

功能梯度阳极固体氧化物燃料电池热应力数值模拟研究

薛顶喜¹, 伊炳尧¹, 李国君¹, 马帅², 刘克勤³

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049; 2. 西安比亚迪汽车有限公司, 西安 710049; 3. 珠海格力钛电器有限公司, 珠海 519040)

摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)各部件间的材料属性差异导致电池在制造和运行过程中应力过高, 使用功能梯度材料电极可以减小 SOFC 的残余应力和热应力。本研究基于 COMSOL Multiphysics 6.0 软件建立完整结构的 SOFC 多物理场耦合模型, 采用四种不同的分布曲线表征阳极材料的组分分布, 对功能梯度阳极 SOFC 的残余应力和运行热应力进行数值计算。结果表明, 电池在制备过程中, 使用功能梯度材料能显著减小阳极所受的拉应力, 该现象在常温下更加明显。二次曲线分布相比于无梯度分布, 还原前阳极的室温最大拉应力减小 47.69%, 还原后室温最大拉应力减小 35.74%。电池在运行过程中, 电化学反应产热和气体对流换热导致入口和出口形成温差, 金属框在出入口以及肋与电极接触的位置存在较大的应力集中现象。功能梯度材料可以显著减小阳极、金属框及电解质所受的最大应力, 其中材料组分为二次曲线分布时效果最明显。本研究对设计制造 SOFC 具有潜在的理论意义和工程价值。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 功能梯度材料; 多物理场耦合; 热应力

中图分类号: TK91 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)11-1189-08

Numerical Simulation of Thermal Stress in Solid Oxide Fuel Cells with Functional Gradient Anode

XUE Dingxi¹, YI Bingyao¹, LI Guojun¹, MA Shuai², LIU Keqin³

(1. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, School of Energy & Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Xi'an BYD Auto Company Limited, Xi'an 710049, China; 3. Gree Altairnano New Energy Inc., Zhuhai 519040, China)

Abstract: Material property differences among components of solid oxide fuel cell (SOFC) lead to excessive stresses during cell fabrication and operation, among which functional gradient material electrodes have attracted attention for their ability to reduce residual and thermal stresses in SOFC. But so far, there is rare study on SOFC with functional gradient anode using numerical simulation of thermal stress. In this study, a multi-physics field coupling model of SOFC with complete structure was established by COMSOL Multiphysics 6.0. Based on multi-physics field coupling model and numerical simulation of the residual stresses and thermal stresses in SOFC, four different distribution curves were employed to characterize the component distribution of anode materials. The results show that the tensile stress of anode can be significantly reduced by using functional gradient material during fabrication at different temperatures, especially at room temperature. Compared with non-gradient distribution, the maximum

收稿日期: 2024-03-13; 收到修改稿日期: 2024-05-29; 网络出版日期: 2024-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(52176201); 珠海市创新创业团队项目(2120004000225)

National Natural Science Foundation of China (52176201); Zhuhai Innovation and Entrepreneurship Team Project (2120004000225)

作者简介: 薛顶喜(1997-), 男, 博士研究生. E-mail: 13636705571@163.com

XUE Dingxi (1997-), male, PhD candidate. E-mail: 13636705571@163.com

通信作者: 李国君, 教授. E-mail: liguojun@xjtu.edu.cn

LI Guojun, professor. E-mail: liguojun@xjtu.edu.cn

tensile stress of the anode is reduced by 47.69% before reduction and 35.74% after reduction by using quadratic curve distribution. During the operation process, the heat generated by the electrochemical reaction and the convective heat transfer of gas leads to the temperature difference between inlet and outlet, resulting in significant stress concentration at inlet and outlet of the metal frame as well as at contact surface between rib and electrode. Functional gradient materials can significantly reduce the maximum stress on the anode, metal frame and electrolyte, which is particularly obvious when using quadratic curve distribution. Therefore, this research has potential theoretical significance and engineering value for designing and fabricating SOFCs.

Key words: solid oxide fuel cell; functional gradient material; multi-physics field coupling; thermal stress

固体氧化物燃料电池(SOFC)的高温运行环境对零部件材料的热力学性能提出了严苛的要求, 这为 SOFC 的商业化增添了许多阻力。SOFC 电极材料通常由电子导体材料和离子导体材料复合而成, 其中阳极为 Ni 和 YSZ(氧化钇稳定的氧化锆), 阴极为 LSM(Sr 掺杂 LaMnO_3) 和 YSZ, 电解质为 YSZ。由于电极跟电解质的材料属性不匹配, SOFC 在高温运行过程中电极层和电解质层之间会积累较大应力, 进而导致材料开裂、翘曲, SOFC 气密性降低和反应活性位点减少, 从而缩短 SOFC 使用寿命。使用功能梯度材料电极可以减缓电池热应力失配, 这一研究吸引了众多学者的注意^[1]。功能梯度材料的化学构成、微观结构和原子排列呈连续梯度变化, 因此其性质也呈梯度变化。相较于传统材料, 功能梯度材料缓解了不同材料界面处属性值的跳跃^[2]。研究不同应用场景下不同目标的功能梯度材料的设计理论至关重要, 但目前理论和实验验证数据较少, 尤其是利用实验手段探究功能梯度材料的热力学性能。通过数值模拟结合实验分析验证的方法可以弥补此缺憾。

与传统的 SOFC 相比, 应用功能梯度材料可以明显改善 SOFC 的电化学性能和机械性能, 对提高 SOFC 的输出功率和延长其使用寿命有积极作用。Saied 等^[3]利用材料分级参数控制每个电极的成分比例和孔隙率分布, 发现功能梯度材料电极的功率密度增加了 23%。Osman 等^[4]分析了功能梯度阳极对 SOFC 性能的影响, 发现不同梯度的分级指数对燃料电池的影响较大; 当分级指数为 1 时, 可产生最大的功率密度。Wang 等^[5]通过电泳共沉积技术制备了连续梯度阳极功能层, 并采用扫描电子显微镜验证了该结构的镍含量在阳极材料厚度上呈现线性梯度分布。丁建等^[6]通过建立的数值模型计算厚度变化和梯度分级指数变化, 表明梯度分级指数在合理范围内能够增强 SOFC 力学性能。Song 等^[7]通过数值计算工具仿真研究了具有梯度孔隙阳极结构的 SOFC 运行过程, 与均匀电极相比, 具有梯度孔隙结构的电极使电解质的第一主应力下降 68.5%, 电

化学输出功率提高 3.5%。Zhang 等^[8]在研究中引入梯度组分分布因子, 结果表明梯度功能层可以降低电池应力, 失效概率在分层数为 2 时达到最佳。Yan 等^[9]通过三维数值重建技术构建了不同梯度孔隙率的 SOFC 电极, 并对阴极的粉末堆积、粉末烧结和电化学反应进行了数值建模分析, 结果表明在梯度孔隙电极中, 改善气体传输可以降低浓度过电位, 同时提高阴极的热稳定性。

综上所述, 目前大部分有关功能梯度材料的研究主要集中在电化学性能方面, 对于热应力和残余应力的研究则较少。虽然已经制造出了具有线性梯度功能的电极材料, 但对于如何通过设计线性梯度分布来满足特定需求的电极材料的研究较少, 因此需要加强对功能梯度材料电极的组分分布设计研究, 以便更好地掌握其规律, 进一步提高其应用性能。本研究采用数值模拟方法研究应用功能梯度材料电极的 SOFC 力学性能, 探究功能梯度材料的组分分布对 SOFC 残余应力和热应力的影响规律, 并通过设计电极的组分分布来提高 SOFC 性能, 为制备功能梯度材料电极给出具体建议, 为优化设计 SOFC 提供理论基础。

1 数值计算模型

1.1 几何模型

完整结构的 SOFC 几何模型如图 1 所示, 内部由阳极支撑层(ASL)、阳极功能层(AFL)、电解质层(EL)、阴极功能层(CFL)和阴极电流收集层(CCCL)构成阳极-电解质-阴极(PEN)层, 外部为金属框, 包含导电连接体、肋以及流道。几何模型的具体参数如表 1 所示。

1.2 功能梯度材料模型

SOFC 的电极和电解质之间的材料属性差异会导致运行过程中积累较高应力, 功能梯度材料能够通过自定义其组分分布而降低属性差异。本研究提出一种阳极功能层材料组分呈连续梯度变化的方案,

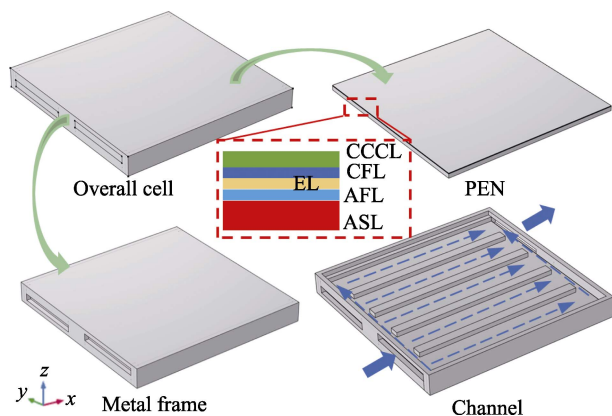


图 1 燃料电池的几何模型

Fig. 1 Geometric model of the fuel cell

表 1 模型的几何尺寸

Table 1 Geometric parameters of the model

Parameter	Value/mm	Description
$L \times W \times H$	$40 \times 40 \times 4.59$	Length, width and height of the SOFC model
h_{ASL}	0.48	Thickness of anode support layer
h_{AFL}	0.02	Thickness of anode functional layer
h_{EL}	0.02	Thickness of electrolyte
h_{CFL}	0.02	Thickness of cathode functional layer
h_{CCCL}	0.05	Thickness of cathode current collecting layer
H_{ch}	1	Height of gas channel
W_{ch}	6	Width of gas channel

即材料含量沿着厚度方向 z 轴变化。采用一次线性、二次曲线和正弦曲线三种分布曲线来表征材料含量变化的三种主要趋势, 对应的函数 f_i 如公式(1~3)所示:

$$f_1 = \frac{1}{20}(z - 480) \quad (1)$$

$$f_2 = \frac{1}{400}(z - 480)^2 \quad (2)$$

$$f_3 = \sin\left[\frac{\pi(z - 480)}{40}\right] \quad (3)$$

式中, z 为阳极功能层的 z 轴坐标($480 \sim 500 \mu\text{m}$), f_1 、 f_2 、 f_3 分别为功能梯度阳极组分一次线性函数、二次曲线函数和正弦曲线函数。以均匀组分材料的阳极作为对照组, 4 种功能梯度阳极的分布函数如图 2 所示。

1.3 多物理场耦合模型

质量传递模型中使用 Bosanquet 公式修正 Fick 模型中的扩散系数。

$$J = -\rho D_{\text{eff}} \nabla \omega \quad (4)$$

式中, J 为扩散通量($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ρ 为密度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),

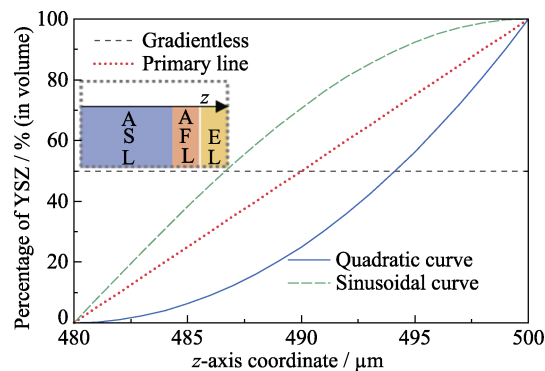


图 2 阳极功能梯度材料的分布函数

Fig. 2 Distribution functions of functional gradient materials in anode

D_{eff} 为有效扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ∇ 为哈密顿算子, ω 为气体质量分数。

以达西定律确定的压降作为动量守恒方程的源项, 并与 Navier-Stokes 方程相结合, 得到描述气体在多孔介质中流动的 Brinkman 方程。

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \left[(\mathbf{V} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{V}}{\varepsilon} \right] = \nabla \cdot \left[-p \underline{\underline{\varepsilon}} (\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T) - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla \cdot \mathbf{V}) \underline{\underline{\delta}} \right] - \frac{\mu}{B_0} \mathbf{V} \quad (5)$$

式中, $\mathbf{V}$ 为速度矢量($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), $\mathbf{V}^T$ 为速度矢量的转置矩阵, p 为气体压力, ε 为电极孔隙率(阳极为 0.35, 阴极为 0.30), $\underline{\underline{\varepsilon}}$ 为电极孔隙率与单位矩阵相乘, $\underline{\underline{\delta}}$ 为单位矩阵, μ 为动力黏度($\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$), B_0 为渗透率。

还原后阳极孔隙率会增加, 根据 Radovic 等^[10] 的研究, 还原后阳极孔隙率 ε 符合以下实验数据拟合公式:

$$\varepsilon = 0.228 + 0.772 \varepsilon_0 \quad (6)$$

式中, ε_0 为还原前阳极孔隙率。

多孔介质的内传热基于局部热平衡假设。

$$\rho C_p V \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-\lambda_{\text{eff}} \nabla T) = Q_h \quad (7)$$

式中, Q_h 为热源项($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$), C_p 为气体的恒压比热容($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), V 为体积(m^3), T 为温度(K), λ_{eff} 为有效导热系数($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

SOFC 的电极反应动力学由 Butler-Volmer 方程描述。

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_R}{c_R^0} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_{\text{act}}}{RT}\right) - \frac{c_O}{c_O^0} \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta_{\text{act}}}{RT}\right] \right\} \quad (8)$$

式中, i 为电极的电流密度($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), i_0 为交换电流密度($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), 下标 R 和 O 表示还原性物质和氧化性物质,

c_R^0 和 c_O^0 为还原性和氧化性物质的参考浓度, c_R 和 c_O 为还原性和氧化性物质的实际浓度, α 为转移系数(取值 0.5), n 为电极反应转移的电荷数, F 为法拉第常数($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为温度(K), η_{act} 为活化过电位(V)。

材料成分的变化会引起电子导体、离子导体和孔隙三相边界(TPB)密度的变化, 可以利用球堆积颗粒模型和逾渗理论预测不同组分分布下电极材料的电导率、TPB 密度等物理量。本研究依据 Kishimoto 等^[11]的方法进行预测。

$$n_{\text{el}} = \frac{(d_{\text{io}}/d_{\text{el}})^3 V_{\text{el}}}{1 - V_{\text{el}} + (d_{\text{io}}/d_{\text{el}})^3 V_{\text{el}}} \quad (9)$$

$$\nabla \cdot (-\sigma_{\text{el}}^{\text{eff}} \nabla \phi_{\text{el}}) = -\frac{l_{\text{TPBi}}}{l_{\text{TPB0}}} S_a I \quad (10)$$

$$\nabla \cdot (-\sigma_{\text{io}}^{\text{eff}} \nabla \phi_{\text{io}}) = \frac{l_{\text{TPBi}}}{l_{\text{TPB0}}} S_a I \quad (11)$$

$$\sigma_{\text{io}}^{\text{eff}} = \sigma_{\text{io}} (1 - \theta_{\text{E.C}}) (1 - \varepsilon) \quad (12)$$

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{eff}} = \sigma_{\text{el}} \theta_{\text{E.C}} (1 - \varepsilon) \quad (13)$$

$$A = [c(1+c)\nu_m E_p + (\nu_p + c\nu_m)E_m] \times [(1-\nu_m)E_p + c(1-\nu_p)E_m] \quad (17)$$

$$B = c(\nu_m E_p - \nu_p E_m)[(1-\nu_p)E_m - (1-\nu_m)E_p - 2c\nu_m(\nu_m E_p + \nu_p E_m)] \quad (18)$$

$$C = (1+c)\{(cE_p + E_m)[(1-\nu_m)E_p + c(1-\nu_p)E_m] - 2c(\nu_m E_p - \nu_p E_m)^2\} \quad (19)$$

$$X = \frac{E_p E_m \{(c\alpha_m + \alpha_p)[(1-\nu_m)E_p + c(1-\nu_p)E_m] + 2c(\alpha_m - \alpha_p)(\nu_m E_p - \nu_p E_m)\}}{(cE_p + E_m)[(1-\nu_m)E_p + c(1-\nu_p)E_m] - 2c(\nu_m E_p - \nu_p E_m)^2} \quad (20)$$

$$Y = \frac{(1+c)E_p E_m [(1-\nu_m)E_p + c(1-\nu_p)E_m]}{(cE_p + E_m)[(1-\nu_m)E_p + c(1-\nu_p)E_m] - 2c(\nu_m E_p - \nu_p E_m)^2} \quad (21)$$

$$E_c^l = \frac{(1+c+c^2)E_p E_m + cE_m^2}{(1+c)(cE_p + E_m)} \quad (22)$$

$$E_c^u = \frac{[(1+c+c^2)E_p E_m + cE_m^2][(1-\nu_m)E_p + c(1-\nu_p)E_m] - 2c^2 E_m(\nu_m E_p - \nu_p E_m)^2}{(1+c)\{(cE_p + E_m)[(1-\nu_m)E_p + c(1-\nu_p)E_m] - 2c(\nu_m E_p - \nu_p E_m)^2\}} \quad (23)$$

$$\nu_c^l = \frac{A+B}{C} \quad (24)$$

$$\nu_c^u = \frac{c(1+c)\nu_m E_p + (\nu_p + c\nu_m)E_m}{(1+c)(cE_p + E_m)} \quad (25)$$

$$\alpha_c^l = \frac{(c\alpha_m + \alpha_p)E_m E_p + c\alpha_m E_m (cE_p + E_m)}{(1+c)E_p E_m + cE_m (cE_p + E_m)} \quad (26)$$

$$\alpha_c^u = \frac{X + c\alpha_m E_m}{Y + cE_m} \quad (27)$$

$$E_c = \frac{E_c^l + E_c^u}{2} \quad (28)$$

$$l_{\text{TPBi}} =$$

$$\pi \sin\left(\frac{\pi}{12}\right) \min(d_{\text{el}}, d_{\text{io}}) n_{\text{el}} n_{\text{io}} (n_{\text{el}} + n_{\text{io}}) \frac{Z_{\text{el}} Z_{\text{io}}}{6} P_{\text{io}} P_{\text{el}} \quad (14)$$

式中, l_{TPB0} 和 l_{TPBi} 为对照组和变量组的 TPB 密度(μm^{-2}), 下标 io 和 el 分别代表离子和电子, n 为单位体积内的粒子数, d 为粒子直径(μm), V 为体积(μm^3), σ^{eff} 为传导率, ϕ 为电势(V), S_a 为活化比表面积($1.3 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$), $\theta_{\text{E.C}}$ 为电子导体颗粒的体积分数, Z 为导体的配位数, P 为导体的渗滤概率。

元素的总应变由两部分叠加而成: 一部分由温度变化引起, 另一部分由应变产生的应力引起。

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^T \quad (15)$$

式中, ε_{ij}^e 为弹性应变, ε_{ij}^T 为热应变。

利用经验公式预测材料组分变化带来的材料属性变化, 预测模型如公式(16~30)所示^[12]:

$$c = \left(\frac{1}{f_i}\right)^{\frac{1}{2}} - 1 \quad (16)$$

$$\nu_c = \frac{\nu_c^l + \nu_c^u}{2} \quad (29)$$

$$\alpha_c = \frac{\alpha_c^l + \alpha_c^u}{2} \quad (30)$$

式中, c 、 A 、 B 、 C 、 X 和 Y 均为中间变量, E 、 ν 和 α 分别为弹性模量(MPa)、泊松比和热膨胀系数(K^{-1}), 下标 p、m 和 c 分别代表 YSZ、Ni 和复合材料, 上标 l 和 u 分别表示材料属性值的下界和上界。SOFC 的电极及金属框的材料属性如表 2 所示。

1.4 边界条件

本研究建立了完整结构的 SOFC 多物理场耦合

表 2 模型材料参数^[10, 13-17]

Table 2 Material parameters of the model^[10, 13-17]

Material	T/K	E/MPa	ν	$\alpha /(\times 10^{-6}, \text{K}^{-1})$
NiO	298	220	0.32	11.70
	1073	220	0.32	14.10
Ni	298	210	0.30	12.48
	1073	171	0.30	16.90
LSM	298	41.3	0.28	11.42
	1073	48.3	0.28	12.70
8YSZ	298	206	0.31	8.37
	1073	145	0.31	10.50
Frame	298	216	0.30	10.06
	1073	92	0.30	11.87

模型, 进气方式为顺流, 沿 x 轴正方向流动。阳极入口中, 氢气的体积分数为 95%, 其余为水蒸气; 阴极入口模仿空气组分, 氧气的体积分数为 23.3%, 其余为氮气。阳极燃料流速设置为 10 sccm, 阴极空气流速设置为 110 sccm。在二次电流模块中, 阳极连接体下表面接地, 阴极连接体上表面为工作电势。在多孔介质传热模块中, 设置对流换热条件。在固体力学模块中, 底面采用铰支撑条件, 避免了非物理的变形情况。最后, 在自由边界条件设置中, 入口与出口都采用自由边界条件。

2 结果与讨论

2.1 模型验证

根据公式(9~14), 电极在不同孔隙率下, TPB 密度随 Ni 体积分数的变化如图 3 所示。当 Ni 的体积分数为 50%时, TPB 密度达到峰值, 与 Li 等^[18]的预测结果一致。

采用 COMSOL Multiphysics 6.0 仿真软件进行数值计算, 对 PEN 层在 z 轴方向上进行多层细化。为验证模型的准确性, 对比模型与 Yakabe 等^[19]的实验数据。图 4 显示了模型中电解质的残余应力分布。

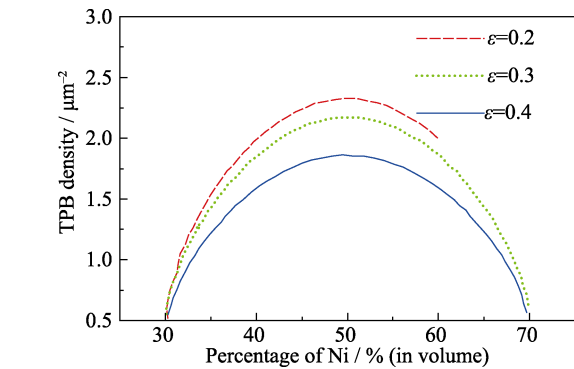


图 3 Ni 体积分数对 TPB 密度的影响
Fig. 3 Effect of Ni volume fraction on TPB density

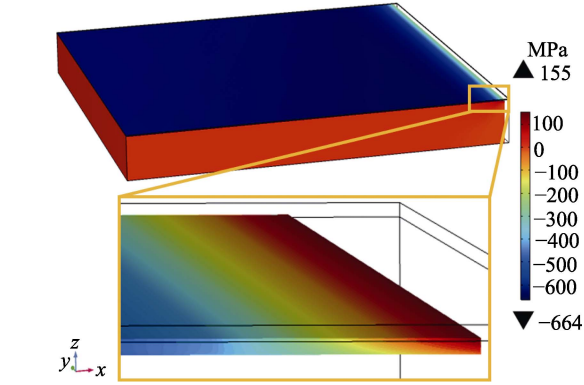


图 4 模型中电解质的残余应力分布
Fig. 4 Distribution of residual stress in electrolyte based on model

冷却时, 阳极层经历更大的收缩, 阳极层和电解质层之间显著的厚度差异, 导致电池向阳极侧弯曲。电解质中的残余应力表现为压应力, 最大应力值达到 664 MPa, 与实验测量的残余应力 650 MPa 接近。

为了验证多物理模型仿真结果的可行性, 比较仿真结果与文献[20]的实验结果。如图 5 所示, 模型的数值模拟结果与实验结果的趋势基本一致, 最大误差不超过 10%, 说明模型和仿真方法有效可行。

2.2 SOFC 的残余应力特性分析

本研究采用常见的 SOFC 烧结过程, 如图 6 所示。首先将阳极和电解质在 1473 K 的零应力状态下

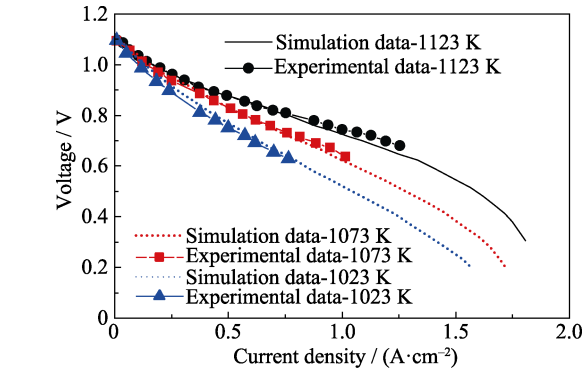


图 5 仿真和实验结果^[20]的极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of simulation and experiment^[20]

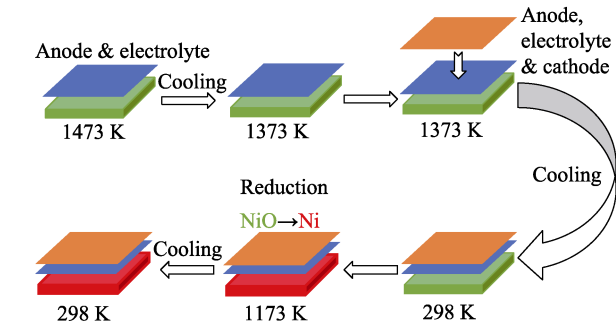


图 6 SOFC 烧结过程示意图
Fig. 6 Schematic of SOFC sintering process

共同烧结,之后阳极、阴极和电解质在 1373 K 下烧结(NiO-1373 K)。再将电池冷却到室温(NiO-298 K),此时阳极处于氧化状态,阳极材料为 NiO-8YSZ。随后升温至 1173 K 并通入还原剂,将阳极 NiO-8YSZ 还原为 Ni-8YSZ(Ni-1173 K)。最后,将电池冷却至室温(Ni-298 K)。

阳极的应力以拉应力为主,可以使用第一主应力来表征其受力的情况。阳极在不同制备过程中的第一主应力如图 7 所示。图 7(a)所示阳极最大第一主应力达到 244 MPa,这是由 100 K 的温差造成的,可见材料间残余应力的积累受温差影响较大。当第一次冷却至室温时,阳极所受残余应力的第一主应力达到最大值 305 MPa(图 7(b)),经历还原后其降低至 196 MPa(图 7(c))。应力降低表明还原过程释放了相

当一部分积累的残余应力。当第二次冷却至室温时,还原过程释放的残余应力因温差的作用又重新积累。

SOFC 的阴极及电解质所受残余应力以压应力为主,可以用第三主应力来表征。4 种功能梯度阳极、阴极及电解质在不同制备过程中的最大残余应力如图 8 所示。由图 8(a)阳极的最大拉应力结果可知,未使用功能梯度材料的对照组在电池制备过程中的残余应力最大,这一现象在常温下更加明显。除了在 1173 K 时还原过程释放了大量残余应力使得 4 种梯度下的残余应力差别不大,在其他 3 个状态,二次曲线分布的最大拉应力最小,其次是一次线性分布,然后是正弦曲线分布。二次曲线分布相比于无梯度分布,还原前阳极的室温最大拉应力减小 47.69%,还原后室温最大拉应力减小 35.74%。这说明

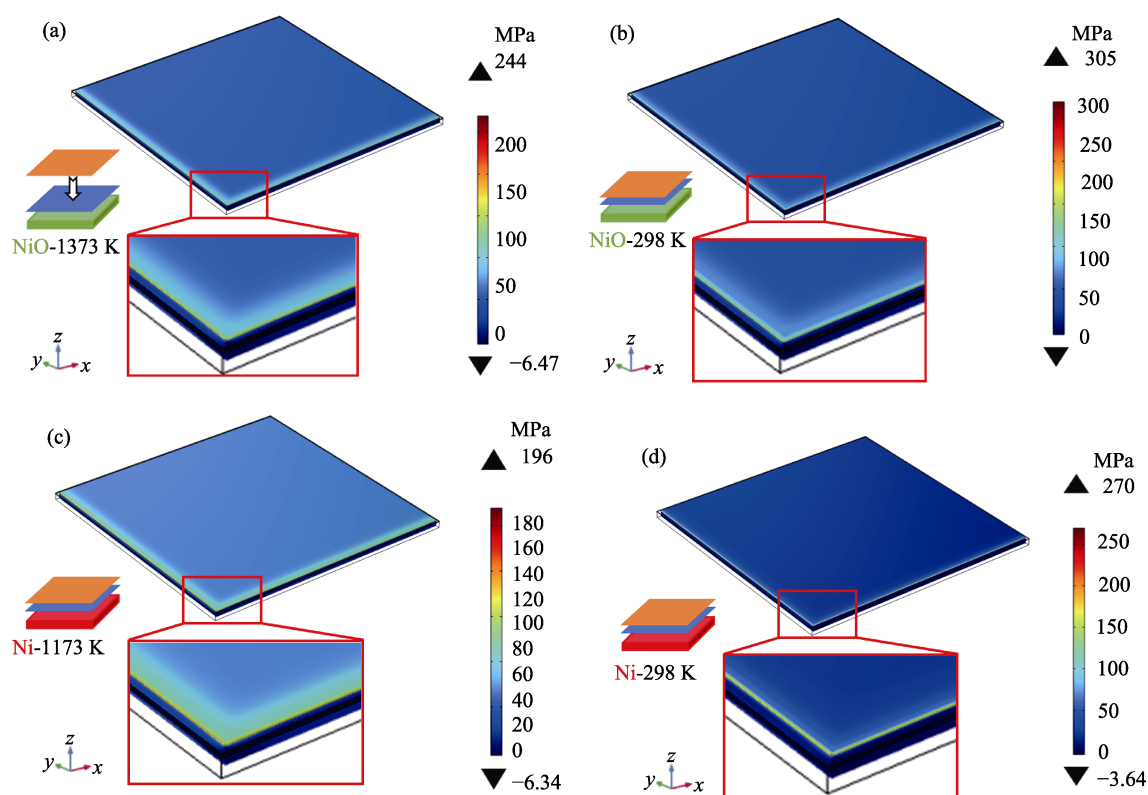


图 7 阳极在不同制备过程中的第一主应力

Fig. 7 First principal stresses of anode in different preparation processes
(a) NiO-1373 K; (b) NiO-298 K; (c) Ni-1173 K; (d) Ni-298 K

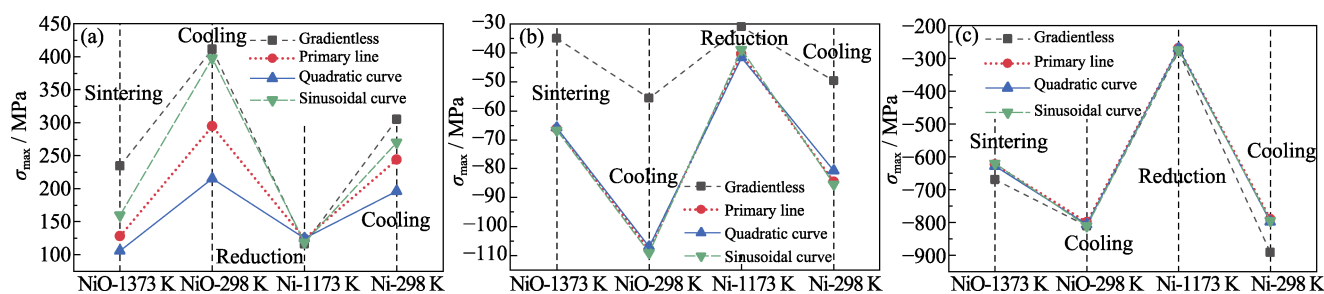


图 8 (a)阳极、(b)阴极及(c)电解质的最大残余应力

Fig. 8 Maximum residual stresses in (a) anode, (b) cathode and (c) electrolyte
Horizontal coordinates correspond to the sintering steps in Fig. 6

使用功能梯度材料可以缩小不同层材料属性的差异, 大幅降低 SOFC 制备烧结过程中的残余应力。陶瓷材料对拉应力较敏感, 所以减小拉应力可以防止边界分离和裂纹增长, 极大延长其使用寿命。

由图 8(b)阴极的最大压应力结果可知, 无梯度分布的情况下阴极所受的最大压应力最小, 其余 3 种梯度分布均会增大阴极的最大压应力, 并且差异不大。传统材料在界面处存在属性跳跃, 因此界面处应力值大, 远离界面处应力值小。而功能梯度材料相反, 梯度变化减小了界面处的应力值, 降低了界面开裂风险, 使最大应力出现在距界面最远处。并且在阳极支撑型电池中, 阳极的厚度远大于阴极, 电池变形始终受阳极主导, 阴极远离阳极且阴极的弹性模量远小于阳极和电解质, 因此未使用梯度材料的对照组与其他 3 种功能梯度材料差别明显, 使用不同类型的功能梯度材料对阴极最大压应力影响不大。

由图 8(c)电解质的最大压应力结果可知, 阳极变形导致电解质受压, 电解质的弹性模量接近阳极, 应力变化趋势与阳极类似。同样由于电解质较薄, 一次线性分布、二次曲线分布及正弦曲线分布下的电解质最大压应力差别不大。在 1373 K 时, 二次曲线分布相比于无梯度分布, 电解质的最大压应力减小 10.15%, 还原后室温最大压应力减小 10.43%。

2.3 SOFC 的热应力特性分析

SOFC 的高温运行环境不仅使其运行效率高于其他燃料电池, 也导致其对材料的热力学性能的要求比较苛刻。图 9 为无梯度材料 SOFC 在运行过程中的温度分布, 其中入口和出口之间的最大温差约 50 K, 入口温度低于出口温度。这是反应过程中电化学产热和反应气体对流换热共同作用的结果。温差导致材料发生不同程度的变形, 外部机械力的约束变形反过来又造成了固体的应力积累。金属框在电池运行过程中的应力分布如图 10 所示。稳态工作时, 金属框受到的压应力较小, 但是在出入口以及肋与电

极接触的位置存在较大的应力集中现象。

图 11 为 4 种功能梯度材料下阳极界面沿 y 轴方向的第一主应力分布。4 种功能梯度材料的应力分布趋势大致相同, 两端的金属框限制了阳极的形变, 应力值较大, 肋起到一定的支撑作用, 使得中间部分应力出现波动。除去金属框部分, 界面处的应力普遍小于 10 MPa, 远远低于整体所受的最大应力。二次曲线分布的应力最小, 相比于无梯度分布减小约 6 MPa。二次曲线分布的材料成分增长速度相对平稳, 这有利于减小层间材料属性差异, 进而降低阳极所受的应力。因此, 二次曲线分布的功能梯度阳极对减小运行热应力更有利。

图 12 为不同梯度条件下电极、电解质及金属框的最大残余应力, 阳极及金属框主要受拉应力, 阴极与电解质主要受压应力。如图 12(a)所示, 在梯度条件下阳极及金属框的最大拉应力均减小, 使用一次线性分布、二次曲线分布及正弦曲线分布的阳极最大应力分别下降了 10.6、56.1 和 19.3 MPa, 对应的金属框最大应力分别下降了 10.7、53.7 和 19.5 MPa。Ni-8YSZ 阳极包含 Ni、YSZ 和孔三相, 可以看作是由 Ni 和 YSZ 颗粒随机堆积而成, YSZ 起到骨架作用, 阻止 Ni 团聚以保持良好的分散性。电化学反应发生在三相交界面上, 二次曲线分布的电极其 YSZ 含量最

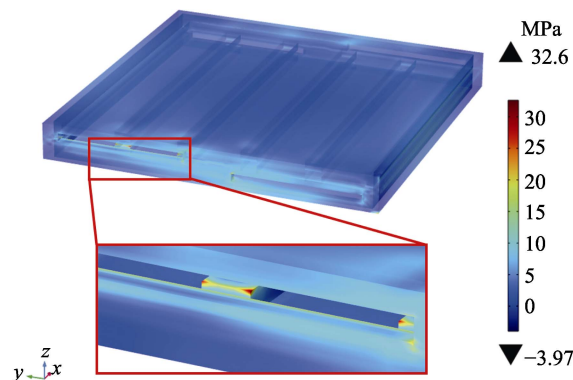


图 10 电池在运行过程中金属框的应力分布

Fig. 10 Stress distribution in the metal frame of the cell during operation

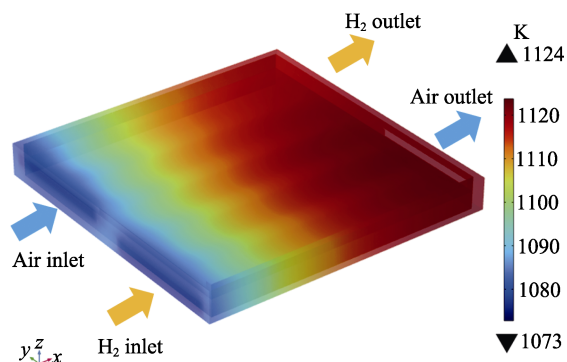


图 9 电池在运行过程中的温度分布

Fig. 9 Temperature distribution of the cell during operation

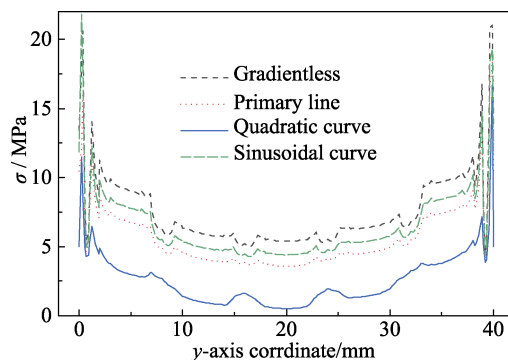


图 11 阳极界面沿 y 轴方向的第一主应力

Fig. 11 First principal stress at the anode interface along y axis

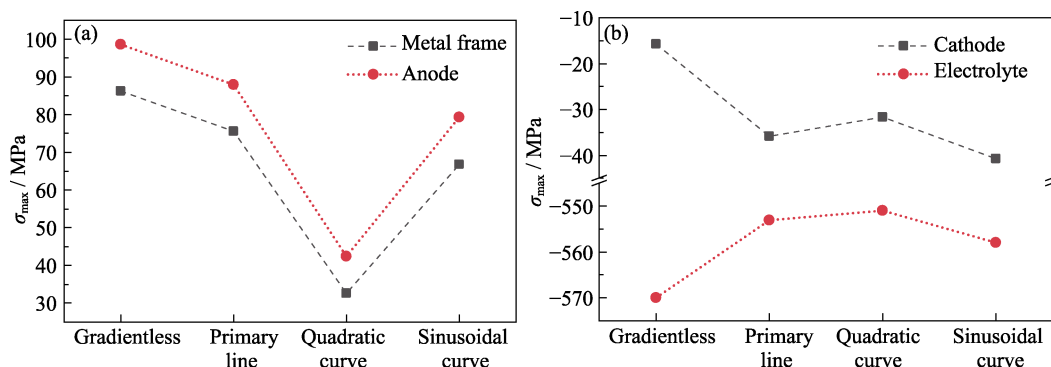


图 12 不同梯度条件下 SOFC 的最大残余应力

Fig. 12 Maximum residual stresses in SOFC under different gradient conditions
(a) Maximum stresses in metal frame and anode; (b) Maximum stresses in cathode and electrolyte

低, 三相界面密度最小, 不利于电化学反应进行; 但从应力积累的角度来看, 电化学反应释放的热量减少, 温度梯度减小, 这使得运行过程中的应力明显下降。

如图 12(b)所示, 电解质的最大压应力在使用功能梯度材料后分别减小了 17、19 和 12 MPa, 而对应的阴极最大压应力分别增加了 20.1、15.9 和 24.9 MPa。阴极及电解质材料为陶瓷材料, 对拉应力十分敏感, 对压应力的承受能力则较强, 因此使用功能梯度材料能够有效缓解电极及金属框的应力集中现象, 降低失效概率。

3 结论

本研究通过建立完整结构的 SOFC 多物理场耦合模型, 对功能梯度 SOFC 的残余应力和运行热应力进行数值计算。结果表明, 电极材料属性的不匹配是导致烧结过程中残余应力积累的主要原因, 还原过程可大幅降低残余应力。二次曲线分布相比于无梯度分布, 还原前阳极的室温最大拉应力减小 47.69%, 还原后室温最大拉应力减小 35.74%。使用功能梯度材料可以缩小不同层材料属性的差异, 大幅减小 SOFC 制备烧结过程中的残余应力。

SOFC 在运行过程中, 电化学生产热和反应气体对流换热共同作用导致入口与出口形成温差, 金属框在出入口以及肋与电极接触的位置存在较大的应力集中现象。功能梯度材料可以显著减小阳极、金属框及电解质所受的最大应力, 材料组分为二次曲线分布时最为明显。虽然阴极所受的最大应力略微增加, 但电池整体的失效概率降低。本研究为优化设计 SOFC 提供了理论基础。

参考文献:

[1] TAN Y, HOON S, GUERETTE P A, *et al.* Infiltration of chitin by protein coacervates defines the squid beak mechanical gradient. *Nature Chemical Biology*, 2015, **11**(7): 488.
[2] TUCKER M C. Progress in metal-supported solid oxide fuel cells:

a review. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(15): 4570.
[3] SAIED M, AHMED K, AHMED M, *et al.* Investigations of solid oxide fuel cells with functionally graded electrodes for high performance and safe thermal stress. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(24): 15887.
[4] OSMAN S, AHMED K, NEMATTALLA M, *et al.* Performance and thermal stresses in functionally graded anode-supported honeycomb solid-oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(65): 33010.
[5] WANG Z, ZHANG N, QIAO J, *et al.* Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(6): 1120.
[6] 丁建, 陆勇俊, 曹鑫磊, 等. 连续梯度阳极功能层的引入对阳极支撑固体氧化物燃料电池的力学性能影响. *陶瓷学报*, 2019, **40**(5): 583.
[7] SONG M, DU C, WANG B, *et al.* Thermal stress of solid oxide fuel cell with gradient porosity anode. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, **50**(5): 1233.
[8] ZHANG X, YAN Z, ZHOU Y, *et al.* Residual thermal stress and failure probability analysis of solid oxide fuel cell with gradient anode. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, **50**(5): 1223.
[9] YAN Z, HE A, HARA S, *et al.* Design and optimization of functionally graded electrodes for solid oxide fuel cells (SOFCs) by mesoscale modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(37): 16610.
[10] RADOVIC M, LARA-CURZIO E. Elastic properties of nickel-based anodes for solid oxide fuel cells as a function of the fraction of reduced NiO. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87**(12): 2242.
[11] KISHIMOTO M, IWAI H, SAITO M, *et al.* Quantitative evaluation of solid oxide fuel cell porous anode microstructure based on focused ion beam and scanning electron microscope technique and prediction of anode overpotentials. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(10): 4555.
[12] HSIEH C L, TUAN W H. Elastic and thermal expansion behavior of two-phase composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, **425**(1/2): 349.
[13] MORI M, YAMAMOTO T, ITOH H, *et al.* Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145**(4): 1374.
[14] JOHNSON J, QU J. Effective modulus and coefficient of thermal expansion of Ni-YSZ porous cermet. *Journal of Power Sources*, 2008, **181**(1): 85.
[15] MORI M, HIEI Y, SAMMES N M, *et al.* Thermal-expansion behaviors and mechanisms for Ca- or Sr-doped lanthanum manganite perovskites under oxidizing atmospheres. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, **147**(4): 1295.
[16] GRECO F, FRANDSEN H L, NAKAJO A, *et al.* Modelling the impact of creep on the probability of failure of a solid oxide fuel cell stack. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34**(11): 2695.
[17] SUH I K, OHTA H, WASEDA Y. High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction. *Journal of Materials Science*, 1988, **23**(2): 757.
[18] LI Q, LI G. Modeling of the solid oxide fuel cell anode based on a new analytical model using nonlinear Butler-Volmer expression. *Ionics*, 2021, **27**(7): 3063.
[19] YAKABE H, BABA Y, SAKURAI T, *et al.* Evaluation of residual stresses in a SOFC stack. *Journal of Power Sources*, 2004, **131**(1/2): 278.
[20] JUNG H Y, KIM W S, CHOI S H, *et al.* Effect of cathode current-collecting layer on unit-cell performance of anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006, **155**(2): 145.