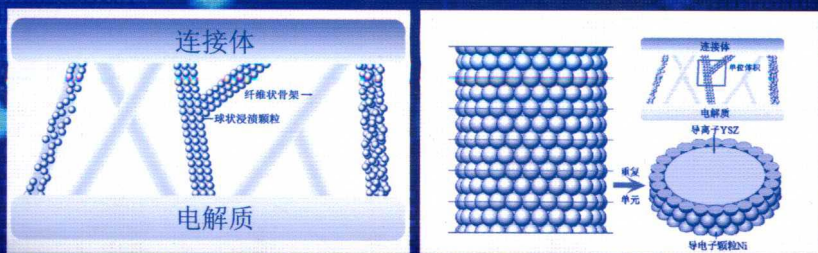


固体氧化物燃料电池 理论分析与结构优化设计

孔为 潘泽华 韩雷涛 等著

GUTI YANGHUAWU RANLIAO DIANCHI
LILUN FENXI YU JIEGOU YOUHUA SHEJI



化学工业出版社

固体氧化物燃料电池 理论分析与结构优化设计

孔为 潘泽华 韩雷涛 等著



化学工业出版社

· 北京 ·

与火力发电原理不同，燃料电池是直接将燃料的化学能转变为电能，因此燃料电池的效率比火力发电的效率高出得多。燃料电池作为继水电、火电、核电之后的第四代新型发电技术，得到了世界各国的重视。与其他类型的燃料电池相比，固体氧化物燃料电池（SOFC）具有燃料灵活、全固态、不需要昂贵的催化剂、高温余热等突出的优势。《固体氧化物燃料电池理论分析与结构优化设计》在固体氧化物燃料电池气体传质模型和电极孔隙结构的重构、曲率的推导、纺丝电极的三相线模型构建、支撑结构对性能的影响、双电极支撑 SOFC 提出及分析、电极厚度的优化、肋尺寸的影响及优化、新型连接体及电堆的设计、SOFC 多场模型的开发等方面进行了重点介绍。

本书适合从事新能源、能源化学，特别是燃料电池领域的研究生和科研人员使用，也可供能源行业相关工程师和技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

固体氧化物燃料电池理论分析与结构优化设计/孔
为等著. —北京：化学工业出版社，2018. 6
ISBN 978-7-122-31985-2

I. ①固… II. ①孔… III. ①固体-氧化物-燃料电
池-研究 IV. ①TM911. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 077795 号

责任编辑：袁海燕
责任校对：王素芹

文字编辑：向 东
装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：北京市白帆印务有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 9 3/4 字数 235 千字 2018 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

前言

Preface

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是一种高温燃料电池, 在军事、电力及运输上具有广阔的应用前景, 是当前国际新能源技术发展的一大热点。SOFC 工作过程中涉及的物理过程、化学过程和电化学过程并非互不相干而是强烈相互耦合的。通过实验方法研究不同过程间的相互作用是一种非常昂贵且耗时的方式。相对而言, 一方面数值模拟方法不仅成本低而且高效, 另一方面数值模拟不仅有助于研究者加深对 SOFC 工作过程中各种现象的理解, 而且还可以非常容易地分析各种参数对 SOFC 性能的影响, 进而发现潜在问题, 进行有针对性的优化设计。随着计算机和商业软件的发展, 数值模拟方法变得越来越强大、越来越准确。因此在 SOFC 商业化的道路上, 数值模拟方法扮演着越来越重要的角色。

《固体氧化物燃料电池理论分析与结构优化设计》共分 12 章, 下面简要介绍各章的主要内容。

第 1 章简要介绍了燃料电池, 重点介绍了固体氧化物燃料电池开路电压、活化极化、欧姆极化、浓差极化、效率的计算方法; 第 2 章介绍了一个具有菲克定律形式的空气模型; 第 3 章提出了采用 3D 立方体堆积方法重构电极微观结构, 然后基于重构的电极 3D 立方体堆积模型, 推导了电极的曲率; 第 4 章建立了纺丝电极的三相线 (TPB) 理论模型; 第 5 章对比分析了阳极支撑 SOFC (ASC) 与阴极支撑 SOFC (CSC) 的差异; 第 6 章提出了一种新颖的 SOFC 构型-双电极支撑结构 (BSC); 第 7 章分析了电极集流层厚度对 SOFC 性能的影响; 第 8 章分析了肋对电池性能的影响; 第 9 章对阴极支撑 SOFC 肋尺寸进行了优化; 第 10 章介绍了不同接触电阻时肋合适的取值范围; 第 11 章设计了一种新型连接体——交叉形连接体; 第 12 章建立了 SOFC 的全尺寸多物理场模型。

全书从燃料电池的各个结构对其进行解析和优化, 数据图表均来自于作者的研究成果, 相信会为研究燃料电池的技术人员、相关高校教师提供一些借鉴。

本书主要由孔为、潘泽华、韩雷涛等著, 肖蓓蓓、王亮、高祥、张强、吴杰、张文轩、张梦彤、韩振、黄红艳、柴业鹏等也参与了本书的撰写、修改校正工作, 在此一并表示感谢。感谢中国科学技术大学林子敬教授、江苏科技大学苏石川教授、陈代芬副院长等的帮助以及江苏科技大学给予的支持与资助。此外, 我们特别感谢化学工业出版社的相关编辑在本书出版过程中所给予的帮助和支持!

由于作者的水平有限, 疏漏与不足之处在所难免, 敬请同行与读者不吝赐教。

著者

2018 年 1 月

目录

Contents

第 1 章 绪论	1
1.1 燃料电池简介	1
1.2 固体氧化物燃料电池优势	2
1.3 固体氧化物燃料电池的开路电压	2
1.4 固体氧化物燃料电池的三种极化损失	4
1.4.1 活化极化	5
1.4.2 欧姆极化	6
1.4.3 浓差极化	6
1.5 固体氧化物燃料电池的效率	7
第 2 章 具有菲克定律形式的尘气模型	11
2.1 引言	11
2.2 理论	12
2.3 模型验证	14
2.3.1 模型描述	14
2.3.2 数值模拟方法和模型参数	15
2.4 DGMFM 准确性分析	16
2.4.1 基本模型参数时 DGMFM 准确性分析	16
2.4.2 不同阳极结构时 DGMFM 准确性分析	17
2.4.3 不同操作条件时 DGMFM 准确性分析	17
2.4.4 DGMFM 高度准确的原因	20
2.5 小结	21
参考文献	21
第 3 章 传统电极曲率模型	23
3.1 传质理论	23
3.1.1 菲克模型	23
3.1.2 麦克斯韦-斯特藩模型	24
3.1.3 尘气模型	24
3.1.4 菲克形式尘气模型	25
3.2 曲率综述	25
3.3 曲率的计算	27

3.3.1	3D 立方体堆积	27
3.3.2	扩散模拟	27
3.3.3	模型验证与计算结果分析	28
3.4	曲率的推导	31
3.4.1	理论推导	31
3.4.2	模型验证及计算结果分析	33
3.5	小结	34
	参考文献	34
第 4 章 静电纺丝电极三相线模型		37
4.1	电极 TPB 模型简介	37
4.1.1	传统电极	37
4.1.2	浸渍电极	38
4.2	静电纺丝电极 TPB 模型	39
4.3	静电纺丝电极 TPB 长度计算	40
4.4	逾渗率	42
4.5	TPB 长度	43
4.6	小结	44
	参考文献	45
第 5 章 阳极支撑与阴极支撑 SOFC 性能对比分析		47
5.1	引言	47
5.2	模型	48
5.2.1	控制方程	48
5.2.2	边界条件	50
5.3	模型参数	52
5.4	计算结果分析	52
5.4.1	气体浓度分布	53
5.4.2	电势分布	54
5.4.3	温度分布	54
5.4.4	肋宽度的影响	54
5.4.5	接触电阻和单元宽度的影响	55
5.5	小结	56
	参考文献	57

第 6 章 双电极支撑 SOFC 性能分析 58

6.1 引言 58

6.2 模型 59

6.2.1 物理模型 59

6.2.2 导电过程的控制方程 59

6.2.3 质量输运过程的控制方程 60

6.2.4 边界条件 60

6.2.5 模型参数及验证 62

6.3 计算结果分析 63

6.3.1 物理量分布对比 63

6.3.2 不同参数的影响 65

6.4 小结 67

参考文献 67

第 7 章 电解质支撑 SOFC 电极厚度分析 69

7.1 引言 69

7.2 物理模型 70

7.3 数学模型 70

7.3.1 物质传输控制方程 70

7.3.2 导电控制方程 71

7.4 计算结果分析 71

7.4.1 气体浓度分布 71

7.4.2 电极集流层厚度优化 71

7.5 小结 74

参考文献 74

第 8 章 阳极支撑 SOFC 肋尺寸分析 76

8.1 引言 76

8.2 理论方法 77

8.2.1 物理模型 77

8.2.2 气体在多孔介质中的输运控制方程 78

8.2.3 导电过程的控制方程 79

8.2.4 边界条件 (BCs) 80

8.2.5 数值方法 81

8.2.6 模型参数和数值验证	81
8.3 结果与讨论	83
8.3.1 电池性能与肋宽度的关系	83
8.3.2 阳极肋宽度对电池性能的影响	85
8.3.3 阴极肋宽度对电池性能的影响	87
8.3.4 最优肋宽度的计算公式	89
8.4 小结	91
参考文献	91
第9章 阴极支撑 SOFC 肋优化	93
9.1 引言	93
9.2 模型	94
9.2.1 几何模型	94
9.2.2 传质过程模拟	95
9.2.3 导电过程模拟	97
9.2.4 边界条件	99
9.2.5 数值求解	99
9.2.6 数值验证	100
9.3 结果与讨论	101
9.3.1 肋宽度对电池性能影响	101
9.3.2 最优肋宽度表达式	102
9.4 小结	104
参考文献	104
第10章 SOFC 肋尺寸选取	107
10.1 引言	107
10.2 模型	108
10.3 计算结果分析	108
10.4 小结	113
参考文献	114
第11章 SOFC 新型连接体设计与优化	115
11.1 引言	115
11.2 模型	115
11.2.1 几何模型	115

11.2.2 气体输运方程	117
11.2.3 导电方程	117
11.2.4 Butler-Volmer 方程	118
11.2.5 边界设置	118
11.3 不同连接体设计性能对比	119
11.3.1 阳极浓度过电势分布	119
11.3.2 阴极电势分布	119
11.3.3 电导率的影响	121
11.3.4 孔隙率的影响	122
11.3.5 单元宽度和 V_{op} 的影响	123
11.4 交叉形连接体结构优化	125
11.4.1 阴极连接体多参数优化	125
11.4.2 阳极连接体多参数优化	128
11.5 小结	131
参考文献	131

第 12 章 SOFC 多场模型的开发 133

12.1 SOFC 多场模型概述	133
12.2 模型	134
12.2.1 几何模型	134
12.2.2 电荷守恒方程	135
12.2.3 动量守恒方程	136
12.2.4 质量守恒方程	136
12.2.5 能量守恒方程	137
12.2.6 边界条件	138
12.2.7 多场模型开发	139
12.3 计算结果分析	140
12.4 新型电堆设计	142
12.5 小结	145
参考文献	146

第 1 章

绪论

1.1 燃料电池简介

首先需要说明的是燃料电池虽然叫“电池”，但其本质上有别于传统的储能电池。储能电池使用电化学方法储存电能，其氧化剂和还原剂通常位于电池内部，本质上是一种储电装置。而燃料电池是利用电化学原理发电，其氧化剂和还原剂位于电池外部，本质上是一种发电装置。燃料电池的历史并不比传统的热机短，实际上在 19 世纪早期燃料电池的原理就被 Humphry Davy 论证，Christian Friedrich Schönbein 于 1838 年在其基础上进行了更多的开创性工作，这直接引导化学家兼物理学家的 William Grove 在 1839 年发明了被他称作“气体伏打电池”的发电装置，最终证明利用铂催化剂使氧气和氢气发生电化学反应能产生电流。而“fuel cell（燃料电池）”这一称谓则是在 1889 年由 Charles Langer 和 Ludwig Mond 首先使用。值得注意的是，他们在当时就已经研究使用煤气作燃料，到 20 世纪早期更有直接用煤为燃料的尝试，虽然当时不是很成功，但提供了另一种煤发电的思路，而如今直接碳 SOFC（direct carbon SOFC，DC-SOFC）已成了研究热点。1932 年剑桥大学工程学教授 Francis Bacon 改进了 Mond 和 Langer 的装置，发展出了第一种碱性燃料电池（alkaline fuel cell，AFC），但直到 1959 年，Bacon 才演示第一个具有实用价值的 5kW 的电池系统。与此同时 Harry Karl Ihrig 将一个改进的 15kW “Bacon” 电池装入了一辆农用拖拉机。后来 Allis-Chalmers 与美国军方合作发展了一系列燃料电池驱动的交通工具，包括叉车、高尔夫球车和潜水器。所以也正是在 20 世纪中叶，燃料电池开始进入实际应用，并引起各方注意。而燃料电池最风光的时刻则是在美国 NASA 的太空计划中，从早期的双子星计划到阿波罗登月再到航天飞机都有大量的、不同种类的燃料电池被应用。发展至今，燃料电池展现出旺盛的生命力，应用领域也已扩展到海陆空天。

燃料电池之所以有如此旺盛的生命力，并在各种发电场合得到应用，主要基于以下几个特点和优势：首先是发电效率高，这一点很好理解，燃料电池基于电化学反应，直接将化学能转化为电能，转换环节少。传统基于燃烧的发电方式，一方面受到卡诺循环的效率限制，另一方面转换环节繁多，又进一步降低了效率。其次燃料电池比较清洁，如果是基于氢气，那么产物只有水，在太空中，水还能进行进一步循环。即使是基于化石燃料，由于效率更高，单位发电量二氧化碳排放少，而且二氧化碳的排放纯度较高，便于捕集，这在当今限制碳排放的背景下具有重要意义；此外燃料电池工作温度一般都低于热机内燃料燃烧的温度，对氮氧化物（ NO_x ）的排放也很少。然后，燃料电池没有运动部件（部分燃料电池配套设

备分系统中的泵和压缩机除外), 发电过程安静, 无振动, 这也是其被用于潜艇的一大原因。最后燃料电池种类多, 适用范围广。燃料电池发展至今已有以下几大类: 质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)、固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC)、熔融碳酸盐燃料电池 (molten carbonate fuel cell, MCFC)、磷酸燃料电池 (phosphoric acid fuel cell, PAFC) 和碱性燃料电池 (alkaline fuel cell, AFC)。这些电池工作温度有高有低, 功率可大可小, 燃料种类多种多样 (氢气, 甲醇, 烷烃, 煤制气甚至煤粉), 总有一种能匹配使用者的需求。

1.2 固体氧化物燃料电池优势

固体氧化物燃料电池是一种高温燃料电池, 以使用固体氧化物为电解质而得名。与其他燃料电池相比, 固体氧化物燃料电池有许多优势。固体氧化物燃料电池的主要优势在于:

① 固体氧化物燃料电池各部分都是固态, 因此避免了液态电解质引起的腐蚀和流失问题。

② 固体氧化物燃料电池燃料灵活, 不仅可以使氢气为燃料, 而且可以直接使用碳氢化合物为燃料, 例如: 煤气、液化石油气、生物质气、天然气、甲醇等。

③ 高的工作温度使固体氧化物燃料电池不需要昂贵的催化剂, 且提高了催化剂对杂质气体的忍耐力。

④ 固体氧化物燃料电池排出的高温余热可以用于热电联供系统, 能量利用效率高达70%以上。

正是因为以上的优点, 20 世纪 90 年代后期世界上发达国家普遍投入了大量资金研究固体氧化物燃料电池相关技术难题。美国能源部 1999 年成立了固态能量转换联盟 (SECA) 开发固体氧化物燃料电池发电系统, 我国对固体氧化物燃料电池也非常重视, 并资助了大量的研究经费。

1.3 固体氧化物燃料电池的开路电压

固体氧化物燃料电池产生的电能来源于燃料的化学能, 根据热力学定律可知: 在等温等压过程中, 体系所做的最大非体积功等于其 Gibbs 自由能的减少。固体氧化物燃料电池输出的最大电能等于反应的 Gibbs 自由能的变化, 因此固体氧化物燃料电池的开路电压即 Nernst 势为:

$$E_{\text{Nernst}} = -\frac{\Delta G(T, p)}{2F} \quad (1-1)$$

摩尔 Gibbs 自由能 G 与摩尔焓 H 和摩尔熵 S 的关系为:

$$G(T, p) = H(T, p) - TS(T, p) \quad (1-2)$$

摩尔焓和摩尔熵都可以表示为温度 T 和压强 p 的全微分形式:

$$dH(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (1-3)$$

$$dS(T, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (1-4)$$

摩尔焓还可以表示为摩尔熵 S 和压强 p 的全微分形式:

$$dH(S, p) = T dS + V dp \quad (1-5)$$

方程 (1-4) 代入方程 (1-5) 可得:

$$dH(T, p) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \quad (1-6)$$

对比方程 (1-6) 与方程 (1-3) 可得:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (1-7)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1-8)$$

$$dH(T, p) = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \quad (1-9)$$

把方程 (1-7) 代入方程 (1-4) 可得:

$$dS(T, p) = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (1-10)$$

对于理想气体, 根据理想气体状态方程 $pV = nRT$, 方程 (1-9) 和方程 (1-10) 变为:

$$dH(T, p) = C_p dT \quad (1-11)$$

$$dS(T, p) = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp \quad (1-12)$$

式中, R 为气体常数; T 为系统的温度; p 为系统的压强; V 为系统的体积; C_p 为气体的比定压热容。

方程 (1-11) 和方程 (1-12) 对温度和压强积分可得:

$$H(T, p) = H(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (1-13)$$

$$S(T, p) = S(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (1-14)$$

式中, T_0 和 p_0 分别是标况下的温度和压强, $T_0 = 298.15\text{K}$, $p_0 = 1\text{bar}$ ($1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$, 余同)。

方程 (1-13) 和方程 (1-14) 代入方程 (1-2) 可得:

$$G(T, p) = H(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T C_p dT - TS(T_0, p_0) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT + TR \ln \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (1-15)$$

以氢气与氧气生成水 ($\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$) 为例, 介绍 SOFC Nernst 势的计算。氢气与氧气生成水, 此反应的摩尔 Gibbs 自由能的变化为:

$$-\Delta G(T, p) = G_{\text{H}_2}(T, p) + 0.5G_{\text{O}_2}(T, p) - G_{\text{H}_2\text{O}}(T, p) \tag{1-16}$$

方程 (1-16) 代入方程 (1-1) 可得:

$$\begin{aligned} E_{\text{Nernst}} &= -\frac{\Delta G(T, p)}{2F} = \frac{G_{\text{H}_2}(T, p) + 0.5G_{\text{O}_2}(T, p) - G_{\text{H}_2\text{O}}(T, p)}{2F} \\ &= \frac{H_{\text{H}_2}(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T C_p^{\text{H}_2} dT - TS_{\text{H}_2}(T_0, p_0) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^{\text{H}_2}}{T} dT + TR \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_0}}{2F} + \\ &\quad \frac{H_{\text{O}_2}(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T C_p^{\text{O}_2} dT - TS_{\text{O}_2}(T_0, p_0) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^{\text{O}_2}}{T} dT + TR \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_0}}{2F} + \\ &\quad \frac{H_{\text{H}_2\text{O}}(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T C_p^{\text{H}_2\text{O}} dT - TS_{\text{H}_2\text{O}}(T_0, p_0) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^{\text{H}_2\text{O}}}{T} dT + TR \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0}}{2F} \\ &= -\frac{\Delta G(T, p_0)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} \\ &= E_{\text{Nernst}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} \end{aligned} \tag{1-17}$$

式中, E_{Nernst}^0 为标准 Nernst 势; C_p^i 为物质 i 的恒压摩尔热容。其可以表示为^[4,5]:

$$C_p^i = a_i^1 + a_i^2 T + a_i^3 T^2 \tag{1-18}$$

式中, a_i^1 、 a_i^2 和 a_i^3 都是摩尔热容的系数, 氢气、氧气和水的摩尔热容的系数和标况下的摩尔生成焓和熵如表 1-1 所列。根据方程 (1-17) 和方程 (1-18) 结合表 1-1 所列参数, 我们很容易地计算出各种温度和压强下的 Nernst 电势。

表 1-1 摩尔热容的系数和标况下的摩尔生成焓和熵

名称	a_i^1	a_i^2 ($\times 10^3$)	a_i^3 ($\times 10^6$)	$H(T_0, p_0)$ /J·mol ⁻¹	$S(T_0, p_0)$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
H ₂	29.09	0.836	-0.3265	0	130.684
H ₂ O	30	10.7	-2.022	-241818	188.825
O ₂	36.16	0.845	-0.7494	0	205.138

1.4 固体氧化物燃料电池的三种极化损失

固体氧化物燃料电池在工作时, 需要克服电化学势垒、各组件的欧姆电阻引起的电势降、气体浓度的减小、漏气等因素使其工作电压小于其开路电压。电池内的极化可以分为三类, 它们分别是活化极化、欧姆极化和浓差极化, 下面分别介绍这三种极化。

1.4.1 活化极化

电化学反应与化学反应的本质区别在于电化学反应涉及电极与反应物或生成物间的电荷转移过程。燃料电池中的电化学反应只能发生在三相线的位置,所谓三相线是指导电子相、导离子相和孔隙相的交汇处。因为导电子相不能传导离子,导离子相不能传导电子,同时还必须有孔隙相以便提供燃料。当然这只适用于单相导电材料,所谓单相导电材料就是不能同时传导电子和离子的材料。电化学反应的快慢决定了电池输出电流的大小,而电化学反应速率是有限的,因为反应物需要克服一定的势垒才能转化为产物,如图 1-1 所示。正反应速率和逆反应速率可以分别表示为:

$$v_{+} = c_R \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_1 / (RT)} \quad (1-19a)$$

$$v_{-} = c_P \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_2 / (RT)} \quad (1-19b)$$

式中, c_R 、 c_P 分别是反应物和产物的浓度; ΔG_1 、 ΔG_2 分别是正反应和逆反应的势垒; k_B 是玻尔兹曼常数; h 是普朗克常数。

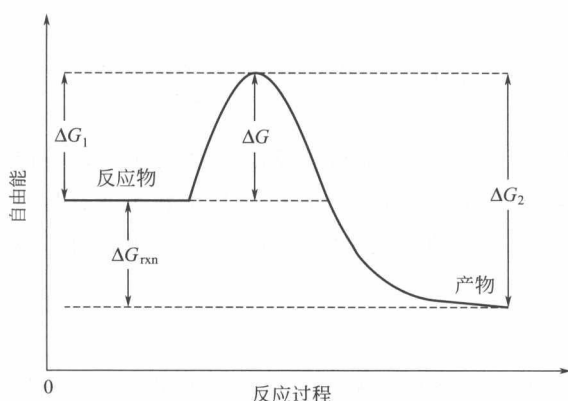


图 1-1 电化学反应势垒

由于正反应势垒小于逆反应势垒,所以正反应速率大于逆反应速率。在开路情况下,随着反应的进行电子在导电子相积累,离子在导离子相积累,因此在三相线处形成了双电层。双电层处必然形成电势差,且此电势差将阻碍正反应的进行。当达到平衡态时即正反应速率等于逆反应速率,双电层处的电势差达到最大值,此时阳极双电层处的电势差与阴极双电层处的电势差之和就是开路电压。当达到平衡态时反应速率可以表示为:

$$v_{+} = c_R^* \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_1^+ / (RT)} = v_{-} = c_P^* \frac{k_B T}{h} e^{-(\Delta G_1^+ - \Delta G_{rxn}^+ + nF\Delta\varphi) / (RT)} \quad (1-20)$$

式中, c_R^* 、 c_P^* 分别为平衡态时反应物和产物的浓度; ΔG_1^+ 为平衡态时正反应势垒; φ 为双电层处形成的电势; n 为转移电子数; F 为法拉第常数。

当处于平衡态时虽然没有净电流输出,但是正反应对应的电流和逆反应对应的电流并不为零,它们可以分别表示为:

$$i_0 = i_{0+} = nFc_R^* \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_1^+ / (RT)} = i_{0-} = nFc_P^* \frac{k_B T}{h} e^{-(\Delta G_1^+ - \Delta G_{rxn} + nF\Delta\varphi) / (RT)} \quad (1-21)$$

式中, i_0 为交换电流密度。

电池闭路时, 双电层处形成的电势差驱动电子和离子运动起来从而产生电流, 这也必然导致双电层处电子和离子密度的减小, 从而导致双电层处的电势差降低。由于这种原因导致的双电层处电势差的减少量定义为活化极化。Butler-Volmer 方程通常用来描述活化势与电化学反应产生的电流间的依赖关系, Butler-Volmer 方程可以表示为:

$$\begin{aligned} i &= i_+ - i_- = \left[nFc_R \frac{k_B T}{h} e^{-(\Delta G_1^+ - nF\eta_{act}) / (RT)} - nFc_P \frac{k_B T}{h} e^{-[\Delta G_1^+ + \Delta G_{rxn} - nF\Delta\varphi + (1-\alpha)nF\eta_{act}] / (RT)} \right] \\ &= nF \frac{k_B T}{h} \left[c_R^* e^{-\Delta G_1^+ / RT} \frac{c_R}{c_R^*} e^{nF\eta_{act} / (RT)} - c_P^* e^{-(\Delta G_1^+ + \Delta G_{rxn} - nF\Delta\varphi) / (RT)} \frac{c_P}{c_P^*} e^{-(1-\alpha)nF\eta_{act} / (RT)} \right] \\ &= i_0 \frac{c_R}{c_R^*} e^{nF\eta_{act} / (RT)} - i_0 \frac{c_P}{c_P^*} e^{-(1-\alpha)nF\eta_{act} / (RT)} \\ &= i_0 \left[\frac{c_R}{c_R^*} e^{nF\eta_{act} / (RT)} - \frac{c_P}{c_P^*} e^{-(1-\alpha)nF\eta_{act} / (RT)} \right] \quad (1-22) \end{aligned}$$

式中, α 为传输系数, α 表示正反应和逆反应势垒的变化, 一般取值范围为 0.2~0.5。由于活化势和电流的关系在 Butler-Volmer 方程中是指数关系, 因此求解 Butler-Volmer 方程并不容易。在活化势非常大和非常小时, 人们经常使用塔菲尔公式代替 Butler-Volmer 方程。

1.4.2 欧姆极化

在电荷传输过程中, 由于电极和电解质的欧姆电阻引起的电压损失定义为欧姆极化。根据欧姆定律, 欧姆极化可以表示为:

$$\eta_{ohm} = j \frac{L}{\sigma S} = \frac{j}{S} \times \frac{L}{\sigma} = iR \quad (1-23)$$

式中, j 为电流强度; i 为电流密度; S 为导体的横截面积; σ 为电导率; R 为面电阻。

由于 SOFC 的面积与其功率成正比, 为了比较面积不同的 SOFC 性能的差异, 因此只能比较单位面积的功率密度。SOFC 单位面积的功率密度等于电流密度乘以输出电压, 所以我们经常用到的是电流密度而非电流强度。如果我们使用电流密度代替欧姆定律中的电流强度, 那么欧姆定律中电阻就变为面电阻 (面电阻等于欧姆电阻乘以面积)。由于面电阻与面积无关, 所以经常通过电解质面电阻来评估电解质性能的好坏。

1.4.3 浓差极化

从方程 (1-17) 可知, 电池的 Nernst 势与气体的浓度相关。由于电极表面和反应区气体浓度的不同造成的电池 Nernst 的差定义为浓差极化。在电池开路时, 由于没有气体的消耗和产生, 因此电极表面和电极中气体的浓度是相同的。在电池闭路时, 电池输出电流, 电

化学在反应区发生必然导致反应区的反应物浓度减小,生成物浓度增加。在气体浓度梯度的驱动下,反应物不断地从电极表面扩散到反应区,同时生成物不断地从反应区扩散到电极表面。浓差极化可以表示为:

$$\begin{aligned}\eta_{\text{conc}} &= \eta_{\text{conc}}^{\text{an}} + \eta_{\text{conc}}^{\text{ca}} \\ &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \Big|_{\text{电极表面}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \Big|_{\text{阳极反应区}} \\ &\quad + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} \Big|_{\text{电极表面}} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} \Big|_{\text{阴极反应区}}\end{aligned}\quad (1-24)$$

式中, $\eta_{\text{conc}}^{\text{an}}$ 和 $\eta_{\text{conc}}^{\text{ca}}$ 分别为气体物质通过多孔电极由于运输阻力而产生的阳极和阴极浓差极化。电流比较小时,反应区间气体比较充足,浓差极化不是那么重要,但是电流比较大时,对气体的需求量大于其供给时,浓差极化是影响 SOFC 性能的绝对的主要因素。换句话说,浓差极化决定了 SOFC 所能输出的最大极限电流密度。

综上所述,SOFC 的 Nersnt 势减去各种极化的总和就是 SOFC 的输出电压 V_{op} , V_{op} 可以表示为:

$$V_{\text{op}} = E_{\text{oc}} - (\eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{con}}) \quad (1-25)$$

图 1-2 描述了典型的 SOFC I - V_{op} 曲线,并且还给出了欧姆极化、活化极化和浓度极化随电流密度的变化。

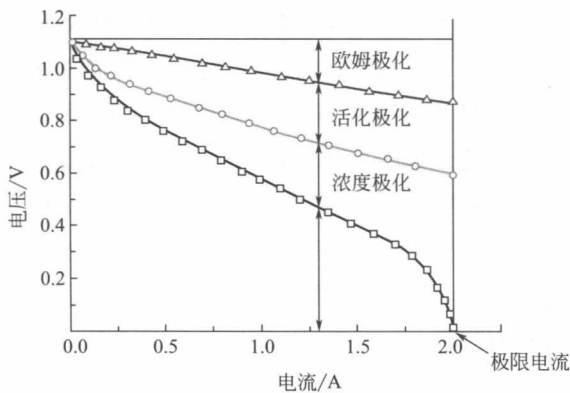


图 1-2 典型的 SOFC I - V_{op} 曲线图

1.5 固体氧化物燃料电池的效率

固体氧化物燃料电池作为一个发电装置,其效率分为理想效率和实际效率。理想效率就是热力学效率,根据热力学知识可知,燃料电池输出的最大电能为体系吉布斯自由能的变化 ΔG ,因此理想效率即热力学效率可以表示为:

$$\epsilon_{\text{therno}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1-26)$$

热机的理想效率可由卡诺循环描述:

$$\epsilon_{\text{Carnot}}=1-\frac{T_{\text{L}}}{T_{\text{H}}}$$

(1-27)

式中， T_{L} 和 T_{H} 分别是热机的低温温度和高温温度。

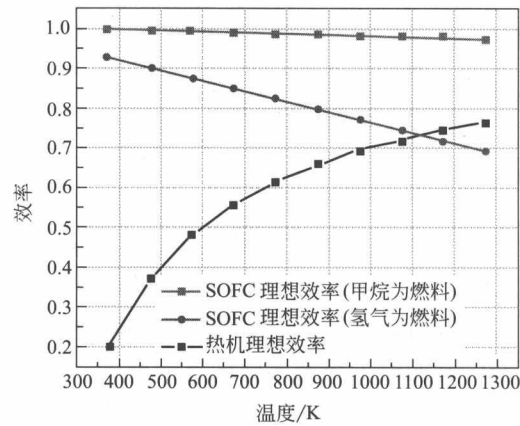


图 1-3 SOFC 理想效率与热机理想效率比较

图 1-3 给出了 SOFC 和热机不同工作温度时的理想效率，热机的低温温度为 298.15K。从图 1-3 可以看出，随着工作温度的上升，SOFC 理想效率逐渐减小。与此相反，热机的理想效率随着工作温度的上升逐渐增大。从理想效率考虑，SOFC 工作温度越低越好，热机工作温度越高越好。虽然我们常说燃料电池直接将化学能转化为电能具有效率高、效率高的特点，但是从图 1-3 可以看出，当工作温度高于 1150K 时，热机的理想效率高于燃料为氢气的 SOFC 的理想效率。与此相反，温度在 373.15~1273.2K 之间甲烷为燃料的 SOFC 理想效率远高于热机的理想效率。甲烷为燃料的 SOFC 理想效率与氢气为燃料的 SOFC 理想效率之间的差距随温度的升高而增大，因此从理想效率方面考虑，甲烷比氢气更具优势并且甲烷比氢气更便宜、更容易获得、更便于输运和储藏。对于 SOFC，降低工作温度一方面可以提高其理想效率，在效率方面比热机更具优势；另一方面可以提高 SOFC 的寿命和降低成本，所以降低 SOFC 的工作温度是当今国际的研究热点。下面给出了计算 SOFC 和热机不同工作温度时理想效率的 Matlab 程序代码。

```
%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%计算 SOFC 和热机不同工作温度时理想效率的 Matlab 程序代码%%%%%%%%
clc
clear
% Cp=a+b * T+c * T^2
ah2=29.07; %氢气的摩尔热容系数 单位: J/mol/K
a2h2=0.836e-3;
a3h2=-0.3265e-6;
ao2=36.16; %氧气的摩尔热容系数 单位: J/mol/K
a2o2=0.845e-3;
a3o2=-0.7494e-6;
```