

甲烷/甲醇固体氧化物燃料电池输出电特性 与内部多物理场分布模拟研究

李博涵, 刘畅, 王朝阳, 刘明, 严俊杰

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为揭示固体氧化物燃料电池(SOFC)在不同种类燃料供应时电池内部多物理场之间的相互作用规律,建立并验证了多场耦合的三维平板式 SOFC 单电池模型,对比研究了以氢气、甲烷、甲醇为燃料的 SOFC 稳态性能差异,获得了电池内部温度场、浓度场分布特性和碳氢燃料在电池中的积碳特性。研究结果表明:甲烷燃料的预重整能够有效提高电池放电能力,预重整度提高 20%, 电池最大输出功率提高 8%。与甲烷相比,甲醇燃料的预重整对电池输出功率影响较小。采用甲烷燃料能够降低电池因温度梯度过大而损坏的风险,电池阳极-气体流道交界面的最大温度梯度为 10 K/cm,相比于以氢气作为燃料时的 22 K/cm 有明显的下降。研究获得了不同电压下电池内部的积碳速率分布特性,运行电压 U 降低会增大电池内部的积碳速率, $U=0.5$ V 时甲烷燃料的积碳速率约为 $U=0.9$ V 时积碳速率的 2 倍以上。相比于甲烷作为燃料,选取甲醇作为 SOFC 电池的燃料时,电池内部具有更低的积碳风险。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 甲烷; 甲醇; 积碳

中图分类号: TM911.4 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202503002 **文章编号:** 0253-987X(2025)03-0009-12

Study on the Output Electrical Characteristics and Internal Multi-Physics Field Distribution Simulation of Methane/Methanol Solid Oxide Fuel Cells

LI Bohan, LIU Chang, WANG Chaoyang, LIU Ming, YAN Junjie

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To reveal the interplay of various internal multi-physics fields within solid oxide fuel cells (SOFCs) fueled by different types of fuels, a multi-field coupled three-dimensional planar SOFC single-cell model is established and validated. A comparative analysis is conducted to explore the variations in steady-state performance of SOFCs fueled by hydrogen, methane, and methanol. The distribution characteristics of temperature fields, concentration fields inside the cell, and the carbon deposition characteristics of hydrocarbon fuels in the cell are obtained. The results show that the pre-reforming of methane fuel can effectively improve the cell's discharge capacity, with a 20% increase in pre-reforming degree leading to an 8% increase in the cell's maximum output power. In comparison to methane, the impact of pre-reforming methanol fuel on the cell's output power is relatively small. The use of methane fuel can mitigate the risk of cell damage due to excessive temperature gradients, with the maximum temperature gradient at the

收稿日期: 2024-07-10。 作者简介: 李博涵(1997—),男,博士生;王朝阳(通信作者),男,副教授,硕士生导师。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52106026)。

网络出版时间: 2024-10-28

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20241025.1746.005>

anode-gas flow channel interface reduced to 10 K/cm, as opposed to 22 K/cm when using hydrogen as fuel. This paper also unveils the distribution characteristics of carbon deposition rates inside the cell at different voltages. Lowering the operating voltage increases the carbon deposition rate inside the cell, with the carbon deposition rate for methane fuel at $U=0.5$ V being more than double that at $U=0.9$ V. Selecting methanol as the fuel for SOFCs poses a lower risk of internal carbon deposition compared to methane as the fuel.

Keywords: solid oxide fuel cell; methane; methanol; carbon deposition

为了应对全球能源危机、推动能源体系绿色低碳转型,2020年9月,习近平主席在第75届联合国大会上明确提出了中国“2030年碳达峰,2060年碳中和”的“双碳”目标^[1]。随着双碳目标的提出,开发绿色清洁的新型能源利用装置,建立清洁低碳、安全高效的能源体系逐渐成为社会发展的必然趋势^[2-3]。在此背景下,固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种新兴的燃料电池能源转换技术,能够清洁高效地将燃料化学能直接转化成电能,在推动能源结构绿色低碳转型方面具有巨大潜力,目前已受到国内外研究人员的广泛关注^[4-5]。SOFC具有广泛的燃料适应性,电池的高温运行特性以及多孔镍基阳极使其可以利用甲烷、天然气、甲醇等碳氢燃料进行发电,能够为 H_2 及零碳、低碳燃料的发展与应用提供新途径^[6-7]。

为了充分发挥SOFC高燃料灵活性的优势,研究人员针对基于不同燃料的SOFC运行特性开展了广泛研究。Corigliano等^[8]基于Matlab平台搭建了零维SOFC模型,研究了天然气组分、运行温度和进气压力与电池输出功率及电效率的关系。Abedinia等^[9]利用人工神经网络和多目标粒子群优化算法,探究了以生物质合成气为燃料的SOFC联合系统的最佳生物质气化条件和系统运行参数。Liu等^[10]提出了一种将风电制氢气系统与生物质气化SOFC系统进行耦合的运行方法,通过仿真计算对联合系统输出性能及技术经济性进行了分析。Yang等^[11]基于Aspen Plus软件,首先研究了不同条件下甲烷、甘油、甲醇和柴油4种燃料的干重整与蒸汽重整特性,进而对以重整气为燃料的SOFC系统进行了热动力学分析,结果表明,甲烷-蒸汽重整-SOFC系统与甲醇-干重整-SOFC系统在不同重整方式下分别具有最高的发电效率。Veldhuizen等^[12]研究了以甲烷、甲醇、柴油和氨气为燃料的100 kW SOFC发电系统,发现以甲烷为燃料的发电系统具有最高的发电效率。Ma等^[13]设计了一种使用氨气、氢气、天然气作燃料的SOFC-发动机联合动力系统,探究了燃料种类、燃料流率、蒸汽燃料比等

参数对系统性能的影响。

碳氢燃料的使用扩大了SOFC的应用范围,但在运行过程中可能会导致电池多孔阳极内积碳,进而影响电池的总体性能,研究人员针对此进行了诸多研究工作。Xiao等^[14]研究了甲烷燃料SOFC纽扣电池的积碳特性,发现积碳过程中甲烷裂解反应起主导作用。Zhu等^[15]建立了2D的天然气管燃料电池计算流体动力学(CFD)模型,基于模型计算了不同运行条件下140 d运行时长内电池内部孔隙率、电流密度、积碳浓度的演化规律。Nouri等^[16]通过2D电池模型对比了沼气与煤气化合成气燃料SOFC的积碳性能衰减特性,并分析了在阳极通入氮气、二氧化碳和水蒸气以减少电池积碳方法的可行性。Li等^[17]模拟研究了单一流道天然气燃料SOFC电池20 000 h内的积碳性能衰减,发现电池性能衰减主要发生在前4 000 h以内。

尽管目前针对基于不同燃料的SOFC已开展了众多研究,但现有的模型大多为氢气或甲烷(天然气)燃料的SOFC联合系统模型或电池的低维度模型,这些模型无法精确对比采用不同燃料时电池内部的温度场、浓度场等多物理场分布差异,也无法展示电池内部不同区域的碳沉积分布情况。目前比较缺乏能够对比分析甲烷及甲醇燃料的电池内部多物理场分布并给出积碳速率分布结果的数值模拟研究。为解决这一问题,本研究首先基于有限元分析软件COMSOL Multiphysics建立了高分辨率的三维SOFC单电池模型。利用模型对比研究了基于氢气和不同预重整度甲烷、甲醇燃料的SOFC稳态输出电性能,量化了预重整操作对于电池发电能力的提升效果,得到了电池内部温度场、浓度场的分布特性,揭示了不同物理场之间的相互作用规律。之后,研究对比了采用甲烷、甲醇燃料时不同输出电压下电池内部积碳速率分布的差异,明确了电池内积碳严重的区域。本文的研究结果能够为基于甲烷、甲醇燃料的SOFC设计制造和运行策略优化提供理论指导。

1 数值计算模型

1.1 几何模型

如图 1(a) 所示,重复的单电池单元构成了 SOFC 电堆,每个单电池单元包括顶部和底部的集流体(IC)、燃料与空气气体通道(CH)、镍网、铂网和 SOFC 电池。镍网和铂网作为电流收集层(CCL)被置入单电池与集流体之间以收集电流。空气和燃料的气体通道交错排列,气体的流动方向相同。计算中使用的平面 SOFC 电池由镍掺杂的氧化钇稳定氧化锆(YSZ)阳极支撑层(ASL)、镍掺杂的 YSZ 阳极功能层(AFL)、YSZ 电解质层(EL)、掺钆铈(GDC)层(IL)、镧锶钴铁氧体(LSCF)-GDC 阴极功能层(CFL)和 LSCF 阴极支撑层(CSL)组成。为了提高计算效率,对单电池进行了对称简化。图 1(b)和图 1(c)分别为单电池的计算域示意图和单电池的结构示意图,模型的几何参数见表 1。

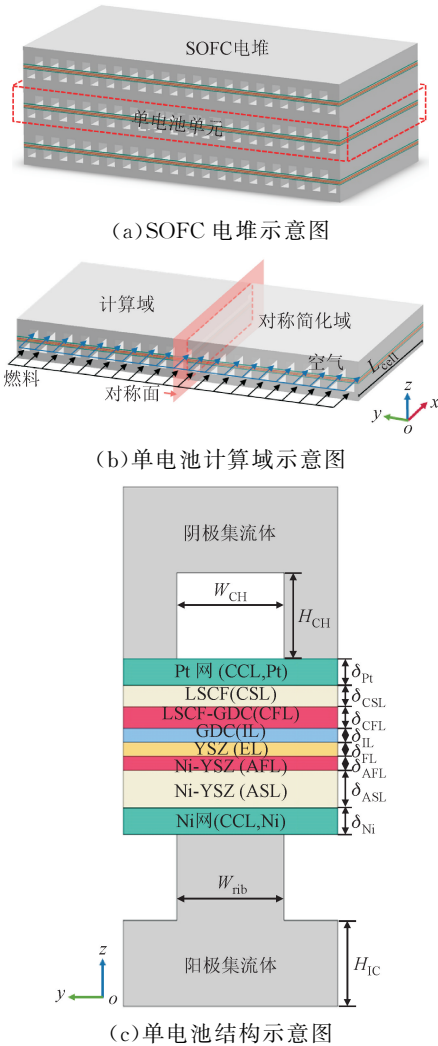


图 1 SOFC 几何模型示意图

表 1 SOFC 模型几何参数^[18-19]
Table 1 Geometric parameters of the simulation domain^[18-19]

几何参数	数值
电池长度 L_{cell} /mm	40
电池宽度 W_{cell} /mm	40
流道宽度 W_{CH} /mm	1
流道高度 H_{CH} /mm	1
集流体高度 H_{IC} /mm	1.5
肋板厚度 W_{rib} /mm	1
Pt 网厚度 δ_{Pt} /mm	0.3
Ni 网厚度 δ_{Ni} /mm	0.7
阴极支撑层厚度 δ_{CSL} /mm	0.02
阴极功能层厚度 δ_{CFL} /mm	0.015
阳极支撑层厚度 δ_{ASL} /mm	0.8
阳极功能层厚度 δ_{AFL} /mm	0.01
GDC 层厚度 δ_{IL} /mm	0.005
电解质厚度 δ_{EL} /mm	0.005

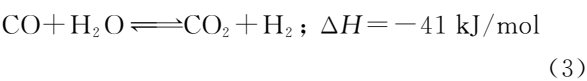
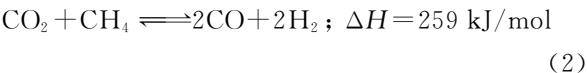
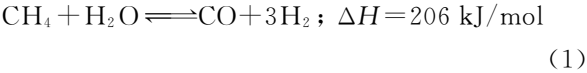
1.2 模型假设

- 本文建模时采用如下假设:
- (1)由于电池内 H_2 电化学反应产生的电流占据了电池总电流的 98% 以上,CO 对电池总电流的贡献相对非常小^[20],因此在模型中只考虑氢气的电化学反应;
 - (2)反应气体均为理想气体;
 - (3)阴、阳极多孔电极为各相均相结构;
 - (4)各个气流道的气体进口流速小,气体在流道内的流动为层流流动;
 - (5)考虑电极外表面与环境间的辐射换热,忽略其余类型的辐射换热^[21]。

1.3 数值模型

1.3.1 化学反应及电化学反应模型

甲烷作为燃料通入电池后,会在阳极内发生甲烷蒸汽重整反应(MSR)、干重整反应(DR)、以及水气变换反应(WGSR),反应式和反应热 ΔH 如下



不同反应的反应速率由下式计算^[22-24]

$$R_{\text{MSR}} = 2\,395 \exp\left(\frac{-231\,266}{RT}\right) \left(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}} (P_{\text{H}_2})^3}{K_{\text{pr}}}\right)$$
(4)

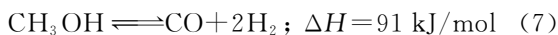
Fig. 1 Schematic diagram of SOFC geometric model

$$R_{\text{DR}} = \frac{k_{\text{CO}_2} K_{\text{CO}_2} K_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2} P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4})^2} \quad (5)$$

$$R_{\text{WGSr}} = 0.0171 \exp\left(\frac{-103191}{RT}\right) \left(P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}{K_{\text{ps}}}\right) \quad (6)$$

式中: R 为理想气体常数; T 为热力学温度; P_i 为组分 i 的局部分压力; K_{pr} 、 k_{CO_2} 、 K_{CO_2} 、 K_{CH_4} 、 K_{ps} 均为与温度相关的参数^[25]。

甲醇作为燃料进入电池后,会在阳极内发生分解反应(MDR),然后继续发生式(3)所示的水气变换反应,MDR 反应的反应式和反应热如下



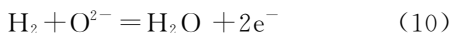
MDR 反应的反应速率可以由下式计算^[26]

$$R_{\text{MDR}} = k_{\text{D}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} \left(1 - \frac{P_{\text{CO}} (P_{\text{H}_2})^2}{K_{\text{eq,D}} P_{\text{CH}_3\text{OH}}}\right) \quad (8)$$

$$K_{\text{eq,D}} = 1.718 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-95419}{RT}\right) \quad (9)$$

式中: k_{D} 为甲醇分解速率调节参数。

重整反应、分解反应和水气变换反应产生的氢气在多孔阳极中扩散到电解质-电极界面的三相边界(TPB),在该处氢气与氧离子发生电化学反应生成水和电子,电子又通过外电路输送到阴极参与氧气分子的氧化反应,这样就形成了一个完整的闭合回路。电池阳极侧与阴极侧发生的电化学反应可表示为



电极上的电流密度可以用如下 Butler-Volmer 方程来表示,该方程对电池的阳极和阴极均适用

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_{\text{act}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta_{\text{act}}}{RT}\right) \right) \quad (12)$$

式中: I 为电极电流密度; I_0 为交换电流密度; α 为电极传递系数; F 为法拉第常数; n 为电化学反应中转移的电子数; η_{act} 为活化极化电压。

1.3.2 质量与动量传递控制方程

通过求解质量与动量守恒方程,可以得到气体在气体流道与多孔介质中流动的速度场与压力场。气体在气体流道与阴阳极多孔介质中的流动可以采用 Navier-Stokes 方程与 Brinkman 方程描述

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = W_s \quad (13)$$

$$\nabla \cdot \left(\frac{\rho \mathbf{u} \mathbf{u}}{\epsilon^2} \right) = -\nabla p +$$

$$\nabla \cdot \left\{ \frac{1}{\epsilon} \left[\mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \frac{2}{3} \mu \nabla \mathbf{u} \right] \right\} + \epsilon \mathbf{F}_{\text{Da}} \quad (14)$$

式中: $\mathbf{u}$ 为速度矢量; ρ 为气体密度; W_s 为质量源项, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; p 为压力; μ 为流体黏度; $\mathbf{F}_{\text{Da}}$ 为体积力矢量, N/m^3 ; ϵ 为电极材料的孔隙率,在流道中的孔隙率为 1。

1.3.3 组分传递控制方程

电池的电化学反应主要发生在电极与电解质交界的三相界面处,气体组分与反应生成物需要持续的在流道与反应位置之间相互传输,在本研究中使用 Maxwell-Stefan model (MSM) 模型来分析反应气体在多孔电极内的扩散过程^[27]。气体不同组分的组分守恒方程为

$$\nabla \cdot (\rho w_i \mathbf{u}) = \nabla \cdot \mathbf{J}_i + R_{s,i} \quad (15)$$

式中: w_i 为组分 i 的质量分数; $\mathbf{J}_i$ 为组分 i 的质量扩散项; $R_{s,i}$ 为组分 i 的反应质量源项, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

1.3.4 能量传递方程

SOFC 电池内部的能量传递过程可以分为流体传热、多孔介质传热和固体传热 3 个部分,可使用局部热平衡法描述电池内部的能量传递,对应的控制方程如下

$$\nabla \cdot (\rho_{\text{eff}} T c_{p,\text{eff}} \mathbf{u}) = \nabla \cdot (K_{\text{eff}} \nabla T) + Q_r \quad (16)$$

式中: ρ_{eff} 为有效密度; K_{eff} 与 $c_{p,\text{eff}}$ 为有效热导率和有效比热容; Q_r 为能量源项,主要包括电化学反应热和电流流经多孔电极、集流体等导电结构时产生的欧姆热。

1.3.5 电荷传递控制方程

在 SOFC 内有离子与电子两类电荷载体,离子导电主要发生在电解质层以及多孔电极内;电子导电发生在除电解质层、气体流道以外的其他区域。离子导电与电子导电的电荷守恒方程分别为

$$\nabla \cdot (-\sigma_{\text{elec,eff}} \nabla \phi_{\text{elec}}) = Q_{s,\text{elec}} \quad (17)$$

$$\nabla \cdot (-\sigma_{\text{ion,eff}} \nabla \phi_{\text{ion}}) = Q_{s,\text{ion}} \quad (18)$$

式中: $\sigma_{\text{elec,eff}}$ 与 $\sigma_{\text{ion,eff}}$ 为材料的有效电子、离子电导率; ϕ_{elec} 与 ϕ_{ion} 为电子、离子电动势; $Q_{s,\text{elec}}$ 与 $Q_{s,\text{ion}}$ 为电流源项,电流源项只在发生电化学反应的电极活化层内不为 0。电池各部分的有效电子电导率与有效离子电导率可以根据其组成材料进行计算,对应的计算公式如下^[18]

$$\sigma_{\text{elec,eff}} = \sigma_{\text{elec}} \varphi_{\text{E,C}} (1 - \epsilon) \quad (19)$$

$$\sigma_{\text{ion,eff}} = \sigma_{\text{ion}} (1 - \varphi_{\text{E,C}}) (1 - \epsilon) \quad (20)$$

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{A_{\text{ion}}}{T} \exp\left(-\frac{E_{\text{ion}}}{RT}\right) \quad (21)$$

式中: σ_{elec} 与 σ_{ion} 为材料中电子、离子导体的电子、离子电导率; $\varphi_{\text{E,C}}$ 为材料中电子导体体积分数; A_{ion} 与

E_{ion} 分别为离子导体的离子电导率计算中的指前因子和活化能参数。

1.3.6 电池积碳反应模型

电池积碳反应通常发生在阳极反应层与阳极支撑层,主要反应为甲烷裂解反应(CH_4DR),和一氧化碳歧化反应(BR),反应式和反应热如下^[15]

$$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2; \quad \Delta H = 75.4 \text{ kJ/mol} \quad (22)$$

$$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2; \quad \Delta H = -173 \text{ kJ/mol} \quad (23)$$

CH_4DR 与 BR 反应速率分别由下式计算^[15,28-29]

$$R_{\text{CH}_4\text{DR}} = \frac{\phi a \rho_{\text{cat}} k}{3\,600 M_{\text{C}}} \frac{P_{\text{CH}_4} - P_{\text{H}_2}^2 / K_{\text{P}}}{(1 + k_{\text{H}} \sqrt{P_{\text{H}_2}})^2} \quad (24)$$

$$R_{\text{BR}} = \frac{\phi a \rho_{\text{cat}} k_{\text{B+}} K_{\text{CO}} \left(P_{\text{CO}} - \frac{1}{K_{\text{B*}}} \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)}{3\,600} \left(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \frac{1}{K_{\text{O,CO}_2} K_{\text{CO}}} \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^{-2} \quad (25)$$

式中: $R_{\text{CH}_4\text{DR}}$ 和 R_{BR} 分别为 CH_4DR 和 BR 的反应速率; M_{C} 为碳的相对分子质量; a 为与沉积碳相关的反应活性系数,未发生积碳时 a 为 1; ϕ 为有效性系数; ρ_{cat} 为催化剂密度; $k_{\text{B+}}$ 为 BR 反应速率步骤参数; $K_{\text{B*}}$ 为 BR 反应的平衡常数; K_{CO} 为 CO 的吸附平衡常数; $K_{\text{O,CO}_2}$ 为表面氧与 CO_2 的吸附解离平衡常数。

1.4 物性参数及边界条件

1.1 节中已经说明了 SOFC 的结构及各部分的组成材料,表 2 给出了电池各部分材料的物性参数。本文选取不同预重整度的甲烷、甲醇作为阳极燃料,并以纯氢气燃料作为对照组,对照组燃料的氢气摩尔比为 0.9,入口流量为 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。不同研究工况下甲烷、甲醇燃料在电池内完全重整(重整为二氧化碳与水蒸气)后的氢气流量与对照组氢气流量保持相同,电池的阴极进气为空气,入口空气流量为 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。其中,工况 1 为氢气对照组,工况 2~工况 6 分别为 70%预重整甲烷、50%预重整甲烷^[33]、30%预重整甲烷^[34]、部分预重整甲醇和纯甲醇燃料。电池的运行环境压力设定为大气压,电池的运行温度为 1 023 K,流入电池的气体被预热到运行温度。电池阳极集流体的底面接地,阴极集流体顶面的电位被设定为 V_{cell} 。研究中采用的具体边界条件如表 3 所示,不同研究工况下的燃料组分摩尔分数与入口燃料流量如表 4 所示。

表 2 SOFC 模型中使用的物性参数^[18,30]
Table 2 Materials and fluid parameters used in the SOFC model^[18,30]

参数	数值
电子电导率 $\sigma_{\text{elec}}/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	Ni: 7.15×10^6
	Pt: 7.15×10^6
	LSCF: 1.00×10^4
	连接体: 8.70×10^5
离子电导率指前因子 $A_{\text{ion}}/(\text{S} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^{-1})$	YSZ: 1.64×10^8
	LSCF: 2.57×10^7
	GDC: 3.16×10^6
离子电导率活化能参数 $E_{\text{ion}}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	YSZ: 9.46×10^4
	LSCF: 8.00×10^4
	GDC: 5.33×10^4
固体热导率 $K_{\text{solid}}/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Ni-YSZ: 6
	YSZ: 2.7
	GDC: 2.7
	LSCF-GDC: 2
	LSCF: 2
材料电子导体体积分数 $\varphi_{\text{e,c}}$	Ni-YSZ: 0.4
	LSCF-GDC: 0.5
孔隙率 ϵ	Ni-YSZ(AFL): 0.2
	Ni-YSZ(ASL): 0.38
	LSCF-GDC(CFL): 0.27
	LSCF(CSL): 0.27
曲折度 τ	CCL: 0.5
	Ni-YSZ(AFL): 13.3
	Ni-YSZ(ASL): 5
	LSCF-GDC(CFL): 3.5
	LSCF(CSL): 3.5
渗透率 ζ/m^2	Ni-YSZ(AFL): 3×10^{-16}
	Ni-YSZ(ASL): 5.4×10^{-15}
	LSCF-GDC(CFL): 9×10^{-16}
	LSCF(CSL): 9×10^{-16}
	CCL: 1×10^{-12}
单位体积反应面积 S/m^{-1}	Ni-YSZ(AFL): 1.35×10^3
	LSCF-GDC(CFL): 2.44×10^6

表 3 模型边界条件
Table 3 Boundary conditions adopted in the model

位置	条件	数值
阳极集流体底面	电势边界	0 V
阴极集流体顶面	电势边界	0.4~0.9 V
燃料入口	流量	见表 4
	摩尔分数	见表 4
	温度	1 023 K
	流量	$30 \text{ cm}^3/\text{min}$
空气入口	摩尔分数	$x(\text{O}_2)=0.21,$ $x(\text{N}_2)=0.79$
	温度	1 023 K
燃料出口	压力出口	
空气出口	压力出口	

表 4 不同工况下入口燃料组分摩尔分数与入口燃料流量

Table 4 Mole fractions of different fuels and inlet fuel flow in different research cases

参数	数值					
	工况 1	工况 2 ^a	工况 3	工况 4	工况 5 ^b	工况 6
$x(\text{CH}_4)$		0.05	0.11	0.17		
$x(\text{CH}_3\text{OH})$					0.17	0.90
$x(\text{H}_2\text{O})$	0.10	0.28	0.37	0.50	0.20	0.10
$x(\text{CO})$		0.08	0.03	0.03	0.03	
$x(\text{CO}_2)$		0.08	0.09	0.04	0.13	
$x(\text{H}_2)$	0.90	0.51	0.40	0.26	0.47	
流量/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	10.00	11.39	10.34	9.28	8.91	3.33

注：上标 a 由 50% 预重整甲烷燃料经甲烷蒸汽重整计算得到；上标 b 由摩尔比为 1：1 的甲醇/水燃料^[35]重整计算得到。

1.5 模型验证

为了验证模型的准确性,将模型计算得到的发电性能曲线结果与 Lee 等^[18]的实验结果进行了比较,模拟采用的边界条件、电池参数与实验相同,对比结果如图 2 所示。从中可以看出,模拟结果与实验结果吻合良好,在不同运行温度下,电池的开路电压均在 1.05~1.10 V 的范围内。由于电池输出电流密度是多物理场耦合计算的结果,对电池极化曲线的验证能够表明研究所建立的模型是准确可靠的。此外,除了验证电池的极化曲线外,本研究还验证了多孔阳极中的气体浓度分布,如图 3 所示。可以看出,阳极不同组分气体浓度分布的模拟结果与实验结果^[31]吻合良好,进一步验证了化学反应模块、传质模块等各物理场模块设置的合理性和正确性。建模中使用的积碳反应模型已经得到行业内广

泛的认可与采用^[15-16,32],模型验证结果如图 4 所示,碳生成速率的计算结果与实验结果^[28]吻合良好。综上所述,本文所建立的 SOFC 单电池数值模型精度是可靠的,能够准确反应电池的电化学特性及内部多物理场的分布规律。

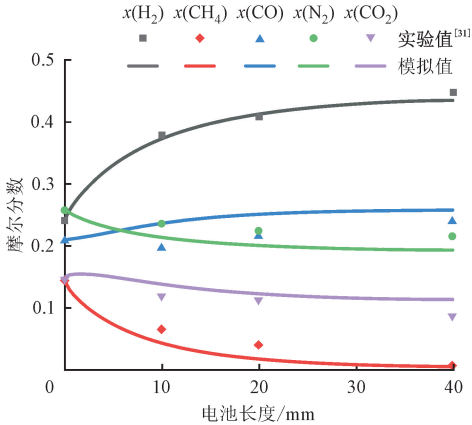


图 3 SOFC 模型阳极组分气体分布验证结果

Fig. 3 Verification results of anode fuel gas concentration distribution of the established SOFC model

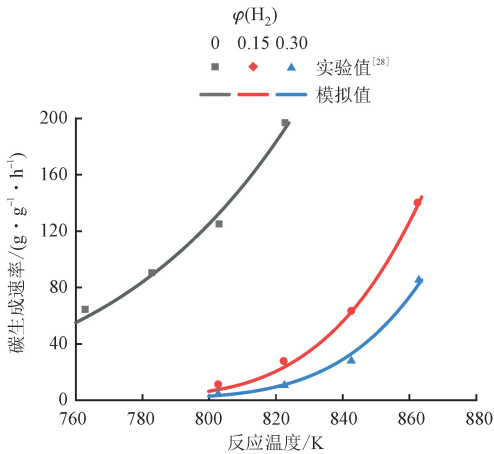


图 4 不同氢气体积分数下碳生成速率验证结果

Fig. 4 Verification results of carbon formation rate under different hydrogen volume fractions

2 结果与讨论

2.1 电池输出功率特性

电池输出功率受到入口燃料种类的影响,图 5 展示了采用不同燃料时 SOFC 的功率输出特性曲线。由图 5 可知,电池的功率密度随输出电压 U 的增加先升高后减小,在 $U=0.5$ V 时,电池的输出功率密度达到最大。其中,采用氢气作为燃料的电池具有最高的功率密度,采用 30% 预重整甲烷燃料的电池输出功率最低。与氢气燃料相比,采用部分预重整甲醇、甲醇、70% 预重整甲烷、50% 预重整甲烷、

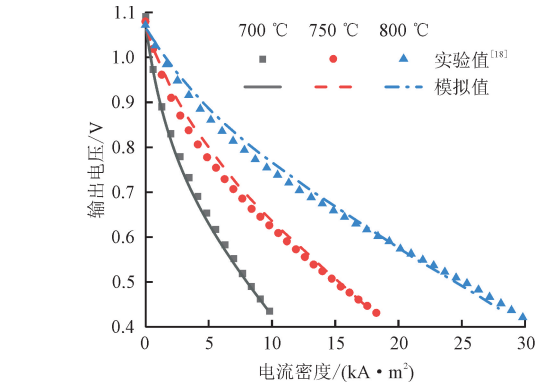


图 2 SOFC 模型稳态电池性能验证结果

Fig. 2 Steady-state performance verification results of the established SOFC model

30%预重整甲烷的SOFC最大输出功率分别下降约12%、13%、11%、15%和22%。甲醇燃料的部分预重整对电池输出功率的影响较小,主要原因是,甲醇的分解反应速率快,在距离燃料流道入口较短的区域内大多数的甲醇即可分解为 H_2 和 CO 。由式(1)~(3)和式(7)可知,与甲烷相比,甲醇重整过程的吸热效应弱,甲醇内重整对电池平均温度的影响小,因此甲醇燃料的部分预重整对提升电池的功率效果不明显。与甲醇不同,甲烷燃料的预重整能够有效提高电池性能,预重整度提高20%,电池最大输出功率提高约 400 W/m^2 (8%)。其主要原因是,甲烷重整过程相对较慢并且相关反应吸热量高,甲烷内重整会显著降低电池平均温度,进而影响电池的电性能。

上述结果表明,对甲烷燃料进行外部预重整可显著提高甲烷燃料SOFC电池的功率密度,而甲醇燃料的预重整对电池性能影响较小。

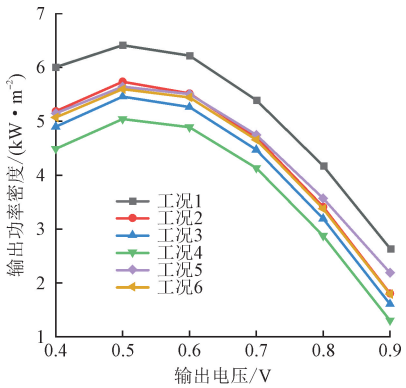


图5 基于不同燃料的SOFC输出功率特性曲线

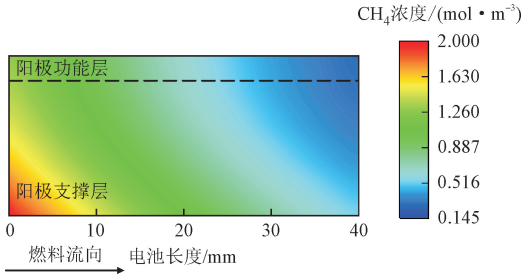
Fig. 5 Characteristic curves of SOFC output power based on different fuels

2.2 电池内部浓度分布特性

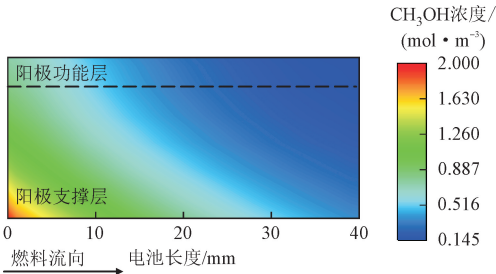
工况4与工况5中的 CH_4 燃料及 CH_3OH 燃料具有相同的初始燃料摩尔比例,本文选取这两个工况对比分析电池内部燃料浓度的分布情况。图6展示了 $U=0.5\text{ V}$ 时 $Y=20\text{ mm}$ 处阳极内部 CH_4 燃料及 CH_3OH 燃料浓度分布情况。在靠近入口燃料流道区域的燃料浓度最高为 2.00 mol/m^3 。随着化学反应的消耗,燃料浓度沿气体流动方向及扩散方向不断降低,在燃料出口处阳极与电解质层界面处达到最低,甲烷与甲醇的最低浓度分别为 0.28 mol/m^3 和 0.14 mol/m^3 。对比图6(a)和(b)可知:甲醇浓度下降明显快于甲烷浓度下降,在距离燃料入口10 mm位置,阳极功能层内甲醇浓度与入口处相比已降低超过75%,而同位置甲烷的浓度仅降低50%左右。出

现这一现象的主要原因是甲醇的分解反应速率远大于甲烷的重整反应速率。

图7展示了 $U=0.5\text{ V}$ 时电池阳极-气体流道交界面不同燃料的消耗速率。由图7可知,甲醇的最大消耗速率约为甲烷的最大消耗速率的4倍,燃料在气体流道下方的区域消耗更快。这是因为,与肋板下方区域相比,气体流道下方区域的燃料扩散距离短,因此该处燃料浓度更高,对应的化学反应速率也相应增加。甲烷的消耗速率分布相对均匀,在整个界面没有明显的下降。然而,甲醇的消耗速率沿气体流动方向迅速降低,流道入口处的消耗速率明显大于其余区域的消耗速率。由于消耗速率大,甲醇在阳极多孔介质内的浓度下降明显,随着反应物浓度降低,其对应的化学反应速率也降低。在阳极支撑层内部以及流道后段,甲醇消耗速率小于甲烷消耗速率。



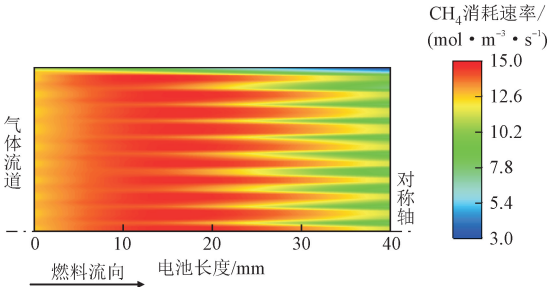
(a)30%预重整CH₄燃料浓度分布



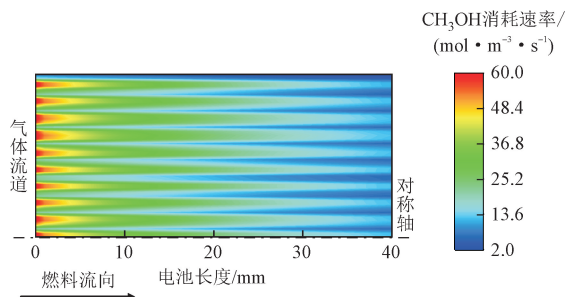
(b)部分预重整CH₃OH燃料浓度分布

图6 $U=0.5\text{ V}$ 时 $Y=20\text{ mm}$ 处阳极内部不同燃料浓度分布情况

Fig. 6 Concentration distribution of different fuels inside the anode at $Y=20\text{ mm}$ at $U=0.5\text{ V}$



(a)30%预重整CH₄燃料消耗速率



(b)部分预重整 CH_3OH 燃料消耗速率

图 7 $U=0.5\text{ V}$ 时电池阳极-气体流道界面不同燃料消耗速率

Fig. 7 Fuel consumption rate of different fuels at the anode-gas channel interface at $U=0.5\text{ V}$

2.3 电池内部温度分布特性

甲烷的重整反应、甲醇的分解反应均为吸热反应,但各反应的吸热量不同,采用不同燃料时电池的平均温度和内部温度分布也存在差异。图 8 展示了基于不同燃料的 SOFC 功能层(包含阴阳极功能层及电解质层)平均温度变化。随着输出电压增高,电流密度降低,电池内部的电化学反应及欧姆热效应均降低,电池的温度随之降低。对于甲醇或者甲烷燃料,化学反应吸热量会导致电池温度降低,进而影响电池输出功率。甲醇燃料的吸热效应小于甲烷燃料的吸热效应,两种燃料的预重整程度越高,电池功能层的温度也越高。

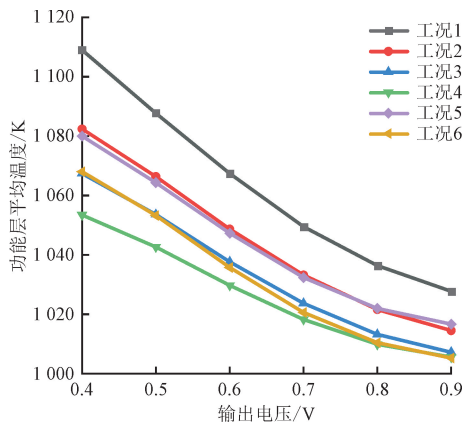
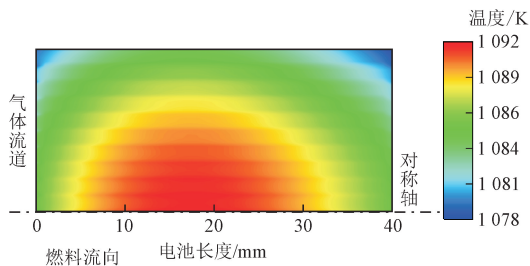


图 8 基于不同燃料的 SOFC 功能层平均温度变化

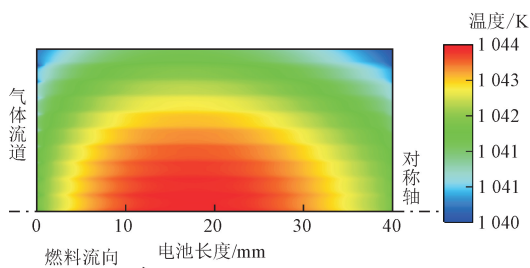
Fig. 8 Temperature variation of functional layers of SOFC based on different fuels

由 2.2 节的讨论可知,甲烷、甲醇燃料化学反应速率分布在电池内部存在明显差异,这会影响电池内部的温度场分布。图 9 展示了 $U=0.5\text{ V}$ 时氢气燃料(工况 1)、30% 预重整 CH_4 燃料(工况 4)、 CH_3OH 燃料(工况 6)电池阳极-气体流道界面温度分布。从中可以看到,采用氢气燃料时由于电化

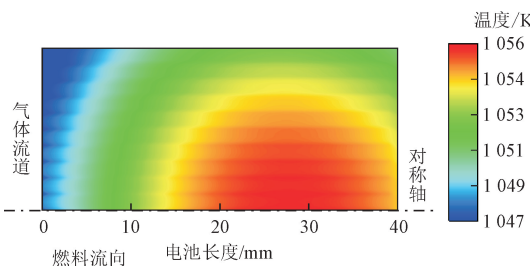
学反应的放热效应和电池边界与外界的换热,电池中间区域温度最高,边角处的温度最低,整个交界面最大温差约为 14 K ,最大温度梯度约为 22 K/cm 。与之相比,采用甲烷燃料时,虽然交界面温度分布没有发生改变,但由于化学反应的吸热效应,电池整体温度下降约 40 K ,交界面最大温差在 4 K 以内,最大温度梯度约为 10 K/cm 。这表明,采用甲烷燃料能够降低电池因温度梯度过大发生损坏的风险。



(a) 氢气燃料



(b) 30% 预重整 CH_4 燃料



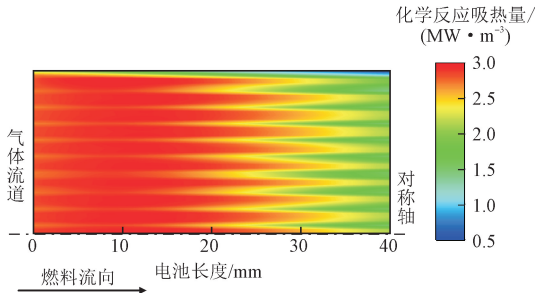
(c) CH_3OH 燃料

图 9 $U=0.5\text{ V}$ 时不同燃料的电池阳极-气体流道界面温度分布

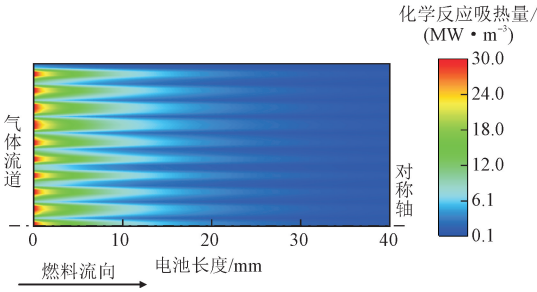
Fig. 9 Temperature distribution at the anode-gas channel interface of different fuels at $U=0.5\text{ V}$

采用甲醇燃料时,交界面整体温度下降约 30 K ,最大温差在 10 K 以内,交界面最大温度梯度为 16 K/cm 。值得注意的是,使用甲醇燃料使电池内部温度场分布发生了明显改变,温度最高的区域向气流出口方向移动,温度最低的区域出现在气流的入口处。电池温度分布变化的原因是,甲醇的分解反应主要发生在流道入口区域,这一过程吸收了大量的热。如图 10 所示,甲醇燃料的化学反应吸热量集中在电池入口处,使得入口温度显著下降。甲烷燃料的化学反应吸热量在交界面内均匀分布,因此

其反应温度整体下降,温度分布没有明显改变。



(a)30%预重整 CH₄ 燃料



(b)CH₃OH 燃料

图 10 $U=0.5\text{ V}$ 时不同燃料的电池阳极-气体通道界面化学反应吸热量分布

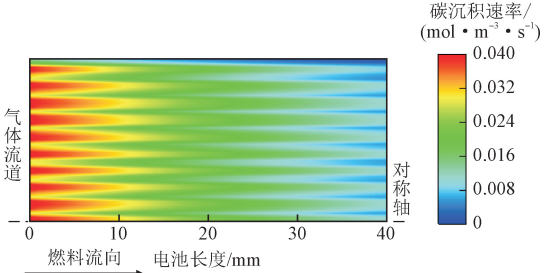
Fig. 10 Distribution of heat absorption in chemical reactions at the anode-gas channel interface of different fuels at $U=0.5\text{ V}$

2.4 电池内部积碳行为

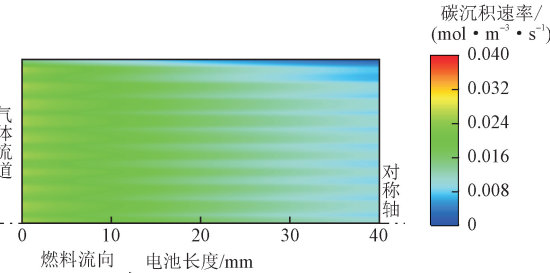
甲烷、甲醇燃料的使用可能会导致电池多孔阳极积碳,影响 SOFC 电池的寿命。针对积碳问题,本文计算了不同运行电压下 30% 预重整 CH₄ 燃料(工况 4)、CH₃OH 燃料(工况 6)SOFC 电池内部的碳沉积速率的分布情况,结果如图 11、图 12 所示。由图 11 可知,甲醇燃料内部碳沉积速率始终为负值,这表明,在本文研究的燃料入口条件下,甲醇燃料电池内部不发生积碳,与甲烷燃料相比,甲醇燃料具有较低的积碳风险。与甲醇不同,甲烷燃料的碳沉积速率始终为正值,积碳速率最大的位置位于电池入口处气体通道对应区域。沿气体流动方向,随着甲烷浓度的逐渐降低,碳沉积的速率也逐渐降低。此外,随着运行电压的升高,电池的积碳速率下降, $U=0.5\text{ V}$ 时甲烷燃料的积碳速率约为 $U=0.9\text{ V}$ 时的 2 倍以上。这是因为,在高运行电压条件下,电池的电流密度降低,氢气在电化学反应中的消耗速率减慢并且电池的整体温度降低;氢气的累积和低的反应温度不利于甲烷分解反应的进行,因此碳沉积的速率随着电池运行电压升高而降低。

图 13 展示了输出功率为 5 kW/m^2 时 30% 预重整 CH₄ 燃料和 CH₃OH 燃料电池阳极-气体通道界面碳沉积速率。从中可以看到,在相同的输出功率条件

下,采用甲烷燃料时电池入口处气体通道对应区域的最大积碳速率约为 $0.039\text{ mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$ 。与之相比,甲醇燃料的最大积碳速率为 $-2.9\times10^{-5}\text{ mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$,整个交界面积碳速率均为负值,电池内部具有较低的积碳风险。



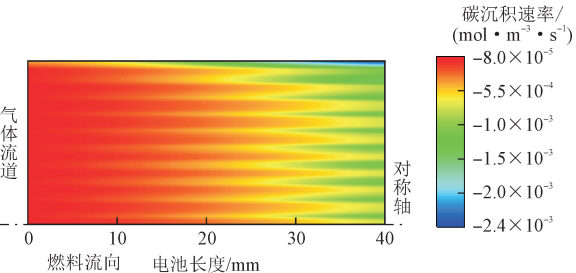
(a) $U=0.5\text{ V}$



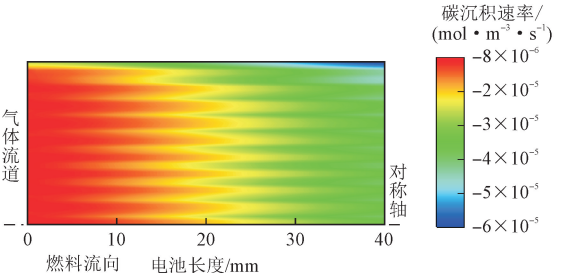
(b) $U=0.9\text{ V}$

图 11 不同运行电压下 30% 预重整 CH₄ 燃料电池阳极-气体通道交界面碳沉积速率

Fig. 11 Carbon deposition rate at the anode-gas flow interface of 30% pre-reformed CH₄ under different output voltages



(a) $U=0.5\text{ V}$



(b) $U=0.9\text{ V}$

图 12 不同运行电压下 CH₃OH 燃料电池阳极-气体通道交界面碳沉积速率

Fig. 12 Carbon deposition rate at the anode-gas flow interface of CH₃OH under different output voltages

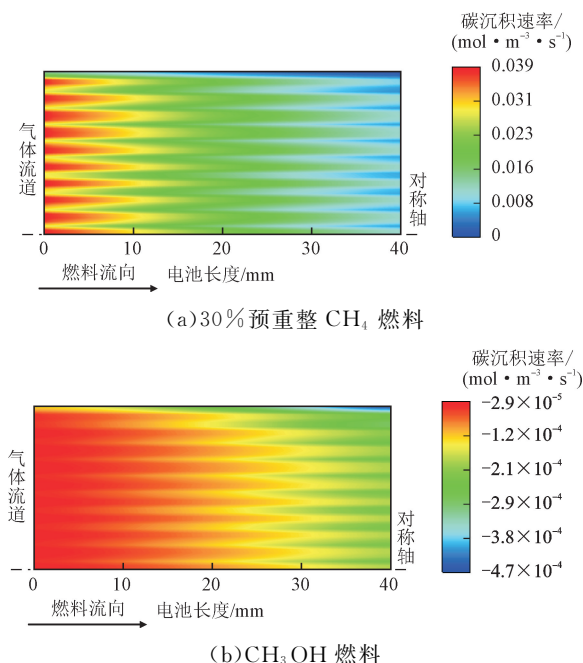


图 13 输出功率为 5 kW/m^2 时不同燃料的电池阳极-气体
 流道交界面碳沉积速率

Fig. 13 Carbon deposition rate at the anode-gas flow interface of
 different fuels when output power is equal to 5 kW/m^2

3 结 论

本文建立了高分辨率的三维 SOFC 单电池模型,利用模型对比研究了基于氢气和不同预重整度甲烷、甲醇燃料的 SOFC 性能与内部多物理场分布特性,对比了不同电压下电池内部积碳区域和积碳速率的差异,主要结论如下。

(1) 甲烷燃料的预重整能够有效提高电池对外放电能力。甲烷预重整度提高 20%,电池最大输出功率提高约 8%;与甲烷相比,甲醇燃料的预重整对电池输出性能影响较小。

(2) 甲醇的分解反应速率大于甲烷的重整反应速率,这有助于提高电池的对外放电能力。相同入口燃料浓度下,SOFC 电池的阳极内部甲醇浓度下降明显快于甲烷浓度下降。在距离入口 10 mm 位置,阳极功能层内甲烷的浓度约为初始浓度的 50%,而同位置甲醇浓度仅为初始浓度的 25%。

(3) 采用甲烷燃料能够降低电池因温度梯度过大发生损坏的风险。采用甲烷作为燃料时,由于化学反应热效应,电池阳极-气体流道交界面最大温差在 4 K 以内,最大温度梯度为 10 K/cm ,远低于相同边界条件下采用氢气为燃料时的 22 K/cm 。

(4) 相比于甲烷作为燃料,选取甲醇燃料作为

SOFC 燃料时,电池内部的积碳风险非常低。甲烷燃料电池内部积碳速率最大的位置位于电池入口处气体流道对应区域,运行电压降低会增大阳极内部的积碳速率, $U=0.5 \text{ V}$ 时甲烷燃料的积碳速率约为 $U=0.9 \text{ V}$ 时积碳速率的 2 倍以上。

参考文献:

- [1] 舒印彪,张丽英,张运洲,等. 我国电力碳达峰、碳中和路径研究 [J]. 中国工程科学, 2021, 23(6): 1-14.
 SHU Yinbiao, ZHANG Liying, ZHANG Yunzhou, et al. Carbon peak and carbon neutrality path for China's power industry [J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(6): 1-14.
- [2] 肖先勇,郑子萱. "双碳"目标下新能源为主体的新型电力系统: 贡献、关键技术与挑战 [J]. 工程科学与技术, 2022, 54(1): 47-59.
 XIAO Xianyong, ZHENG Zixuan. New power systems dominated by renewable energy towards the goal of emission peak & carbon neutrality: contribution, key techniques, and challenges [J]. Advanced Engineering Sciences, 2022, 54(1): 47-59.
- [3] LI Jianglong, HO M S, XIE Chunping, et al. China's flexibility challenge in achieving carbon neutrality by 2060 [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 158: 112112.
- [4] 胡亮,杨志宾,熊星宇,等. 我国固体氧化物燃料电池产业发展战略研究 [J]. 中国工程科学, 2022, 24(3): 118-126.
 HU Liang, YANG Zhibin, XIONG Xingyu, et al. Development strategy for solid oxide fuel cell industry in China [J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(3): 118-126.
- [5] VENKATARAMAN V, PÉREZ-FORTES M, WANG Ligang, et al. Reversible solid oxide systems for energy and chemical applications-review & perspectives [J]. Journal of Energy Storage, 2019, 24: 100782.
- [6] 滕梓源,张海明,吕泽伟,等. 分布式固体氧化物燃料电池发电系统发展现状与展望 [J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(20): 7959-7972.
 TENG Ziyuan, ZHANG Haiming, LÜ Zewei, et al. Development status and prospect of distributed solid oxide fuel cell power generation system [J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(20): 7959-7972.
- [7] MALIK V, SRIVASTAVA S, BHATNAGAR M K, et al. Comparative study and analysis between solid oxide fuel cells (SOFC) and proton exchange membrane (PEM) fuel cell: a review [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 47(Part 10): 2270-2275.

- [8] CORIGLIANO O, FRAGIACOMO P. Extensive analysis of SOFC fed by direct syngas at different anodic compositions by using two numerical approaches [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 209: 112664.
- [9] ABEDINIA O, SHAKIBI H, SHOKRI A, et al. Optimization of a syngas-fueled SOFC-based multigeneration system: enhanced performance with biomass and gasification agent selection [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 199: 114460.
- [10] LIU Jianzi, YANG Mingyue, CHAUHAN B S, et al. A comparison of two schemes for pure hydrogen injection into a syngas-fueled SOFC: thermoeconomic and environmental-based investigations [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 175: 783-795.
- [11] YANG Peizhi, ZHANG Yongqian, YANG Chong, et al. Thermodynamic performance comparison of a SOFC system integrated with steam reforming and dry reforming by utilizing different fuels [J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 300: 117981.
- [12] VAN VELDHUIZEN B N, VAN BIER T, AMLADI A, et al. The effects of fuel type and cathode off-gas recirculation on combined heat and power generation of marine SOFC systems [J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 276: 116498.
- [13] 马万达, 魏胜利, 杜振华, 等. 零碳/低碳燃料固体氧化物燃料电池-发动机联合动力系统热力学分析 [J]. *西安交通大学学报*, 2023, 57(1): 100-109.
MA Wanda, WEI Shengli, DU Zhenhua, et al. Thermodynamic analysis for zero-carbon and low-carbon fuel on SOFC-engine hybrid power system [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2023, 57(1): 100-109.
- [14] 肖瑶, 刘志军, 魏伟, 等. 甲烷固体氧化物燃料电池的多物理场耦合积碳模型 [J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(5): 144-154.
XIAO Yao, LIU Zhijun, WEI Wei, et al. Numerical simulation of carbon deposition in direct methane solid oxide fuel cells [J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(5): 144-154.
- [15] ZHU Pengfei, YAO Jing, WU Zhen, et al. Construction of a transient multi-physics model of solid oxide fuel cell fed by biomass syngas considering the carbon deposition and temperature effect [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442(Part 2): 136159.
- [16] NOURI F, MAGHSOUDY S, HABIBZADEH S. Dynamic insights of carbon management and performance enhancement approaches in biogas-fueled solid oxide fuel cells: a computational exploration [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50 (Part C): 1314-1328.
- [17] LI Zheng, YANG Guogang, SHEN Qiuwan, et al. Transient multi-physics modeling and performance degradation evaluation of direct internal reforming solid oxide fuel cell focusing on carbon deposition effect [J]. *Energies*, 2023, 16(1): 124.
- [18] LEE S, KIM H, YOON K J, et al. The effect of fuel utilization on heat and mass transfer within solid oxide fuel cells examined by three-dimensional numerical simulations [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 97: 77-93.
- [19] BAE Y, LEE S, YOON K J, et al. Three-dimensional dynamic modeling and transport analysis of solid oxide fuel cells under electrical load change [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 165: 405-418.
- [20] FAHEEM H H, ABBAS S Z, TABISH A N, et al. A review on mathematical modelling of direct internal reforming-solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 520: 230857.
- [21] DAMM D L, FEDOROV A G. Radiation heat transfer in SOFC materials and components [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 143(1/2): 158-165.
- [22] HABERMAN B A, YOUNG J B. Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, 47(17/18): 3617-3629.
- [23] GOKON N, OSAWA Y, NAKAZAWA D, et al. Kinetics of CO₂ reforming of methane by catalytically activated metallic foam absorber for solar receiver-reactors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(4): 1787-1800.
- [24] NI Meng. Modeling and parametric simulations of solid oxide fuel cells with methane carbon dioxide reforming [J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 70: 116-129.
- [25] ZHU Pengfei, WU Zhen, YAO Jing, et al. Multi-physics field modeling of biomass gasification syngas fueled solid oxide fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 512: 230470.
- [26] XU Qidong, XIA Lingchao, HE Qijiao, et al. Thermo-electrochemical modelling of high temperature methanol-fuelled solid oxide fuel cells [J]. *Applied Energy*, 2021, 291: 116832.
- [27] LI Bohan, WANG Chaoyang, LIU Ming, et al. Numerical investigation of the transient performance of a reversible solid oxide cell during the mode switching

- process [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 268: 116048.
- [28] ZAVARUKHIN S G, KUVSHINOV G G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH_4 - H_2 mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation [J]. *Applied Catalysis: A General*, 2004, 272(1/2): 219-227.
- [29] SNOECK J W, FROMENT G F, FOWLES M. Steam/ CO_2 reforming of methane: Carbon filament formation by the Boudouard reaction and gasification by CO_2 , by H_2 , and by steam: kinetic study [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(17): 4252-4265.
- [30] KUPECKI J, MOTYLINSKI K, ZURAWSKA A, et al. Numerical analysis of an SOFC stack under loss of oxidant related fault conditions using a dynamic non-adiabatic model [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(38): 21148-21161.
- [31] KROMP A, LEONIDE A, TIMMERMAN H, et al. Internal reforming kinetics in SOFC-anodes [J]. *ECS Transactions*, 2010, 28(11): 205-215.
- [32] ZHANG Kai, WANG Shuai, LI Bowen, et al. Performance of solid oxide fuel cell with chemical looping gasification products as fuel [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(58): 30135-30144.
- [33] ANDERSSON M, NAKAJIMA H, KITAHARA T, et al. Comparison of humidified hydrogen and partly pre-reformed natural gas as fuel for solid oxide fuel cells applying computational fluid dynamics [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 77: 1008-1022.
- [34] ACHENBACH E. Annex II: modelling and evaluation of advanced solid oxide fuel cells: SOFC stack modelling (final report of activity A2) [M]. Bonn, Germany: International Energy Agency, 1996.
- [35] SAHIBZADA M, STEELE B C H, HELLGARDT K, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells operated with methanol fuels [J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(16): 3077-3083.

(编辑 杜秀杰)