

文章编号: 1000-324X(2003)03-0661-06

固体氧化物燃料电池电化学与热分析耦合的二维模型

林子敬, 张晓华

(中国科学技术大学中国科学院结构分析重点实验室, 合肥 230026)

摘 要: 计算机模拟是燃料电池设计的一个重要辅助工具. 本文在分析了燃料电池的电学和热学性质之后, 设计了一套二维平板型固体氧化物燃料电池(SOFC)的模拟软件. 软件能回答诸如温度场分布、电流场分布、输出功率等问题. 作为应用例子, 该软件被用于分析比较不同气流流向(交叉流、并流、对流)设计的燃料电池工作情况, 指出了它们的优缺点, 为燃料电池设计提供了有益的信息.

关 键 词: 燃料电池; 电化学; 热平衡; 计算机模拟

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

1 引言

SOFC是一种高效的能源转换技术. 商业化的障碍主要是制作成本和使用寿命. 技术进步缓慢的主要原因可归结为实验制作难度大、成本高、时间长, 难以有效地满足优化大量技术及工作参数的需要. 对此, 用数学模型模拟研究各种工作参数如温度、气流流向、工作电压等对SOFC行为的影响有很大的优势. 这样的模拟可用于决定改变设计及工作参数对产生的功率、燃料转换效率、最大电池板温度以及温度梯度等性质的影响; 可回答诸如材料的电性质需要多大的改进, 如何控制气流流速以避免产生过大的温差及压力差等问题. 因此, 数学模拟具有指导技术发展、判别材料发展及制作工艺的有效性和选择优化的工作条件. 由于这种益处, 发达国家均把模拟工作作为燃料电池技术发展的重要一环^[1].

本文介绍作者编写的一套同时考虑电化学及热平衡耦合的二维SOFC模拟软件. 作为例子, 也将简单介绍所编程序用于分析比较几种气流设计方案.

2 电化学原理

由于是电化学反应所产生的电流使得燃料电池能作为提供动力的装置, 电化学模型是燃料电池模拟方法中的一个核心问题. 电化学效应常以电流-电压($I-V$)关系表述. 对阴极为衬底的SOFC而言, $I-V$ 关系通常可表示为^[2]:

$$V(i) = E_0 - iR_i - \frac{4c}{\alpha} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_0} \right) + c \ln \left[1 - \frac{i}{i_{O_2}} \right] + 2c \ln \left[1 - \frac{i}{i_{H_2}} \right] - 2c \ln \left[1 + \frac{P_{H_2} i}{P_{H_2O} i_{H_2}} \right] \quad (1)$$

式中 E_0 为能斯特势或理论开路电压: $E_0 = -\frac{\Delta G}{2F}$. ΔG 是 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ 反应的自由能变化. 通常而言, 气体比热随温度的变化可用二次函数

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (2)$$

收稿日期: 2002-03-22, 收到修改稿日期: 2002-06-25

基金项目: 中国科学院“百人计划”基金; 中国科技大学高水平大学建设重点基金

作者简介: 林子敬 (1963-), 男, 博士, 教授. E-mail: zjlin@ustc.edu.cn

很好地拟合^[3], 因而焓和熵随温度及压强的变化可分别表示为:

$$H = H_0 + a(T - T_0) + \frac{1}{2}b(T^2 - T_0^2) + \frac{C_p}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (3)$$

$$S = S_0 + C_p \ln \frac{T}{T_0} + C_p(T - T_0) + \frac{C_p}{2}(T^2 - T_0^2) + R \ln \frac{P_0}{P} \quad (4)$$

H_0 和 S_0 分别是标况下 ($P_0=1\text{atm}$, $T_0=298.16\text{K}$) 的焓和熵. 由此可得自由能变化: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 而确定理论电压随温度及压强的变化.

式 (1) 中, R_i 是总欧姆电阻, 主要取决于电解质的电阻, $c = RT/4F$, R 为气体常数, F 是法拉第常数, α 、 i_0 、 i_{O_2} 、 i_{H_2} 是与电极过程相关的参数^[2], P_{H_2} , P_{O_2} , P_{H_2O} 分别是氢、氧和水蒸汽的压强. 需要注意的是, R_i , i_0 , i_{O_2} , i_{H_2} 等都是与温度有很大依赖关系的参量. 由于燃料的消耗、电流导致的焦耳热等, 燃料电池板的温度及气压是不均匀的. 因此, 在 $I-V$ 关系中出现的诸参数都随局域条件而变化. 例如, 电解质的离子电导方程 (电阻的倒数) 可由 Arrhenius 公式给出^[4]

$$\sigma_0 = \frac{A}{T} \exp \left[\frac{-Q}{kT} \right] \quad (5)$$

活化能 (Q) 和比例系数 (A) 因材料而异. 由于参数对温度的强烈依赖性, 正确反映局域温度分布是模拟结果正确的前提.

在正常工作条件下, 离子导电电阻是最大的极化压降, $I-V$ 关系可近似表示为

$$V(i) \approx E_0 - i \frac{l}{\sigma} \quad (6)$$

l 为电解质厚度, σ 随温度变化由 (5) 式决定, 但此时 A , Q 只具有等效含义, 并应由实验数据决定. 例如, 对文献 [2] 中工作电压为 0.7V 的典型实验结果拟合, 可得到 $A = 1.28 \times 10^5 \text{K}/\Omega$, $Q=0.51\text{eV}$. 实验与拟合结果的对比如表 1 所示. 可以看出, 简单表达式 (6) 可较好的反映 $I-V$ 关系中的温度变化关系, 拟合效果好于实验重复性.

表 1 实验和拟合的电流密度随温度变化关系表

Table 1 Temperature dependence of experimental and fitted current densities

$T/^{\circ}\text{C}$	700	750	800
Exp. current density/ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	1.25	1.60	1.85
Fitted current density/ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	1.2	1.54	1.92

3 热平衡模型

燃料电池的温度分布不但影响电池的功率效率等性质, 也影响燃料电池的寿命和对材料的要求, 因此燃料电池的热分析模拟是燃料电池模拟的一个关键部分. 二维平板 SOFC 稳态热分析模型, 主要采用文献 [5] 提出的思想, 并将其推广到并流及对流设计. 另一简单但有价值的推广是允许格点数可调. 如图 1 所示, 平板共由 $(N+2) \times (N+2)$ 格点表示, 其中内部 $N \times N$ 格点代表 SOFC 的工作区, 而其余格点则是边界点, 其温度等于环境温度, 即设定的电池工作温度. 辐射传热只发生于边界点与相邻格点之间, 而板内格点的热交换通过材料热传导和气流的流动 (对流传导) 完成.

对任意工作区格点, 热传导 Q_{tc} 与热对流 Q_c 在稳态下和电化学反应过程产生的热量 $[Q_{gen} = \Delta H - I \cdot V_{OP}]$ 处于平衡:

$$Q_{gen} + Q_{tc} + Q_c = 0 \quad (7)$$

假设只有相邻的格点有热交换, 可以求得内部格点温度为 [5]:

$$T_{(ij)} = [Q_{gen(ij)} + (I_{tc} + E_{tc})(T_{i+1,j} + T_{i,j+1} + T_{i,j-1} + T_{i-1,j}) + N_{fuel(i,j-1)}C_{pfuel}T_{i,j-1} + N_{air(i-1,j)}C_{pair}T_{i-1,j}]/[4(I_{tc} + E_{tc}) + N_{fuel(i,j)}C_{pfuel} + N_{air(i,j)}C_{pair}] \quad (8)$$

这里 I_{tc} 代表极间材料热传导率, E_{tc} 代表电解质热传导率, N 为物质流量, C_p 为热容.

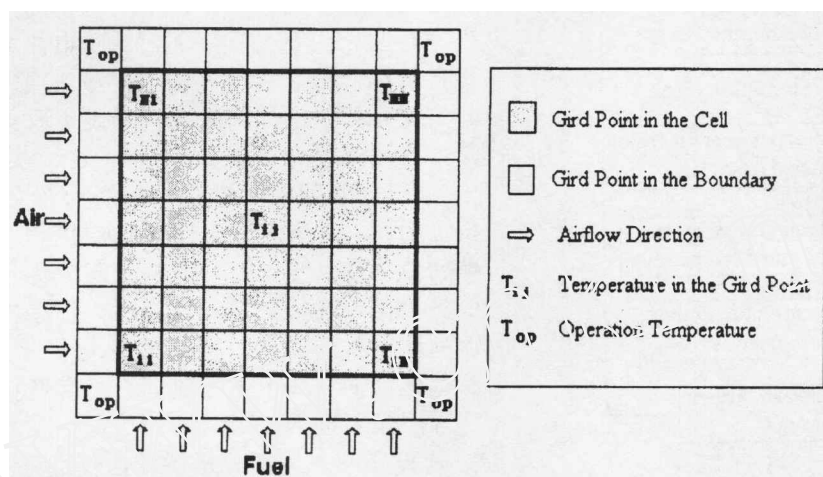


图 1 二维平板燃料电池模型 (交叉流情形)

Fig. 1 2D planar fuel cell model (cross-flow pattern)

与环境的辐射热量交换可用参数 G_r 体现, 由灰体系数、Stefan-Boltzmann 常数, 辐射放热面积及环境温度等组成 [5]. 对边界格点, 用包含热辐射的热平衡条件可导出其温度的计算公式. 举我们首次得到的边格点 (除端点格点外) 表达式为例:

$$T_{(ij)} = [Q_{gen(ij)} + (I_{tc} + E_{tc})(T_{i+1,j} + T_{i,j+1} + T_{i,j-1}) + G_r \cdot T_{i-1,j} + N_{fuel(i,j-1)}C_{pfuel}T_{i,j-1} + N_{air(i-1,j)}C_{pair}T_{i-1,j}]/[G_r + 3(I_{tc} + E_{tc}) + N_{fuel(i,j)}C_{pfuel} + N_{air(i,j)}C_{pair}] \quad (9)$$

利用这些公式和边界条件便可求得整个板上的温度场分布.

从前面提及的电池反应式可知, 每消耗 2mol 氢气和 1mol 氧气, 有 4mol 的电子发生转移和 2mol 的水蒸气生成. 同时, 格点上的气体流量又与气体相对流向有关. 为了简单起见, 设定在不同流向时, 燃料气流的流向不变, 改变的只是空气流向. 那么, 燃料气流中的氢气、水蒸气在格点上的流量公式为:

$$H_2(i,j) = H_2(i-1,j) - 2 \cdot J(i-1,j) \cdot A_{rea}/(4 \cdot F) \cdots \cdots (i \neq 0)$$

$$H_2O(i,j) = H_2O(i-1,j) + 2 \cdot J(i-1,j) \cdot A_{rea}/(4 \cdot F) \cdots \cdots (i \neq 0)$$

当 $H_2(i,j)$, $H_2O(i,j)$ 中的 $i=0$ 时, 它们的值分别为初始氢气、水蒸气气体流量, A_{rea} 为格点的导电面积. 对于氧气流量, 不同流向的计算公式略有不同:

$$\text{交叉流: } O_2(i,j) = O_2(i,j-1) - J(i,j-1) \cdot A_{rea}/(4 \cdot F) \cdots \cdots (j \neq 0)$$

$$\text{并流: } O_2(i,j) = O_2(i-1,j) - J(i-1,j) \cdot A_{rea}/(4 \cdot F) \cdots \cdots (i \neq 0)$$

$$\text{对流: } O_2(i,j) = O_2(i+1,j) - J(i+1,j) \cdot A_{rea}/(4 \cdot F) \cdots \cdots (i \neq N+1)$$

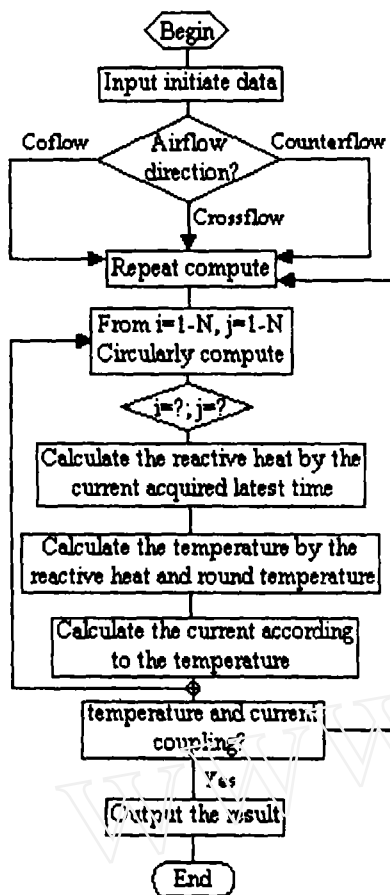


图 2 程序流程图

Fig. 2 Program flow chart

序中, 算出电流密度数值, 得到电流场的分布. 再调用判断电流场和温度场是否自洽的子程序, 判断温度场是否收敛. 若不收敛则继续进行循环迭代过程. 若已经收敛, 那么输出计算结果. 输出结果包括了程序能实现的各项功能, 例如, 计算电池的温度场分布图、电流场分布图、能斯特电势分布图、燃料分布图、温度梯度分布图以及电池的输出功率、燃料利用率、电池效率、最大温度梯度等其他工作参数.

5 结果和讨论

5.1 程序收敛性能的研究

为平衡计算效率和精度的需要, 有必要研究程序的格点收敛性能, 即改变 N 检查程序计算的收敛情况. 为了研究程序计算随 N 值变化的收敛情况, 需要对其他变量和参数取定值. 对于给定的一种平板型燃料电池, 它的几何形状、电学性能、热学性能是一定的, 它能改变的只是工作条件, 例如电池的工作温度、工作电压、反应气体的流量. 通过改变工作温度、气体流量达到改变电池的输出功率和工作电压的目的. 以平板型 SOFC 电池 (边长 $10 \times 10 \text{ cm}^2$, 电解质厚度 $10 \mu\text{m}$, 连接体厚度 3 mm) 为例, 设定电池的工作温度在 700°C 、工作电压为 0.7 V 和反应气体的流量为定值 (燃料流 $[95\% \text{ H}_2 + 5\% \text{ H}_2\text{O}]$: 4.0 L/min , 空气流: 40.0 L/min). 改变格点参数 N , 研究电池在不同流向时各种参数的收敛情况. 发现交叉流、并流以及对流的收敛

当以上三个式子 i 或者 j 取等号时, 它们的值均为初始氧气体流量. 格点的各种气体流量分布是计算电流场和温度场的重要参数, 因此正确求解是模型成功的一个关键.

4 程序设计及流程图

以上模型的流程图如图 2 所示. 主程序作为调用其他程序的平台, 计算电流场和温度场的子程序是两个主要的程序体, 判断电流场温度场是否自洽耦合是联接电流场子程序和温度场子程序的关键程序, 也是判断电流场是否收敛的重要工具. 程序流程介绍如下.

程序开始时, 对格点的各种参数数组赋初值. 例如, 对温度数组赋工作温度值, 电流数组赋初值为零, 气体格点的流量赋值为气体进气时的流量等. 初始数据赋值之后, 程序提示输入气体的流向执行语句, 接下来是一个分支语句, 判断气体流向, 对于不同流向, 温度场和电流场计算程序是不同的.

程序的主体部分是循环迭代过程. 温度场主程序是一个双重嵌套循环 (I 从 1 到 N , J 从 1 到 N), 计算平板平面上每一个格点的温度数值. 因为不同区域计算温度的公式不同, 所以首先要对格点所在位置进行判断并利用相应公式算出其温度. 利用计算所得的温度代入计算电流场的主程

情况基本相似, 把所得到的交叉流数值列于表 2 中.

表 2 交叉流在不同格点 ($N \times N$) 情况下计算所得的参数值
Table 2 Sample results of cross flow design with varying grid points ($N \times N$)

N	P/W	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\min}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{ave}}/^{\circ}\text{C}$
5	95.30	894.50	724.83	807.24
10	90.43	910.17	713.40	802.83
15	89.13	918.14	709.78	801.75
20	88.52	920.18	708.01	801.26
25	88.17	921.93	706.96	800.99

从上表中可以看出 $N=10$ 时, 所得输出功率, 最大、最小温度值, 平均温度值等的误差 ($\leq 3\%$) 已经小于电流拟合的误差 (4%), 结果可接受. 当 $N=15$ 时, 所得数据已经收敛得很好. 所以在一般情况下, 格点参数 N 只要取 15 就能给出很好的结果.

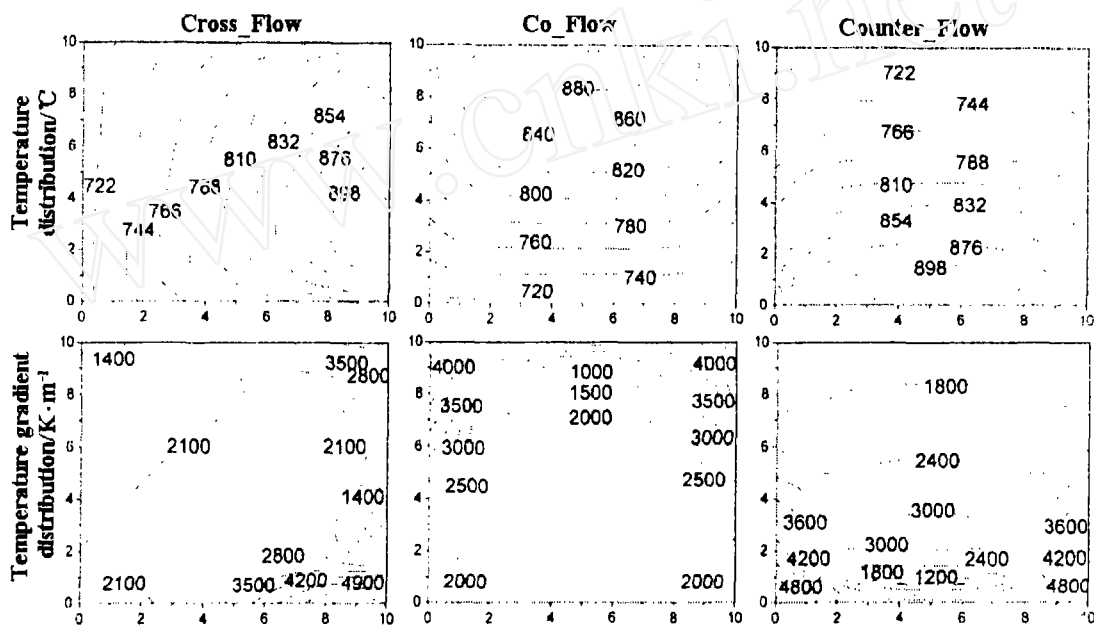


图 3 不同流向设计的燃料电池温度和温度梯度沿平板平面分布图
Fig. 3 Temperature and temperature gradient distributions of three flow designs

5.2 不同流向情况下电池各种参数比较

通过程序模拟, 可以比较不同流向设计下电池的优缺点. 在如上所说相同的工作条件下, 计算所得的电池的各项参数如表 3 所示.

从所得的数据比较, 并流的最大电流密度比另外两种流向的低, 而最小电流密度则恰恰相反, 说明并流的电流场分布最均匀. 所得的温度场情况和电流场情况相似, 并流的温度场分布也是最均匀的, 所以温度的最大梯度 ∇T_{\max} 也以并流情况下最小. 相比之下, 三者的输出功率的差别不是很大. 所以从热应力性能要求考虑, 并流是最理想的设计方法.

我们可以从程序计算所得的温度和温度梯度沿平板平面分布图中更直观地看到三种流向的差异. 可以看到在三者的温度分布图中, 交叉流的最高温度区温度值是最大的, 并流

是最小的, 对流介于二者之间. 如果材料不同部分温度不一样, 那么材料将产生热应力, 热应力的大小和温度梯度成正比. 因此, 材料的温度梯度分布反映了材料的力学性能要求.

表 3 三种流向的电池输出参数比较

Table 3 Comparison of results of three different flow patterns

Flow direction	P/W	$I_{\max}/A \cdot m^{-2}$	$I_{\min}/A \cdot m^{-2}$	$T_{\max}/^{\circ}C$	$T_{\min}/^{\circ}C$	$T_{ave}/^{\circ}C$	$\nabla T_{\max}/K \cdot m^{-1}$
Cross-flow	89.13	21645	7965	918.14	709.78	801.75	6780
Co-flow	88.62	13684	10037	890.40	714.81	802.83	5102
Counter-flow	91.05	26796	7021	914.60	709.85	799.35	5729

在三者的温度梯度分布图中, 交叉流的温度梯度大而且梯度大的分布比较广, 而并流梯度大的地方分布很窄, 大部分是温度梯度比较小的区域. 由于温度越高, 对电池材料耐热性的要求也就越高, 而且, 温度梯度大, 对材料的力学性能要求也越高, 所以并流设计是最符合热力学性能要求的, 而交叉流是最差的, 对流介于二者之间.

6 结论

描述了一套模拟二维平板型 SOFC 的模型及其程序化, 并以应用简例来说明其对燃料电池的设计可提供有益的信息. 例如从以上分析可以看出, 虽然目前的燃料电池设计主要以工艺要求最低的交叉流为主, 如果从热力学性能角度出发, 将反应气体流向设计为并流更为合理. 而对于交叉流 (或其他流向) 的设计, 程序则可指出材料何处温度和应力最大, 是否需要用特殊的加强材料, 或者如何改变工作温度、气体流量等以避免产生对材料热力学性能要求过高的情况等. 因此, 计算机模拟可成为燃料电池设计的一个重要工具.

参考文献

- [1] Khaleel M, et al. SOFCs VII, ed. S.C. Singhal, Tokyo, 2001. 1032-1041.
- [2] Kim J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**: 69-78.
- [3] Moore W. Physical Chemistry, 3rd edition, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, N.J., 1965.
- [4] Etsell T, Flengas S. *Chemical Review*, 1970, **70**: 339-376.
- [5] Milliken C, Guruswamy S, Khandkar A. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**: 872-882.

Coupled Thermal and Electrochemistry 2D Model for Solid Oxide Fuel Cell

LIN Zi-Jing, ZHANG Xiao-Hua

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Computer simulation is an important tool for fuel cell designs. Based on the fuel cell electrochemistry and thermal analysis, a 2D modeling software for planar solid oxide fuel cell (SOFC) was created. The software can evaluate quantities such as temperature distribution, current density profile, output power, etc. As a case study, the model was used to analyze the operating characteristics of fuel cells of different gas flow patterns, providing useful information for the fuel cell designs by revealing their merits and shortcomings.

Key words fuel cell; electrochemistry; thermal balance; computer simulation