 1.584 mm 相差很小.这是由于 SOFC 阳极和电解质的 CTE 之差比阴极和电解质的 CTE 之差大,使得整体结构向阳极方向弯曲,产生了向阳极方向凹陷的效果.由图 3b 可以看出,最大热应力出现在与电解质交界处的阳极结构的 4 条边上,最大值为 112.603 MPa,与文献中结果(151.035 MPa)相差



(a)最适配条件下的形变位移



(b)最适配条件下的热应力



(c)最失配条件下的热应力

图 3 800 ℃ 均匀温度场中 SOFC 结构
形变位移和应力分布图

3.2 热应力计算结果分析

3.2.1 均匀温度场下 PEN 板形变和应力分析 由于目前尚无有效的 SOFC 整体结构热应力测量手段,为了验证模型的准确性,本文对华中科技大学燃料电池研究所开发中心制备的单电池进行了计算,得到 800 ℃ 均匀温度场下 PEN 板的形变和最大热应力分布,分别与文献[13]中 800 ℃ 均匀温度场下 ANSYS 应力模型计算结果进行了对比.

在 SOFC 结构的 CTE 最适配条件下,SOFC 模

25.4%。由图 3c 可以看出,在 SOFC 结构阴极和电解质的 CTE 最失配条件下,阴极与电解质的 CTE 之差大于阳极与电解质的 CTE 之差,使得整体结构向阴极方向弯曲,产生了向阴极方向凹陷的效果,此时最大热应力出现在与电解质交界处的阴极结构的 4 条边上,最大值为 436.885 MPa,与文献中结果 (436.038 MPa) 相差很小。

由此可以看出,本文的热应力模型较为准确,计算分析结果具有一定的可靠性和实用性。由以上结果可以得出,在均匀温度场中 SOFC 各个部件的 CTE 不匹配会造成 PEN 板中热应力分布不均匀,并且热应力在 CTE 最失配的位置较大,最容易造成电池结构的损坏甚至断裂。

3.2.2 顺、逆流情况下 PEN 板形变和应力分析
将图 2 中 SOFC 结构温度场作为载荷施加到热应力模型中进行有限元计算分析,获得的顺流和逆流情况下的 SOFC 结构变形位移和应力分布见图 4。

由图 4a、4b 可以看出,PEN 板顺流和逆流情况的形变位移从 PEN 板中心向四周逐渐变小,在温度梯度最大的燃料入口处的数值很大,最大形变位移

出现在与电解质交界处的阳极结构顶角处。由此可以看出,PEN 板中温度梯度越大,材料的 CTE 之差越大,产生的形变也就越大。

顺流和逆流情况的 Von Mises 等效应力分布如图 4c、4d 所示,可以看出 Von Mises 等效应力从阴极结构到阳极结构是逐渐增大的。由图 4c 可以看出,顺流情况下 PEN 板中 Von Mises 等效应力从温度最高的燃料出口处向燃料入口方向逐渐减小,最大值出现在燃料出口处与电解质交界处的阳极结构边上;由图 4d 可以看出,逆流情况下 PEN 板中 Von Mises 等效应力在温度梯度最大的燃料入口处和阳极结构中温度最高位置的数值很大,并且向温度梯度和温度较低的方向逐渐减小,最大值出现在与电解质交界处温度梯度最高的阳极结构两个顶角处。顺流和逆流情况的最大剪切应力分布如图 4e、4f 所示,可以看出最大剪切应力从阴极结构到阳极结构也是逐渐增大的。由图 4e 可以看出,顺流情况下 PEN 板中最大剪切应力从温度最高的燃料出口处向燃料入口方向逐渐减小,最大值出现在燃料出口处与电解质交界处的阳极结构边上;由图 4f 可以看

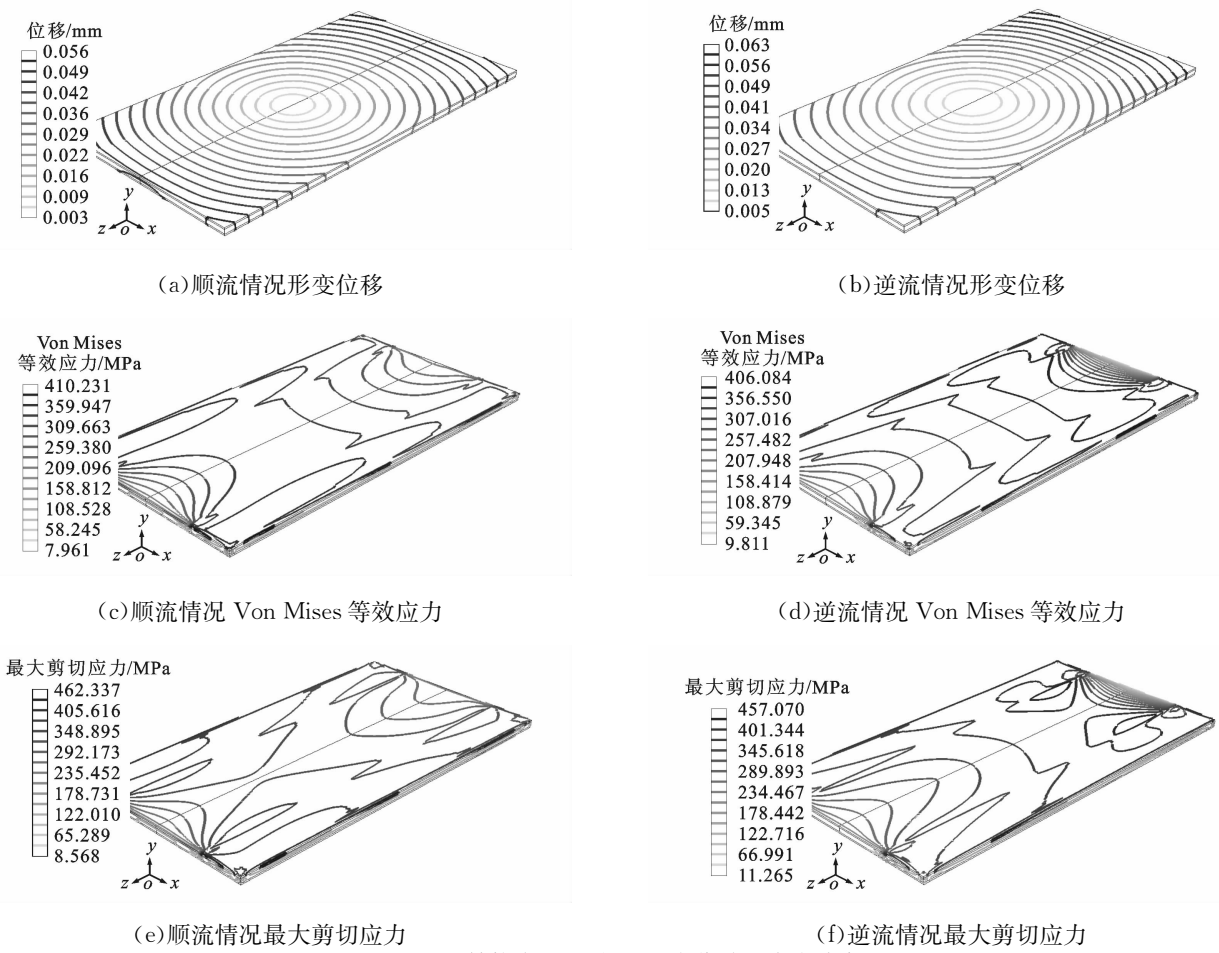


图 4 SOFC 结构中 PEN 板的形变位移和应力分布图

出,逆流情况下 PEN 板中最大剪切应力在温度梯度最大的燃料入口处和阳极结构中温度最高位置的数值很大,并且向温度梯度和温度较低的方向逐渐减小,最大值出现在与电解质交界处温度最高的阳极结构上。

由于阳极结构与电解质的 CTE 之差较大,因此与电解质交界处的阳极结构外侧边变形位移和应力较大。图 5 为顺流和逆流情况下,与电解质交界处阳极结构外侧边上热应力和温度沿 z 方向的分布图。由图 5c 可以看出:顺流情况下温度随着流动方向越来越高,在接近燃料入口处温度降低很小,但是温度梯度较大;逆流情况下温度沿燃料流动方向先升高后降低,燃料入口处温度梯度很大且降低很快。由图 5a、5b 可以看出:顺流情况下 Von Mises 等效应力和最大剪切应力随着温度的升高而增大,接近出口

处达到最大值,而在燃料入口处的温度梯度较大,所以导致入口处应力增大;逆流情况下 Von Mises 等效应力和最大剪切应力在燃料入口(温度梯度最大)和温度最高处分别达到极大值,之后沿燃料流动方向随着温度下降应力也下降。综上,热应力随着温度的增大而增大,同时温度梯度越大热应力也越大,最大值出现的位置与具体的温度值和温度梯度有关。

4 结 论

通过以上对电化学特性计算结果和热应力计算结果的分析,可以得到如下结论。

(1)对板式 SOFC 在顺流和逆流两种流动形式下的内部流动和化学反应进行了三维数值模拟,所得结果与 IEA 基准值接近。相对于顺流形式,逆流情况下燃料入口侧附近的温度梯度更大,为了降低燃料入口附近的温度梯度,建议设计时提高燃料的入口温度。

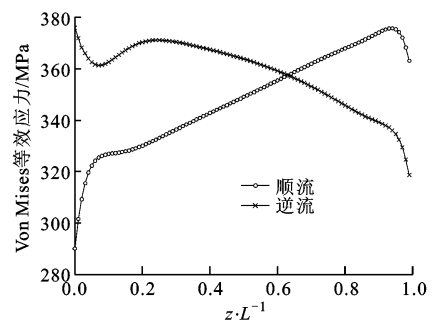
(2)由于 SOFC 各结构组成材料的线性热膨胀系数不同,当温度变化时,各层之间为了保持尺寸和界面的连续而导致结构内部产生了热应力。

(3)PEN 板热变形和热应力分布随着材料热膨胀系数之差的增大而增大,在热膨胀系数之差最大的阳极结构和电解质结构处达到极值,因而在 SOFC 制造工艺中可以考虑选择热膨胀系数接近的电极和电解质材料,从而减小运行过程中的热应力。

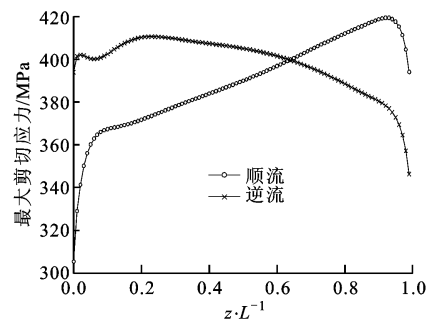
(4)PEN 板中热应力随着温度梯度和温度的增大而增大,并且在温度梯度和温度最大的位置达到极值,因而考虑减小 SOFC 运行温度和优化电池结构来降低运行中温度梯度是控制热应力的有效途径。

参考文献:

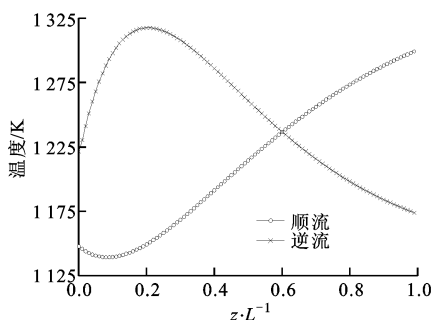
- [1] MALZBENDER J, STEINBRECH R W. Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2007, 173(1): 60-67.
- [2] YAKABE H, BABA Y, SAKURAI T, et al. Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs [J]. Journal of Power Sources, 2004, 135(1/2): 9-16.
- [3] FERGUSON J R, FIARD J M, HERBIN R. Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 1996, 58(2): 109-122.
- [4] YAKABE H, OGIWARA T, HISHINUMA M, et al. 3-D model calculation for planar SOFC [J]. Journal



(a) Von Mises 等效应力



(b) 最大剪切应力



(c) 温度

图 5 与电解质交界处阳极结构外侧边上热应力和温度沿 z 方向的分布

- of Power Sources, 2001, 102(1/2): 144-154.
- [5] SELIMOVIC A, KEMM M, TORISSON T, et al. Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2005, 145(2): 463-469.
- [6] WEIL K S, KOEPPPEL B J. Thermal stress analysis of the planar SOFC bonded compliant seal design [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(14): 3976-3990.
- [7] JIANG T L, CHEN M-H. Thermal-stress analyses of an operating planar solid oxide fuel cell with the bonded compliant seal design [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(19): 8223-8234.
- [8] ZHANG X, LI G, LI J, et al. Numerical study on electric characteristics of solid oxide fuel cells [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(3): 977-989.
- [9] CHAN S H, KHOR K A, XIA Z T. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness [J]. Journal of Power Sources, 2001, 93(1/2): 130-140.
- [10] COSTAMAGNA P, HONEGGER K. Modeling at solid oxide heat exchanger integrated stacks and simulation at high fuel utilization [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(11): 3995-4007.
- [11] 李维特, 黄保海, 毕仲波. 热应力理论分析及应用 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2004.
- [12] ACHENBACH E. Annex: II Modelling and evaluation of advanced solid oxide fuel cells, Final Report of Activity A2 [R]. Jülich, Germany: Forschungszentrum Jülich, 1996: 18-34.
- [13] 陈弦, 杨杰, 蒲健, 等. 平板式 SOFC 结构热应力的有限元分析 [J]. 无机材料学报, 2007, 22(2): 339-343.
- CHEN Xian, YANG Jie, PU Jian, et al. Finite element analysis of thermal stresses in planar SOFCs [J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(2): 339-343.
- (编辑 荆树蓉)