

摘要

固体氧化物燃料电池(SOFC)以其高能量转换效率,环境友好和对燃料气适应性广等特点,已成为下一代能源转换装置的首选之一。众所周知,一氧化碳与氢气的混合气制备较简单,来源丰富。如能合理地用作 SOFC 燃料气,则其运行成本可以大大降低。

本文根据 SOFC 的工作原理,采用一氧化碳和氢气的混合气为燃料,建立平板式 SOFC 单体、串联的单流道、多流道三维数学模型,应用计算流体力学软件 Fluent 及编写部分程序对其进行模拟计算。分析了一定工况条件(燃料流速、空气流速、燃料气组分比例等)4 个不同流场下的串联 SOFC 传热传质现象和电学性能;分析不同流场设计对多流道 SOFC 热学性能、电学性能的影响;比较了单体、串联与多流道 SOFC 在相同工况条件下的热学、电学性能。结果表明:对单体及串联 SOFC,燃料气和氧化气在同向进气的情况下较反向进气的电流密度、温度场分布均匀,同时,调节燃料气和空气流速,也可以使电流密度和电池温度场的分布更趋均匀。多流道 SOFC 采用交叉流设计时热电性能最优。增加燃料气中氢气与一氧化碳的质量比至 1:16,电池的热学、电学性能能够保持在合理范围内。SOFC 的电解质越薄,其热电性能越好。在相同工况条件下多流道 SOFC 较单体及串联 SOFC 的温度略高,电学性能略好。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 三维数值模拟; 热学性能; 电学性能; Fluent

Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFC) are among possible candidates of next generation energy conversion devices since they're capable of providing environment friendly, highly efficient power generation. Moreover, SOFCS are less sensitive to fuel composition compared to other fuel cell systems. It is well known that the syngas (H_2/CO) gets easily and has abundant source. If syngas (H_2/CO) is reasonably fed to SOFC as fuel, the operating cost of cell could be cut down a lot.

In this thesis, with syngas (H_2/CO) as fuel, the three-dimensional mathematical model of single, series and stack cell are introduced according to the traditional fuel cells' theories and solved by the computational tool Fluent and some subroutines of sources. In four kinds of flow design, the influence of working parameters, such as the flow direction of gas, the fuel components and the flow velocity of gas on the temperature distribution, mass transfer behavior and electrochemical performance of series cell are analyzed. For the stack model with the different flow designs, the temperature distribution and current density field of cell was calculated. Furthermore, the thermo-fluid and electrochemical characteristics of different cell models are compared. The results show that for single cell and series cell, the temperature distribution and the average current density are more uniform in the co-flow case than in the counter-flow case. And the temperature distribution and the average current density can be optimized by adjusting fuel velocity and air velocity. The thermal and electrochemical performance of stack with cross flow design is excellent. Adjusting mass content ratio of H_2/CO to 1/16, the performance of SOFC can keep in the reasonable range. Simulation results show that the thinner the thickness of electrolyte, the better the performance of SOFC is. In comparison with single cell, series cell and stack cell possess higher working temperature and better electrochemical performance in the same operating condition.

Keywords: solid oxide fuel cell; three-dimensional numerical simulation; thermodynamic capability; electrical capability; Fluent

东南大学学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得东南大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名： 李瑜璞 日 期： _____

东南大学学位论文使用授权声明

东南大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权东南大学研究生院办理。

研究生签名： 李瑜璞 导师签名： 于金

第一章 绪论

1.1 研究背景及意义

能源是国民经济发展的动力,也是衡量综合国力、国家文明发达程度和人民生活水平的重要指标。21 世纪是节能、能源变迁与环境保护的世纪。新型清洁能源的开发、现有能源的合理利用,与环境保护相互协调的发展已成为本世纪世界经济发展的基础。在这个世纪,有世界三大能源之称的石油、天然气和煤等化石燃料即将被耗尽,同时由于这些燃料的低效“燃烧”使用,既浪费了能源,也对环境造成了严重的污染。因此,节省能源与开发新能源,提高燃料的利用率与减少燃料燃烧产生的污染,已成为本世纪必须要解决的重要问题。燃料电池作为一种新型高效、洁净的新能源技术,正是顺应新世纪高效、洁净和安全利用能源的发展趋势发展起来的,其广阔的应用前景已引起了世界各国的高度重视,将引发新世纪新能源与环保的绿色革命。燃料电池已成为国际能源领域的研究与开发热点,被认为是 21 世纪的一种绿色发电技术。

燃料电池是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能,直接转化为电能的装置。当源源不断地从外部向燃料电池供给燃料和氧化剂时,它可以连续发电^[1]。与常规电池不同,一般化学电池是储能装置,与环境只有能量交换,而燃料电池是发电装置,与环境既有能量交换又有物质交换。燃料电池的燃料和氧化剂是贮存在电池外部的,当它工作时需要不断的向电池内输入燃料和氧化剂并同时排出反应产物。燃料电池使用的燃料和氧化剂均为流体,常用的燃料为纯氢、甲醇、各种富氢气体(如天然气、石油液化气、煤气等)^{[2][3]}。

燃料电池技术的原理早在 19 世纪就已发明;一直到 20 世纪 60 年代才真正应用在航空航天上;80 年代开始进入民用市场开发,美国、加拿大、西欧各国以及日本、韩国的多达几百家公司与研究机构纷纷投入燃料电池技术的开发;90 年代后期,几乎每个月都有新的专利产生;进入 21 世纪,世界上几乎所有的经济发达国家都在投入巨资和力量研究开发燃料电池发电技术,发展迅速,竞争激烈。目前,燃料电池已经没有不可克服的技术障碍,燃料电池的主要问题之一是成本过高,但在技术不断改进和批量生产后,成本将迅速下降,最终可与内燃机或化学电池相互抗衡^[4~6]。

在五类燃料电池中,固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)凭借其独特的优点,与质子交换膜燃料电池一起成为新世纪各国的研究热点。SOFC 属高温型燃料电池,与其它装置(如燃气轮机)组成的各种联合循环发电系统可以大幅度地提高燃料的利用效率。但 SOFC 发电系统的工作环境封闭、复杂,内部状态测量极为困难,实验测试受到制备条件及工艺的限制,实验研究一般耗资很大。因此,数值模拟成为重要的研究手段。根据 SOFC 工作原理建立数学模型,利用计算机对其各方面参数进行模拟分析,可以为改进电池性能的方案提供理论参考。

1.2 固体氧化物燃料电池概述

燃料电池是一种电化学的发电装置,不同于常规意义上的电池。它等温地按电化学反应直接将化学能转化为电能。其不经过热机过程,因此不受卡诺循环的限制,能量转化效率高(40%~60%);环境友好,几乎不排放氮氧化物和硫氧化物;二氧化碳的排放量也比常规发电厂减少 40%以上^[2]。

燃料电池的种类很多,而且分类方式也各不相同。按照电解质性质的不同,有碱性燃料电池(AFC)、磷酸型燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)和质子交换膜燃料电池(PEMFC);按照工作温度范围的不同,有低温

燃料电池（AFC、PEMFC），中温燃料电池（PAFC），高温燃料电池（MCFC、SOFC）；按照开发时间的顺序一般将 PAFC 称为第一代燃料电池，MCFC 称为第二代燃料电池，SOFC 称为第三代燃料电池。

表 1.1 常见燃料电池分类及基本特性^[1-3]

温度类型	低温燃料电池 (60~200℃)		低温燃料电池 (160~220℃)	高温燃料电池 (600~1000℃)	
电解质类型	碱性燃料电池 (AFC)	质子交换膜燃料电池 (PEMFC)	磷酸燃料电池 (PAFC)	熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)	固体氧化物燃料电池 (SOFC)
燃料	纯氢	氢气、甲醇、重整氢	重整气	净化煤气、天然气、重整气	净化煤气、天然气、沼气
氧化剂	纯氧	空气、氧气	空气、氧气	空气、氧气	空气、氧气
阳极	Pt/Ni	Pt/C	Pt/C	Ni/Al, Ni/Cr	Ni/YSZ
阴极	Pt/Ag	Pt/C	Pt/C	Li/NiO	Sr/LaMnO ₃
电解质	KOH	PEM	磷酸	Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	YSZ
导电离子	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
应用	太空飞行、国防、车辆	电站，机动车便携式电源	区域性供电，轻便电源	区域性供电，联合循环发电	区域性供电，联合循环发电
发电效率	60%~70%	43%~58%	37%~42%	>50%	50%~65%
优点	低污染、电效率高、维护需求低	低污染排放、低噪声、启动快	低污染、低噪声	能源效率高、低噪声、具有内重整能力	能源效率高、低噪声、具有内重整能力
缺点	燃料与氧化剂限制严格、寿命短、造价高	与常规发电技术相比价格昂贵	价格昂贵、发电效率较低	启动时间长、电解液具腐蚀性	启动时间长、对材料的要求苛刻

由表 1.1 可以看出，SOFC 的工作温度最高，可达 1000℃，是目前所有燃料电池工作温度最高的，通过热回收技术进行热点合并发电，可以获得超过 80% 的热电合并效率。由于 SOFC 具有多燃料适应性及无需使用贵金属触媒，其成本大大降低，被认为是最适合应用于电站系统的先进燃料电池技术。SOFC 应用范围相当广泛，几乎涵盖所有的传统电力市场，包括住宅用、商业用、工业用现场型发电机，以及公用事业用发电厂等，甚至应用于便携式电源、移动电源、偏远地区用电及高品质电源等，其中以静置型的商业用电源、工业用热电合并系统及小型电源市场前景较为看好^[7~10]。

1.2.1 SOFC 的组成

电池单体主要由电解质、阳极、阴极和集流板(双极连接板)组成。

1.2.2.1 阳极

SOFC 阳极的主要作用是为燃料的电化学氧化提供反应场所，所以 SOFC 阳极材料必须要在还原气氛中稳定，并且具有足够高的电子电导率和对燃料氧化反应的催化活性^[9~11]。对于直接通入甲烷、一氧化碳等燃料气的 SOFC，其阳极还必须能催化甲烷的重整反应或直接氧化反应，并能有效的避免积碳的产生。由于 SOFC 在中温、高温下操作，阳极材料

还必须与其它电极材料在室温至操作温度乃至更高的制备温度范围内化学上相容、热膨胀系数相匹配。

目前工艺水平下 SOFC 的阳极通常是由加入钇的氧化锆(YSZ)做骨架和金属镍制备而成一种金属陶瓷电极。这种金属陶瓷电极不仅能够防止金属触媒的烧结,而且由于它的结构稳定与空隙足够,能够将阳极的电化学反应面从二度空间扩展为三度空间,同时,由于加入电解质材料而调整了金属阳极陶瓷的热膨胀系数,而能够与固态氧化物电解质的热膨胀系数相互匹配。阳极的工艺通常是将纳米的氧化镍和 YSZ 粉末混合后并调配成阳极浆料,然后以网印或电化学沉积法等程序将混合浆料沉积于 YSZ 固态电解质上,然后再以高温(1400℃)烧结而形成镍/YSZ 金属陶瓷电极。

1.2.1.2 阴极

SOFC 阴极是电化学反应中氧化剂被还原的场所,所以 SOFC 阴极材料必须具备足够的阴极活性、高的电子电导率,有一定的离子导电能力,与电池其它组件材料热膨胀系数匹配,化学稳定性好^[9~11]。

目前使用最广泛的阴极材料是掺入锶的锰酸镧(LSM)。当 LSM 所掺入锶的量其原子数与镧原子数的比值在 0.1~0.3 时的热膨胀系数与 YSZ 的热膨胀系数最为接近。LSM 不但具有高的氧气还原反应的催化活性,而且具有良好的导电性。一般而言,为了增加电极的反应界面,在阴极制作过程中会在 LSM 中掺入 20%~40% 的 YSZ 电解质,在工艺上则是利用网印或喷涂等方法将 LSM 与 YSZ 的混合浆料涂布到固态电解质膜上,最后,再经高温(1300℃~1400℃)烧结即可制作出厚度大约为 50 μm 的 SOFC 的阴极。

1.2.1.3 电解质

作为 SOFC 的电解质材料有三点基本要求:不能有孔隙而让气体通过;必须是电的绝缘体而且氧离子的传导能力越大越好;就结构而言电解质越薄越好,以降低欧姆阻抗^[2]。

目前 SOFC 所使用的电解质的主要成分为掺入摩尔分数为 3%~10% 的三氧化二钇的氧化锆,这种材料经常用来制作氧气产生器及氧气感应器。常温下的纯氧化锆属于单斜晶体系,在 1150℃ 不可逆转地转变为四方结构,到了 2370℃ 进一步转变为立方萤石结构,并一直保持到熔点 2680℃。引入三氧化二钇等异价氧化物后可以使萤石结构的氧化锆从室温一直到熔点的温度范围内保持结构的稳定,同时能在氧化锆晶格内形成大量的氧离子空位,以保持材料整体的电中性。每加入两个三价离子可以产生一个氧离子空位。掺入三氧化二钇能够使氧化锆稳定于萤石结构而具有极高的离子传导能力。然而,过多的杂质原子反而会使离子传导能力降低。掺入摩尔分数为 8% 的三氧化二钇的氧化锆是目前在 SOFC 中广泛采用的电解质材料,它在 1000℃ 时的电导率约为 0.1s/cm。在工艺方面,平板式 SOFC 的电解质隔膜通常采用带铸法制作,而管式 SOFC 则采用电化学蒸气沉积法(EVD)制作电解质隔膜^[11]。

1.2.1.4 双极连接板

固体氧化物燃料电池相邻两单电池的阴极和阳极以双极连接板连接导电,在平板式 SOFC 中,它具有导气的作用。双极连接板在高温状态下必须具备良好的化学稳定性、足够的机械强度、高的导电度及与电解质相近的热膨胀系数等特征。目前 SOFC 连接材料主要有掺入钙或锶的铬酸镧(LCC, LSC)、镍铬合金及不锈钢等^[2]。LCC 具有很好的抗高温

氧化性、良好的导电性及与 SOFC 其他组件相匹配的热膨胀系数。然而 LCC 烧结性能差, 不易制作成形, 而且材料价格比较昂贵, 以 LCC 作为平板式 SOFC 的双极连接板所需费用将高达电池材料成本的 80%。因此, 目前平板式 SOFC 普遍采用镍铬合金或不锈钢作为双极连接板。基本上, 镍铬合金能够满足 SOFC 的物理化学特性要求, 缺点是长期稳定性能较差。不锈钢则是目前平板式 SOFC 常用的双极连接板, 由于大部分的钢材在高于 800℃ 的温度下容易氧化, 因此并不适合用于工作温度高于 800℃ 的高温型 SOFC。在工艺方面, 管式 SOFC 采用电化学蒸气沉积法将 LCC 沉积在空气电极后经过高温烧结而成, 平板式 SOFC 通常将镍铬合金或不锈钢薄板直接冲压成形或者以机械加工方式制作成具有气体流道的双极板。

1.2.2 SOFC 的工作原理

燃料电池是一种以氢为主要燃料并把燃料中的化学能通过电化学反应直接转换成电能的高效、低污染、无噪声的发电装置。其工作原理为气体燃料连续不断地供入负极, 空气(氧气)连续不断地供入正极, 固体电解质通过阳极及阴极与外部电路一起形成一个导电回路。工作时, 阳极处燃料气被氧化, 同时对外电路放电; 阴极处氧气被还原, 并从外电路接受电子, 最终反应产物为水和二氧化碳等。电子从电池阳极(外电路负极)流向电池阴极(外电路正极), 产生直流电^[12~15]。图 1-1 显示了固体氧化物燃料电池的基本工作原理。

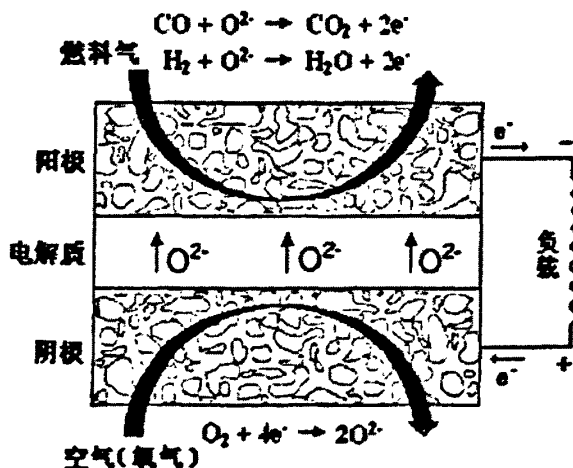
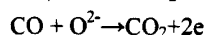
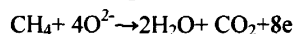
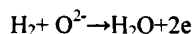


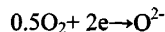
图 1-1 固体氧化物燃料电池的工作原理示意图

SOFC 的燃料具有多样性, 可以为纯氢、一氧化碳、天然气(甲烷)以及烃类燃料等, 电极上的电化学反应可表示如下:

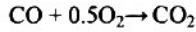
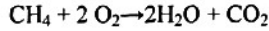
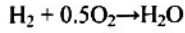
阳极燃料被氧化:



阴极氧化剂被还原:



电池总的反应方程式为：



1.2.3 SOFC 的结构类型及特点

1.2.3.1 SOFC 的结构类型

由于构成 SOFC 的所有组件都是固体，因此电池结构与外形具有多样性，可以依照不同要求与环境进行设计。目前常用的设计有管式结构与平板结构两种^[2]。结构示意图见图 1-2、图 1-3。

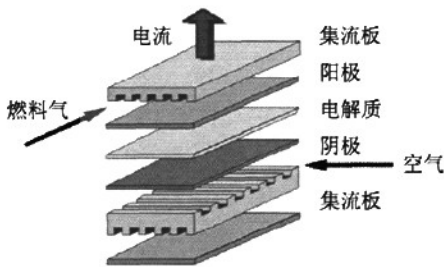


图 1-2 平板式 SOFC 结构示意图

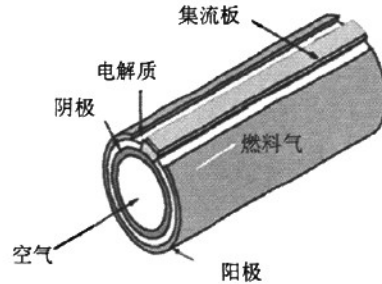


图 1-3 管式 SOFC 结构示意图

a 平板式 SOFC

平板式 SOFC 单体的结构如图 1-2，其设计是将空气电极、固体电解质及燃料电极烧结成为一体而形成三合一的夹层平板结构（PEN 板），然后在 PEN 板与 PEN 板之间以双面都刻有流道的双极连接板串联，空气和燃料气体则分别从双极连接板两面的气体流道中交叉流过。

平板式 SOFC 的优点是电池结构简单，平板电解质和电极制备工艺简单，容易控制，造价低；电流经过的路径短，欧姆极化比管式结构低，电池功率密度高，性能好。但是，需要解决高温无机密封的技术难题以及由此带来的热循环性能差的问题；其次，对双极连接板的材料也有很高的要求。平板式 SOFC 的电解质与电极烧结成一体，形成 PEN 板。为了避免空气与燃料的混合，PEN 板和双极连接板之间采用高温无机粘结剂密封。

b 管式 SOFC

管式 SOFC 单体的结构如图 1-3，从里到外分别由空气电极、电解质、燃料电极及双极连接材料四层所组成。其燃料电池堆则是由许多单电池管以串联与并联形式组装而成。管式 SOFC 的制作过程是：首先以挤压成形与烧结方式制作阴极支撑（Air Electrode Support, AES）管。然后分别以电化学蒸气沉积法（EVD）及物理蒸气沉积法（PVD）将电解质与双极连接材料涂布至阴极支撑管上，然后再将阳极浆料涂布到电解质层上，最后经高温烧结而成。加工好的单管电池一端封闭，另一端则沿着单电池管的中心轴插入氧化

铝空气导流管,将空气直接导入电池管封闭端附近,再沿着空气电极面流回到开口端。燃料气体则是沿着电池外部,与管内空气相同方向流过燃料电极。离开燃料电极的未完全反应的燃料气体可以有两种不同的处理方式:一种是与空气在燃烧室混合后进行燃烧,所得余热可作为燃料电池进口空气预热之用;第二种则是将其导回燃料气体回路中再重新进入燃料电池进行电化学反应。

管式 SOFC 的主要特点是组装容易且不需要进行单电池间密封程序,因此,比较容易通过单管电池之间并联和串联的方式组合成大型燃料电池系统。然而,免密封管式设计也有缺点,电流沿着环形电极行进将会造成较长的路径而增加欧姆阻抗,进而影响电池的效率;此外,单电池圆管的制作技术中,YSZ 电解质和双极连接板所采用的电化学蒸气沉积法,原料利用率低,相对制作成本偏高。

1.2.3.2 SOFC 特点

固体氧化物燃料电池(SOFC)是目前国际间正在积极研发的新型发电技术之一,除了具有一般燃料电池高效率、低污染的优点外,SOFC 具有以下特点^[2~4]:

(1) SOFC 的工作温度可达 1000℃,是目前所有燃料电池工作温度最高的,通过热回收技术进行热点合并发电,可以获得超过 80%的热电合并效率。

(2) SOFC 的电解质是固体,因此没有电解质蒸发和泄漏的问题,而且电极也没有腐蚀的问题,运转寿命长。此外,由于构成池体材料全部是固体,电池外形设计具有灵活性。

(3) SOFC 在高温下进行电化学反应,因此,无须使用贵金属触媒,而且本身具有内重整能力,可以直接采用天然气、煤气或其他碳氢化合物作为燃料,简化了电池系统。

(4) SOFC 排出的余热及未使用的燃料气体可与燃气轮机等构成复合循环发电系统,如此可以提高总发电效率,并减低对环境的污染。与其他燃料电池比较,SOFC 系统设计简单,发电容量范围大,用途较为广泛。

高温工作下的 SOFC 的缺点:

(1) 对电池材料的要求较高及开路电压较低。包括电极、电解质及双极连接板材料等 SOFC 的所有组件,在高温时必须具备稳定且兼容的物理化学特性。例如,电池材料间不能发生化学反应,而且彼此之间的热膨胀系数也必须相互配合。

(2) 由于工作温度高,预热时间较长,SOFC 不适用于需经常启动的、非固定场所。

(3) 燃料电池的价格是其他的分散式发电系统(内燃机、燃气轮机)的 2~10 倍。目前最先进的燃料电池系统的价格相当于太阳能发电系统的价格。燃料电池的维护与其他发电装置有很大的不同,目前这方面的专业维护人员可以说非常少。燃料电池发生故障之后,往往需要运回生产基地进行维修,目前还无法做到现场更换电池堆。

1.2.4 SOFC 的国内外研究现状

1.2.4.1 SOFC 的国外发展研究状况

美国是世界上最早从事 SOFC 研究的国家。西屋电气公司起到了非常重要的作用,现已成为 SOFC 研究方面最有权威的机构^[2~4]。早在 1962 年,西屋电气公司就以甲烷为燃料,在 SOFC 试验装置上获得电流,并指出烃类燃料在 SOFC 内必须完成燃料的催化转化与电化学反应 2 个基础过程,为 SOFC 的发展奠定了基础。此后 10 年间,该公司与 OCR 机构

协作, 连接 400 个小圆筒型 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 电解质, 试制 100W 电池, 但此形式不便供大规模发电装置应用。80 年代后, 为了开辟新能源, 缓解石油资源紧缺而带来的能源危机, SOFC 研究得到蓬勃发展。西屋电气公司将电化学气相沉积技术应用于 SOFC 的电解质及电极薄膜制备过程, 使电解质层厚度减至微米级, 电池性能得到明显提高, 使 SOFC 的研究进入了崭新的领域。80 年代中后期, 它开始向研究大功率 SOFC 电堆发展。1986 年, 400W 管式 SOFC 电池组在田纳西州运行成功。1987 年, 又在日本东京、大阪煤气公司安装了 3kW 级列管式 SOFC 发电机组, 成功地连续运行了 5000h——标志着 SOFC 研究从试验研究向商业发展。进入 90 年代能源部机构继续给西屋电气公司投资 6400 余万美元, 旨在开发出高转化率、2MW 级的 SOFC 发电机组。1992 年 2 台 25kW 管型 SOFC 分别在日本大阪、美国南加州进行了几千小时试运行。从 1995 年起, 西屋电气公司采用空气电极作支撑管, 取代了原先的 ZrO_2 支撑管, 简化了 SOFC 的结构, 使电池的功率密度提高了近 3 倍。1998 年底该公司为荷兰 Utilies 公司建造 100kW 管式 SOFC 系统, 能量利用率达到 75%, 已正式投入使用。目前, 西门子西屋公司宣布有 2 座 250kW SOFC 示范电厂很快将在挪威和加拿大的多伦多附近建成。位于匹兹堡的 PPMF 是 SOFC 技术商业化的重要生产基地, 这里拥有完整的 SOFC 电池构件加工、电池装配和电池质量检测等设备, 是目前世界上规模最大的 SOFC 技术研究开发中心。1990 年, 该中心为美国能源部制造了 20kW 级 SOFC 装置, 该装置采用管道煤气为燃料, 已连续运行了 1700h。该中心还为日本东京和大阪煤气公司、关西电力公司提供了 2 套 25kW 级 SOFC 试验装置, 其中 1 套为热电联产装置。美国阿尔贡国家实验室研究开发了叠层波纹板式 SOFC 电池堆, 并开发出适合这种结构材料成型的浇注法和压延法, 使电池能量密度得到显著提高, 是比较有前途的 SOFC 结构。2002 年 5 月, 西门子西屋公司与加州大学合作, 在加州安装了第一套 220kW 功率的 SOFC 与气体轮机联动发电系统, 当时获得的能量转化效率为 58%。2006 年 11 月西门子能源产生公司日前宣布: 公司的最新款固体氧化物燃料电池(SOFC)技术已经成功通过测试。该技术整合了美国能源部固体国家能源转换联盟的高密度技术, 一个 5kW 级的完整系统原形通过采用 SECA 技术, 已成功运作 2800 小时并会继续运作。2008 年, 美国 Mesoscopic Devices 公司制造的、使用固体氧化物型燃料电池(SOFC)的便携电源已经向民用市场投放。

欧洲早在 70 年代, 德国海德堡中央研究所就研制出圆管式或半圆管式解质结构的 SOFC 发电装置, 单电池运行性能良好。德国的西门子^[4]、Domier GmbH 及 ABB 研究公司致力于开发千瓦级平板式 SOFC 发电装置。西门子公司还与荷兰能源中心(ECN)合作开发平板式 SOFC 单电池, 有效电极面积为 67cm^2 。ABB 研究公司于 1993 年研制出改良型平板式千瓦级 SOFC 发电装置, 这种电池用金属双极性结构, 在 800°C 下进行试验, 效果良好。英国 Research 和 Imperial Colleged、丹麦 Rise 国家实验室、瑞士 Sulzer 公司也紧跟其后, 纷纷投巨资进行平板式 SOFC 的研究工作, 进展相当迅速, 目前正在进行千瓦级 SOFC 的研究。澳大利亚从 1989 年开始研究平板型固体氧化物燃料电池堆, 期间可以划分为 5 代: 2001 年后为第四代, 2004 年后为第五代。2001 年, 实现以 10YSZ、10YSZ-15A 为电解质材料, 密封材料分别为玻璃、玻璃和陶瓷, 电池堆由 54 个单电池组成, 运行温度为 850°C ; 2003 年实现 kW 级; 2004 年, 实现以 10YSZ-2A 为电解质材料, 密封材料为玻璃和陶瓷, 电池堆由 110 个单电池组成, 并实现多个电池堆的串联, 运行温度为 850°C , 实现热电联供(Combined Heat and Power, CHP), kW 级。

国际上 SOFC 的研发主流是中温 SOFC 电池组的研制与新材料的开发。加拿大的 Global 热电公司在中温 SOFC 研发领域具有举足轻重的地位。Global 的研发方向为中温平板 SOFC, 主要面向分散供电、家庭热电联供市场, 目前该公司已经形成 1kW 系统运行 1000 小时的生产能力。

除了欧美国家之外, 亚洲的日本也很早就进行 SOFC 的研发工作, 是国际上技术先进

的国家之一。日本政府先后出台 SOFC 研究的“月光计划”及“新阳光计划”^[2]。1972 年, 电子综合技术研究所开始研究 SOFC 技术, 后来并入“月光计划”的研究与开发行列, 1986 年研究出 500W 圆管式 SOFC 电池堆, 并组成 12kW 发电装置。东京电力公司与三菱重工从 1986 年 12 月开始研制圆管式 SOFC 装置, 获得了输出功率为 35W 的单电池, 当电流密度为 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 电池电压为 0.178V, 燃料利用率达到 58%。1987 年 7 月, 电源开发公司与这 2 家公司合作, 开发出 1kW 圆管式 SOFC 电池堆, 并连续运行达 1000h, 最大输出功率为 13kW。关西电力公司、东京煤气公司与大阪煤气公司等机构则从美国西屋电气公司引进 3kW 及 25kW 圆管式 SOFC 电池堆进行试验, 并取得了满意的结果。从 1989 年起, 东京煤气公司着手开发大面积平板式 SOFC 装置, 1992 年 6 月完成了 100W 平板式 SOFC 装置。该电池的有效面积为 400cm^2 。现 Fuji 与 Sanyo 公司开发平板式 SOFC 功率已达到千瓦级。另外, 中部电力公司与三菱重工合作, 从 1990 年起对叠层波纹板式 SOFC 系统进行研究和综合评价, 研制出 406W 试验装置, 该装置的单电池有效面积达 131cm^2 。2000 年 9 月 11 日, 三菱重工神户造船所与中部电力合作, 实现了功率输出为 15kW 的平板式 SOFC, 连续运行 1000 小时无衰减的良好记录; 富士电机综合研究所与三洋电机共同合作, 开发千瓦级平板型模块, 并组织 7 个研究机构, 开发高性能、长寿命的 SOFC 材料及其基础技术。

1.2.4.2 SOFC 的国内发展研究状况

由于我国对 SOFC 的研究起步较晚, 各项基础研究和应用技术与其他国家有一定的差距。

最早开展 SOFC 研究的是中国科学院上海硅酸盐研究所, 他们在 1971 年就开展了 SOFC 的研究, 主要侧重 SOFC 电极材料和电解质材料的研究。80 年代在国家自然科学基金会的资助下又开始 SOFC 的研究, 系统研究了流延法制备氧化锆膜材料、阴极和阳极材料、单体 SOFC 结构等, 已初步掌握了湿化学法制备稳定的氧化锆纳米粉和致密陶瓷的技术^[5]。

吉林大学于 1989 年在吉林省青年科学基金资助下开始对 SOFC 的电解质、阳极和阴极材料等进行研究, 组装成单体电池, 通过了吉林省科委的鉴定。1995 年获吉林省计委和国家计委 450 万元人民币的资助, 先后研究了电极、电解质、密封和联结材料等, 单体电池开路电压达 1.18V, 电流密度 $400\text{mA}/\text{cm}^2$, 4 个单体电池串联的电池组能使收音机和录音机正常工作。

1991 年中国科学院化工冶金研究所在中国科学院资助下开展了 SOFC 的研究, 从研制材料着手, 制成了管式和平板式的单体电池, 功率密度达 $0.09\text{W}/\text{cm}^2 \sim 0.12\text{W}/\text{cm}^2$, 电流密度为 $150\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 180\text{mA}/\text{cm}^2$, 工作电压为 0.60V~0.65V。1994 年该所从俄罗斯科学院乌拉尔分院电化学研究所引进了 20W~30W 块状叠层式 SOFC 电池组, 电池寿命达 1200h。他们在分析俄罗斯叠层式结构、美国 Westing house 的管式结构和德国 Siemens 板式结构的基础上, 设计了六面体式新型结构, 该结构吸收了管式不密封的优点, 电池间组合采用金属毡柔性联结, 并可用常规陶瓷制备工艺制作。

中国科学技术大学于 1982 年开始从事固体电解质和混合导体的研究, 于 1992 年在中国自然科学基金会和“863”计划的资助下开始了中温 SOFC 的研究。一种是用纳米氧化锆作电解质的 SOFC, 工作温度约为 450℃。另一种是用新型的质子导体作电解质的 SOFC, 已获得接近理论电动势的开路电压和 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度。此外, 他们正在研究基于多孔陶瓷支撑体的新一代 SOFC。

清华大学在 90 年代初开展了 SOFC 的研究, 他们利用缓冲溶液法及低温合成环境调和

性新工艺成功地合成了固体电解质、空气电极、燃料电极和中间联结电极材料的超细粉，并开展了平板型 SOFC 成型和烧结技术的研究，取得了良好效果。

华南理工大学于 1992 年在国家自然科学基金会、广东省自然科学基金、汕头大学李嘉诚科研基金、广东佛山基金共一百多万元资助下开始了 SOFC 的研究，组装的管状单体电池，用甲烷直接作燃料，最大输出功率为 $4\text{mW}/\text{cm}^2$ ，电流密度为 $17\text{mA}/\text{cm}^2$ ，连续运转 140h，电池性能无明显衰减。

中国科学院山西煤炭化学研究所在 1994 年开始 SOFC 的研究，用超细氧化锆粉在 1100°C 下烧结制成稳定和致密的氧化锆电解质。该所从 80 年代初开始煤气化热解的研究，以提供燃料电池的气源。煤的灰熔聚气化过程已进入工业性试验阶段，正在镇江市建立工业示范装置。该所还开展了使煤气化热解的煤气在高温下脱硫除尘和甲醇脱氢生产合成气的研究，合成气中 CO 和 H_2 的比例为 1:2，已有成套装置出售。

中国科学院大连化学物理所于 1994 年开展了 SOFC 的研究工作，在电极和电解质材料的研究上取得了可喜的进展。中国科学院北京物理所在国家自然科学基金会的资助下，开展了用于 SOFC 的新型电解质和电极材料的基础性研究^[6]。

SOFC 技术未来在我国的应用有一些特别有利的条件：(1)利用我国丰富的沼气资源，将其与农村的沼气工程配套组成热电联产的清洁能源系统，改善农村环境与能源结构；(2)利用氯碱厂的排出氢气发电；(3)用 SOFC 改造老火电厂，SOFC 发电系统作为前级，把原有的蒸汽轮机发电机组作为底循环，构成高效热电联产的清洁能源系统；(4)我国有丰富的稀土资源，可满足 SOFC 发展的需要。同时也带动了稀土资源的开发。所以开发 SOFC 发电系统具有深远的经济效益和社会效益。

此外，SOFC 不仅可以用纯氢为燃料，还可以用资源丰富而且经济的天然气、液化石油气作为燃料，尤其适合缺水而具有天然气资源或以天然气为一次能源来发电的地区，例如我国西部地区。因此开发 SOFC 电站技术完全符合我国能源发展规划的指导思想和开发西部的战略方针，它不但可以优化我国的能源结构，降低电能生产所带来的环境污染，同时还可以带动和促进相关高新技术产业的发展，对我国国民经济和国防建设起着至关重要的作用。

目前已有一些课题研究证明，只要 SOFC 的生产规模达到火力发电规模，SOFC 的生产成本和发电成本可以降到后者以下。此外，SOFC 电站系统在输配电设备上的费用预计远低于火力电站系统。因此，SOFC 发电技术在经济上也将优于火电技术。

随着我国越来越多的科研人员和企业致力于 SOFC 技术的研发，在不久的将来，SOFC 将成为我国发电技术的重要组成部分之一。

1.2.4.3 有关 SOFC 数值模拟的研究状况

固体氧化物燃料电池(SOFC)以其固态结构、高能量转换效率和对燃料气广泛适应等特点，已成为各国研究开发的热点之一^[16]。随着计算机技术的迅速发展，越来越多的学者和技术人员从事 SOFC 模拟方面的研究和开发。

由于对 SOFC 的研发较晚，我国对 SOFC 的模拟相对滞后，但近些年来得到了迅猛的发展。不管是电池单体还是固体氧化物燃料电池系统，都有了广泛的研究。比较早的有浙江大学，它在电极的材料性能、燃料电池的模型计算等多方面进行了研究，重新恢复了荷兰 Delft 大学的 MCFC 系统，并对生物质气化系统或煤气化系统与汽轮机联合组成联合循环发电系统进行了初步研究。在现有 MCFC 系统运行经验的基础上，把 SOFC 移植到 MCFC 系统中。整个系统包括 3 个相同的单电池，单电池反应面积 3cm^2 。一个电池电压 1V，电流密度 $(0\sim 150)\text{mA}/\text{cm}^2$ ，工作温度 650°C 。浙江大学热能工程所的汤根土、骆仲决^[17]等建

立了平板状阳极支撑固体氧化物燃料电池气体输运三维模型,并对单电池作了数值模拟,分别从气体浓度分布、电势分布及浓度过电势来评价电池性能。西安热工研究院的程健、许世森^[18]应用 AspenPlus 软件对固体氧化物燃料电池本体及其电解质进行了模拟,用测算的方法得到 1MW 电池本体所需的燃料、空气和水蒸气的流量,并用编写的 Fortune 模块对电池的发电量、电压和效率进行了计算。华中理工大学的李衷怡、唐超群^[19]等利用计算机随机地确定网络中每个节点由 Ni 微粒或 YSZ 微粒占据,可以将固体氧化物燃料电池 Ni/YSZ 阳极模拟成一个阻抗网络。对随机生成的阻抗网络的电导进行理论计算,得到 Ni 微粒的体积分数与阻抗网络的电导率的关系,并将计算得到的结果与实验值进行比较分析。高保军、任波^[20]等利用流体力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)计算软件 Fluent 建立平板状固体氧化物燃料电池三维数值模型,研究在不同操作条件和支撑形式下,活化极化、欧姆极化、浓度极化对 SOFC 性能的影响。在多孔电极中的气体流动符合达西定律的前提下,为满足不同多孔电极设计,综合考虑了摩尔扩散和 Knudsen 扩散。另外还考虑了电池电化学反应热对欧姆极化的影响。分析结果表明,阴极和阳极支撑固体氧化物燃料电池具有较低的操作温度和较好的输出特性。王桂兰、杨云珍^[21]等利用 CFD 软件 ANSYS-CFX 求解 SOFC 的热流模型,编写子程序计算电化学反应。分析工作参数如气体流动方向、燃料气组分和燃料气流动速度对电池温度场及电流密度分布的影响。陈弦、杨杰^[22]等采用有限元数值计算方法,对平板式固体氧化物燃料电池(SOFC)的结构建立了三维有限元分析模型,模拟计算了平板式 SOFC 单电池在均匀温度场中由于各层部件之间的热膨胀系数差异而产生的热应力,并对模拟结果进行了分析和讨论,为优化平板式 SOFC 的材料选择和结构设计提供了依据。计算结果表明:在阳极(或阴极)与电解质界面处出现热应力的最大值;界面热应力的大小及分布与电极材料的热膨胀系数和温度载荷密切相关。

几十年来,国外学者已经对 SOFC 进行了广泛而深刻的研究,与之相关的模拟研发也处于不断发展之中。与国内相比,他们模拟的参数、解决的问题更具体,开发并应用了一系列相关的 CFD (STAR-CD、Fluent、Gambit 等)软件。最早模拟计算 SOFC 性能的是 C.G.Vayenas^[23]等,对交叉流 SOFC 建立了二维模型,模拟气体组分、温度和电流密度的分布。J.R. Ferguson^[24]根据 SOFC 的工作原理建立三维模型,编写相应程序对电池的电压、电流等工作性能进行模拟计算。K.P.Recknagle^[25]运用 STAR-CD 软件结合三维模型,模拟计算了不同工况条件下平板式 SOFC 系统工作时内部速度、温度、电压、电流、各组分浓度的分布图。S.H. Chan, K.A. Khor^[26]依据燃料电池的原理及相关方程编写程序并应用 CFD 软件,模拟计算了各种工况条件和电解质厚度对 SOFC 内部欧姆极化、浓度极化、活化极化的影响。分析了电解质厚度与电压、电流等电池性能之间的影响关系。早期的模拟集中于以氢气为燃料的 SOFC 电池,近些年来,随着理论的成熟和计算机技术的快速发展,越来越多的学者致力于其他燃料(CO、甲烷、CO 与氢气的混合物、CO 和甲烷的混合物等)的 SOFC 模拟研究。M.M.Hussain, X.Li^[27]应用 CFD 软件及编写的程序计算模拟了不同燃料的平板 SOFC 正常运行下的电压、电流、氢气等的分布状况。分析不同燃料 SOFC 的电参参数,为提高能源利用率和优化电池性能提供可靠的理论参考。SOFC 的反应温度很高,其内部温度梯度势必引起较大的热应力,从而影响电池的性能和寿命,因此,对电池的传热模拟及应力模拟显得尤其重要。Sunil Murthy^[28]依据固体氧化物燃料电池的工作原理,结合平板式 SOFC 三维模型,应用 Fluent 软件模拟计算了辐射热在电池内部的分布状况,不同工况条件下辐射热的变化情况。分析计算结果及分布图,提出了改进电池性能的方案。W. Fischer, Malzbender^[29]分析了不同条件下单体平板式 SOFC 的残余应力分布。H. Yakabe, Y. Babaa^[30]运用 STAR-CD 软件结合三维模型,模拟计算了不同工况条件下平板式 SOFC 系统的残余应力,分析了残余应力的影响因素及分布,在理论上提出了改进方法。

近些年来,用于 SOFC 模拟的软件随着模拟技术的发展越来越多且模拟的效果越来越

好。例如 STAR-CD、Fluent、ANSYS、Gambit 等。其中 Fluent 有专门的 SOFC 模块，其功能强大，可以减少在计算方法、编程、前后处理等方面投入的重复、低效的劳动，将更多的精力和时间投入到考虑问题的物理本质，优化算法选用，设定参数，大大地提高了工作效率。

1.3 本论文的选题意义及主要研究内容

1.3.1 选题意义

SOFC 发电系统工作在高温、封闭、复杂的环境下，内部状态测量极为困难，实验测试受到制备条件及工艺的限制，而且实验研究一般耗资很大。因此，数值模拟成为重要的研究手段。近些年来，随着理论的成熟和计算机技术的快速发展，国内外越来越多的学者致力于 SOFC 的模拟研究。各国学者对平板式 SOFC 的模拟，无论是单个电极还是整个发电系统都已有所研究。但是，利用 CFD 软件 Fluent 并编写部分子程序，对燃料是氢和一氧化碳混合气的平板式 SOFC 进行热电方面的模拟研究较少。CFD 软件 Fluent 属商业化软件且功能强大，有专门的 SOFC 模块。如能充分应用其功能模拟各种工况下的 SOFC，将为改进电池性能的方案提供理论参考。因此，本选题具有重要的理论和现实意义。

1.3.2 主要研究内容及创新点

根据固体氧化物燃料电池的发展趋势及其数值模拟的研究现状，结合本实验室现有的基础及实际条件，本论文主要进行了以下几个方面的研究：

(1) 依据固体氧化物燃料电池的工作原理，对其进行了理论研究及分析。主要包括电池的电势研究、极化研究、效率研究。分析了温度、浓度极化、欧姆极化、活化极化等对电池电学性能的影响。

(2) 以氢和一氧化碳的混合气为燃料的平板式固体氧化物燃料电池为研究对象，根据其工作原理，对一个单元建立三维数学模型（SOFC 单体的单流道模型）。对建立好的模型采用质量、动量、组分与能量守恒方程同时耦合电化学动力学方程的方法描述电池内传质传热等物理过程。应用 CFD 软件 Fluent 及编写部分子程序进行模拟计算，根据模拟结果，研究电池内部的三维流动、传热传质、组分浓度等特性以及电压电流的分布。应用计算结果分析不同的工况条件（燃料流速、空气流速、燃料气组成比例、温度等）、电解质厚度对电池热学、电学性能的影响。

(3) 针对 SOFC 的两个单元建立三维数学模型（SOFC 串联的单流道模型），应用 Fluent 及编写部分子程序进行模拟计算，根据模拟结果，对于单体 SOFC 与串联 SOFC 在相同工况条件下的热学、电学性能进行了比较；分析 4 个不同流场下的 SOFC 传热传质现象；比较相同工况条件下 4 个不同流场的电学性能。

(4) 针对 SOFC 的多个单元建立三维数学模型（SOFC 多流道模型），应用 Fluent 及编写部分子程序进行模拟计算，根据模拟结果，对于单体 SOFC 与多流道 SOFC 在相同工况条件下的热学、电学性能进行了比较；分析不同流场对电池热学性能、电学性能的影响。

本文的主要创新之处在于应用 CFD 软件 Fluent 及编写部分子程序对以氢和一氧化碳的混合气为燃料的平板式固体氧化物燃料电池进行了模拟，同时，对于串联的、多流道的平板式 SOFC 进行了模拟。在前人的研究基础上，应用模拟结果分析了燃料气比例、电解质厚度等对电池性能的影响。为改进 SOFC 的部分性能提供理论参考。

第二章 固体氧化物燃料电池的理论研究及分析

2.1 电池的电势研究

2.1.1 燃料电池电动势与 Nernst 方程^{[12~14][31][32]}

对于一个氧化还原反应，可以分解为两个半反应：还原剂的阳极氧化和氧化剂的阴极还原。由化学热力学可知，该过程的可逆电功（即最大功）为：

$$\Delta G = -nEF \quad (2.1)$$

式中， ΔG 为反应的Gibbs自由能变化； n 为电池反应转移的电子数； E 为电池电动势； F 为法拉第常数。

燃料电池工作时，电池内部发生电化学反应产生电能。对于等温等压下发生的电池反应，体系Gibbs自由能的减少等于体系对外所作的最大非体积功。若非体积功只有电功，则可得对任一化学反应过程：

$$\sum \nu_i A_i = 0 \quad (2.2)$$

式中， ν 为反应式中的化学计量系数，对于反应物取负值，对生成物取正值。由化学热力学可知：

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (2.3)$$

式中， K 为反应的平衡常数。所以：

$$E = (RT/nF) \ln k \quad (2.4)$$

对气体反应：

$$E = E^0 - (RT/nF) \sum \nu_i \ln P_i \quad (2.5)$$

式中， P 为气体的压力； $E^0 = (RT/nF) \ln k$ 为电池的标准电动势，它只是温度的函数，与反应物的浓度、压力无关。上式就是反映的电池电动势与反应物、生成物压力关系的 Nernst 方程。

2.1.2 电池的开路电压、工作电压^[2]

燃料电池的开路电压是指外线路中没有电流通过时，电池的两极之间的电位差。开路电压一般均小于电动势，因为电池的两极在电解质中所建立的电极电位，通常并非平衡电极电位，而是稳定电极电位，只有当电池的两极体系均达到热力学平衡状态时，电池的开路电压才等于电池的电动势。但由于开路电压和电池的电动势之间的差值非常小，所以在研究和计算中，通常认为开路电压即为电动势。

燃料电池的工作电压就是电池的输出电压，是指有电流通过外电路时，电池两极之间的电位差。当电流流过电池内部时，必须克服由电极极化和欧姆极化所造成的阻力，因此，工作电压总是低于开路电压。

2.1.3 电池电动势与温度的关系^{[12~14][2]}

根据热力学 Gibbs-Helmholtz 公式，等压条件下自由能变化量的温度梯度为：

$$\left[\frac{\partial(\Delta g / T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta h}{T^2} \quad (2.6)$$

$$\Delta h = \Delta g - T \left[\frac{\partial(\Delta g)}{\partial T} \right]_p \quad (2.7)$$

由 $-\Delta g = nFE_n$ 可以得到焓变量与电池电势间的关系: $\Delta h = -nFE_n + nFT \left(\frac{\partial E_n}{\partial T} \right)_p$ 其中

$(\partial E_n / \partial T)_p$ 称为电势温度系数, 它的值可通过实验的方法准确测量。其提供了热力学以外的

的另一种决定反应焓变量的方法, 同样系统的熵变量 $\Delta s = \frac{(\Delta h - \Delta g)}{T}$, 可以得到焓变量与

电池电势系数之间的关系 $\Delta s = nF \left(\frac{\partial E_n}{\partial T} \right)_p$, 在等压状态下, 可逆电化学反应的反应热可

表示成 $q = T\Delta s = nFT \left(\frac{\partial E_n}{\partial T} \right)_p$, 提供了从电化学反应的热量变化来判断电池的

电势温度系数 $(\partial E_n / T)_p$ 值正负的依据。

燃料电池的电化学反应基本上是属于放热反应, 氢氧燃料电池电势与温度成反比关系。其中, 氢氧燃料电池在标准状态下的电势为 1.23V。由于氢氧反应是放热反应, 因此, 燃料电池的电势将随着温度升高而降低, 这也意味着所有燃料电池在其典型温度下的电势均小于 1.23V。例如: 在 80℃ 工作温度下的 PEMFC 理想电位已降为 1.18V, 而高温工作的 SOFC 的电势为 0.91V^[2]

2.2 电池的极化研究^[2~5]

2.2.1 极化的概念

当电流通过燃料电池时, 电极上会发生一系列物理与化学变化过程, 例如气体扩散、溶解、吸附、脱离、析出等, 每一过程或多或少存在着阻力或障碍, 为了使电极上的反应能够持续不断地进行, 就必须消耗自身的能量去克服这些阻力, 以超越障碍。电极电势就会出现与可逆电势偏离的现象, 这种现象称为极化^[2]。极化即偏离没有净电流通过时的电势的电化学现象。对于单一电极而言, 无电流通过时的电极电势为电极的平衡电势 E_n , 当有电流通过电极时电位则变为 E , 此时电极电势变化量的绝对值 $\varepsilon = |E_n - E|$ 称为过电势。

基本上, 极化和过电势两者是相互关联的概念, 极化是对任意电极的定性描述, 而过电势则是相对于已知平衡电位的单一电极的定量描述。当极化发生在电池的阳极称为阳极极化, 在阴极则称为阴极极化。根据产生的原因, 极化可以简单归纳为三类 (活化极化、浓度极化、欧姆极化)。

2.2.2 活化极化

活化极化主要是因为电极表面刚要激活电化学反应时, 所呈现的速率迟钝的现象。活化极化直接与电化学反应速率有关, 又称为电化学极化。影响这一阶段电压降的主要原因是来自触媒吸附与脱附动力学。活化极化一般由 Butler-Volmer 公式计算:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[(\beta nF / RT)\eta_{act}\right] - \left[\exp(-\alpha nF\eta_{act} / RT)\right] \right\} \quad (2.8)$$

式中, i_0 是交换电密度, η_{act} 是活化过电势, α 、 β 是交换系数, 且 $\alpha + \beta = 1$ 。 α 、 β 是衡量极活化变化对反应速率的影响程度。对于燃料电池一般可取 $\beta = 0.5$ 。

当 $\exp(\beta nF\eta_{act} / RT)$ 远远小于 $\exp(\alpha nF\eta_{act} / RT)$, 则可忽略不计, 于是可得:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[(\beta nF / RT)\eta_{act}\right] \right\} \quad (2.9)$$

即:

$$\eta_{act} = -(RT / \beta nF) \ln i_0 + (RT / \beta nF) \ln i \quad (2.10)$$

即Tafel公式。一般而言, SOFC阴极极化适用Tafel公式。

当 $\beta nF\eta_{act} / RT$ 远小于1, 得:

$$\eta_{act} = (RT / nFi_0) i \quad (2.11)$$

此极化公式对于SOFC阳极适用。

2.2.3 浓度极化

浓差极化是由缓慢的扩散过程引起的。当燃料电池处于大电流状态时, 燃料气体与氧化剂必须适时地移动到电极表面(触媒所在的位置)上, 才能够维持高电荷交换情况, 一旦燃料气体与氧化剂来不及提供, 也就是在电极表面无法维持适当的反应物浓度时, 则发生浓度极化。浓差过电位可由下式计算:

$$\eta_{conc} = (RT / nF) \ln(1 - i / i_L) \quad (2.12)$$

式中, i_L 为极限电流密度。

根据Fick扩散定律可计算出电流密度的值。扩散极化取决于体系的质量传输性质, 而传输性质又与体系的工作温度、压力以及反应物的浓度相关。在SOFC中, 反应物必须在多孔的电极中扩散, 因而电极的微结构及其长期稳定性对保证电池的高性能是极其重要的。

2.2.4 欧姆极化

欧姆极化是由材料对离子或电子的传导阻力引起的。与其它极化不同, 欧姆极化是由电池构件的固有电阻和界面电阻组成的, 通常称为欧姆损失。在SOFC中, 电阻主要来源于三个方面: 电解质中的离子传输电阻、电极和电流收集器中的电子传输电阻以及不同部分之间的界面电阻。根据欧姆定律可算出相应的欧姆过电位:

$$\eta = IR \quad (2.13)$$

式中, I 为通过电池的电流; R 为相应的电阻, 包括离子、电子和接触电阻。

有关研究表明电解质的欧姆电阻比其他电阻要大得多, 因此可忽略。在此只考虑电解质引起的欧姆极化。

燃料气体与氧化剂在燃料电池上进行电化学反应时, 可以归纳为以下几项输送机制:

- (1) 反应气体(如氢气或氧气)移动至电极表面——对流与扩散。
- (2) 反应气体在电极表面进行电化学反应——吸附、反应、脱离。
- (3) 离子在两电极间的电解质中迁徙——迁徙。
- (4) 反应产物(例如水)从电极表面离开——扩散与对流。

以上四个步骤中，只要有一个过程受到阻碍而缓慢时，则将影响整个电极反应速率。反应缓慢是由第一或第四步骤造成的则产生浓度极化，如果是由第二步骤所引起的则将引起活化极化，而由第三步骤造成缓慢时就是欧姆极化。

2.3 电池的效率研究^{[1~6][15]}

燃料电池和一般能量转换装置一样，在转化过程中必然会造成部分能量的损失，此损失量的大小直接反应在能量转换装置效率的高低上。提高燃料电池的效率是开发燃料电池的重要工作之一。一般来讲，能量转换装置的效率是指装置输出的能量占输入能量的百分比，即：效率=输出的可用能量/输入能量。

除电化学能量转换装置以外，其它能量转换装置是将化学反应能转换为机械能或热能，然后再转换成电能。在这样的转换过程中，效率是受一定限制的。比如热机效率，从热力学第二定律可知，任何热机的效率都不可能达到100%，而对于只有冷、热两热源的热机系统，其最大效率为卡诺循环效率，即：

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100\% \quad (2.14)$$

工作在 T_1 、 T_2 两热源的实际热机，因不可能维持可逆、绝热等条件，其效率要低于 η 。所以，实际热机效率是受到制约的，不论如何改变热机的工作性能，都永远不可能使其效率超过卡诺循环效率。但是，燃料电池没有这样的制约，其效率要比其它能量转换装置的效率高得多。

2.3.1 燃料电池的理想效率

无论是热机的燃烧反应还是燃料电池的电化学反应，这两种不同的能量转换装置的输入能量都是氢氧反应成水的焓变量，效率可以表示为：

$$\text{效率} = \text{输出能量} / \text{焓变量}$$

焓变量为状态函数，与反应过程无关。效率的差别就在于输出能量的大小，热机以输出热能为可用能，而燃料电池的可用能为电能。当燃料电池进行可逆电化学反应时，自由能便是最大可用能，可以完全转化为输出的电能。在可逆过程中燃料电池的理想效率可写成：

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta g}{\Delta h} = \frac{-\omega_R}{\Delta h} = \frac{-2FE_n}{\Delta h} \quad (2.15)$$

如果氢氧燃料电池反应的焓变量全部转换成电能时，则电动势为：

$$E_h = \frac{-\Delta h}{2F} \quad (2.16)$$

燃料电池的理想效率可以写成：

$$\varepsilon_n = \frac{E_n}{E_h} \times 100\% \quad (2.17)$$

由于燃料电池的理想效率是从热力学函数推导而来，所以又称为热力学效率。

2.3.2 燃料电池的实际效率

燃料电池只有在可逆状态下才能够输出最大的电能。然而燃料电池在真正工作时存在着许多不可逆因素，因此，实际输出电功将低于理想输出电能，换句话说，工作电压将低于理想电势。将燃料电池实际输出电能与可用能之比定义为电化学效率，也就是燃料电池实际工作电压与可逆电势之比：

$$\varepsilon_e = \frac{itE_{cell}}{-\Delta g} = \frac{E_{cell}}{E_n} \times 100\% \quad (2.18)$$

电化学效率的大小反映了燃料电池在工作时的可逆度或者不可逆度。在不可逆的情况下对负载作功时，燃料电池效率可以表示为理想效率与电化学效率的乘积：

$$\varepsilon = \varepsilon_n \varepsilon_e = \frac{E_n}{E_h} \times \frac{E_{cell}}{E_n} = \frac{E_{cell}}{E_h} \times 100\% \quad (2.19)$$

进行燃料电池设计与开发的重要目标之一就是提高燃料电池效率，从上面的公式可知提高效率的本质就是提高燃料电池的工作电压 E_{cell} 。

2.3.3 燃料电池的系统效率

要使燃料电池能够顺利提供电力除了燃料电池本身之外，还必须借助其他辅助组件共同完成，例如冷却水泵、空气与燃气泵及逆变器等。因此，在了解燃料电池效率之后，有必要进一步针对整个燃料电池系统效率加以研究。

燃料电池系统效率一般可以从两个方向进行分析，一个方向是分析燃料电池系统在固定负载下的燃料消耗率，这种方式并不需要知道燃料电池系统辅助组件的个别效率，所分析的结果经常与传统热机系统的发电效率进行比较；另外一个方向则是先分析燃料电池效率及其他辅助发电组件的耗电率或能量转换效率，然后再分析整合至完整燃料电池发电系统时的系统效率。

在燃料电池输出功率及系统损失已知的情况下，使用现成燃料提供电网品质的交流电时的燃料电池系统效率，一般可写成以下形式：

$$\varepsilon_{sys} = \frac{itE_{cell} - \omega_{loss}}{-\Delta h} \quad (2.20)$$

式中， ω_{loss} 包括了系统所有辅助负载组件所消耗的电能与能量转换组件所损失的能量。

一般而言，燃料电池本身在低负载下效率较高，而燃料电池系统其余部分，包括冷却水泵、空气泵及燃料泵等辅助组件，均在低负载时的效率较低。因此，当负载减小时，燃料电池所增加的效率将会被其他组件较低的效率抵消而燃料电池系统的总效率大致可维持不变。然而，对热机在内的大部分能量转换技术而言，在低负载工作时往往会降低效率，相同地，其他支持发电机组件的个别效率也都会因为负载降低而降低，所以整个系统的发电效率会降低。

当终端用户仅使用燃料电池电化学反应所输出的电能时，一般均会将散失到环境中的热能视为不可逆现象产物（废热），此时燃料电池系统的效率为全功率效率；中高温燃料电池，例如 PAFC、SOFC、MCFC 等，在运转过程中会排放出可观的余热。因此，在设计

上经常会将这一余热利用适当的回收技术而使之成为可用能量的一部分，这时的燃料电池效率称为热电合并效率，可以表示为以下方程式：

$$\varepsilon_{CHP} = \frac{itE_{cell} - \omega_{loss} + \Delta q}{-\Delta h} \quad (2.21)$$

第三章 固体氧化物燃料电池的模拟模型

SOFC的工作温度在所有的燃料电池中是最高的,这使得其固体电解质内的离子传导更容易,也促进了其电化学反应的进行^[33~36]。然而太高的工作温度容易引起电极烧结,电极和电解质元件也会发生化学反应,温度分布的均匀性直接影响电池内部的热应力分布;而且各部件之间的热匹配性决定SOFC整个运行过程。因此,SOFC部件的温度分布和合理设计是提高SOFC性能及延长其使用寿命的关键之一。燃料电池的工况条件(燃料组成、气体流速等)及其内部气体流动、物质传递也将影响电池的温度分布,燃料反应的速率,从而影响整个电池的性能^[37~46]。

由于SOFC本身制造费用高、实验研究耗时多,因此不可能通过实验进行大量的结构设计及不同操作条件下的性能研究,为了能够深入的研究SOFC中的各种现象就必须建立数学模型来预测和改进电池的性能。

3.1 数学模型与方程

以氢和一氧化碳混合气为燃料的平板式SOFC为研究对象,建立三维数学模型。模型中包括燃料流道、空气流道、阳极、阴极、电解质和双极连接板等燃料电池组件。模型中采用质量、能量、动量和组分守恒方程耦合电化动力学方程描述电池内的流动、传热和化学组分传递等物理过程。

要模拟该问题,需对实际过程作如下一些近似假设:

- (1) 认为气体在光滑的、等截面的通道内流动;气体混合物为理想气体;
- (2) 燃料电池内流体的流动为层流;
- (3) 阴、阳极气体入口处的温度与速度均为常数;
- (4) 流体在出口处为充分发展;
- (5) 固体材料热物性为常数,气体比热是温度的函数,其余物性为常数;
- (6) 忽略气体与固体之间的辐射换热;
- (7) 多孔电极为孔隙率均匀分布的各向同性材料,渗透系数为常数;
- (8) 电化学反应发生在电极与电解质界面;
- (9) 燃料电池四周绝热。

3.1.1 质量守恒方程

质量守恒方程又称连续方程,电池内的质量守恒方程为:

$$\nabla(\varepsilon \rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3.1)$$

式中, ε 为多孔介质的孔隙率, ρ 和 $\mathbf{u}$ 分别为流体的密度和速度矢量,燃料流道气流道中 ε 为 1,在电极中 ε 为电极多孔介质的孔隙率。

由于燃料电池内部为多组分体系,模型假设为理想气体,混合气体的密度为

$$\rho = \frac{p}{RT} \left(\sum_k \frac{W_k}{M_k} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

式中, R 为通用气体常数; p 和 T 分别为气体的压力和温度; W_k 为组分 k 的质量分数; M_k 为组分 k 的分子量。

3.1.2 动量守恒方程

电极多孔介质, 引入 Darcy 定律, 将各向同性多孔介质作为动量源项, 体现多孔介质内渗流流动, 源项中包含了粘性损失和惯性损失引起的动量源。因此, 流道和多孔电极内统一的动量守恒方程为:

$$\rho \varepsilon \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + \omega \frac{\partial \omega}{\partial z} \right) = -\varepsilon \nabla P + \varepsilon \mu_{eff} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right) + S \quad (3.3)$$

式中, μ_{eff} 为气体的有效粘性系数; S 为动量源项, 在流道中, 源项为 0。多孔介质内应用 Darcy 定律描述动量源项:

$$S = -\mu_{eff} \varepsilon^2 \frac{V}{K} \quad (3.4)$$

式中, K 为多孔介质的渗透率。

3.1.3 组分守恒方程

在燃料电池内部流体区域内, 物质的传递主要由对流和扩散作用引起。在流道中, 对流占主导, 在多孔电极里, 扩散占主导。

组分传递方程表示为:

$$\nabla(\rho C_k V) = \nabla(D_{k,eff} \nabla C_k) + S_k \quad (3.5)$$

式中, ρ 和 V 分别为流体的密度和速度; C_k 为组分 k 的浓度; $D_{k,eff}$ 为组分 k 的有效扩散系数; S_k 为组分 k 电化学反应产生的源项。电化学反应过程中物质的产生或消耗的源项可由下式确定:

$$S_k = \pm \frac{s_k j}{nF} \quad (3.6)$$

式中, n 为组分 k 反应得失电子数目; F 为法拉第常数; s_k 为化学反应计量系数; j 为转换电流密度; 反应过程中质量减少时取减, 增加取加。对 H_2/CO 燃料电池而言, 参与反应的组分有 H_2 , CO , O_2 , H_2O , 则有源项:

$$S_{H_2} = -\frac{j_a}{2F} \quad (3.7)$$

$$S_{CO} = -\frac{j_a}{2F} \quad (3.8)$$

$$S_{O_2} = \frac{j_c}{4F} \quad (3.9)$$

$$S_{H_2O} = \frac{j_a}{2F} \quad (3.10)$$

$$S_{CO_2} = \frac{j_a}{2F} \quad (3.11)$$

式中, j_a 为阳极交换电流密度; j_c 为阴极交换电流密度。J.R.Ferguson 等给出了 CO 、 H_2 、 O_2 的扩散系数与温度的关系^[24]:

$$D_{O_2} = 0.181 \times \left(\frac{T}{273} \right)^{1.5} \quad (3.12)$$

$$D_{H_2} = 0.753 \times \left(\frac{T}{273} \right)^{1.5} \quad (3.13)$$

$$D_{CO} = 0.364 \times \left(\frac{T}{273} \right)^{1.5} \quad (3.14)$$

3.1.4 能量守恒方程

电化学反应的焓变转化为电能和热能，温度分布的求解是电化学和传热学的耦合，能量守恒方程为：

$$\nabla[V(\rho_f E_f + P)] + \nabla(\tau V) + \nabla(k_{eff} \nabla T) + S_E = 0 \quad (3.15)$$

式中， $k_{eff} = \epsilon k_f + (1 - \epsilon) k_s$ ； τ 为应力张量； E_f 代表流动系统内气体的内能； ρ_f 为流动系统内气相的密度； k_f 为流体热传导系数； k_s 为固体热传导系数； k_{eff} 为有效热传导系数； S_E 为热源，由下式计算：

$$S_E = \frac{i^2}{\sigma_{eff}} + \frac{i}{\delta} \left(\frac{T \Delta S}{2F} + \eta_{act} \right) \quad (3.16)$$

式中，等号右侧第一项为欧姆热，很小时可忽略；第二项为化学反应热和活化极化热； i 为电流； σ_{eff} 为有效电导率； δ 为阳极厚度； ΔS 为反应的熵变； η_{act} 为活化极化过电势。

3.1.5 电化学动力学方程

根据法拉第定律，如果电极上有单位摩尔的物质发生还原或氧化，则需要通过 nF 法拉第电量，其中 n 为电极反应中一个反应粒子所消耗的电子数。所以，用转换电流密度 j 表示电极反应的速率：

$$j = nFv \quad (3.17)$$

式中， v 为电极单位表面上的反应速率。

固体氧化物燃料电池系统内，对于总体反应，电池的能斯特电压为：

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}^3 P_{CO_2}}{P_{H_2}^3 P_{O_2}^{0.5} P_{CO}} \right) \quad (3.18)$$

式中， E_0 为电池标准电压； P_k 为氢气、水、一氧化碳、二氧化碳、氧气的分压。

3.2 几何模型

3.2.1 单体的单流道模型

该模型的形状尺寸参数如表3.1所示，电池结构及截面如图3-1、图3-2所示。

表 3.1 电池形状尺寸

结构	尺寸	结构	尺寸
流道长度	45 mm	集流板宽度	2mm
流道宽度	1 mm	阳极厚度	0.05 mm
流道高度	1 mm	阴极厚度	0.05 mm
集流板高度	1.5 mm	电解质厚度	0.18 mm

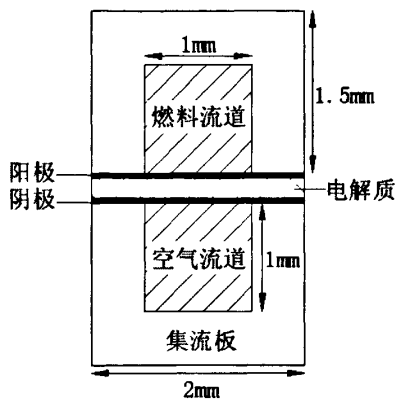


图 3-1 电池截面示意图

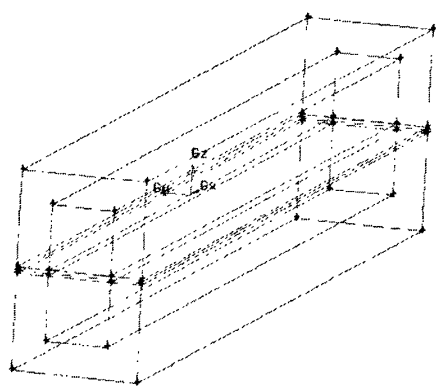


图 3-2 电池整体结构示意图

3.2.2 串联的单流道模型

该模型是由两个单体模型组合而成，其结构如图 3-3 所示

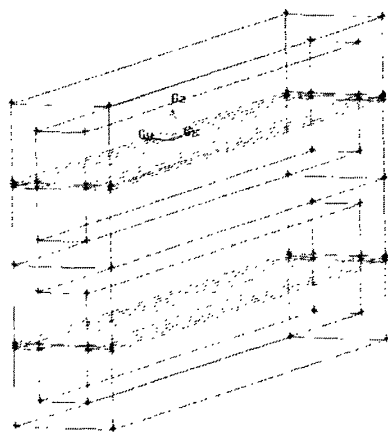


图 3-3 串联电池结构示意图

3.2.3 多流道模型

该类模型是由 8 个单体模型组合而成（单体模型流道长度由 45mm 改为 16mm，其他参数不变），其结构如图 3-4、图 3-5、图 3-6 所示

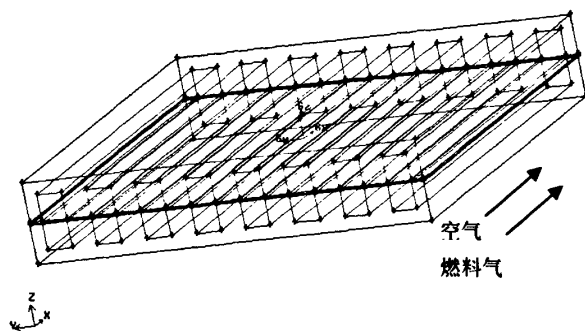


图 3-4 多流道模型（同向流）结构示意图

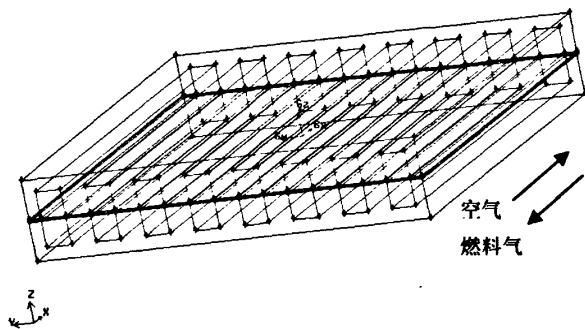


图 3-5 多流道模型（反向流）结构示意图

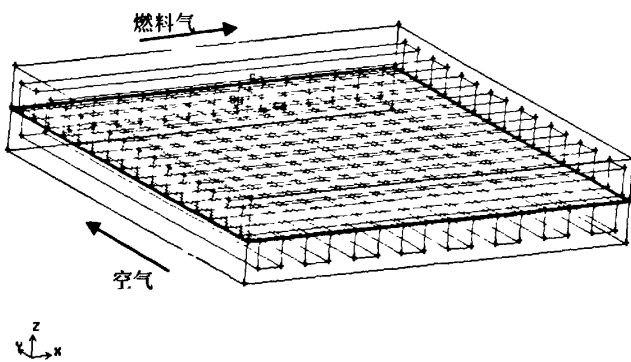


图 3-6 多流道模型（交叉流）结构示意图

3.3 数值模拟软件 Fluent 介绍

计算流体动力学是建立在经典流体动力学与数值计算方法基础之上的一门新型独立学科。CFD 应用计算流体动力学理论与方法,利用具有超强数值运算能力的计算机,编制计算机运行程序,数值求解满足不同种类流体的运动和传热传质规律的三大守恒定律,及附加的各种模型方程所组成的非线性偏微分方程组,得到确定边界条件下的数值解。它兼有理论性和实践性,为许多复杂流动与传热问题提供了有效的解决方法^[47~52]。

Fluent 是目前国际上比较流行的商用 CFD 软件包,在美国的市场占有率为 60%,凡是和流体、热传递和化学反应有关的工业均可使用。它具有丰富的物理模型、先进的数值方法和强大的前后处理功能,在航空航天、汽车设计、石油天然气和涡轮机设计等方面都有广泛的应用。例如,在石油天然气工业上的应用就包括燃烧、井下分析、喷射控制、环境分析、油气消散/聚积、多相流和管道流动等。另外,通过 Fluent 提供的用户自定义函数可以改进和完善模型,从而处理更加个性化的问题。

Fluent 软件设计基于 CFD 软件群的思想,从用户需求角度出发,针对各种复杂流动和物理现象,采用不同的离散格式和数值方法,以期在特定领域内使计算速度、稳定性和精度等方面达到最佳组合,从而可以高效率地解决各个领域的复杂流动计算问题。基于上述思想,Fluent 开发了适用于各个领域的流动模拟软件,用于模拟流体流动、传热传质、化学反应和其他复杂的物理现象,各模拟软件都采用了统一的网格生成技术和共同的图形界面,它们之间的区别仅在于应用的工业背景不同,因此大大方便了用户^[50]。

3.3.1 Fluent 软件的组成部分

Fluent 软件主要由三部分组成:

- (1) 前处理器(Gambit、TGrid、Filters)
- (2) 求解器(Fluent6.2.16、Fluent6.3.26、Fidap、Polyflow、Mixsim、Icepak)
- (3) 后处理器

其求解的具体流程^[51]如图 3-7 所示。

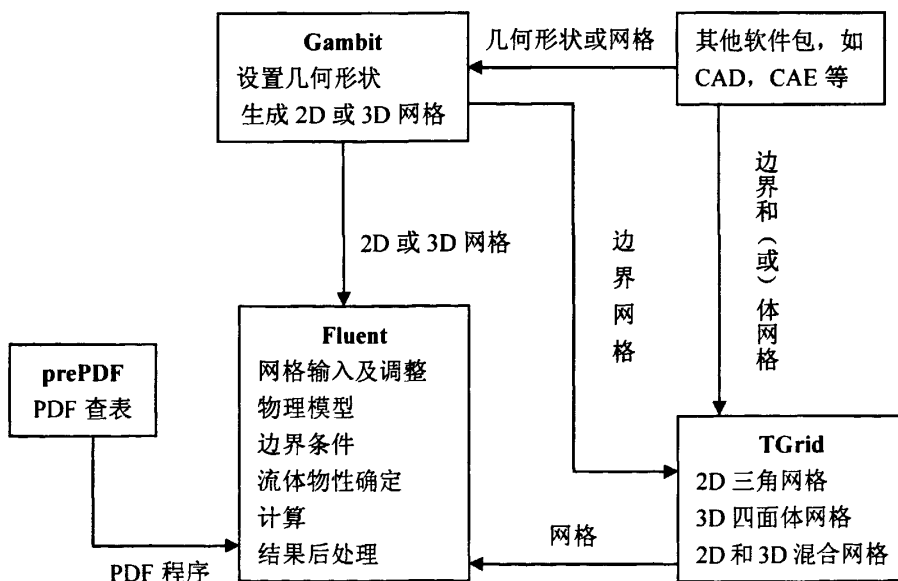


图3-7 Fluent求解的具体流程

3.3.2 Fluent 能够解决的工程问题^[49]

- (1) 采用三角形、四边形、四面体、六面体及其混合网格计算二维和三维流动问题。计算过程中, 网格可以自适应;
- (2) 可压缩或不可压缩流动问题;
- (3) 稳态或瞬态流动问题;
- (4) 无粘流, 层流和湍流问题;
- (5) 牛顿流体或者非牛顿流体;
- (6) 对流换热问题(包括自然对流和混合对流);
- (7) 导热与对流换热耦合问题;
- (8) 辐射换热;
- (9) 惯性坐标系和非惯性坐标系下的流动问题模拟;
- (10) 多运动坐标系下的流动问题;
- (11) 化学组分混合和反应;
- (12) 可以处理热量、质量、动量和化学组分的源项;
- (13) 用Lagrangian轨道模型模拟稀疏相(粒子、液滴、气泡等);
- (14) 多孔介质流动;
- (15) 一维风扇/热交换模型;
- (16) 两相流问题;
- (17) 复杂表面外形下的自由面流动。

3.3.3 Gambit 软件介绍

Gambit 是一具有超强组合建构模型能力的专用的 CFD 前置处理器。Fluent 软件采用 Fluent 公司自行研发的 Gambit 前处理软件来建立几何形状及生成网格, 它可以生成 Fluent6.3.26、Fidap、Polyflow 等求解器所需的网格, 网格类型可以是结构化网格、非结构化网格, 也可以采用混合网格。除了可以直接使用 Gambit 软件建立复杂的几何模型, 也可从主流的 CAD/CAE 系统, 如 PRO/E、UG II、IDEAS、CATIA、SOLIDWORKS、ANSYS、PATRAN 导入几何图形, 从而提高几何建模的效率^[51]。

Gambit 通过几何体生成、区域划分、网格生成、网格检查、定义边界、区域设定、输出网格文件等几个步骤为 Fluent 等 CFD 软件的计算提供网格文件。几何体生成后, 根据问题的需要可在各区域生成网格之前生成边界层或在计算关心的区域通过自定义网格间距或网格点数来加密边、边界层、面或体来实现局部网格加密。

网格类型有结构化网格和非结构化网格, 二维网格单元类型有: 三角形网格、矩形网格和三角形矩形混合网格; 三维网格单元类型有: 四面体网格、六面体网格、棱柱或楔形体网格和棱锥形网格。网格生成后, 用网格检查器来检查网格的质量。Gambit 的可视化网格检查技术, 可以直观的显示网格质量, 用户可以浏览单元畸变、扭曲、网格光滑性等质量参数, 可以根据需要细化和优化网格, 从而保证 CFD 的计算质量。

第四章 三维单体 SOFC 的数值模拟及结果分析

数学模型求解过程中所应用到的物性参数、电池特性参数、电动力学参数和电池的基本运行工况等数据,主要是从J.R.Ferguson等(1996)^[24], K.P.Recknagle等(2003)^[25], Subhash C Singhal and Kevin Kendall(2004)^[43], J.H.Huang(2004)^[31]等文中所得到的,具体见表4.1、表4.2:

表 4.1 SOFC 组成构件材料及其相关参数

	阴极	电解质	阳极	集流板
材料	LSM	YSZ	Ni-YSZ	MgdopedLaCrO ₃
密度(kg/m ³)	6570	5900	6870	8900
比热(J/kg·K)	573	606	595	518
导热系数(W/(m·K))	11	2.7	6	6
电导率(1/ohm·m)	7.7E+3	10	1.0E+5	200
孔隙率	0.5		0.5	
渗透率(m ²)	1E-12	1E-12	1E-12	

表 4.2 SOFC 的基本工作状况及物性参数

参数名称	数值
阳极入口温度(K)	1073
阴极入口温度(K)	1073
电池的工作压力(atm)	1
阳极入口燃料气成分(质量分数)	75%H ₂ , 10%CO
阴极入口燃料气成分(质量分数)	22%O ₂ , 78%N ₂
阳极入口速度(m/s)	0.572
阴极入口速度(m/s)	1.839
氢的扩散系数	$0.753 \times (T/273)^{1.5}$
氧的扩散系数	$0.181 \times (T/273)^{1.5}$
一氧化碳的扩散系数	$0.364 \times (T/273)^{1.5}$
阳极交换电流密度(A/m ²)	5300
阴极交换电流密度(A/m ²)	2000
阳极接触电阻(ohm·m ²)	1000
阴极接触电阻(ohm·m ²)	1000
电解质接触电阻(ohm·m ²)	1000

4.1 生成网格

计算区域为由燃料流道、空气流道、电极、电解质和集流板组成的三维区域。对问题进行数值求解之前必须先对计算区域和数学方程离散化,本文应用 Gambit 实现计算区域的离散。应用 Gambit 网格生成器时,首先进行几何体的生成。根据各结构尺寸和位置,分别画出燃料流道、空气流道、电极、电解质和集流板各部分的几何结构。此时生成的几何体是互不相连的,必须把所有几何体连接起来(应用 Connect 命令),保证任何两个几何体之间的交界面都只有一个,即交界面为相邻两几何体共有的。

考虑到单体模型的几何对称性及 Fluent 软件的功能,只需画出其几何构造的一半即可。

几何体生成后, 根据需要可在各区域生成网格之前生成边界层或计算关心的区域通过自定义网格间距或网格点数来加密边、边界层、面或体来实现局部网格加密, 在此基础上生成体网格, 可得到不同需要的网格。由于本文所涉及的模型计算区域均为规则形状的几何体, 各组件的几何尺寸变化较大, 采用了非均匀结构化网格对计算区域进行网格划分。如图 4-1。

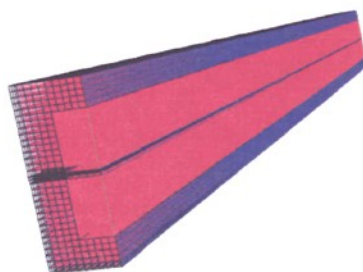


图 4-1 单体 SOFC 网格生成图

4.2 边界条件

在气体流道的入口处, 气体混合物的速度、温度和组分浓度都为给定的某一值, 即气体混合物的速度、温度和组分浓度应用第一类边界条件; 假设流道足够长, 流体在出口处已充分发展; 燃料电池四周可假设为绝热, 应用绝热边界; 流体与固体界面应用无滑移条件。

由于电池特征的重复性和相似性, 计算区域为电池内一个不重复的最小单元, 即只含一个流道的单元的一半, 其结构和特性具有对称性。因此流道中心界面所在的面为燃料电池的对称面, 使用对称边界条件, 所有变量在对称面法向方向梯度为零。

4.3 流场分析

设定电池的控制电压为 0.8V, 可得到流场的分布, 见图 4-2、图 4-3、图 4-4。图 4-2 是燃料电池的流道、电极速度分布图; 图 4-3 是燃料电池的流道、电极速度中心界面分布图 ($Y = -0.5\text{mm}$); 图 4-4 是燃料电池中心界面速度矢量局部放大图 ($Y = -0.5\text{mm}$)。

由图 4-2、图 4-3 可以看出电池的集流板、电解质区域速度为 0; 流道中靠近集流板壁面受边界层影响速度减为 0, 电极附近速度也在逐渐减小。由图 4-4 可以看出流道与电解质之间的阴极和阳极等固体材料中速度并不为 0, 但流速与流道内相比小了一个数量级, 这是由于电极等固体材料由多孔材料构成, 出口已充分发展, 对流分量很少, 主要靠扩散。

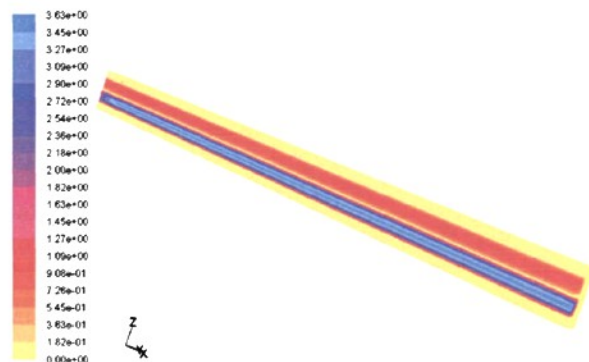


图 4-2 燃料电池的流道、电极速度分布图 (速度 m/s)

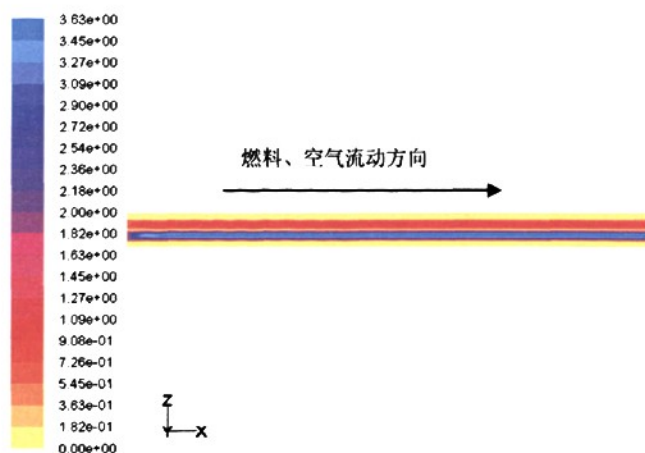


图 4-3 燃料电池的流道、电极速度中心界面 ($Y = -0.5\text{mm}$) 分布图 (速度 m/s)

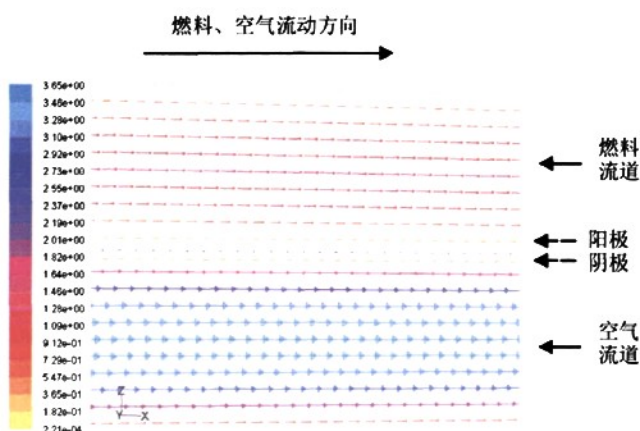


图 4-4 燃料电池的流道、电极速度中心界面 ($Y = -0.5\text{mm}$) 矢量局部放大图 (速度 m/s)

4.4 传热分析

以下各图均是在指定电压为 0.8V 计算所得的固体氧化物燃料电池的温度分布。图 4-5 是燃料、空气同向流动(顺流)时燃料电池的温度分布, 图 4-6 是燃料、空气反向流动(逆流)时燃料电池的温度分布, 图 4-7 是顺流、逆流时燃料电池的温度定量比较图。表 4.3 所示为同向流和反向流条件下计算所得部分温度参数值。

从图 4-5、4-6 可以看出顺流时, 电池温度沿燃料气的流动方向逐渐升高, 出口处达到最高温; 逆流时, 温度最高处在电池中部, 位置不定。这是因为随着化学反应的不断进行, 不断有热量产生, 热量在燃料流道沿流动方向不断积累, 空气的流动有利于热的传递, 逆流时热量就不会集中到一端。从图 4-7、表 4.3 可以看出虽然顺流时, 电池最高温度大于逆流时的最高温度, 但其平均温度低于逆流时的平均温度。综合分析, 燃料气和氧化气反向流动时, 温度梯度大, 会造成更大的热应力, 不利于 SOFC 稳定工作且影响其使用寿命。

表4.3 电池部分温度参数值

流向	同向流动（顺流）	反向流动（逆流）
流体最低温度/K	1073	1073
流体最高温度/K	1106	1103
流体平均温度/K	1097.67	1099.53
固体最低温度/K	1084	1092
固体最高温度/K	1105.82	1102.54
固体平均温度/K	1098.06	1099.79

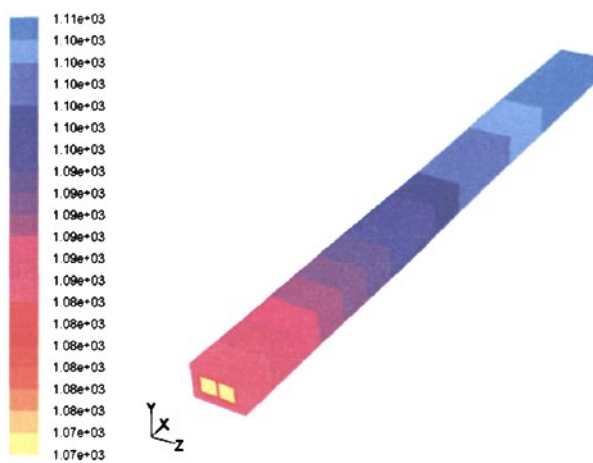


图 4-5 顺流时燃料电池温度分布（温度 K）

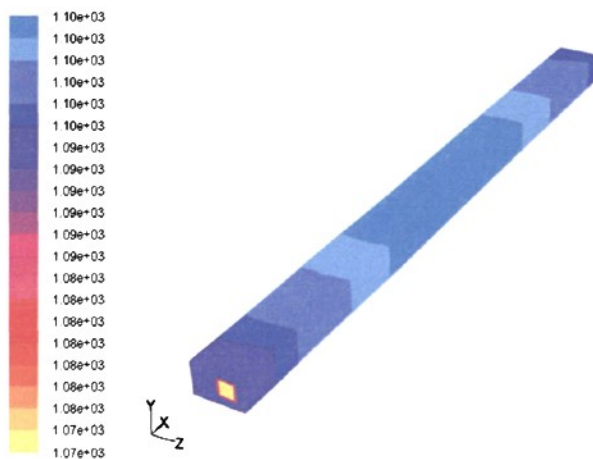


图 4-6 逆流时燃料电池温度分布（温度 K）

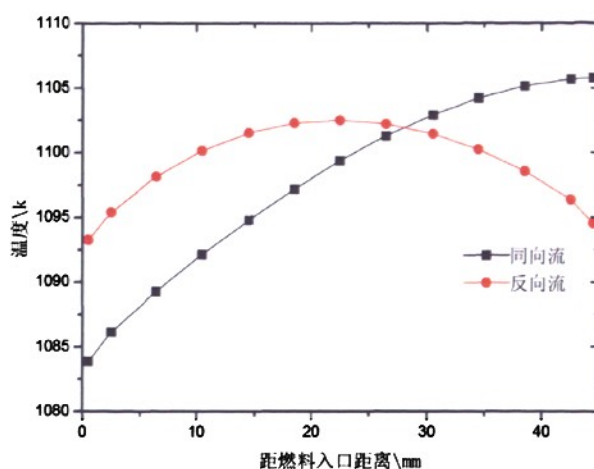
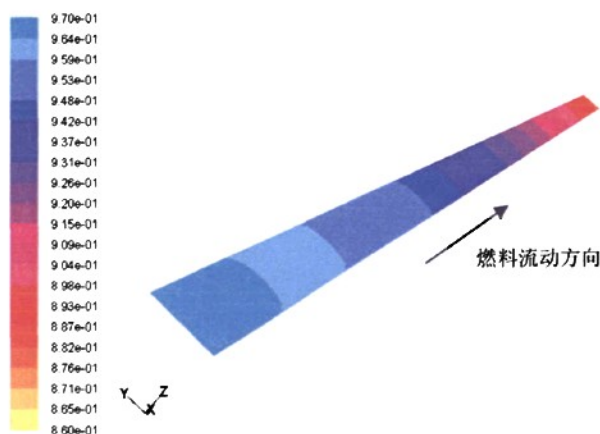


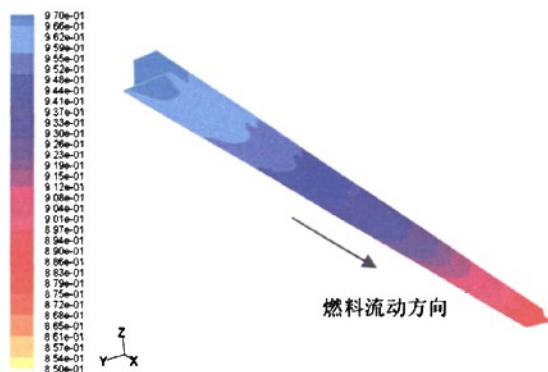
图 4-7 同向及逆向进气时电池温度的分布

4.5 组分分析

4.5.1 氢气的分布

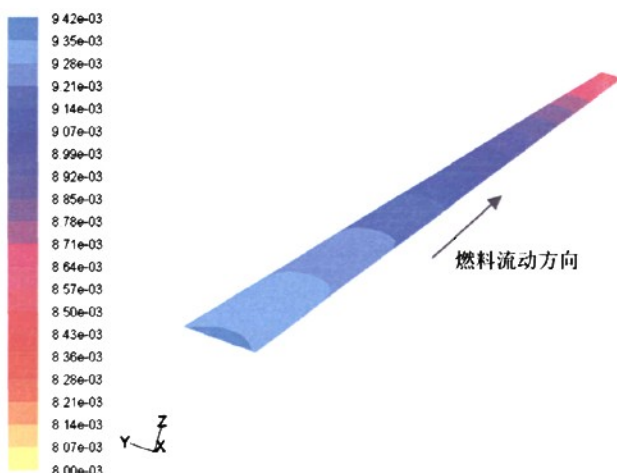
图 4-8 是燃料流道与阳极界面的氢气浓度分布图，图 4-9 是阳极和燃料流道的氢气浓度分布。由以下各图均可以看出氢气沿流动方向是逐渐减少的，原因是阳极和电解质界面发生电化学反应，氢气不断地消耗。由图 4-8 可以看出，燃料流道与阳极界面两边的氢气浓度比中间低，该界面中间是与流道相邻的，氢气只能通过阳极以扩散的方式传递，氢气补充得慢，因此两边的氢气浓度比中间低。

图 4-8 燃料流道与阳极界面的氢气浓度分布 (浓度 kg/m^3)


 图 4-9 阳极和燃料流道的氢气浓度分布 (浓度 kg/m^3)

4.5.2 一氧化碳的分布

图 4-10 是燃料流道与阳极界面的一氧化碳浓度分布图, 图 4-11 是阳极和燃料流道的一氧化碳浓度分布。由以下各图可以看出一氧化碳的分布跟氢气的分布具有相似的变化趋势, 阳极和电解质界面发生电化学反应, 一氧化碳不断地消耗。燃料流道与阳极界面两边的一氧化碳浓度比中间低, 该界面中间是与流道相邻的, 一氧化碳只能通过阳极以扩散的方式传递, 一氧化碳补充得慢, 因此两边的一氧化碳浓度比中间低。


 图 4-10 燃料流道与阳极界面的一氧化碳浓度分布图 (浓度 kg/m^3)

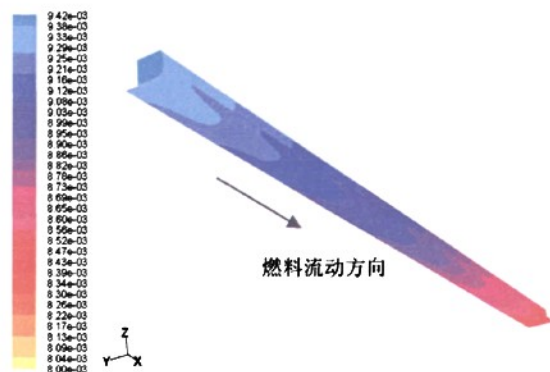


图 4-11 阳极和燃料流道一氧化碳的浓度分布 (浓度 kg/m^3)

4.5.3 水蒸气的分布

图 4-12 是燃料流道与阳极界面的水蒸气浓度分布图, 图 4-13 是阳极和燃料流道的水蒸气浓度分布。由以下各图可以看出水蒸气沿流动方向逐渐增加的趋势, 阳极和电解质界面发生电化学反应, 氢气跟氧离子结合生成水蒸气, 随着反应的进行, 水蒸气逐渐增加。由图 4-12 可以看出, 燃料流道与阳极界面两边的水蒸气浓度比中间高, 而两边是与集流板相邻的, 水蒸气只能通过多孔阳极以扩散的方式传递, 速度较慢, 因此两边的水蒸气浓度比中间高。

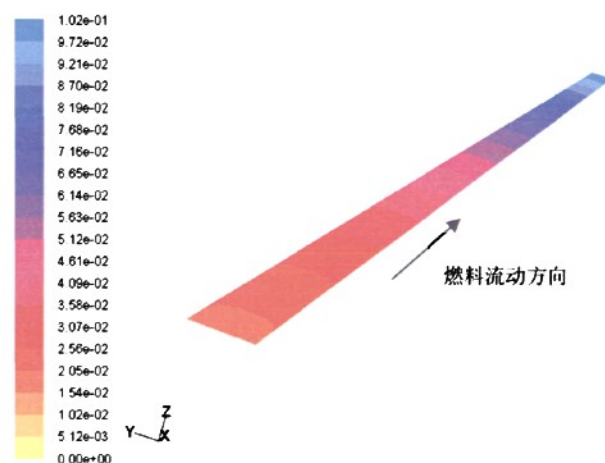


图 4-12 燃料流道与阳极界面水蒸气的浓度分布 (浓度 kg/m^3)

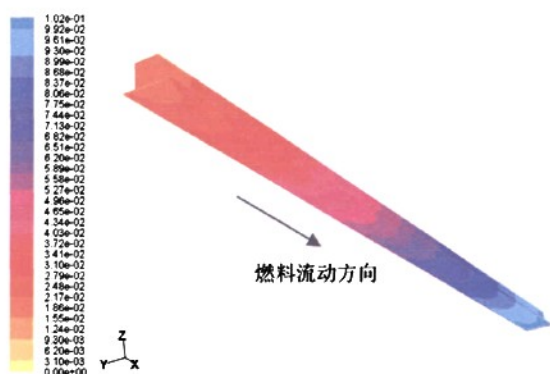


图 4-13 阳极和燃料流道水蒸气的浓度分布 (浓度 kg/m^3)

4.5.4 二氧化碳的分布

图 4-14 是燃料流道与阳极界面的二氧化碳浓度分布图, 图 4-15 是阳极和燃料流道的二氧化碳浓度分布。由以下各图可以看出二氧化碳的分布跟水蒸气的分布具有相似的变化趋势, 阳极和电解质界面发生电化学反应, 一氧化碳生成二氧化碳, 随着反应的进行, 二氧化碳逐渐增加。由图 4-14 可以看出, 燃料流道与阳极界面两边的二氧化碳浓度比中间高, 而两边是与集流板相邻的, 二氧化碳只能通过多孔阳极以扩散的方式传递, 速度较慢, 因此两边的二氧化碳浓度比中间高。

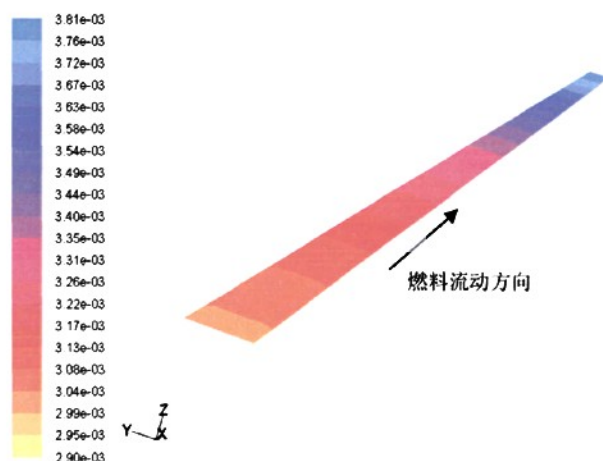


图 4-14 燃料流道与阳极界面的二氧化碳浓度分布图 (浓度 kg/m^3)

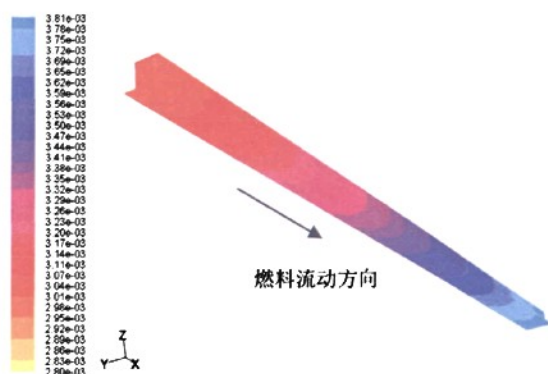


图 4-15 阳极和燃料流道二氧化碳的浓度分布 (浓度 kg/m^3)

4.5.5 氧气的分布

图 4-16 是燃料流道与阴极界面的氧气浓度分布图, 图 4-17 是阴极和燃料流道的氢气浓度分布。由以下各图均可以看出氧气沿流动方向是逐渐减少的, 这是因为阴极电化学反应在阴极和电解质界面发生, 氧气不断的消耗生成氧离子。由图 4-16 可以看出, 氧化剂流道与阴极界面两边的氧气浓度比中间低, 该界面中间是与流道相邻的, 氧气只能通过阴极以扩散的方式传递, 氧气消耗了, 但补充得慢, 因此两边的氧气浓度比中间低。

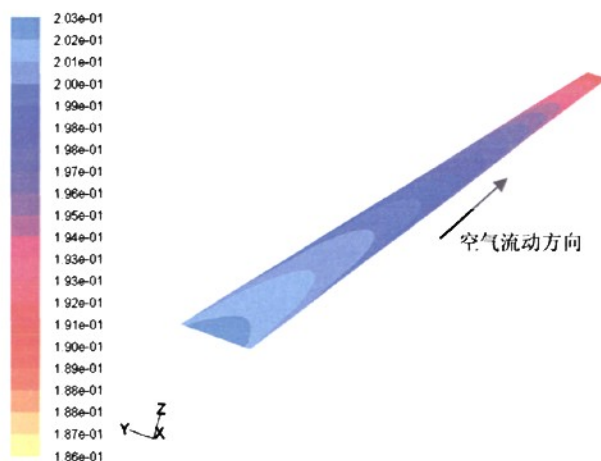
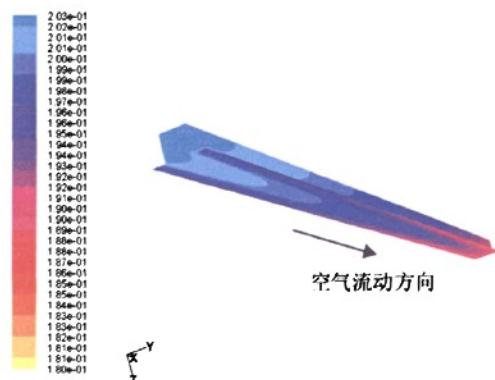
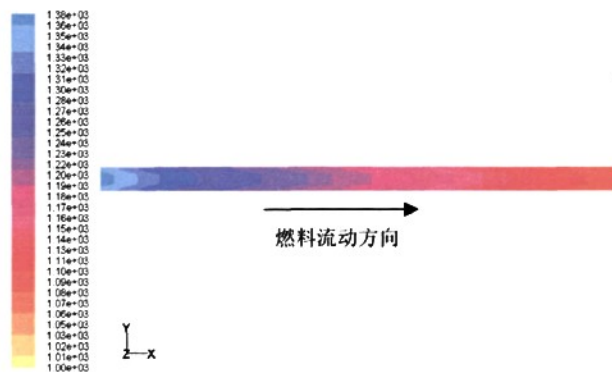


图 4-16 燃料流道与阴极界面的氧气浓度分布图 (浓度 kg/m^3)


 图 4-17 阴极和燃料流道氧气的浓度分布 (浓度 kg/m^3)

4.6 电池电流密度的分布

设定工作电压为 0.8V ，燃料和空气同向流动时电池的电流分布如图 4-18、图 4-19。图 4-18 是阳极与电解质界面电流密度的分布，图 4-19 是燃料电池电流密度的分布。从以下两张图中可以看出，电流密度沿流道方向从入口处开始逐渐降低，这是因为随着电化学反应的不断进行，燃料气和氧化剂的浓度不断下降，反应产生的电子数量降低。由图 4-18 可以看出，中间电流密度变化大，靠近集流板处电流密度变化较小，主要原因是随着反应进行气体不断消耗，浓度降低，在多孔介质电极中气体消耗速率大于气体扩散速率，造成中间浓度低，两边浓度高。


 图 4-18 阳极与电解质界面电流密度的分布 (电流密度 A/m^2)

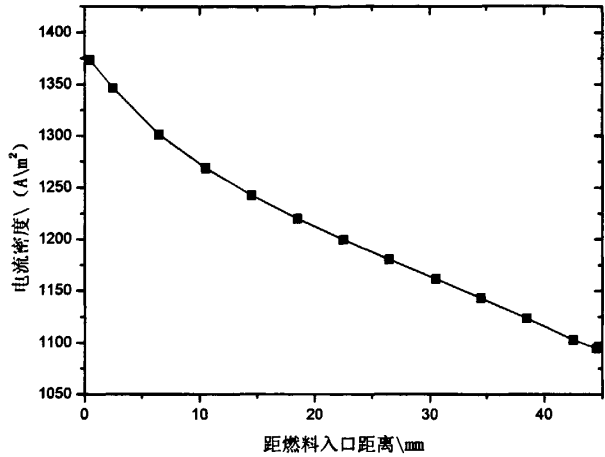


图 4-19 燃料电池电流密度的分布

4.7 燃料气的组成比例对电池热学、电学性能的影响分析

燃料气和氧化气同向流动情况下, 改变燃料气组分 CO 和 H_2 的混合比例, 电池温度和电流密度的变化如图 4-20、图 4-21、图 4-22, 其中控制电压为 0.8V , 燃料气流动速度为 0.6m/s , 氧化气流速为 1.8m/s 。燃料气中 CO 的含量增大, 电池温度升高, 电池的平均电流密度降低。在 SOFC 的高温工作状态下, 由于一氧化碳与水的反应是放热反应且一氧化碳和生成的氢气的物质的量相同, 生成的氢气继续参与反应^[2], 所以, 增加 CO 在燃料气中的含量, 电池的温度升高。从图 4-22 可以看出, 增加燃料气中氢气与一氧化碳的质量比至 1: 16, 电池平均电流密度为 5000A/m^2 , 较纯氢的 5500A/m^2 下降 10%。

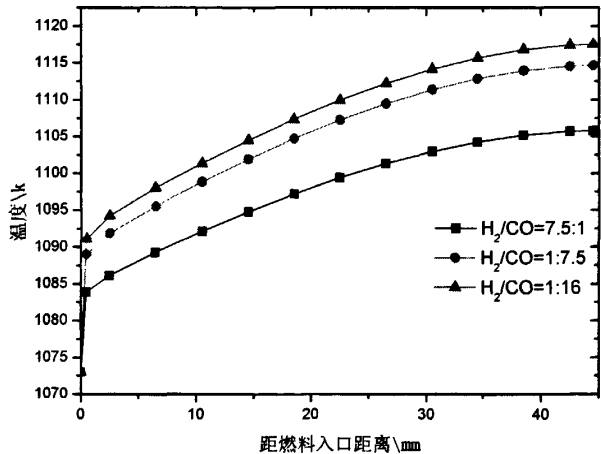


图 4-20 同向进气时电池温度随燃料组分的变化

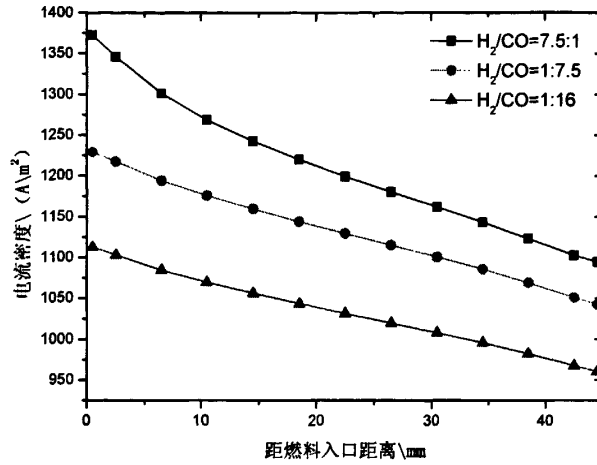


图 4-21 同向进气时阳极与电解质界面电流密度随燃料组分的变化

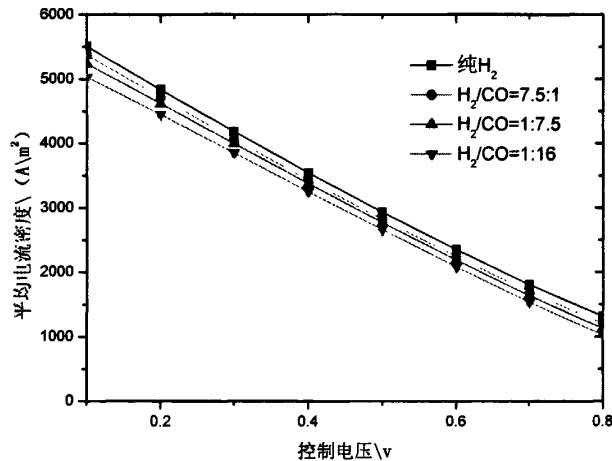


图 4-22 同向进气时电池平均电流密度随燃料组分的变化

4.8 气体流速对电池热学、电学性能的影响分析

燃料气和氧化气同向流动情况下，燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为0.75:0.1，空气流速为1.8m/s，改变燃料气流动速度，电池温度和电流密度的变化如图4-23、图4-24，燃料气流动速度增大，虽然单位时间内参与反应的燃料气含量增加，但由于流道长度较之燃料流速非常小，实际发生反应的燃料量增加非常少，加之反应过程中被带走的热量增加，电池温度整体下降，温度场变化梯度随之减小；电流密度最大值降低，电流密度的差值降低即沿燃料气流动方向变化更为均匀。经计算阳极与电解质界面的平均电流密度增加（燃料流速为1.0m/s时为1372.8A/m²，2.0m/s时为1428.7A/m²，3.0m/s时为1446.9A/m²）。

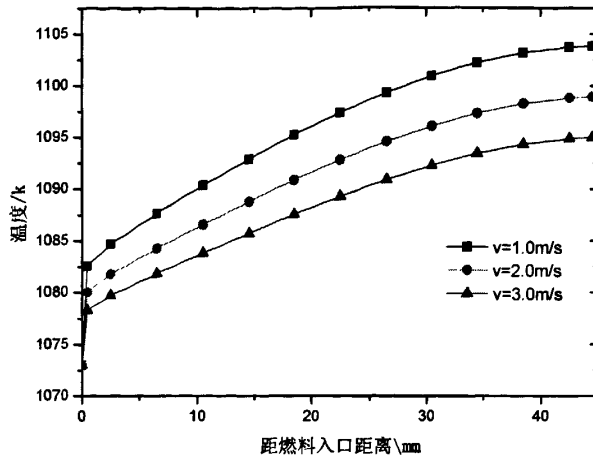


图4-23 同向进气时电池温度随燃料流速的变化

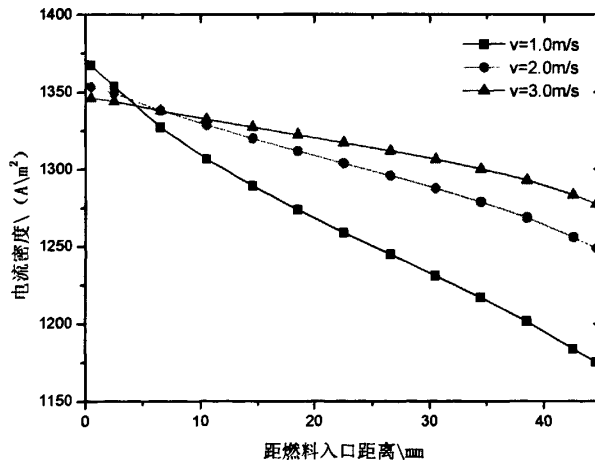


图 4-24 同向进气时阳极与电解质界面电流密度随燃料流速的变化

燃料气和氧化气同向流动情况下, 燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为 0.75:0.1, 燃料气流速为 0.6m/s, 改变空气流动速度, 电池温度和电流密度的变化如图 4-25、图 4-26, 空气流动速度增大, 电池工作状态下被带走的热量增加, 电池温度整体下降, 温度场变化梯度随之减小; 同时单位时间内空气流动道中氧气的含量升高, 根据能斯特方程, 电池的电动势降低, 电流密度随之降低。

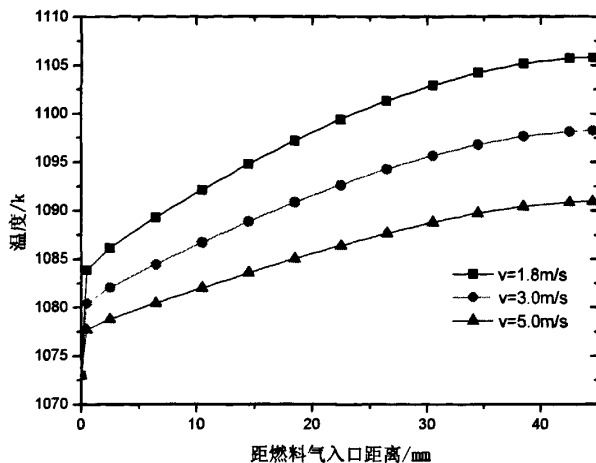


图 4-25 同向进气时电池温度随空气流速的变化

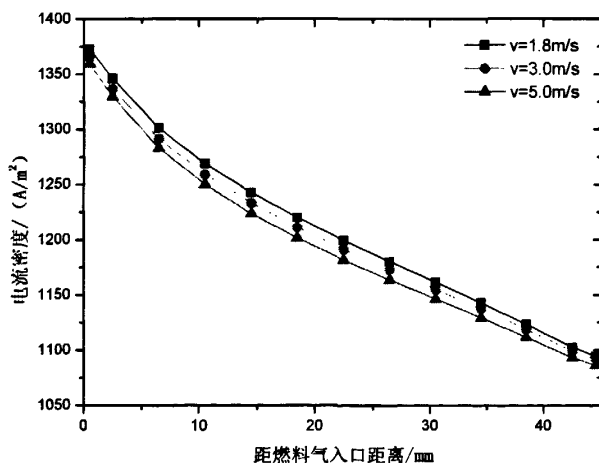


图 4-26 同向进气时阳极与电解质界面电流密度随空气流速的变化

4.9 电解质的厚度对电池电学性能的影响分析

燃料气和氧化气同向流动情况下, 燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为 0.75:0.1, 燃料气流速为 0.6m/s, 空气流速为 1.8m/s, 改变电解质厚度, 电池电学性能的变化如 4-27 所示。由图 4-27 可以看出, 电解质越薄, 电池的电学性能越好。原因是电解质越薄, 其欧姆电阻越低, 阳离子的传导能力越大, 即电导率越大。但是, SOFC 的电解质要保持足够的机械强度, 电解质变薄, 其机械强度必然降低。因此, 在设计 SOFC 电解质的厚度时要全面考虑。

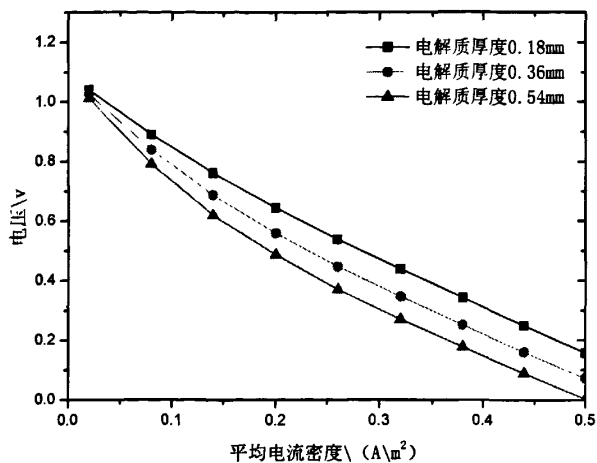


图 4-27 电解质厚度对电池电学性能的影响

4.10 关于模拟的绝热边界条件的分析说明

在以上模拟过程中应用的边界条件都为绝热边界条件，即电池四周为绝热。由于绝热对材料的要求较高，改变边界条件，电池四周为恒温（1000 K、1073K），得到电池热学性能的变化。如图 4-28 所示。

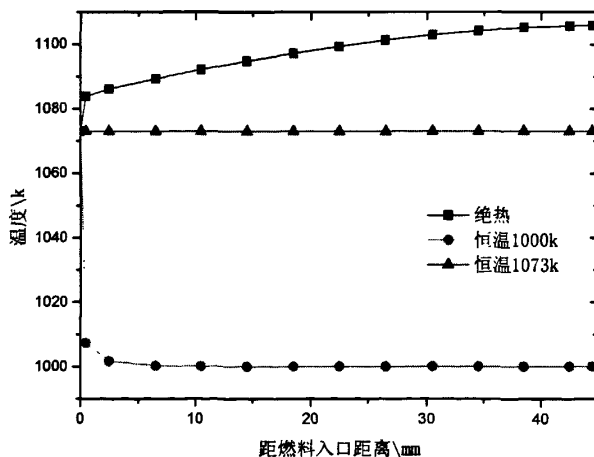


图 4-28 边界条件对电池热学性能的影响

从图 4-28 可以看出，改变边界条件为恒温，电池的温度下降，不利于 SOFC 的反应。因此，绝热设计有利于 SOFC 的工作。

4.11 本章小结

本章应用计算流体力学软件 Fluent 及编写部分模拟子程序, 对以氢气和一氧化碳混合气为燃料的三维单体 SOFC 进行了模拟。根据模拟结果, 分析了工作状态下电池内部的三维流动、传热传质、组分浓度等特性以及电压电流的分布; 分析了不同的工况条件(燃料流速、空气流速、燃料气组成比例等)、电解质厚度对电池热学、电学性能的影响; 对模拟的绝热边界条件进行了分析说明。得出以下结论:

- 1、同向进气情况下, 电池温度变化更均匀, 电流密度沿燃料气流动方向变化更为均匀, 有利于电池的热学性能和电化学性能。因此, 同向进气方式更为可取。
- 2、燃料气中氢气与一氧化碳的质量比控制在 1: 16, 电池电学性能仍能保持在合理范围内。由于氢气与一氧化碳的混合气制备较纯氢气简单, 其能从天然气、水煤气等重整等到。因此, 在保证一定电池性能的基础上可以增加一氧化碳在燃料气中的含量。
- 3、同向进气情况下, 燃料气流动速度增大, 电池温度整体下降, 温度场变化梯度随之减小, 产生的热应力减小, 有利于提高电池的使用寿命, 同时电流密度的分布更为均匀; 空气流动速度增大, 电池温度整体有所下降, 但电流密度同比下降更多; 因此, 在电池实际工作中, 需综合考虑燃料气流速、空气流速对电池热性能和电性能及燃料气利用率的影响, 有效提高电池综合性能。
- 4、固体氧化物燃料电池的电解质越薄越好, 但是, 电解质变薄, 电池的机械强度必然降低。因此, 在设计 SOFC 电解质的厚度时要全面考虑。
- 5、绝热设计有利于 SOFC 的工作。

第五章 三维串联 SOFC 的数值模拟及结果分析

平板式 SOFC 发电系统是由多个单体 SOFC 通过串联、并联的方式组合而成的。由于 SOFC 单体是组成发电系统的最小单元，对它的模拟基本上揭示了发电系统的大部分传热传质现象，它是整个模拟的基础。但是，由两个或多个 SOFC 单体串联而成的部分是发电系统的重要组成部分，它的传热传质及电化学反应又与单体有所差别。因此，有必要对 SOFC 单体串联而成的电池模型进行模拟。

本章以两个单体组成的串联 SOFC 为研究对象，分别考虑顺流-顺流、顺流-逆流、逆流-顺流、逆流-逆流四种不同流场设计的燃料电池模型。应用 **Fluent** 软件及其前处理器 **Gambit** 网格生成器对所建的数学模型进行数值模拟，研究其传热及电化学反应。由于前面章节已对单体电池内部的三维流动、传质、组分浓度进行过模拟，电池参数及工况条件对电池性能的影响已做分析，而且串联的电池模型与单体模型在这几方面基本一致，本章就不再重复，着重分析不同流场设计对串联电池的传热、电学性能的影响。

5.1 生成网格

该模型的数学方程、近似假设与第三章中的方程、假设一致，几何模型也在第三章描述，这里不再叙述。考虑到串联模型的几何对称性及 **Fluent** 软件的功能，只需画出其几何构造的一半即可。几何体生成后，根据需要可在各区域生成网格之前生成边界层或计算关心的区域通过自定义网格间距或网格点数来加密边、边界层、面或体来实现局部网格加密，然后在此基础上生成体网格，可得到不同需要的网格。如图 5-1。

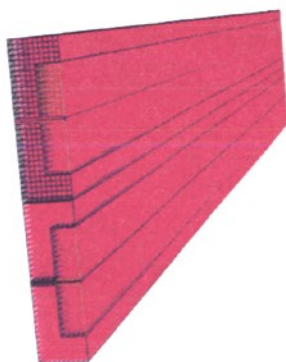


图 5-1 串联 SOFC 网格生成图

5.2 边界条件

在气体流道的入口处，气体混合物的速度、温度和组分浓度都为给定的某一值，即气体混合物的速度、温度和组分浓度应用第一类边界条件；假设流道足够长，流体在出口处充分发展；燃料电池四周可假设为绝热，应用绝热边界；流体与固体界面应用无滑移条件。

由于电池特征的重复性和相似性，计算区域为电池内一个不重复的最小单元，即只含一个流道的单元的一半，其结构和特性具有对称性。因此流道中心界面所在的面为燃料电池的对称面，使用对称边界条件，所有变量在对称面法向方向梯度为零。

5.3 4 个不同流场下的传热分析

燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为 0.75:0.1, 燃料气流速为 0.6m/s, 空气流速为 1.8m/s, 以下各图均是在指定电压为 1.6V 计算所得的固体氧化物燃料电池的温度分布。图 5-2、图 5-4、图 5-6、图 5-8 为 4 个不同流场下电池流道中心界面 ($Y=0.5\text{mm}$) 的温度分布, 图 5-3、图 5-5、图 5-7、图 5-9 为 4 个不同流场下侧面 ($Y=0.5\text{mm}$) 的温度分布。表 5.1 所示为 4 种不同流场条件下计算所得部分温度参数值。

从以下各图中可以看出, 只有两块单电池都是顺流的情况(顺流—顺流)时, 整个串联电池的温度才沿燃料气的流动方向逐渐升高, 出口处达到最高温; 其余情况下, 温度最高处在电池中部, 位置不定。这是因为随着化学反应的不断进行, 不断有热量产生, 热量在燃料流道沿流动方向不断积累, 空气的流动有利于热的传递, 逆流时热量就不会集中到一端。这与单体的模拟结果一致。从表 5.1 可以看出虽然顺流—顺流时, 电池最高温度在 4 种不同情况中最大, 但其平均温度低于其余三种情况的平均温度。所以, 在设计 SOFC 时, 应优先考虑顺流的设计。

表 5.1 4 个不同流场设计计算所得温度

流向	顺流--顺流	顺流--逆流	逆流--顺流	逆流--逆流
流体最低温度/K	1073	1073	1073	1073
流体最高温度/K	1106.02	1105.3693	1105.4	1102.726
流体平均温度/K	1097.72	1100.8981	1100.932	1099.583
固体最低温度/K	1084.29	1088.605	1089.11	1091.936
固体最高温度/K	1105.9	1105.245	1105.278	1102.601
固体平均温度/K	1098.1	1101.189	1101.221	1099.838

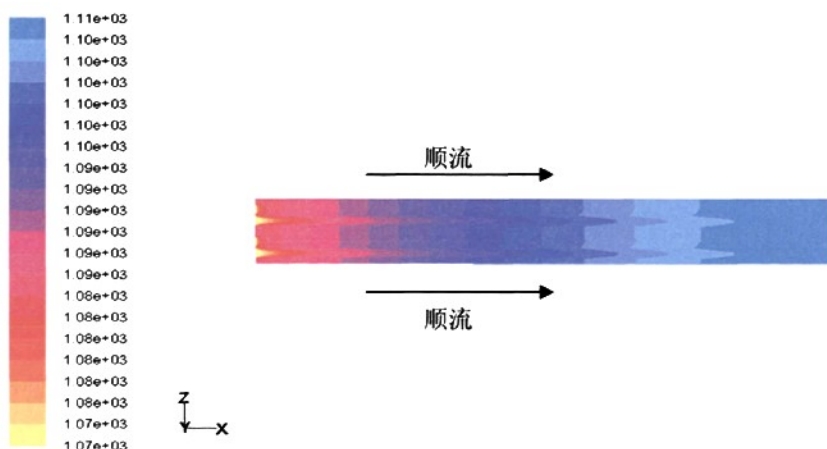
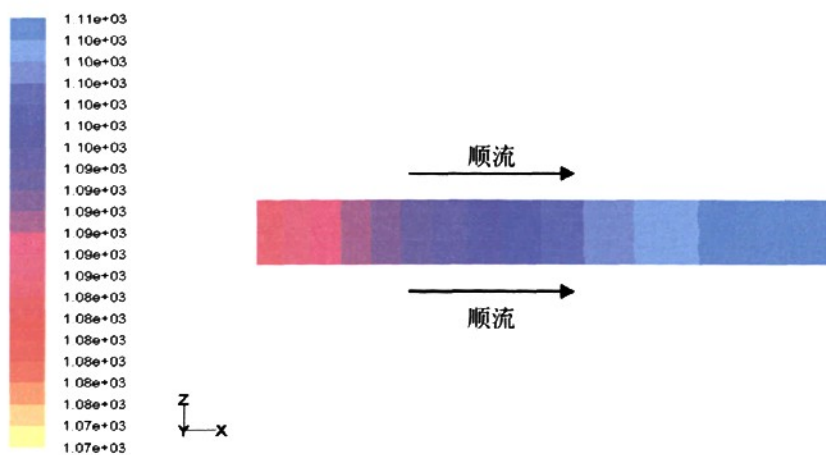
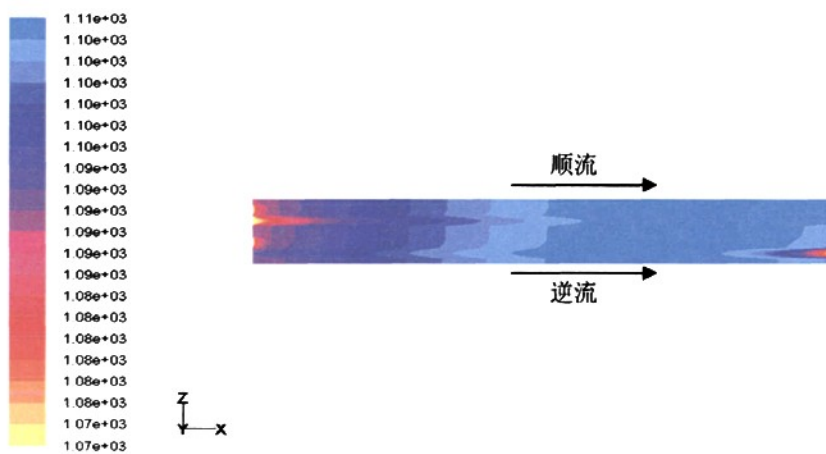
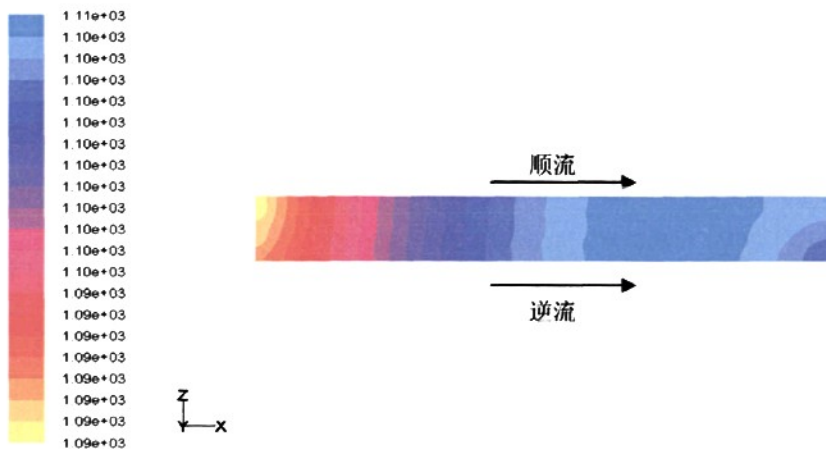


图 5-2 顺流-顺流时电池流道中心界面 ($Y=0.5\text{mm}$) 的温度分布 (温度 K)


 图 5-3 顺流-顺流时侧面 ($Y=0.5\text{mm}$) 的温度分布 (温度 K)

 图 5-4 顺流-逆流时电池流道中心界面 ($Y=-0.5\text{mm}$) 的温度分布 (温度 K)

 图 5-5 顺流-逆流时侧面 ($Y=0.5\text{mm}$) 的温度分布 (温度 K)

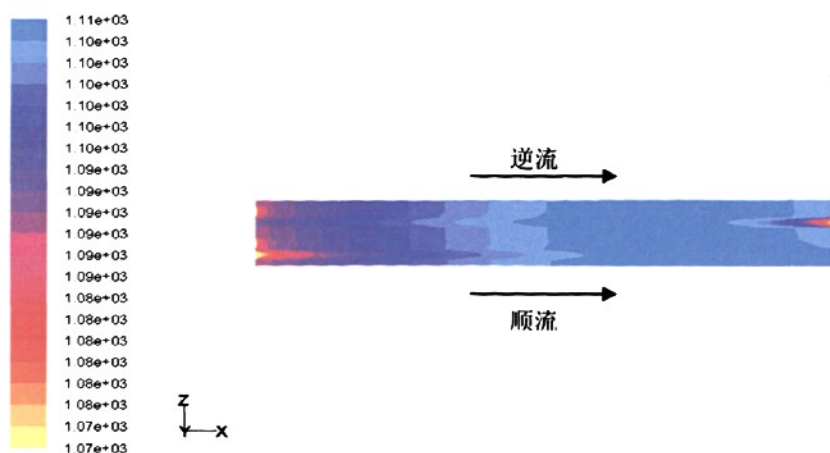


图 5-6 逆流-顺流时电池流道中心界面 ($Y=-0.5\text{mm}$) 的温度分布 (温度 K)

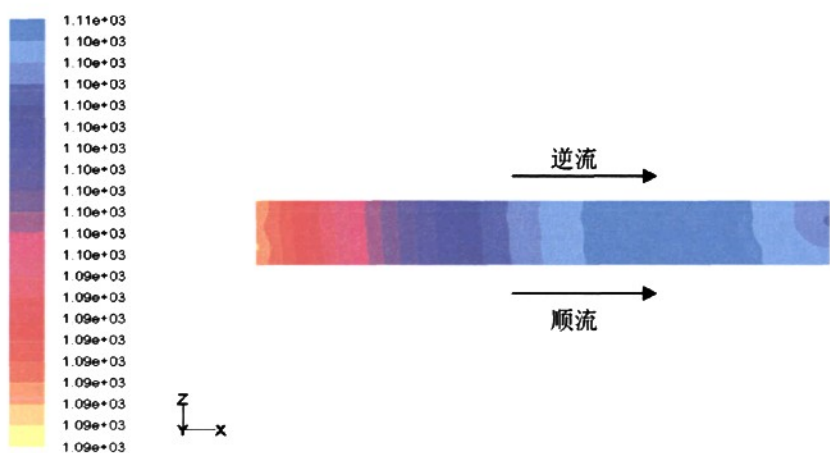


图 5-7 逆流-顺流时侧面 ($Y=0.5\text{mm}$) 的温度分布 (温度 K)

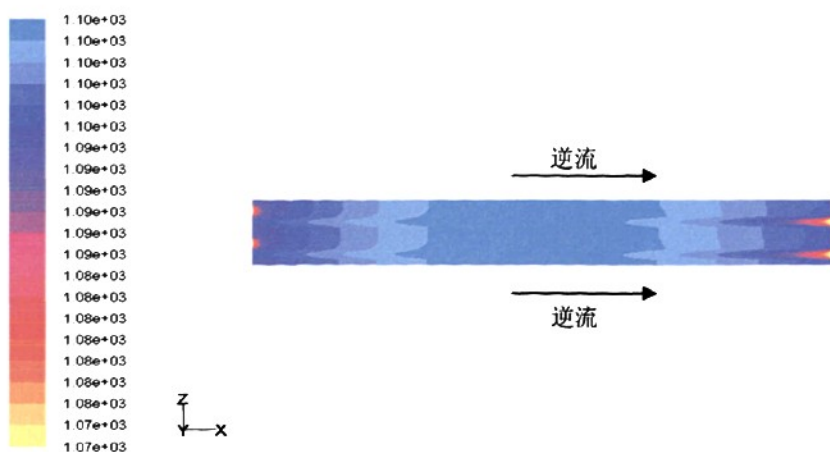


图 5-8 逆流-逆流时电池流道中心界面 ($Y=-0.5\text{mm}$) 的温度分布 (温度 K)

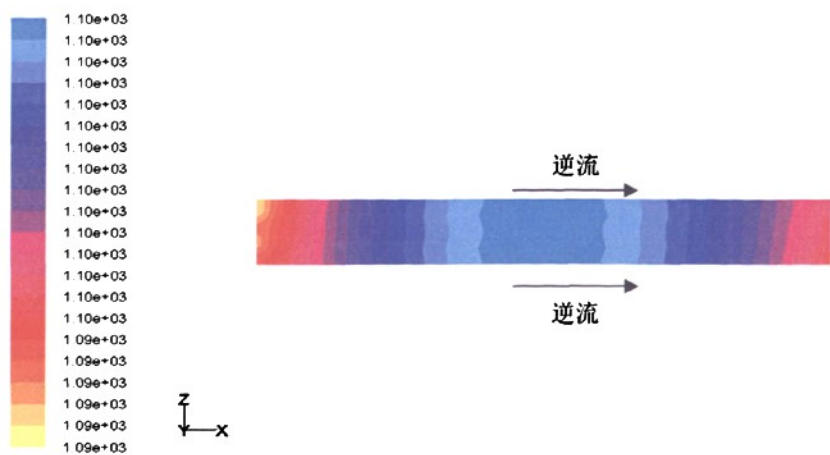


图 5-9 逆流-逆流时侧面 (Y=0.5mm) 的温度分布 (温度 K)

5.4 相同工况条件 4 个不同流场下的电学性能比较

燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为 0.75:0.1, 燃料气流速为 0.6m/s, 空气流速为 1.8m/s, 入口温度为 1073K, 改变指定工作电压, 得到 4 种不同流场设计下电池的平均电流密度。如表 5.2 所示。

从表 5.2 可以看出不同流场设计电池的电学性能变化不大, 但是, 在设定工作电压的模拟条件下, 存在逆流设计电池的平均电流密度略高于不存在逆流设计电池的平均电流密度。这是因为固体氧化物燃料电池的固体电解质有欧姆极化现象, 且欧姆极化随着温度的升高而降低^[2]。从前面章节的分析可知, 逆流设计的电池温度要高于顺流设计的电池温度, 而欧姆极化的降低使电池的平均电流密度升高。

表 5.2 4 种不同流场设计电池电学性能比较

电压/(V)	顺流--顺流	顺流--逆流	逆流--顺流	逆流--逆流
	平均电流密度 /(A/m ²)	平均电流密度 /(A/m ²)	平均电流密度 /(A/m ²)	平均电流密度 /(A/m ²)
0.2	5378.2646	5427.295	5426.792	5439.677
0.4	4719.869	4769.265	4768.99	4773.963
0.6	4069.006	4114.834	4114.722	4114.034
0.8	3433.802	3472.774	3472.759	3468.803
1.0	2822.889	2852.816	2852.843	2847.877
1.2	2244.395	2264.619	2264.645	2260.408
1.4	1704.622	1716.147	1716.151	1713.539
1.6	1207.106	1212.216	1212.197	1211.212
1.8	753.125	754.576	754.547	754.580
2.0	345.268	345.387	345.366	345.645

5.5 串联和单体 SOFC 在相同工况条件下的热、电性能比较

燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为 0.75:0.1, 燃料气流速为 0.6m/s, 空气流速为 1.8m/s, 入口温度为 1073K, 单体 SOFC 指定电压为 0.8V、串联为 1.6V, 计算得到固体氧化物燃料电池的温度。如表 5.3 所示。

从表 5.3 可以看出相同工况条件下, 单体与串联 SOFC 工作状态下电池的热学性能变化不大, 串联时电池温度略高。这是因为串联 SOFC 的工作区域大于单体 SOFC, 电池内部电化学反应放出的热量积聚较多。因此, 相同工况条件下, 串联时电池温度略高。

表 5.3 串联与单体 SOFC 热学性能比较

流向	顺流 (单体)	逆流 (单体)	顺流--顺流 (串联)	顺流--逆流 (串联)	逆流--顺流 (串联)	逆流--逆流 (串联)
流体最低温度/K	1073	1073	1073	1073	1073	1073
流体最高温度/K	1106	1103	1106.02	1105.3693	1105.4	1102.726
流体平均温度/K	1097.67	1099.53	1097.72	1100.8981	1100.932	1099.583
固体最低温度/K	1084	1092	1084.29	1088.605	1089.11	1091.936
固体最高温度/K	1105.82	1102.54	1105.9	1105.245	1105.278	1102.601
固体平均温度/K	1098.06	1099.79	1098.1	1101.189	1101.221	1099.838

燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为 0.75:0.1, 燃料气流速为 0.6m/s, 空气流速为 1.8m/s, 入口温度为 1073K, 改变指定电压, 计算得到电池的平均电流密度。与单体 SOFC 的相同工况下的平均电流密度比较, 如表 5.4 所示。

表 5.4 串联与单体 SOFC 电学性能比较

单体 SOFC	顺流	串联 SOFC	顺流--顺流
电压/(V)	平均电流密度/(A/m ²)	电压/(V)	平均电流密度/(A/m ²)
0.1	5376.652	0.2	5378.2646
0.2	4710.413	0.4	4719.869
0.3	4060.596	0.6	4069.006
0.4	3426.351	0.8	3433.802
0.5	2816.331	1.0	2822.889
0.6	2238.683	1.2	2244.395
0.7	1699.713	1.4	1704.622
0.8	1202.949	1.6	1207.106
0.9	749.6707	1.8	753.125
1.0	342.5105	2.0	345.268

从表 5.4 可以看出相同工况条件下, 单体与串联 SOFC 工作状态下电池的电学性能变化不大, 串联时电池电学性能略好。这是因为串联 SOFC 的温度高于单体的情况, 而固体氧化物燃料电池的固体电解质有欧姆极化现象, 且欧姆极化随着温度的升高而降低^[2], 欧姆极化的降低使电池的平均电流密度升高。

5.6 本章小结

本章应用计算流体力学软件 Fluent 及编写部分模拟子程序, 对以氢气和一氧化碳混合气为燃料的三维串联 SOFC 进行了模拟。根据模拟结果, 得到了相同工况条件 4 个不同流场 (顺流-顺流、顺流-逆流、逆流-顺流、逆流-逆流) 下电池内部传热分布; 比较了 4 个不同流场下电池的电学性能; 比较了串联和单体 SOFC 在相同工况条件下的热学、电学性能。根据分析, 我们得出以下结论:

- 1、顺流-顺流时, 整个串联电池的温度变化最均匀。因此, 在设计 SOFC 时, 应优先考虑顺流的设计。
- 2、对于串联 SOFC, 不同流场设计电池的电学性能变化不大。
- 3、与单体 SOFC 相比, 串联 SOFC 在热学、电学性能方面变化不大, 其温度略高, 电学性能略好。

第六章 多流道 SOFC 的数值模拟及结果分析

根据第四、五章的部分模拟结果可以看出,对于给定的一种平板式 SOFC,它的几何形状、电学性能、热学性能是一定的,能改变的只是工况条件,例如电池工作电压、反应气的成分、反应气体的流量等。通过改变工况条件达到改变电池的输出功率和工作电压的目的。其中,流场设计的不同已经成为影响电池性能的重要因素。通过不同流场设计燃料电池的数值模拟,可以比较不同流场设计下电池的优缺点,从而为改进电池热学、电学性能的方案提供理论参考。

本章以含八个流道的平板式固体氧化物燃料电池为研究对象,分别考虑燃料和氧化剂同向流动、反向流动和交叉流动三种不同流场设计的燃料电池模型。在计算区域内应用质量守恒定律、动量守恒定律和能量守恒定律三大基本规律,同时耦合电化学反应动力学方程,建立三维数学模型。应用 Fluent 软件及其前处理器 Gambit 网格生成器对所建的数学模型进行数值模拟,研究不同流场设计的电池内部的三维流动、传热传质、组分浓度等特性,分析比较不同流场设计对燃料电池热学、电学性能的影响。

6.1 生成网格

本模型考虑的物理和化学过程与前面的模型基本相同,同样应用质量、能量、动量和组分守恒方程描述电池内的流动、传热和化学组分传递等物理过程,主要不同之处是边界条件的不一样。具体的模型参见第三章。考虑到本章所涉及的模型不具有几何对称性,在生成网格及应用 Fluent 进行后续模拟计算之前,必须用 Gambit 做出电池的完整几何构造。几何体生成后,根据需要在各区域生成网格之前生成边界层或计算关心的区域通过自定义网格间距或网格点数来加密边、边界层、面或体来实现局部网格加密,然后在此基础上生成体网格,得到不同需要的网格。如图 6-1、图 6-2。

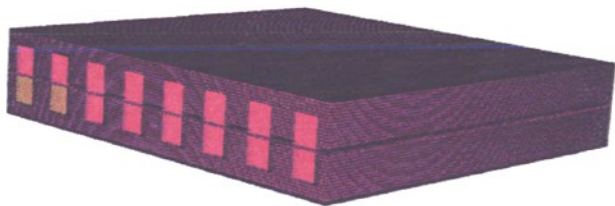


图 6-1 多流道 SOFC(同向流、反向流)网格生成图

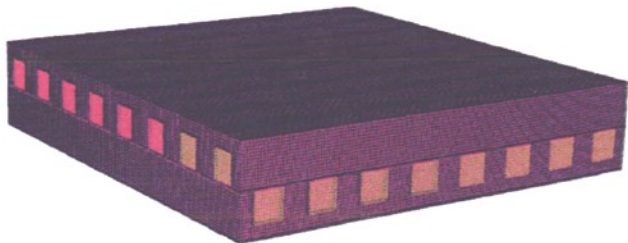


图 6-2 多流道 SOFC(交叉流)网格生成图

6.2 边界条件

(1) 在气体入口处, 气体混合物的速度、浓度、温度应用第一类边界条件: $U_{in}=U_0$ 、 $C_{in}=C_0$ 、 $T_{in}=T_0$;

(2) 假设流道足够长, 流体在出口处充分发展: $\frac{\partial U}{\partial n} = 0$ 、 $\frac{\partial C}{\partial n} = 0$;

(3) 燃料电池周围假设为绝热, 应用绝热边界条件: $\frac{\partial T}{\partial n} = 0$;

(4) 流体与固体界面应用无滑移条件, 组分在气固界面的法向方向的流量为零, 将计算区域看成是统一的, 不需要在不同的层间界面应用边界条件, 只考虑计算区域的内部点。

6.3 同向、反向、交叉三种不同流动方向下的传热、传质分析

由于前面章节已对单体 SOFC 的内部流动、传热传质进行过模拟, 并且对于电池参数、工况条件对电池性能的影响进行了分析。而多流道的 SOFC (同向、反向) 是由单体组合而成的, 其传质模拟结果与单体相似, 本节就不在重复, 着重分析交叉流的燃料电池。

燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为 0.75:0.1, 燃料气流速为 0.6m/s, 空气流速为 1.8m/s, 入口温度为 1073K, 以下各图均是在指定电压为 0.8V 计算所得的三种不同流场设计 (顺流、逆流、交叉流) 下固体氧化物燃料电池的温度分布。图 6-3 为顺流设计的燃料电池温度分布图, 图 6-4 为逆流设计的燃料电池温度分布图, 图 6-5 为交叉流设计的燃料电池温度分布图。从图上可以看出, 对于交叉流动和同向流动的流场设计, 温度在阳极和阴极的出口处达到最高值。这是因为反应进行时不断产生热量, 气体本身的热惯性使这些热量随气体的流动而不断向后积累, 直到出口处达到最高温度。将计算结果比较可知, 交叉流的最高温度是最大的, 电池的平均温度最高的是交叉流动。

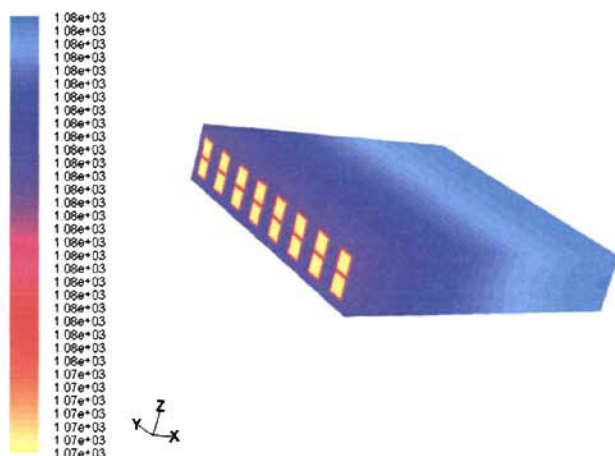


图 6-3 顺流设计时电池的温度分布 (温度 K)

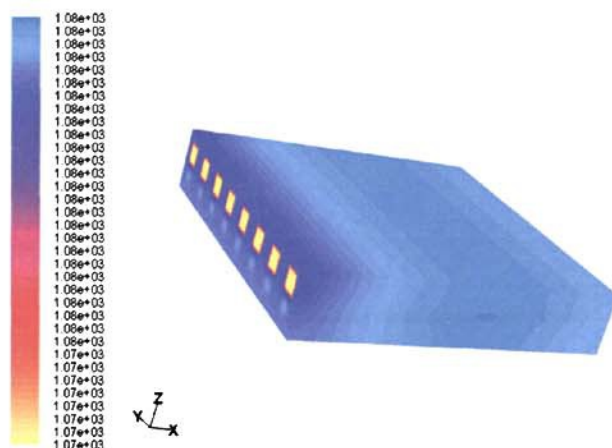


图 6-4 逆流设计时电池的温度分布（温度 K）

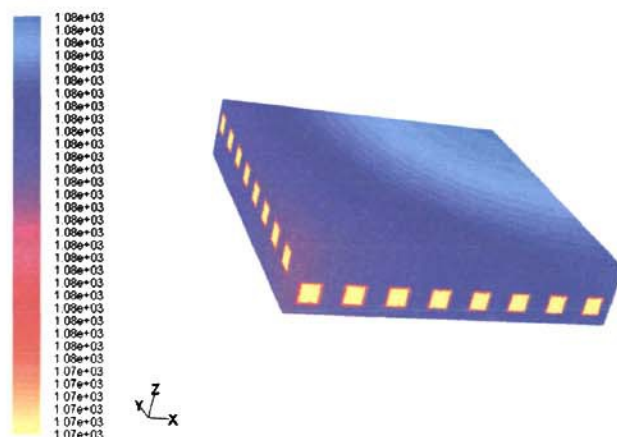
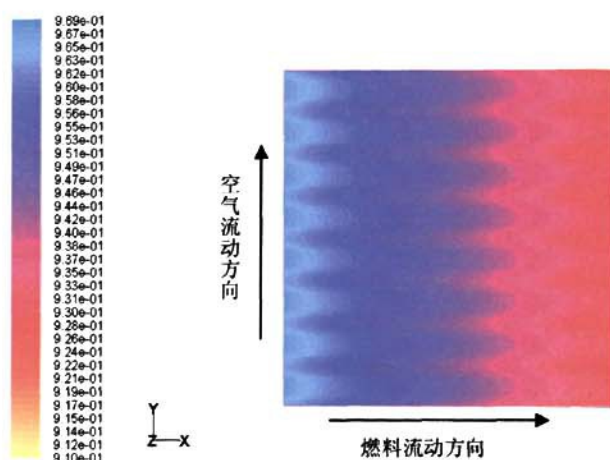
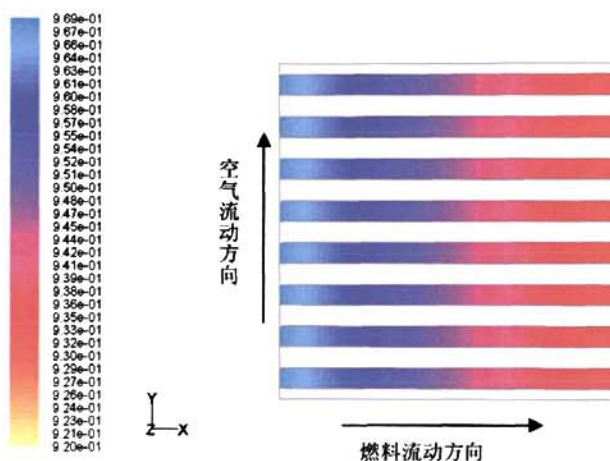
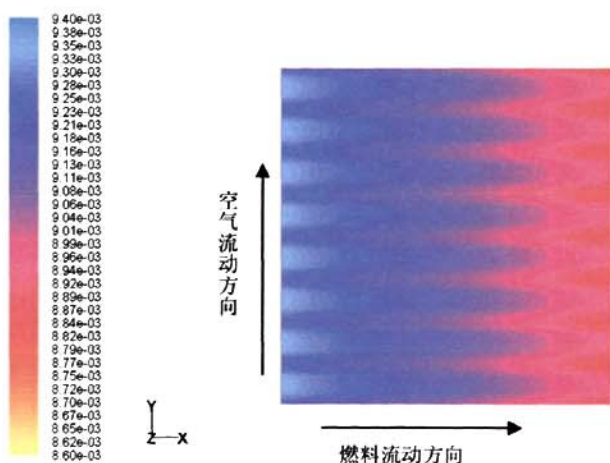
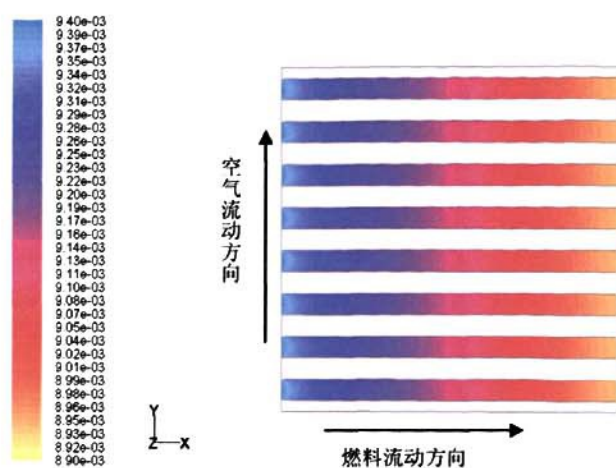


图 6-5 交叉流设计时电池的温度分布（温度 K）

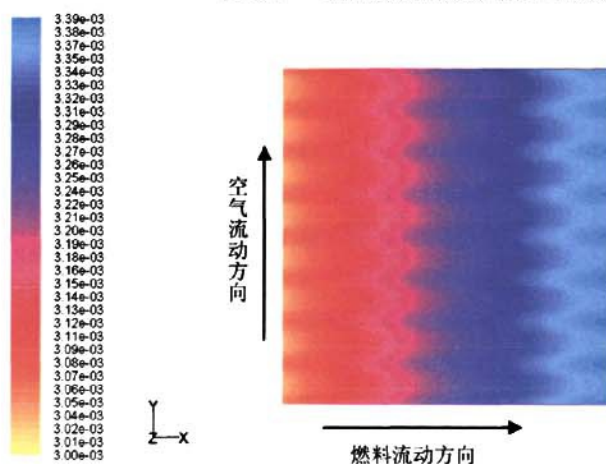
相同工况条件下（燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为 0.75:0.1，燃料气流速为 0.6m/s，空气流速为 1.8m/s，入口温度为 1073K，指定电压为 0.8V），燃料电池内各组分分布如图 6-6、图 6-7、图 6-8、图 6-9、图 6-10 所示。从这些图中可看出，氢气、一氧化碳和氧气作为反应气体，具有相似的变化趋势，电极和电解质界面发生电化学反应，氢气、一氧化碳和氧气不断地消耗，沿流动方向逐渐减少。将电池流道内的平面组分浓度分布图和电极内的平面组分浓度分布图对比，可以看出，电极的组分浓度变化比气体流道的快，因为电极和电解质界面是电化学反应发生的场所。气体进口附近，氢气、一氧化碳和氧气的浓度较大，根据反应动力学，发生反应较快，氢气、一氧化碳和氧气的浓度下降较快，氢气、一氧化碳消耗的同时水蒸气、二氧化碳生成，水蒸气、二氧化碳浓度的增加，不利于反应的进行，反应动力减慢，各组分浓度变化变小，因此前面的组分浓度沿流动方向变化较后面的快。由电极内的平面组分浓度分布图可以看出，位于集流板下面的水蒸气、一氧化碳浓度比位于气体流道下面的高，氢气和氧气的浓度则比较低。这是由于气体流道下面的组分可以直接由流道传递到阳极，而集流板下面的组分都只能通过多孔电极以扩散的方式传递，速度较慢，因此会出现图中所见的组分分布情况。

a 阳极内一平面 $Z=0$ b 燃料流道内一平面 $Z=0.525$ 图 6-6 氢气的浓度分布图 (浓度 kg/m^3)a 阳极内一平面 $Z=0$

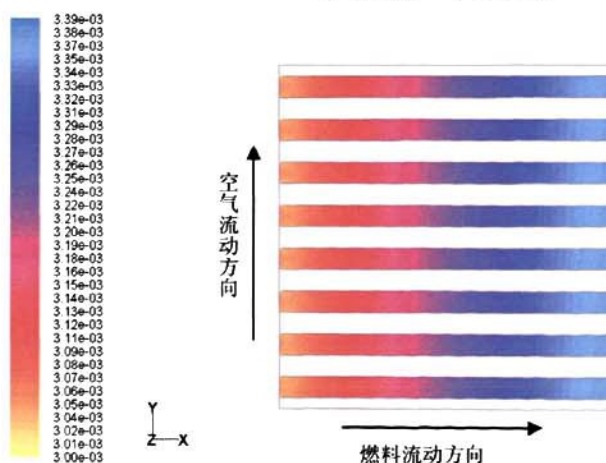


b 燃料流道内一平面 $Z=0.525$

图 6-7 一氧化碳的浓度分布图 (浓度 kg/m^3)

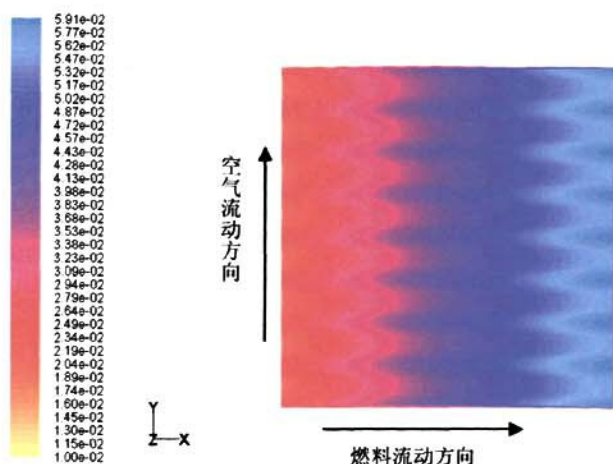
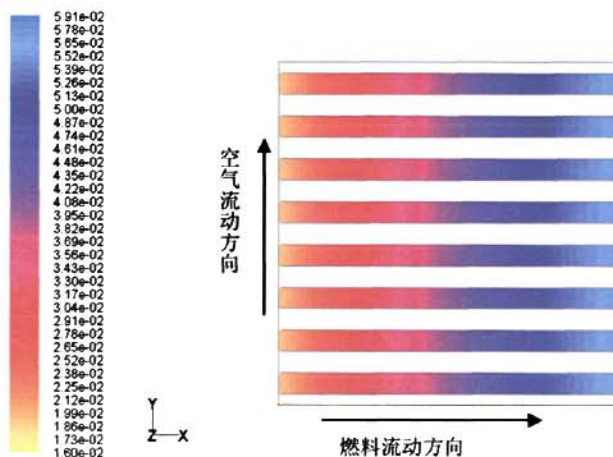
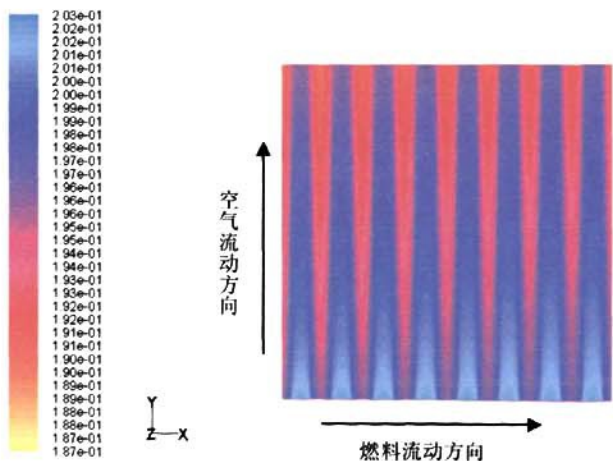


a 阳极内一平面 $Z=0$



b 燃料流道内一平面 $Z=0.525$

图 6-8 二氧化碳的浓度分布图 (浓度 kg/m^3)

a 阳极内一平面 $Z=0$ b 燃料流道内一平面 $Z=0.525$ 图 6-9 水蒸气的浓度分布图 (浓度 kg/m^3)a 阳极内一平面 $Z=0$

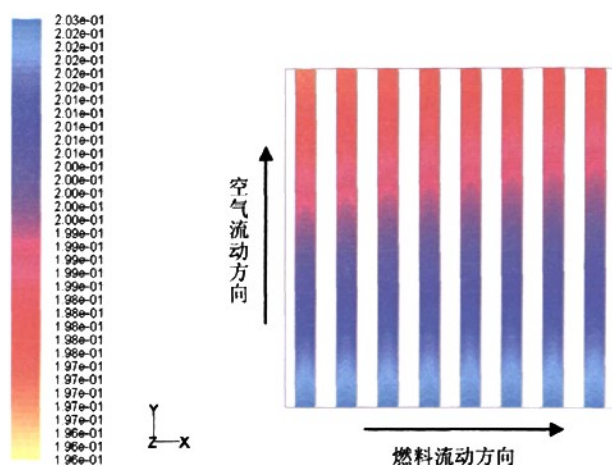

 b 燃料流道内一平面 $Z=0.525$

 图 6-10 氧气的浓度分布图 (浓度 kg/m^3)

6.4 同向、反向、交叉三种不同流动方向下电学性能分析

燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为 0.75:0.1, 燃料气流速为 0.6m/s, 空气流速为 1.8m/s, 入口温度为 1073K, 改变指定工作电压, 得到 3 个不同流场设计下电池的平均电流密度。如图 6-11、表 6.1 所示。

从图 6-11、表 6.1 可以看出在相同的设定电压下, 交叉流的电池其平均电流密度高于顺流、逆流的情况, 即在相同的工况条件下交叉流的电池电学性能高于顺流、逆流的情况。原因主要是固体氧化物燃料电池的固体电解质有欧姆极化现象, 且欧姆极化随着温度的升高而降低^[2], 而欧姆极化的降低又导致电池的平均电流密度升高。从前面章节的传热分析可知, 交叉流设计的电池温度 (无论最高温度还是平均温度) 均高于顺流、逆流设计的电池温度。因此, 交叉流设计的电池电学性能最高。

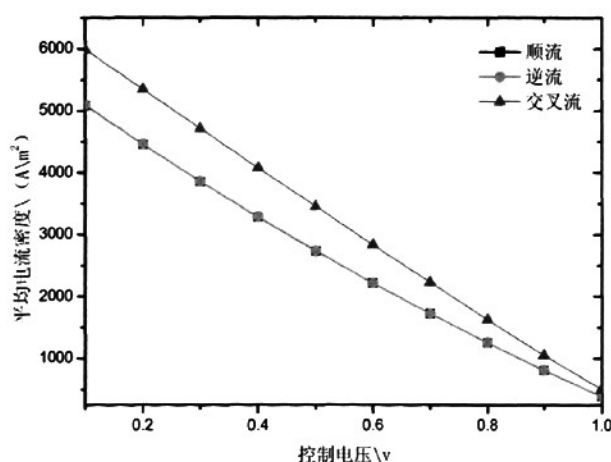


图 6-11 三种不同流动方向对电池电学性能的影响

表 6.1 不同流动方向下多流道 SOFC 电学性能比较

	同向流	反向流	交叉流
电压/(V)	平均电流密度/(A/m ²)	平均电流密度/(A/m ²)	平均电流密度/(A/m ²)
0.1	5084.03	5091.403	5985.896
0.2	4455.489	4461.071	5346.52
0.3	3854.361	3858.431	4710.456
0.4	3281.193	3284.034	4078.844
0.5	2735.772	2737.655	3453.054
0.6	2217.221	2218.397	2834.7786
0.7	1724.226	1724.912	2226.221
0.8	1255.4219	1255.792	1630.4954
0.9	810.0253	810.209	1052.57
1.0	389.0699	389.1463	501.6385

6.5 多流道和单体 SOFC 在相同工况条件下的热、电性能比较

燃料气中氢气与一氧化碳的质量分数比为 0.75:0.1, 燃料气流速为 0.6m/s, 空气流速为 1.8m/s, 入口温度为 1073K, 指定电压为 0.8V, 分别计算得到固体氧化物燃料电池的温度。与第五章中串联、单体 SOFC 的热电性能比较一样, 多流道与单体 SOFC 工作状态下电池的热学性能变化不大, 多流道 SOFC 电池温度比串联和单体 SOFC 都高。这是因为多流道 SOFC 的工作区域大于单体、串联 SOFC, 电池内部电化学反应放出的热量积累较多, 电池温度较高。多流道与单体 SOFC 工作状态下电池的电学性能变化不大, 多流道 SOFC 电学性能比串联和单体 SOFC 略好。这是因为多流道 SOFC 电池温度较高, 而固体氧化物燃料电池的固体电解质有欧姆极化现象, 且欧姆极化随着温度的升高而降低^[2], 欧姆极化的降低使电池的平均电流密度升高。

6.6 本章小结

本章应用计算流体力学软件 Fluent 及编写部分模拟子程序, 对以氢气和一氧化碳混合气为燃料的多流道 SOFC 进行了模拟。根据模拟结果, 得到了同向、反向、交叉三种不同流动方向下的传热、传质分析及电学性能分析。根据分析, 得出以下结论:

- 1、交叉流设计的电池热学性能最高。
- 2、交叉流设计的电池电学性能最高。
- 3、与单体、串联 SOFC 相比, 多流道 SOFC 在热学、电学性能方面变化不大, 其温度略高, 电学性能略好。

第七章 结论

本文根据固体氧化物燃料电池的发展趋势及其数值模拟的研究现状,结合本实验室现有的基础及实际条件,对 SOFC 进行模拟研究。首先,选择以氢和一氧化碳的混合气为燃料的平板式固体氧化物燃料电池为模拟对象,根据固体氧化物燃料电池的工作原理,对其进行了理论研究及分析。其次,对 SOFC 的一个、两个、多个单元建立三维数学模型(SOFC 单体、串联的单流道模型、SOFC 多流道模型)。最后,应用 CFD 软件 Fluent 及编写部分子程序,对上述模型进行模拟计算。根据模拟结果,分析不同的工况条件(燃料流速、空气流速、燃料气组成比例等)、电解质厚度对电池热学、电学性能的影响;对于单体 SOFC 与串联 SOFC 在相同工况条件下的热学、电学性能进行了比较;分析 4 个不同流场下的 SOFC 传热传质现象;比较相同工况条件下 4 个不同流场的电学性能;对于单体 SOFC 与多流道 SOFC 在相同工况条件下的热学、电学性能进行了比较;分析不同流场设计对多流道 SOFC 热学性能、电学性能的影响。论文主要结论如下:

- 1、对于单体 SOFC,同向进气情况下,电池温度变化更均匀,电流密度沿燃料气流动方向变化更为均匀,有利于电池的热学性能和电化学性能。因此,同向进气方式更为可取。
- 2、燃料气中氢气与一氧化碳的质量比控制在 1:16,电池电学性能仍能保持在合理范围内。由于氢气与一氧化碳的混合气制备较纯氢气简单,其能从天然气、水煤气等重整等到。因此,在保证一定电池性能的基础上可以增加一氧化碳在燃料气中的含量。
- 3、同向进气情况下,燃料气流动速度增大,电池温度整体下降,温度场变化梯度随之减小,产生的热应力减小,有利于提高电池的使用寿命,同时电流密度的分布更为均匀;空气流动速度增大,电池温度整体有所下降,但电流密度同比下降更多;因此,在电池实际工作中,需综合考虑燃料气流速、空气流速对电池热性能和电性能的影响,有效提高电池综合性能。
- 4、固体氧化物燃料电池的电解质越薄越好,但是,电解质变薄,机械强度必然降低。因此,在设计 SOFC 电解质的厚度时要全面考虑。
- 5、绝热设计有利于 SOFC 的工作。
- 6、对于串联 SOFC,不同流场设计电池的电学性能变化不大。顺流--顺流设计时,整个串联电池的温度变化最均匀。
- 7、与单体 SOFC 相比,串联 SOFC 在热学、电学性能方面变化不大,其温度略高,电学性能略好。
- 8、对于多流道 SOFC,交叉流设计的电池热学性能、电学性能最优。
- 9、与单体、串联 SOFC 相比,多流道 SOFC 在热学、电学性能方面变化不大,其温度略高,电学性能略好。

对固体氧化物燃料电池的模拟研究涉及诸多学科的知识,结合作者攻读硕士期间的研究方向,本文只是在前人的基础上,对三维稳态 SOFC 的部分热、电性能模拟方面作了一点有益的尝试。通过本文的研究和调研,作者认为今后的研究工作可在以下方面进行:

- 1、固体氧化物燃料电池工作温度很高,燃料料适用范围很广,如甲烷、净化煤气、天然气、沼气等。这些非氢、非一氧化碳燃料可以在电池内部重整,而氢气、一氧化碳的制备成本不低,模拟过程中考虑这些燃料气更具有实用意义。
- 2、由于各方面的原因,本文的模拟无论是对单体、串联 SOFC 还是对多流道 SOFC 的模拟,

仅是微观模拟。对 SOFC 电池系统、SOFC 与燃气轮机联合循环发电系统等的模拟研究更具有实用意义。

3、固体氧化物燃料电池的结构（流道、电极等的形状）对电池性能的影响很大，特别对于 SOFC 电池系统、SOFC 与燃气轮机联合循环发电系统。结构的设计优化是 SOFC 模拟研究的方向之一。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池: 原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [2] 黄镇江, 刘凤君. 燃料电池及其应用[M]. 电子工业出版社, 2005
- [3] 刘凤君. 高效环保的燃料电池发电系统及其应用[M]. 机械工业出版社, 2006
- [4] 刘建国, 孙公权. 燃料电池概述[J]. 物理学与新能源材料专题, 2004, 33(2): 79-84
- [5] 陆天虹, 孙公权. 我国燃料电池发展概况[J]. 电源技术, 1998, 22(4): 182-184
- [6] 陈坤尧, 沈培康. 燃料电池进展(上)[J]. 电池, 1994, 24(2): 74-77
- [7] 骆仲浚, 张小丹, 方梦样. 高温燃料电池技术分析及前景展望[J]. 热力发电, 2003(1): 6-9
- [8] 李杨, 魏敦裕, 潘卫国. 燃料电池发展现状与应用前景[J]. 能源技术, 2001, 22(4): 158-161
- [9] 韩敏芳, 彭苏萍. 固体氧化物燃料电池发展及展望[J]. 新材料产业, 2005, 18(7): 39-41
- [10] 阎加强, 张培新, 单松高, 等. 中低温固体氧化物燃料电池的研究[J]. 材料导报, 1998, 12(4): 44-47
- [11] 唐超群, 章天金, 吴蓉, 等. ZrO₂ 基固体电解质型燃料电池的研究现状[J]. 材料导报, 1996, 10(1): 37-40
- [12] 杨辉, 卢文庆. 应用电化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001
- [13] 李荻主编. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1998
- [14] 李大珍. 化学热力学基础(第二版)[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1994
- [15] 詹姆斯·拉米尼, 安德鲁·迪克斯. 燃料电池系统——原理、设计、应用[M]. 科学出版社, 2006
- [16] 黄振中. 中国的燃料电池技术[J]. 世界科技研究与发展, 2001, 13(4): 36-39
- [17] 汤根土, 骆仲浚. 平板状阳极支撑固体氧化物燃料电池的数值模拟及性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, (10)
- [18] 程健, 许世森. 固体氧化物燃料电池本体模拟研究[J]. 热力发电, 2004, (12)
- [19] 李衷怡, 唐超群, 夏正才. 固体燃料电池复相电极电导的阻抗网络模拟[J]. 华中理工大学学报, 2000, (7)
- [20] 高保军, 任波. 平板状固体氧化物燃料电池的数值模拟[J]. 能源技术, 2007, (1)
- [21] 王桂兰, 杨云珍, 张海鸥. 固体氧化物燃料电池三维热流电化学分析[J]. 中国电机工程学报, 2007, (08)
- [22] 陈弦, 杨杰, 李箭. 平板式SOFC结构热应力的有限元分析[J]. 无机材料学报, 2007, (2)
- [23] Vayenas C G, Debenedeul P G, Yentekakls I. Cross-flow, solid-state Electrochemical reactors: a steady-state analysis. Ind. Eng. Chem. Fundam, 1985(24): 316-324
- [24] Ferguson J R, Fiard J M, Herbin R. Three-dimensional numerical for various Geometries of solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 1996(58): 109-122
- [25] Recknkagle K P, Williford R E. Three-dimensional thermo-fluid electrochemical modeling of planar SOFC stacks[J]. Journal of Power Sources, 2003(113): 109-114
- [26] Chan S H, Khor K A, Xia Z T. A complete polarization model of a solid oxide Fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness[J]. Journal of Power Sources, 2001(93): 130-140
- [27] Hussain M M, Dincer I. Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2006(161): 1012-1022
- [28] Sunil Murthy. Radiation heat transfer analysis of the monolith type solid oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2003(124): 453-458

- [29] Fischer W, Malzbender J, Blass G. Residual stresses in planar solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources* 2005 (150): 73-77
- [30] Yakabe H, Babaa Y. Evaluation of residual stresses in a SOFC stack[J]. *Journal of Power Sources* 2004(131): 278-284
- [31] 黄镜欢. 固体氧化物燃料电池传热传质数值模拟[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学动力工程学院, 2004
- [32] 吴努斌. 固体氧化物燃料电池平板和圆筒单电势场数值模拟[D]: [硕士学位论文]. 北京: 华北电力大学动力工程系, 2006
- [33] Yang Y Z, Zhang H O, Xia W S. 3-D model of thermo-fluid and electrochemical for planar SOFC[J]. *Journal of Power Sources*, 2007(167): 398-405
- [34] Kasra Nikooyeh, Ayodeji A. 3D modeling of anode-supported planar SOFC with internal reforming of methane[J]. *Journal of Power Sources*, 2007(171): 601-609
- [35] Suwanwarangkul R, Croiset E, Entchev E, et al. Experimental and modeling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel[J]. *Journal of Power Sources*, 2006(161): 308-322
- [36] Leone P, Santarelli M G, Cali M. Model and simulation of a SOFC CHP plant fuelled with hydrogen[J]. *ECS Transactions of 30th Fuel Cell Seminar*, 2007, 5 (1): 553-563
- [37] Bultel Y, Gautier L, Zahid M. Electrical interaction model of planar SOFC stack fed with natural gas[J]. *ECS Transactions of 10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, 2007, 7(1): 1791-1800
- [38] Suwanwarangkul R, Wattana K. Simulation and modeling study of anode-supported planar SOFC operating with synthesis gas [J]. *ECS Transactions of 10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, 2007, 7(1): 1945-1953
- [39] Suwanwarangkul, Rapeepong, Croiset Eric. SOFC operation with syngas fuels: Experiments and model validation[J]. *Proceedings of Electrochemical Society*, 2005(7): 611-620
- [40] Campanari S, Iora P. Comparison of finite volume SOFC models for the simulation of a planar cell geometry[J]. *Fuel Cells*, 2005, 5(1): 34-51
- [41] Hawkes Grant, Stoots Carl, Jones Russell. 3D CFD model of high temperature H_2O/CO_2 /CO-electrolysis[J]. *American Nuclear Society Embedded Topical Meeting*, 2007: 102-111
- [42] Nikooyeh Kasra, Jeje Ayodeji A, Hill Josephine M. 3D modeling of anode-supported planar SOFC with internal reforming of methane[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(2): 601-609
- [43] Subhash C Singhal, Kevin Kendall. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Fundamentals Design and Applications*, 2002
- [44] Yakabe H, Ogiwara T, Hishunuma M, et al. 3-D model calculation for planar SOFC[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 102(1-2): 144-154
- [45] Yakabe H, Sakurai T. 3D simulation on the current path in planar SOFCs[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 174(1-4): 295-302
- [46] Sudaprasert K, Travis R P, Martinez-Botas R F. A computational fluid dynamics model of a solid oxide fuel cell[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 2005, 259(3): 159-167
- [47] Autissier N, Larrain D, Vanherle J, et al. CFD simulation tool for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2004, 131(1-2): 313-319
- [48] 于勇. *Fluent入门与进阶教程*[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2008
- [49] Fluent Inc. *Product Documentation* (Fluent帮助文档)

- [50] 韩占忠, 王敬, 兰小平. Fluent----流体工程仿真计算实例与应用[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2004
- [51] 王瑞金, 张凯, 王刚. Fluent 技术基础与应用实例[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007
- [52] 黄鹏 江帆. Fluent高级应用与实例分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008

攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] 李瑜璞, 陈爱华, 于金. H_2/CO 体系固体氧化物燃料电池热电分析 (已录用). 东南大学校庆报告会, 2008
- [2] 陈爱华, 李瑜璞, 于金. 硅纳米管的稳定性研究 (已录用). 东南大学校庆报告会, 2008
- [3] 陈爱华, 李瑜璞, 于金. SiC 纳米管的研究进展[J] (已发表). 化工时刊, 2008, 22(6): 45-49 .

致谢

本论文是在导师于金教授的悉心指导下完成的，论文倾注了他们大量的心血。于老师时常询问研究进程，并为我指点迷津，帮助我开拓研究思路，精心点拨、热忱鼓励，在生活上也给予了无微不至的照顾，使我能够踏实、安心地做课题，搞研究。她一丝不苟的作风，严谨求实的态度，踏踏实实的精神，深厚渊博的知识以及对学术事业执着的追求令我终生难忘，是我一生学习的榜样。他们不仅授我以文，而且教我做人，虽历时两载半，却给以终生受益无穷之道。饮水思源，在此论文完成之际，谨向导师于金教授致以崇高的敬意、诚挚的谢意和最真心的祝福！

同时，感谢课题组陈爱华、王家佳硕士，舍友章伟平、徐亮硕士，好友潘三三硕士，正是他们的鼎力相助才使我的研究项目得以顺利进展，衷心祝福他们在事业和学业上取得成功！

最后，要深深感谢养育我长大的父母及关心呵护我成长的亲朋好友，感谢他们的无私付出和一贯支持。他们鼓励我求学，关注我的进步和成长，令我保持良好的心态，他们始终是我的坚强后盾和有力保障。再次感谢所有曾在物质或精神上，给我莫大鼓励和支持的人们。祝愿我的父母永远健康幸福，也祝愿天下所有的父母都永远健康幸福！