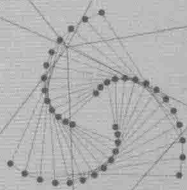


Numerical Simulation  
Analysis and Optimization  
of Tubular Solid Oxide Fuel Cells



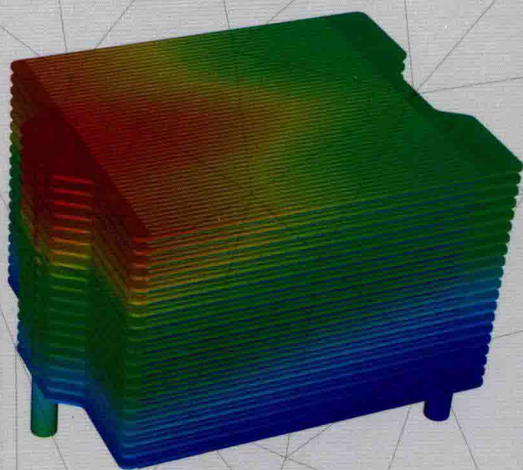
# 管式固体氧化物燃料电池 的数值分析优化

于子冬

孔为

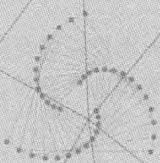
陈代芬

等著



化学工业出版社

Numerical Simulation  
Analysis and Optimization  
of Tubular Solid Oxide Fuel Cells



# 管式固体氧化物燃料电池 的数值分析优化

于子冬

孔为

陈代芬

等著



化学工业出版社

· 北京 ·

《管式固体氧化物燃料电池的数值分析优化》以管式固体氧化物燃料电池(SOFC)为研究对象,在电池单元尺度层面上,建立了一个多物理场耦合模型来研究电池构型对其性能的影响。模型中考虑了集流件与电极间的接触电阻,耦合了电子导电过程、离子导电过程、气体输运过程以及电化学反应过程。在电池堆大尺度层面,区别于传统的以阴极支撑型为主的电堆设计,针对阳极支撑型建立了电堆内空气流场模型。计算分析多种设计方案,综合考虑各结构参数对空气流场影响,包括进出口管直径、进出口管数、进出口管布置位置、流通截面、单电池间距等,对多种方案的堆内空气流场各区域进行整体分析和优化设计。

《管式固体氧化物燃料电池的数值分析优化》适合从事能源化学工程专业的研究生和科研人员阅读,也可供从事燃料电池相关工作的工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

管式固体氧化物燃料电池的数值分析优化/于子冬等编.  
北京:化学工业出版社,2017.11  
ISBN 978-7-122-30706-4

I. ①管… II. ①于… III. ①固体-氧化物-燃料电池-  
数值分析 IV. ①TM911.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第238636号

责任编辑:袁海燕  
责任校对:王素芹

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:中煤(北京)印务有限公司  
787mm×1092mm 1/16 印张8 字数142千字 2017年11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。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究





燃料电池是一种典型的电化学发电设备，是将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转变为电能的发电设备，能量转换不受卡诺循环限制，以其高效、环保、低噪等优势被誉为 21 世纪最具前景的发电技术之一。其在欧美等国家被深入研发，广泛应用于航空航天、水下航行器、陆地单兵装备等军用领域，并开始覆盖民用公交系统和通讯等领域。

燃料电池工作过程中涉及的传热、传质、动量传递、电化学反应和离子电子混合导电等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，相对而言数值模拟方法成本低且高效。而且分析结果有助于研究者对燃料电池工作过程中的各种现象深入理解，帮助研究者找到对燃料电池性能影响的主要因素，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，数值模拟方法越来越强大、越来越准确，在燃料电池设计优化的道路上，数值模拟方法扮演着越来越重要的角色。但是对燃料电池进行建模非常复杂，目前各国学者从多个方面建立了完善程度不同的用于模拟燃料电池性能的模式。

《管式固体氧化物燃料电池的数值分析优化》针对的研究对象是管式结构的固体氧化物燃料电池（TSOFC），管式结构单电池由一端封闭、一端开口的多层管子构成，是 SOFC 最早发展的一种形式，也是目前较为成熟和实用化的一种形式，其在电能输出的稳定性、长时间抗劣化衰减、抗热应力破坏三个方面具有明显的优势。对管式 SOFC 的研发主要集中在以美国、日本和欧洲为代表的一些发达国家，其中美国开展管式 SOFC 的研究最早，我国多数研究机构集中在平板式 SOFC 的研究，管式 SOFC 的研究较少。

书中对燃料电池工作过程数值模拟相关的理论基础进行了较为系统地阐述，详细描述了燃料电池工作过程中涉及的流体力学，对流导热，管道、多孔介质传质，电化学等多学科知识体系，并结合管式 SOFC 内部复杂的结构和流动分配特征详细推演得出管式 SOFC 的电化学、传质、传热和混合导电之间的偏微分耦合数值模型，所建立的管式 SOFC 多物理场耦合数值模型是具有菲克

定律形式的尘气模型。

在电池单元尺度层面上，建立了一个多物理场耦合模型来研究电池构型对其性能的影响。模型中考虑了集流件与电极间的接触电阻，耦合了电子导电过程、离子导电过程、气体输运过程以及电化学反应过程。

书中建立的空气分配设计方案可为阳极支撑型管式 SOFC 电堆提供可靠的空气分配质量，解决了其实用化面临的技术难题之一，为研发高性能管式 SOFC 电堆提供了重要的技术支持。

本书由于子冬、陈代芬、孔为、肖蓓蓓共同撰写，在编写和出版过程中得到了江苏科技大学的支持和资助，得到了化学工业出版社编辑的热心帮助，谨在此致以衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中难免有不当之处，敬请广大读者不吝指正。

著者

2017 年 7 月

## 符号表 / 001

## 第 1 章 绪论 / 005

- 1.1 研究背景 / 006
- 1.2 燃料电池发展历程 / 007
- 1.3 固体氧化物燃料电池 (SOFC) 概述 / 011
  - 1.3.1 SOFC 基本原理 / 011
  - 1.3.2 SOFC 常见类型 / 012
  - 1.3.3 SOFC 部件材料 / 015
- 1.4 管式 SOFC 研究现状 / 016
  - 1.4.1 管式 SOFC 发展综述 / 016
  - 1.4.2 管式 SOFC 数值计算综述 / 018
- 1.5 主要研究内容 / 021

## 第 2 章 管式 SOFC 多物理场耦合理论基础及数值模型 / 023

- 2.1 SOFC 的数值计算理论基础 / 024
  - 2.1.1 SOFC 的理想电压 / 024
  - 2.1.2 SOFC 的伏安特性 / 026
  - 2.1.3 动量、能量、质量守恒方程 / 027
- 2.2 管式 SOFC 多物理场耦合数值模型 / 031
  - 2.2.1 电化学模型 / 031
  - 2.2.2 传质模型 / 035
  - 2.2.3 传热模型 / 038
- 2.3 计算流体力学求解过程 / 042
- 2.4 本章小结 / 044

## 第 3 章 管式 SOFC 电极构型的分析研究 / 045

- 3.1 管式 SOFC 的结构和三种电极构型的特点 / 046



- 3.2 管式 SOFC 多物理场耦合模型 / 050
  - 3.2.1 几何模型 / 050
  - 3.2.2 模型的输入参数 / 050
  - 3.2.3 模型的边界条件 / 053
  - 3.2.4 模型输出的伏安特性曲线及校验 / 054
- 3.3 计算结果与讨论 / 056
  - 3.3.1 阴极支撑型内部的流体及电流传输过程 / 056
  - 3.3.2 阳极支撑型内部的流体及电流传输过程 / 057
  - 3.3.3 运行温度的影响 / 058
  - 3.3.4 电导率的影响 / 059
  - 3.3.5 孔隙率的影响 / 061
  - 3.3.6 接触电阻的影响 / 061
  - 3.3.7 输出电压的影响 / 061
- 3.4 本章小结 / 065

## 第 4 章 管式 SOFC 堆结构的分析研究 / 067

- 4.1 管式 SOFC 堆电池单元构型的选择 / 068
- 4.2 管式 SOFC 堆的三维空气流场模型 / 070
  - 4.2.1 模型的几何尺寸和输入参数 / 070
  - 4.2.2 管式 SOFC 堆模型 / 071
  - 4.2.3 表征参数 / 072
- 4.3 计算结果和讨论 / 075
  - 4.3.1 一进一出直线型气道流场 / 075
  - 4.3.2 一进一出 Z 型气道流场 / 077
  - 4.3.3 二进二出 Z 型气道流场 / 083
  - 4.3.4 二进二出 U 型气道流场 / 086
- 4.4 本章小结 / 091

## 第 5 章 管式 SOFC 电堆空气分配的优化设计方案 / 093

- 5.1 阳极支撑型管式 SOFC 堆的空气分配方案论证分析 / 094
  - 5.1.1 电堆设计模型的演化规律 / 094
  - 5.1.2 一进一出直线型和二进二出 U 型的对比分析 / 096

5.2 新型阳极支撑管式 SOFC 堆的模型计算 / 101

5.3 优化结果讨论 / 108

5.4 本章小结 / 110

## 第 6 章 总结与展望 / 111

6.1 总结 / 112

6.2 展望 / 115

## 参考文献 / 116



## 符 号 表

符号:

$A$ —面积,  $\text{m}^2$

$A_c$ —催化面积系数

$a$ —活性

$ASR$ —面积比电阻,  $\Omega \cdot \text{m}^2$

$AST$ —阳极支撑型管式

$B_0$ —流体渗透率,  $\text{m}^2$

$C$ —电容,  $F$

$C_\alpha$ —组分  $\alpha$  的摩尔浓度,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$CST$ —阴极支撑型管式

$D_{\alpha,\beta}^{\text{eff}}$ —有效两相互扩散系数,  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$D_{\text{Kn},\alpha}^{\text{eff}}$ —气体组分  $\alpha$  的有效努德森扩散系数,  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$EAZ$ —电化学活化区

$E_{\text{H}_2}$ —氢分子活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$E_{\text{O}_2}$ —氧分子活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$E_0$ —开路能斯特势,  $V$

$E_a^{\text{eq}}$ —阳极局域平衡电动势,  $V$

$E_c^{\text{eq}}$ —阴极局域平衡电动势,  $V$

$f$ —正态分布的概率密度

$F$ —法拉第常数,  $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$G$ —吉布斯自由能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G_{\text{act}}$ —活化能垒,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$H$ —焓,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$h$ —普朗克常数,  $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$

$i_{\text{op}}$ —工作电流密度,  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$

$i_e$ —局域电子电流密度,  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$

$i_i$ —局域离子电流密度,  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$

$i_{e,i}^V$ —单位体积电子/离子电流之间转化率,  $\text{A} \cdot \text{m}^{-3}$

$j_0$ —单位三相线长度的交换电流,  $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$

$j_{0,\text{ref}}$ — $j_0$  表达式的前置系数,  $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$

$k$ —玻尔兹曼常数,  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $L$ —复合电极层的几何厚度,  $\text{m}$   
 $l$ —电化学活化区间内的局域位置,  $\text{m}$   
 $l_0$ —电化学反应区间的最大潜在厚度,  $\text{m}$   
 $l_{\text{ed,el}}$ —单位 ed 和 el 颗粒重叠的接触面周长,  $\text{m}$   
 LSM—镧锶锰  
 $M$ —所有固体颗粒的种类  
 $M_\alpha$ —气体  $\alpha$  分子摩尔质量,  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $M_{\alpha,\beta}$ —平均分子摩尔质量,  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $n$ —电解质材料的颗粒尺寸种类  
 $n_k^S$ —单位致密电解质表面积的  $k$  颗粒个数  
 $n_k^V$ —单位体积的  $k$  颗粒个数  
 $N_\alpha$ —气体  $\alpha$  组分的摩尔流量,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $p$ —总压强,  $\text{Pa}$   
 $p_\alpha^0$ —气体  $\alpha$  组分在气道入口的偏压,  $\text{Pa}$   
 $p_\alpha$ —气体  $\alpha$  组分的局域偏压,  $\text{Pa}$   
 $P_k$ — $k$  类颗粒的逾渗概率  
 $r_g$ —水力半径,  $\text{m}$   
 $r_k$ — $k$  类颗粒的半径,  $\text{m}$   
 $\bar{r}$ —颗粒的平均半径,  $\text{m}$   
 $R$ —气体常数,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $R_{\text{el}}^{\text{tra}}$ —复合电极中电解质颗粒的体电阻  
 $R_{\text{el}}^{\text{ter}}$ —复合电极中电解质颗粒间的边界电阻  
 $S$ —复合电极层的几何截面积,  $\text{m}^2$   
 $S_{\text{el}}^{\text{ter}}$ —单位电解质颗粒层内电解质颗粒间的接触面积,  $\text{m}^2$   
 SOFC—固体氧化物燃料电池  
 $T$ —工作温度,  $\text{K}$   
 TPB—三相边界 (three-phase-boundary)  
 $T_{\text{ref}}$ —参考温度,  $\text{K}$   
 $U$ —内能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $u$ —迁移率,  $\text{m}^2 \cdot (\text{Vs})^{-1}$   
 $V$ —体积,  $\text{m}^3$   
 $\nu_\alpha$ —气体组分  $\alpha$  的扩散体积,  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $V_{\text{op}}$ —工作电压,  $\text{V}$   
 $W$ —功,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $x_\alpha$ —气体  $\alpha$  摩尔分数

YSZ—钇稳氧化锆

$Z_{k,l}$ —一个  $k$  颗粒平均连接的  $l$  颗粒数

$\bar{Z}$ —所有固体颗粒间的平均配位数

### 希腊字母:

$\delta$ —颗粒间接触的边界厚度, m

$\alpha_f, \beta_r$ —正逆反应对称因子

$\eta_{\text{act}}$ —局域活化过电势, V

$\eta_{\text{ohm}}$ —欧姆极化电势降, V

$\lambda_\alpha$ — $\alpha$  材料的热导率,  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\lambda_{\text{TPB,eff}}^{\text{V}}$ —单位体积的逾渗三相线长度,  $\text{m}^{-2}$

$\tilde{\lambda}_{\text{TPB,eff}}^{\text{S}}$ —无量纲化的单位致密电解质表面积的逾渗三相线长度

$\lambda_{\text{TPB,eff}}^{\text{S}}$ —单位致密电解质表面积的逾渗三相线长度,  $\text{m}^{-1}$

$\zeta_k$ — $k$  类颗粒所占的总固体颗粒的比例

$\mu$ —混合气体黏滞系数,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$\mu_\alpha$ —气体  $\alpha$  的化学势, J

$\gamma$ —布朗格因子

$\phi_g$ —孔隙率

$\Phi_e$ —局域电子电势, V

$\hat{\Phi}_e^{\text{a}}$ —等效局域阳极电子电势, V

$\hat{\Phi}_e^{\text{c}}$ —等效局域阴极电子电势, V

$\Phi_i$ —局域离子电势, V

$\hat{\Phi}_i$ —等效局域离子电势, V

$\psi_k$ — $k$  类颗粒所占固体部分的体积分数

$\psi_{\text{ed}_k}^0$ —第  $k$  类颗粒的体积分数在电极材料中所占的比例

$\psi_k^1$ — $k$  类颗粒体积分数的逾渗临界值

$\sigma$ —正态分布的标准偏差

$\sigma'$ —无量纲化的正态分布标准偏差 ( $\sigma/\bar{r}$ )

$\sigma^{\text{tra},0}$ —本征体电导率,  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

$\sigma^{\text{tra,eff}}$ —有效体电导率,  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

$\sigma^{\text{tra},0}$ —颗粒界面间的固有电导率,  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

$\sigma^{\text{tra,eff}}$ —有效颗粒边界电导率,  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

$\sigma_{\text{el}}^{\text{eff}}$ —有效离子电导率,  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$



$\tau$ —气道曲折因子

$\theta$ —单位重叠颗粒的平均接触角, °

**上下标:**

a—阳极

c—阴极

ed—表示所有的  $m$  种电极材料颗粒

el—表示所有的  $n$  种电解质材料颗粒

$ed_k$ —第  $k$  种电极颗粒

$el_k$ —第  $k$  种电解质颗粒

ele—致密电解质

eq—平衡态

# 绪论

## 第1章

本章首先阐明燃料电池研究背景，分析了当前社会可持续发展面临的能源危机和环境污染，及潜在可行的应对方案；接着阐明了燃料电池的发展和演化过程，并重点说明了其中的固体氧化物燃料电池的类型、结构、材料及反应原理，随后对国内外的研究现况进行了详细地综述，最后引出并介绍了本书研究的主要内容。

## 1.1 研究背景

人类文明的发展离不开能源的助力，随着全球人口的快速增长和经济的迅猛发展，对能源的需求也在与日俱增。近十年时间（2006~2015年）全世界一次能源总消费量从112.678亿吨油当量增加到131.473亿吨油当量，增长了16.68%<sup>[1]</sup>。预计到2035年，世界人口会增加15亿，GDP增长1倍以上，而能源消费量会增加34%，其中化石燃料（石油、天然气、煤炭）占79%，其他能源（核电、水电、可再生能源）占21%，化石燃料主导地位不会变动<sup>[2]</sup>。

然而，伴随着生产和生活中大量化石燃料的使用，一方面能源危机显现，另一方面是环境恶化，比如二氧化碳（CO<sub>2</sub>）含量升高导致极端气候形成<sup>[3]</sup>，二氧化硫（SO<sub>2</sub>）造成酸雨及海洋污染<sup>[4]</sup>，氮氧化物（NO<sub>x</sub>）破坏遮挡短波紫外线的大气臭氧层等<sup>[5]</sup>，都危害着我们的身体健康和生活质量，环境的污染反过来制约着经济的进一步发展。

人类发展面临着能源供应和环境保护的双重压力，为了人类社会的可持续发展，世界能源发展战略重点是：提高化石能源利用率；大力开发可再生能源；最大限度地减少有害物排放，从而实现能源生产和消费的高效、低碳、清洁<sup>[6]</sup>。目前核电洁净高效，但核技术的安全问题令人担忧，2011年日本福岛核泄漏事件使各国纷纷限制或暂停核能利用<sup>[7]</sup>；可再生能源技术依然不尽如人意：以太阳光发电技术为例，太阳光不需要成本，但制作太阳能板需要成本，消耗材料及能源，并释放CO<sub>2</sub>，且晚间无法发电，还需占用大片的土地<sup>[8]</sup>。

幸运的是，燃料电池这种新能源技术的出现为解决上述难题提供了可能。燃料电池具有高效率、低污染、不需充电、无燃烧过程、无任何机械马达转动的零件等优异性能，1995年被美国《时代周刊》列为改变未来世界十大新科技之首<sup>[9]</sup>。其中的固体氧化物燃料电池（SOFC）是目前所有燃料电池中转换效率最高的，因为属于中高温燃料电池，不需使用贵重金属催化，具有成本优势<sup>[10]</sup>。因此，研究SOFC相关技术难点对缓解当今世界能源短缺和环境恶化具有重要意义，成为国际国内研究的热点<sup>[11~14]</sup>。



## 1.2 燃料电池发展历程

燃料电池 (Fuel Cells) 是一种避开燃烧过程而直接把燃料内的化学能转变为电能的设备, 更精确的名称应为化学发动机<sup>[15,16]</sup>。与传统内燃机不同, 燃料没有经过先燃烧释放热量再转化为机械能或电能, 而是一种以化学反应的方式将燃料中储存的能量直接转为电能的装置, 其能量转换效率不受卡诺循环的限制<sup>[17]</sup>; 与普通电池 (Battery) 的区别在于, 虽然二者都依赖于电化学原理工作, 但燃料电池的活性物质是由外部输入, 输出电时本身并不被消耗, 而普通电池的容量是由其内部的活性物质总量决定。由于这种装置的结构和电池相近, 均具有阴极、阳极和电解质等组成部分, 因此俗称燃料电池。

燃料电池的发展始于 1839 年, 英国科学家 Grove 首次用铂黑电极和硫酸电解质组装了世界上第一个燃料电池, 即氢-氧燃料电池, 输入氢气和氧气后, 内部的化学能转化为电能<sup>[18]</sup>, 是我们熟悉的水的电解反应的逆过程, 如图 1.1 所示为一个简单的燃料电池示意图。

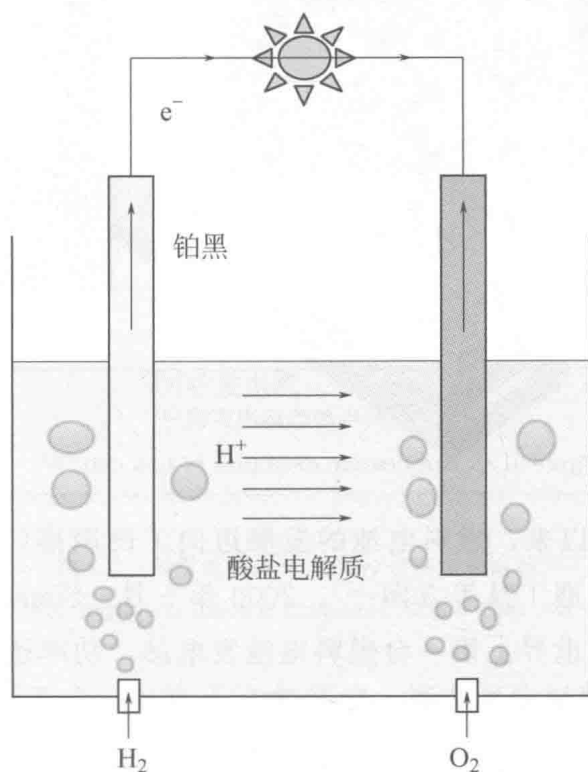
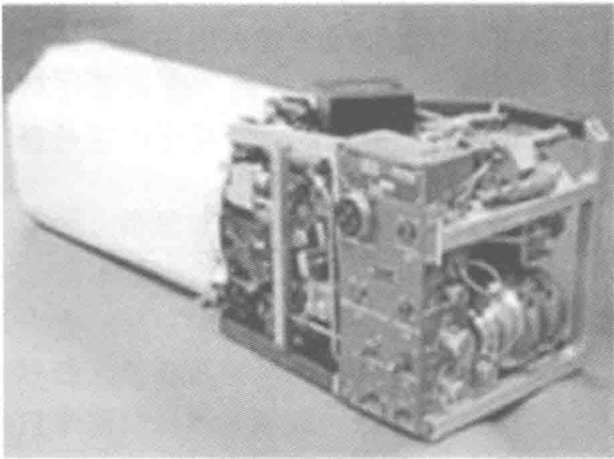


图 1.1 一个简单的燃料电池<sup>[18]</sup>

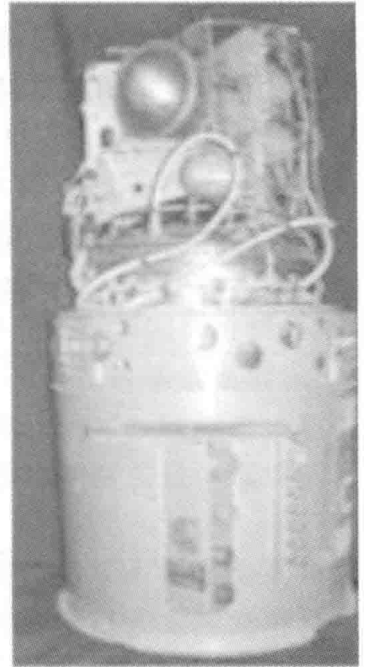
Figure 1.1 A simple device of fuel cell<sup>[18]</sup>

半个多世纪后，燃料电池装置走向实用化。1889年，英国人 Mond 用工业煤气作燃料制造出电流密度为  $0.2\text{A}/\text{cm}^2$  的燃料电池<sup>[18]</sup>。随后德国化学家 Ostwald 使用热力学理论，奠定了燃料电池的电化学理论基础<sup>[19]</sup>。

20 世纪 50 年代之后，燃料电池发展提速，英国科学家 Bacon 设计制造出了千瓦 (kW) 级的可供电焊使用的燃料电池，60~70 年代成功地为航天飞机和 Appollo 宇宙飞船提供电力，见图 1.2(a) 和 (b)，但由于造价昂贵，这个时期燃料电池只用于军事和航天领域<sup>[20]</sup>。



(a) 用于航天飞机



(b) 用于 Apollo 飞船

图 1.2 燃料电池的运用实例<sup>[21]</sup>

Figure 1.2 Application examples of fuel cell<sup>[21]</sup>

20 世纪 80 年代以来，燃料电池的发展迈向了民用推广，应用在便携装置、分布式电站、交通工具等方面<sup>[18]</sup>。2000 年 5 月，Siemens-Westinghouse 电力公司在美国建成世界上第一台燃料电池发电站，功率达到 220kW，发电效率 58%，安全运行至今无故障<sup>[22]</sup>，如图 1.3 所示。

2007 年 General Motors 公司的一款雪佛兰汽车由燃料电池提供动力，它不排放任何尾气，其唯一的排放物就是水，燃料电池组由 440 块电池串联组成，电力输出可达 93kW，0~100km/h 的加速只要 12s，最高时速可达每小时 160km<sup>[23]</sup>，如图 1.4 所示。

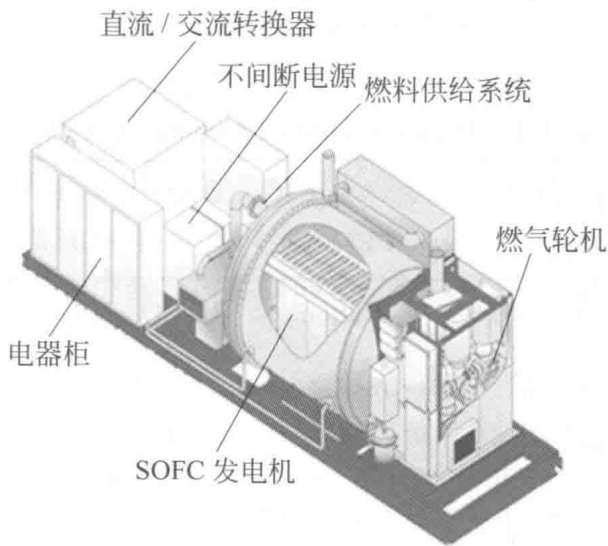
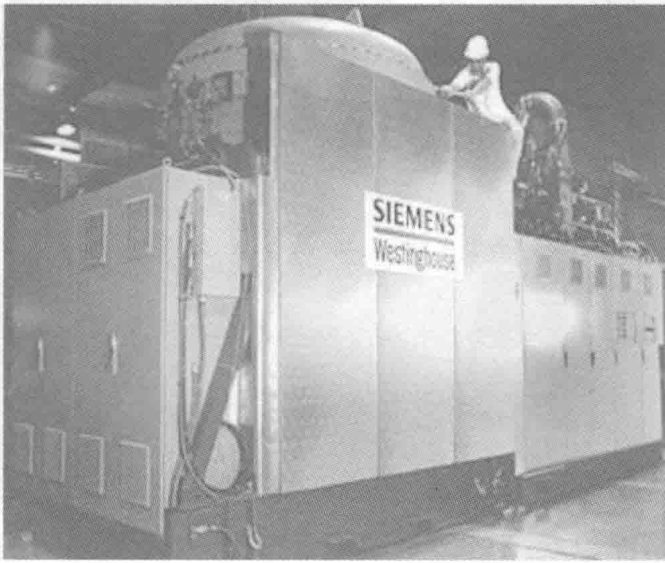


图 1.3 西屋电力公司 220kW 燃料电池电站<sup>[22]</sup>

Figure 1.3 Westinghouse Electric Company 220kW fuel cell power plant<sup>[22]</sup>

燃料电池发展至今，出现了许多类型。按电解质材料的不同来划分，燃料电池可分为五大类：固体氧化物燃料电池（SOFC）、质子交换膜燃料电池（PEMFC）、熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）、碱性燃料电池（AFC）和磷酸盐燃料电池（PAFC）<sup>[24]</sup>，每一种类型的燃料电池都有其各自的优缺点，分别应用于不同的领域。表 1.1 列出了它们的主要区别。