

DOI: 10.11949/0438-1157.

氨燃料固体氧化物燃料电池多场局部特性数值模拟研究

齐志诚¹, 邵金秋², 赵爽², 王晓璐³, 徐珊珊¹, 顾天威¹, 刘琛祺¹, 张雨檬³, 王利刚²

(¹ 中国电建集团北京勘测设计研究院有限公司, 北京 100024; ² 华北电力大学新型储能技术北京实验室, 北京 102206; ³ 华北电力大学国家储能技术产教融合创新平台, 北京 102206)

摘要: 氨因其高效、安全的储运特性, 被视为一种极具潜力的氢载体, 预期在固体氧化物燃料电池中具有广泛的应用前景。然而, 其内部多物理场分布不均极易引发电池性能衰减和结构损伤。本研究构建了以氨为燃料的阴极分区固体氧化物燃料电池多场耦合数值模型, 并以电流分布变异系数作为评价指标, 量化分析了电池面内电流分布的均匀性。通过对电池面内多物理场分布及局部电学特性的研究, 探讨了燃料成分、热边界条件与入口流量对分布均匀性的影响。结果显示, 在0.65V工作电压下, 氨燃料电池与氢燃料电池电流密度仅差0.05A/cm², 变异系数相差0.04。在等温条件下, 随燃料利用率提高, 电流分布不均匀性加剧, 0.6V时分区电流密度差异达0.34A/cm², 变异系数上升至0.13。采用换热边界条件后, 由于改变了热边界条件, 热量在电池内部累积增加, 进一步导致温度与电流分布不均匀性恶化, 0.7V与0.6V工况下电流分布变异系数分别提高至0.09和0.18, 较等温工况增长24%与47%。本研究为评估与缓解氨燃料固体氧化物电池局部恶劣工况提供了有效方法。

关键词: 氨; 固体氧化物燃料电池; 数值模拟; 局部电学特性; 热量传递

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-10

Numerical simulation study on multi-physics local characteristics of ammonia-fueled solid oxide fuel cells

QI Zhicheng¹, SHAO Jinqu², ZHAO Shuang², WANG Xiaolu³, XV Shanshan¹, GU Tianwei¹, LIU Chenqi¹, ZHANG Yumeng³, WANG Ligang²

(¹ POWERCHINA BEIJING Engineering Corporation Limited, Beijing 100024, China; ² Beijing Laboratory of New Energy Storage Technology, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; ³ National Energy Storage Industry—Education Platform, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Ammonia, due to its efficient and safe storage and transportation characteristics, is considered a highly promising hydrogen carrier and is expected to have broad application prospects in solid oxide fuel cells (SOFC). However, the uneven distribution of multiphysics within ammonia-SOFC can easily lead to performance degradation and structural damage in the cells. This study developed a multiphysics coupled numerical model for multi-segment ammonia-fueled SOFC, employing the coefficient of variation in current distribution to evaluate in-plane current uniformity. Investigations into in-plane multiphysics distributions and local electrochemical characteristics

收稿日期: 2026-03-03 修回日期: 2026-05-16

通信作者: 王利刚(1987—), 男, 博士, 教授, ligang.wang@ncepu.edu.cn

第一作者: 齐志诚(1974—), 男, 正高级工程师, qizc@bjy.powerchina.cn

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52276186); 北京市科技计划项目(Z251100007125026); 国家自然科学基金青年项目(52306240); 中国电力建设股份有限公司科技项目(DJ-ZDXM-2024-17)

引用本文: 齐志诚, 邵金秋, 赵爽, 王晓璐, 徐珊珊, 顾天威, 刘琛祺, 张雨檬, 王利刚. 氨燃料固体氧化物燃料电池多场局部特性数值模拟研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–10

Citation: QI Zhicheng, SHAO Jinqu, ZHAO Shuang, WANG Xiaolu, XV Shanshan, GU Tianwei, LIU Chenqi, ZHANG Yumeng, WANG Ligang. Numerical simulation study on multi-physics local characteristics of ammonia-fueled solid oxide fuel cells[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–10

examined the influence of fuel composition, thermal boundaries, and inlet flow rate on performance homogeneity. Results indicate that at 0.65 V, the current density for ammonia fuel differs by merely 0.05 A/cm² from hydrogen fuel, with a coefficient of variation disparity of 0.04. Under isothermal conditions, increased fuel utilization exacerbates current distribution non-uniformity: at 0.6 V, the current density variance of segments reaches 0.34 A/cm², with the coefficient of variation rising to 0.13. The adoption of heat transfer boundaries exacerbated temperature and current distribution inhomogeneities. At 0.7 V and 0.6 V, the coefficients of variation for current distribution increased to 0.09 and 0.18 respectively, representing increases of 24% and 47% compared to isothermal conditions. This study provides an effective methodology for evaluating and mitigating localized adverse operating conditions within ammonia-fueled SOFC.

Keywords: ammonia; solid oxide fuel cell; numerical simulation; local electrochemical characteristics; mass transfer

引 言

碳基化石燃料的持续消耗是当前全球气候变暖的主要诱因之一,其引发的冰川融化和海平面上升等系列环境问题日益严峻^[1]。在此背景下,发展低碳高效的能源技术已成为迫切需求。固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)作为一种能够直接将燃料化学能转化为电能的装置^[2-3],具有能量转换效率高、绿色无污染、燃料适应性广等优势^[4-5],被视为能源清洁转型的重要研究方向。

氨作为零碳燃料和储氢介质,被认为是极具前景的大规模氢载体及SOFC的燃料^[6]。它可通过可再生能源驱动的电解水制氢及合成氨工艺实现规模化生产。相比氢气,氨具有与丙烷相近的沸点与冷凝压力,使之更易于存储和输运;与碳氢燃料相比,氨可直接通入SOFC进行电化学转化,避免了积碳问题。因此,开发高效、高功率密度的直接氨固体氧化物燃料电池(Direct Ammonia Solid Oxide Fuel Cell, DA-SOFC),对发展低碳电力和清洁交通具有重要意义^[7]。

然而,由于氨的直接电化学氧化动力学较为缓慢,且其反应过程包含了决定性的氨分解中间步骤^[8],将SOFC的燃料由氢气直接替换为氨气,通常会引起电池性能的下降。此外,与外部重整方式相比,氨在电池内部的吸热分解反应会导致电池局部温度降低,从而进一步削弱DA-SOFC的电化学性能^[9-10]。为改善DA-SOFC性能,当前研究主要聚焦于操作参数优化(如温度、压力、流速与组成)及电极材料开发。Zendrini等^[10]研究发现,将氨燃料电堆的工作温度提升至1003K可有效缩小其与943K下运行下的氢燃料SOFC之间的性能差距;将氨气流

量增加20%也能达到性能提升的效果。Hung等^[11]在平板单电池上的实验表明,DA-SOFC性能仍略低于氢燃料电池,提高工作压力(1-5 atm)与温度(1023-1123K)对两者均有显著增益。Shy等^[12]的研究同样证实了升压与升温对DA-SOFC功率密度的提升作用,并指出当温度高于1023K时氨近乎完全分解。Stoeckl等^[13]通过电化学阻抗谱分析了以氨为燃料的Ni-YSZ阳极SOFC,指出了性能下降与氨的裂解吸热过程密切相关。

在SOFC运行过程中,能量传递、质量与动量传输、电荷转移、电极反应以及复杂的氨裂解反应相互耦合,若局部热供给不足,氨分解将受到抑制,进而限制电池性能。更严峻的是,持续的氨分解吸热反应会加剧电池内部温度不均,导致接触电阻上升、密封失效及阳极Ni颗粒粗化等一系列问题^[14-15]。因此,探究氨燃料SOFC局部不均匀性的形成机制,厘清面内电流分布与宏观运行参数之间的关联,具有重要的研究意义。

近年来,研究者采用原位测试手段探索SOFC整体性能与局部电化学特性之间的关联。为深入揭示局部电化学不均匀性的形成机理,一些研究将SOFC活性区域分割为多个独立分区,从而获得各区域的I-V特性、阻抗响应^[16]与电流密度分布^[17],并在高燃料利用率及长期运行条件下研究了温度分布与衰减行为^[18]。基于局部电化学特性分析,Zhang等^[19]人通过监测各分区电压骤降与面积比电阻上升,实现了对阳极局部燃料饥饿的预警。尽管原位实验能够直接获得组分、温度及电流密度等关键参数的分布,但受限于高温操作条件、密封要求及高昂成本,其空间分辨率及可获得的测量数据仍较为有限^[20-22]。尤其针对氨分解过程中的多物理场耦合

与局部电化学性能的系统性研究尚显不足。

与实验手段相比,数值模拟能够全面且直观地呈现从电堆到电池乃至电极尺度的多场分布。在电堆层面,研究者通过优化阴极流道和采用均质化方法,已成功预测了全耦合的氢燃料电池内温度梯度、组分及应力分布^[23-24]。然而,仅聚焦于宏观流场及整体多物理场分布的模拟仍难以充分反映电堆内部局部特性的细微变化。在单电池尺度,现有研究多采用全耦合模型优化流动与温度分布,探讨了流场设计、电池与连接体结构以及关键操作条件对性能的影响^[25-26]。然而现有模型多集中于电池或电堆尺度的宏观特性,尚缺乏与实验相对应的分区数值模型,难以系统揭示电池面内不均匀性的成因及其与宏观操作条件之间的关联。相较于纯氢燃料SOFC,氨燃料SOFC在燃料储运及可获得性方面具有明显优势,且热梯度相对缓和,但由于其内部物理化学过程更为复杂,针对其多物理场分布不均匀性的研究仍较为有限。

综上所述,目前针对直接氨SOFC性能的研究仍以实验观测为主,缺乏对其内部细节和电化学特性之间关联的定量研究,不均匀性的形成机理及其对电池整体性能的影响尚未充分阐明。由此,本文建立了多物理场耦合的直接氨SOFC分区数值模型,旨在揭示大面积直接氨SOFC内部性能参数的不均匀分布规律与局部特性的形成机理,为缓解局部恶劣工况提供理论依据与可行途径。

1 氨燃料SOFC分区多场模型

1.1 几何模型

本研究以阳极支撑氨燃料SOFC电池为对象,电池活性面积为40 mm×40 mm。电池结构如图1所示,包含较厚的Ni-YSZ阳极支撑层(Anode Supported Layer, ASL)、Ni-YSZ阳极活化层(Anode Functional Layer, AFL)、YSZ电解质层(Electrolyte Layer, EL)、LSM-YSZ阴极功能层(Cathode Functional Layer, CFL)、LSM阴极集流层(Cathode Current Collector Layer, CCCL)以及阴阳极的连接体(Interconnector, IC)。本研究采用有限元分析软件COMSOL Multiphysics进行建模与求解。

SOFC分区电池包含5行4列共20个分区,燃料和空气采用逆流布置,各有两个进气口和两个出气口,沿燃料流动方向各分区分别标志为X1、X2、X3

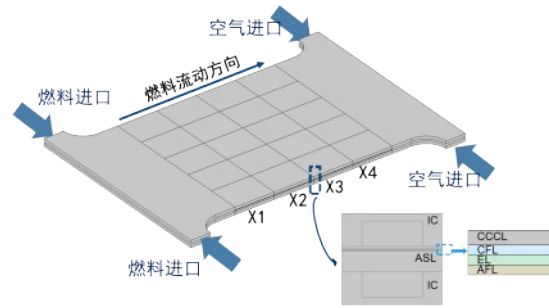


图1 分区SOFC构型示意图

Fig.1 Structure of segmented SOFC

及X4,其主要几何参数如表1所示。

表1 SOFC几何模型参数^[27]

Table 1 SOFC geometric model parameters^[27]

几何参数	数值(mm)	几何参数	数值(mm)
连接体长度	67.0	电池宽度	40.000
连接体宽度	57.0	ASL厚度	0.400
连接体高度	1.0	AFL厚度	0.015
肋高	0.5	ELE厚度	0.010
肋宽	1.0	CFL厚度	0.020
电池长度	40.0	CCCL厚度	0.050

1.2 模型假设

本研究对阳极支撑分区SOFC电池作以下假设:

- 1) 模型反应过程稳态,电池各组件的材料各向同性;
- 2) 电化学反应仅发生在阳极和阴极功能层(AFL、CFL)区域,忽略因气体泄漏导致的电势损失;
- 3) 氨的裂解反应只发生在阳极多孔介质区域内;
- 4) 各分区阴极连接体、阴极活化层、阴极集流层侧面之间设置电绝缘边界,以避免各阴极分区之间存在电连接,实现电流自由分配。

1.3 边界条件

将阳极连接体的下边界设置为电压运行边界,阴极连接体上边界为电接地。为实现各分区电流的自由分配,在各分区的阴极连接体、阴极活化层与阴极集流层间设置了电绝缘。电池采用逆流配气,入口处采用标准体积流量边界条件,燃料入口气体组分为摩尔分数99%的NH₃和1%的H₂,空气入口为摩尔分数21%的O₂和79%的N₂,出口压力设置为环境大气压。热边界条件分为两类进行对比分析,分别为恒温边界条件和换热边界条件(如表2

所示)。等温边界下,入口气流温度和电池表面温度为恒温 1023K,换热边界条件下,在连接体与电池四周设置热对流和热辐射边界,连接体上下面设为热绝缘边界,环境温度为 1023K。

表 2 SOFC 模型传热边界条件^[27]

参数	恒温边界条件	换热边界条件
气体入口温度	1023 K	1023K
电池表面温度	1023 K	-
连接体表面温度	1023 K	热绝缘
初始温度	1023 K	1023K
对流换热系数	-	15 W/(m ² ·K)
连接体辐射率	-	0.3
燃料电极辐射率	-	0.5
空气电极辐射率	-	0.8

1.4 电流分布均匀性评价指标

各分区电流密度存在差异,为客观比较不同条件下电流分布的离散程度,需采用一种能够规避尺度影响的评估方法。为此,本文采用电流密度变异系数(CV)对电池面内电流密度分布均匀程度进行量化评价^[28]。该系数通过对标准差进行归一化处理,有效消除了量纲及幅度差异,从而可用于不同数据集的离散度比较。CV值越高,表明数据分散程度越大,面内电流分布的不均匀性越显著。

$$CV = \sqrt{\frac{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (j_i - \bar{j})^2}{\bar{j}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, j_i 代表分区*i*的电流密度; $\bar{j}$ 代表电池平均电流密度, m 表分区数量。通常当CV小于0.1时,可认为数据分布是相对稳定的。

2 氨燃料 SOFC 控制方程

2.1 氨的分解反应

电池内氨燃料首先分解为氢气和氮气,随后氢气在多孔介质域内发生电化学反应^[8]。反应过程物质*i*的产生或消耗速率定义为 R_i ,可通过式(2)、(3)计算:

$$R_i = \nu_i M_i r \quad (2)$$

$$r = 98.4 S_{\text{Ni-pore}} e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} p_{\text{NH}_3}^{0.69} (p_{\text{H}_2} + 750)^{-0.39} \quad (3)$$

式中, ν_i 为物质*i*的化学计量数; M_i 为物质*i*的相对分子质量; r 为氨在镍基催化剂上的反应速率, mol/(m³·s); $S_{\text{Ni-pore}}$ 为接触面积密度, 1/m。

2.2 电荷传输

在电池实际运行过程中,SOFC 通常会不可避免地发生损耗,包括活化过电势、欧姆过电势和浓差过电势^[29],在此情形下电池实际工作电压为 E , E^{Nernst} 表示可逆能斯特电压,通过能斯特方程(5)计算:

$$E = E^{\text{Nernst}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}} \quad (4)$$

$$E^{\text{Nernst}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{0.5}} \right) \quad (5)$$

SOFC 电化学反应发生在电极三相界面(Triple Phase Boundary, TPB)处,此时电流密度可以通过描述电流和活化极化之间关系的 Butler-Volmer 方程计算^[29],如式(11)所示:

$$j_{\text{an/ca}}^{\text{TPB}} = j_{\text{an/ca},0}^{\text{TPB}} \left(\exp \left(\frac{n\alpha F \eta_{\text{act}}}{RT} \right) - \exp \left(\frac{n(1-\alpha) F \eta_{\text{act}}}{RT} \right) \right) \quad (6)$$

$$j_{\text{an},0}^{\text{TPB}} = \frac{RT}{nF} \gamma_{\text{an}} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^0} \right)^a \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0} \right)^b \exp \left(-\frac{E_{\text{act,an}}}{RT} \right) \quad (7)$$

$$j_{\text{ca},0}^{\text{TPB}} = \frac{RT}{nF} \gamma_{\text{ca}} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right)^c \exp \left(-\frac{E_{\text{act,ca}}}{RT} \right) \quad (8)$$

式中, α 为传递系数,取0.5; n 为电极反应转移电荷数, $j_{\text{an/ca},0}^{\text{TPB}}$ 分别表示阳极阴极交换电流密度, A/m²; $E_{\text{act,an}}$ 和 $E_{\text{act,ca}}$ 分别为阳极和阴极的活化能, J/mol; $a=0.41$, $b=0.4$, $c=0.3$ 为指数系数, γ_{an} 和 γ_{ca} 为指前因子, S/m²。

最后,电荷在阳极电解质和阴极中的传输过程可以用式(9)描述^[29]:

$$\nabla \cdot (-\sigma_{\text{ca/an/ele}} \nabla \phi_{\text{ca/an/ele}}) = Q_{\text{ca/an/ele}} \quad (9)$$

2.3 动量输运

流道内部对流速度较小,动量输运过程主要依靠气体对流,采用 Navier-Stokes 方程以及连续性方程进行计算:

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [\mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] - \nabla p \quad (10)$$

其中, ρ 表示混合气体密度, kg/m³; $\mathbf{u}$ 表示速度矢量, m/s; μ 表示气体粘度, Pa·s。

在多孔电极区域(ASL、AFL、CFL、CCCL)内部存在众多孔隙,气体扩散曲折,在此采用 Darcy-Brinkman 方程进行计算:

$$\frac{\mu}{k} \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\mu(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \frac{2}{3} \mu(\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \quad (11)$$

其中, k 表示渗透率; ε 表示孔隙率。

2 4 组分传输

使用连续性方程求解 SOFC 内部气体扩散和反

应的传质过程:

$$\nabla \cdot N_i + \rho(u \cdot \nabla)\omega_i = R_i \quad (12)$$

其中, j_i 表示物质 i 的扩散质量通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; ω_i 表示物质 i 的质量分数; R_i 表示质量源项, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

在气体流道内, 假设质量源项 R_i 为零, 扩散质量通量 N_i 结合克努森扩散和分子扩散进行计算^[30]:

$$N_i = - \left(\rho D_i^{\text{mk}} \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^{\text{mk}} \frac{\nabla M_n}{M_n} - \rho \omega_i \sum_k \frac{\nabla M_n}{M_n} D_k^{\text{m}} \right) \quad (13)$$

其中, M_i 指的是物质 i 的摩尔分数, mol ; M_n 指的是混合物的平均摩尔质量, kg/mol ; D_i^{mk} 是物质 i 的有效扩散系数, m^2/s ; 在多孔介质中, 物质 i 的有效扩散系数需要校正为 $D_{e,i}^{\text{mk}}$:

$$D_{e,i}^{\text{mk}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_i^{\text{mk}} \quad (14)$$

在多孔介质中, NH_3 、 H_2 、 N_2 、 O_2 和 H_2O 的质量源项可使用式(15)单独计算:

$$\begin{aligned} R_{\text{H}_2} &= \frac{3}{2} M_{\text{H}_2} r - \frac{M_{\text{H}_2} i_v}{2F} \\ R_{\text{N}_2} &= \frac{1}{2} M_{\text{N}_2} r \\ R_{\text{O}_2} &= -\frac{M_{\text{O}_2} i_v}{4F} \\ R_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} i_v}{2F} \end{aligned} \quad (15)$$

其中, r 代表氨分解反应速率, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; τ 代表多孔介质的曲折因子。

2.5 热量传递

使用能量守恒控制方程求解 SOFC 内部温度场^[31]:

$$\rho c_p u \nabla T + \nabla \cdot q = Q_{\text{NH}_3} + Q_e \quad (16)$$

其中, c_p 代表混合气体比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; q 表示热通量, $\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; Q_{NH_3} 表示氨分解反应的热源, $\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; Q_e 表示氢电化学反应过程中产生的热量, $\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

3 模型验证

采用有限元分析软件 COMSOL Multiphysics 对氨燃料 SOFC 进行多物理场建模。以电池内的单通道结构为例进行网格划分, 考虑到电极活化区域是电极反应的主要场所, 其分布对电池性能有重要影响, 因此对电极功能区(AFL、CFL)网格进行了局部加密。流道和连接体部分采用自由三角形网格划分, 并沿着燃料流动方向进行网格扫掠。为验证网格无关性, 以电池平均电流密度和出口平均氢气摩

尔分数为评价指标进行分析, 验证结果如图2所示。当网格数量达到 10.12 万时, 计算所得电池电流密度为 $0.69 \text{ A}/\text{cm}^2$, 出口处氢气平均摩尔分数为 0.116。当网格数量大于 10 万时, 两个参考指标均不再有明显变化, 最大偏差为 0.73%, 因此本工作中单通道的网格数量选择 10 万, 对于 20 分区单电池模型 ($4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$) 采用相同的网格划分方法, 网格总数为 512 万。

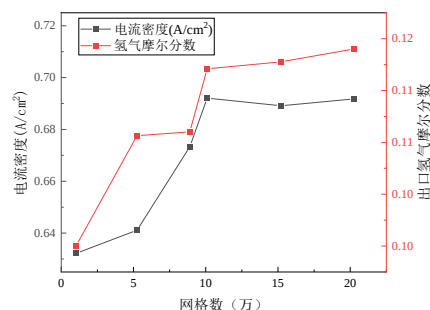


图2 网格无关性验证

Fig.2 Grid independence validation

为验证模型的准确性, 本研究根据文献[27]中的实验参数设置模型条件, 分别对 700°C 、 750°C 、 800°C 三个温度下 100% NH_3 燃料 SOFC 进行了 IV 特性模拟, 并将模拟结果与文献实验结果进行验证。结果如图3所示, 模拟得到的 IV 曲线与实验结果吻合, 最大偏差仅为 0.58%, 表明该模型具有较高的可靠性。

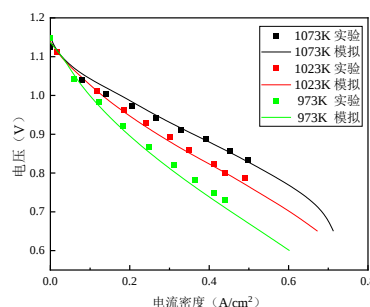


图3 模拟值与实验数据对比

Fig.3 Comparison of simulated values with experimental data

4 结果与讨论

4.1 氨/氢比例对 SOFC 性能的影响

在保证电池入口等量折算氢气量的情况下, 图4所示为 H_2 -SOFC、预裂解 NH_3 -SOFC (75% H_2 、25% N_2) 和直接 NH_3 -SOFC 在 1023K 温度条件下的 I-V 性能, 三者流量别为 $7.5 \text{ sccm}/\text{cm}^2$ 、 $10 \text{ sccm}/\text{cm}^2$ 和 $5 \text{ sccm}/\text{cm}^2$ 。图4(a)与(b)分别展示了 0.6V 电压下 H_2 -SOFC

与DA-SOFC两种燃料电流密度分布云图。当电流密度较大时,氨吸热分解导致电池局部温度降低,且由于氨在电池内部裂解产生氢气,氢气摩尔分数随之升高;随着电化学反应持续消耗氢气,沿流动方向电池内部氢气摩尔分数出现了峰值,但相较于 H_2 -SOFC而言,DA-SOFC内部氢气平均摩尔分数更低,从而导致在低电压下的燃料利用率和电流密度更低。在0.8V电压下,DA-SOFC内部氢气摩尔分数为0.496, H_2 -SOFC内部氢气摩尔分数为0.554,相对降低了10%,此时两者性能相差 $0.012A/cm^2$;随电压进一步降低至0.65V,以氨为燃料SOFC和氢燃料SOFC性能差异增加至 $0.05A/cm^2$ 。模拟结果表明,在恒温条件下氨燃料SOFC性能降低并不显著,性能下降主要由于氨吸热分解导致的电池温度下降,若增加燃料流量以提高电池内部氢含量,则可有效缩小该性能差距。

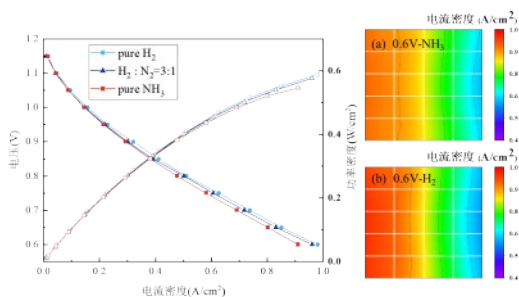


图4 恒温边界下不同燃料SOFC电池极化曲线与功率密度

Fig.4 Polarization curves and power density of SOFC using different fuels under constant-temperature boundary conditions

4.2 恒温边界条件下DA-SOFC性能分析

图5展示了在1023K、入口燃料流量 $5sccm/cm^2$ 条件下 NH_3 -SOFC电池整体及各分区的I-V-P曲线及相应的电流密度分布云图。沿流动方向各分区I-V性能与电池整体性能之间存在明显差异。在0.8V电压下(图5(c)),入口区域X1分区与出口区域X4分区的电流密度相差 $0.08A/cm^2$;在0.6V时(图5(a)),局部电流密度差异达到 $0.34A/cm^2$,相较于0.8V时局部电流密度差异 $0.16A/cm^2$ 提高了 $0.18A/cm^2$,其电流密度分布CV也从0.8V的0.08升为0.6V下的0.13,表明随着电压下降,电流密度不均匀性升高,电池的局部电化学行为导致电池分区间电流密度的差异明显,进而极易引发恶劣工况。

随电压降低各分区性能差异增大,结合图6沿燃料流动方向阳极支撑层与流道交界处组分变化曲线可以分析,由于氨气在电池内部吸热分解产生

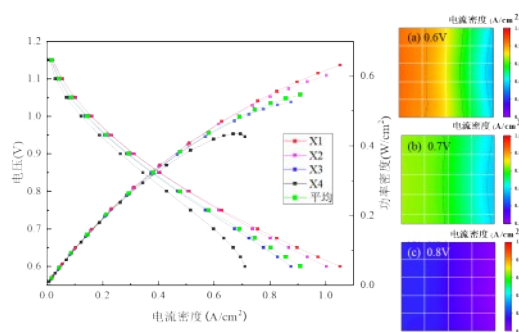


图5 恒温边界下SOFC整体及分区的极化曲线与功率密度

Fig.5 Polarization curves and power density of SOFC and segments under isothermal boundaries

氢气,前两个分区极化曲线在低电压下保持线性变化,具有良好电化学性能。在0.8V下X1分区功率密度高达 $0.41W/cm^2$,随着氨裂解所产生的氢气在电池内部发生电化学反应不断消耗,沿流动方向各分区电化学性能也随之下降,X4分区功率密度在0.8V电压下为 $0.38W/cm^2$ 。在电压低于0.65V后,电流随电压的降低逐渐减小。结合图7所示的各分区燃料利用率随电流密度变化可得知,随着入口处分区电流密度升高,燃料消耗量显著增加,末尾分区燃料利用率高达83%,导致末尾分区出现燃料短缺现象。

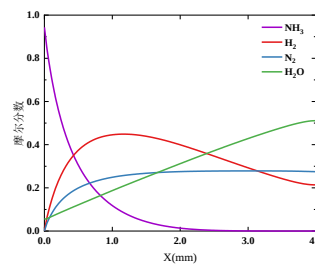


图6 沿燃料流动方向组分变化

Fig.6 Composition variation along the fuel flow direction

图8为恒温边界下SOFC内部各分区极化损失,活化过电势整体变化较小,最高仅为14%,故在此不进行详细绘图分析。在靠近入口的X1分区,因燃料充足而浓差过电势较小,随着电流密度增加,其变化幅度也较小,最大值为0.13V;欧姆过电势随电流密度增加近似呈线性增长趋势,X1区欧姆过电势最大值达到0.42V。在X4分区,由于燃料短缺,在大电流密度 $0.9A/cm^2$ 时浓差过电势急速上升至0.25V,X4分区欧姆过电势相较X1更低,在大电流密度 $0.9A/cm^2$ 时为0.31V。在同一工况下,X1、X4两个分区欧姆过电势最大相差0.11V,浓差过电势相

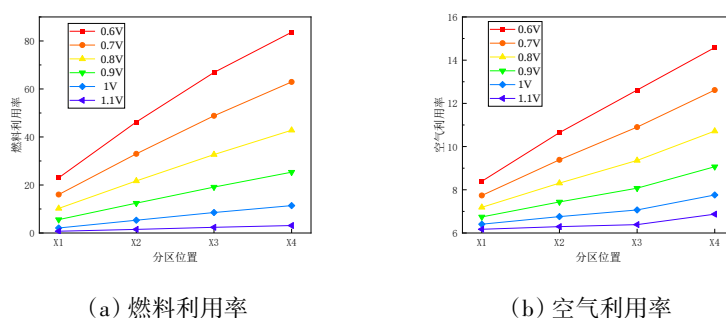


图7 SOFC分区燃料利用率和氧气利用率变化曲线

Fig.7 The variation curves of SOFC segment fuel utilization and oxygen utilization

差0.12V。

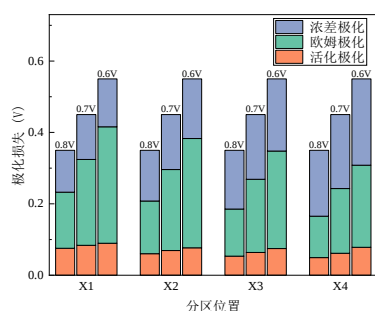


图8 不同电压下恒温边界条件SOFC内部各分区极化损失

Fig.8 Polarization losses in different zones under varying current densities under isothermal boundaries

4.3 换热边界条件下DA-SOFC性能分析

图9为换热边界条件下不同燃料SOFC电池极化曲线与功率密度,结合图10中不同电压对应的电流密度与平均温度可知,由于电化学放热在电池内部累积,换热边界条件下 H_2 -SOFC与DA-SOFC随工作电压降低性能差异更为显著。在高电压区时,氨分解所需吸热量超过氢气电化学反应的放热量,导致电池平均温度降低,因此换热边界条件下的电池性能较差,在0.9V时,电池平均温度为1017K,电流密度较恒温条件低0.04A/cm²。低电压下情况则相反,此时电池内部放热占主导,换热条件下平均温度升高至1051K,电流密度较恒温条件提高0.09A/cm²。然而,受氨裂解反应持续吸热的影响,氨燃料SOFC性能低于纯氢燃料SOFC,在相同换热边界条件下,两者电流密度相差0.08A/cm²。上述结果表明,热边界条件对氨燃料SOFC的性能影响显著,其作用机制主要源于对电池内部温度分布与热平衡状态的调控。

图10所示为两种边界条件下不同电压的性能与电池平均温度。在高电压工况下电化学反应热

与欧姆热生成速率相对缓和,热量量生成小于耗散量,由于换热边界条件下电池与周围换热热量有限,进一步导致更低的电池温度与电流密度。随着工作电压降低、电流密度升高,电化学反应进一步加剧,氨分解所需热量未明显增多的情况下电化学反应显著增加,进而导致换热边界条件下电池整体温度水平上升,进一步导致电池性能增加。

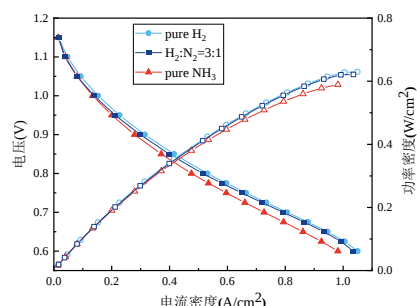


图9 换热边界下不同燃料SOFC电池极化曲线与功率密度

Fig.9 Polarization curves and power density of SOFC using different fuels under heat transfer boundary

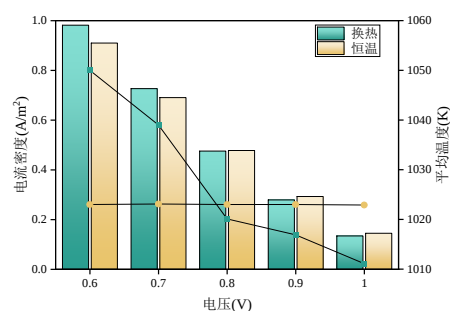


图10 不同电压下电流密度及平均温度

Fig.10 Current density and average temperature at the same voltage

图11为换热边界条件、燃料流量5sccm/cm²下,SOFC电池整体及各分区的极化曲线以及电流密度和温度分布。在0.8V、0.7V和0.6V时,分区电流密

度与总电流密度的最大偏差分别为4.7%、11%和26%。由于氨吸热分解反应的存在,X2段电化学性能略优于X1段,两者都表现出高于平均值的性能。与1023K的恒温条件相比,电流分布显示出更高的不均匀性。在0.7V和0.6V下,CV值分别为0.09和0.16,相对于恒温条件提高了23.8%和46.5%。这一变化主要源于电池内部的热效应,随着电流密度增

大,欧姆热与反应热等放热量上升,而在换热边界条件下电池与外界热交换有限,导致平均反应电流较低区域的温度略有升高。温度上升进一步促进了电化学反应,加速了燃料消耗,使得流道末段分区出现明显的电流密度下降与燃料饥饿现象。在0.6V时,X4段的 H_2 摩尔分数为0.021,浓差极化为0.11V,与恒温边界条件相比过电位增加了47%。

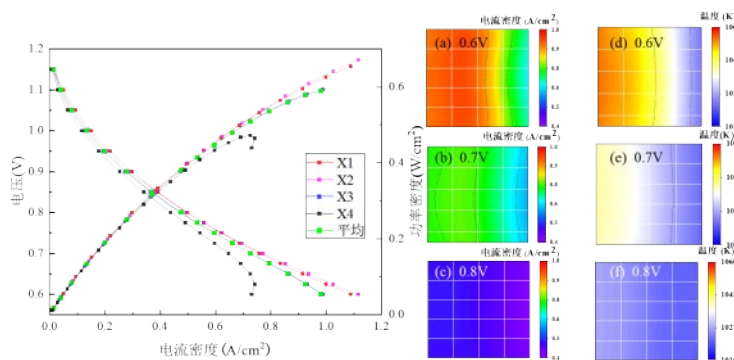


图11 换热边界下SOFC电池及分区的极化曲线与功率密度

Fig.11 Polarization curves and power density of SOFC and segments under heat transfer boundary

如图12所示为换热边界条件下各分区的极化损失构成。位于燃料入口侧的X1分区燃料供应充足,局部电流密度较大,导致其欧姆过电势随电压降低迅速增长,浓差过电势整体变化幅度较小,在0.6V时欧姆过电势达到0.32V,浓差过电势为0.27V。相比之下位于燃料出口侧的X4分区因燃料饥饿导致在燃料供应严重不足的情况下欧姆过电势随电压降低而未出现明显变化,0.6V时仅为0.11V,而浓差过电势则急剧攀升至0.39V,反应物浓度过低对电化学反应速率的强烈抑制作用。

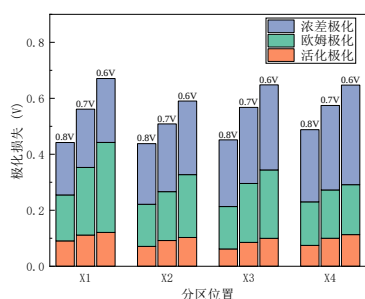


图12 不同电压下换热边界条件SOFC内部各分区极化损失

Fig.12 Polarization curves and power density of SOFC and segments under heat transfer boundary

在0.7V恒定电压下,两种边界条件下不同入口流量对应的各分区电流密度分布如图13所示。在恒温边界条件下,电池性能主要受燃料流量影响。

氨的吸热分解反应集中发生在X1分区,此时氨分解产氢速率高于氢在电池内的电化学消耗速率,导致氢平均摩尔分数初步上升;沿流道方向,氨含量显著下降,至末尾分区时氨分解产氢速率已低于氢的电化学消耗速率,氢平均摩尔分数转而降低,相应各区电流密度沿流向呈现先增后减的趋势。图13(b)进一步显示,在换热条件下电化学反应放热与氨分解吸热对电池性能的影响更为显著。在低流量条件(3.5sccm/cm²)下,燃料限制使电化学反应主要集中于电池前半段,电流密度变化趋势与恒温工况相似;当流量提高至7.5sccm/cm²时,氨分解吸热增强导致前半段温度下降,同时氨在X2分区继续分解,电池性能受温度与氢含量的共同影响,各分区性能差异减小,电流密度最大差值仅为0.11A/cm²;当流量进一步增至10sccm/cm²时,过高的氨含量加剧吸热降温效应,同时分解产生的 N_2 降低了氢分压,反而导致电池性能下降。

5 结论

在大面积氨燃料SOFC中,多物理场与反应过程紧密耦合,导致反应物浓度与电流密度呈高度非均匀分布,进而引发电池性能的空间不均匀性。这种分布不均最终会加速性能衰减并诱发局部结构损伤。为此,本研究建立了阴极分区氨燃料SOFC

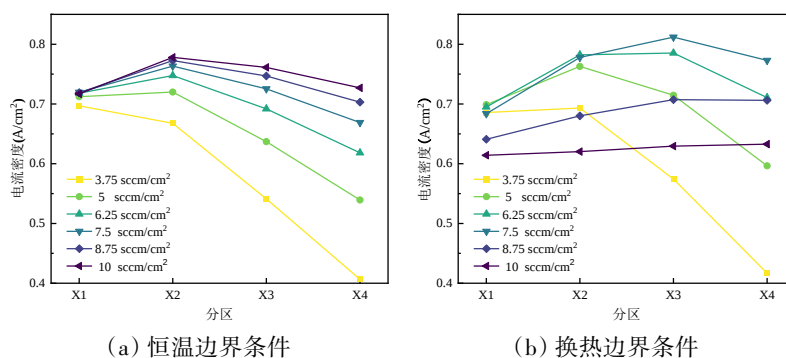


图13 不同入口流量下各分区电流密度分布

Fig.13 Current density distribution across different inlet flow zones under different inlet flow

数值模型,以探究其性能不均匀性问题。对比了氨燃料SOFC和氢燃料SOFC性能的差异,探讨了影响各分区电学特性显著不均匀的主要因素,并分析了热边界条件对局部特性的影响,从而为评估与缓解局部恶劣状况提供了理论依据与方法。主要结论如下:

(1)直接氨燃料SOFC性能与氢燃料SOFC性能相差较小,在恒温条件0.65V电压下,两者电流密度仅相差0.05A/cm²。高电压区间内,氢燃料SOFC的开路电压略高于直接氨燃料SOFC。随着电压降低,氨裂解吸热导致电池平均温度下降,内部氢气平均摩尔分数降低,二者性能差异逐渐扩大。

(2)DA-SOFC各分区电流分布显著不均匀,随着电流增加,在0.6V下,分区间电流密度差异可达0.34 A/cm²。燃料入口分区因反应物充足性能较好,出口分区则因燃料短缺导致电化学性能大幅下降。

(3)换热边界条件下,电化学反应放热导致电池温度骤升,温度分布不均加剧了电流分布的不均匀性,进而诱发局部恶劣工况。在0.7V和0.6V下,电流分布变异系数分别为0.09和0.18,较恒温条件恶化24%和47%。

参考文献

- [1] Kannan D, Shankar K M, Gholipour P. Paving the way for a green transition through mitigation of green manufacturing challenges: a systematic literature review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **368**: 132578.
- [2] Peng J X, Huang J, Wu X L, et al. Solid oxide fuel cell (SOFC) performance evaluation, fault diagnosis and health control: a review[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, **505**: 230058.
- [3] 李佳琪, 徐潇源, 严正. 大规模新能源汽车接入背景下的电氢能源与交通系统耦合研究综述[J]. *上海交通大学学报*, 2022, **56**(3): 253-266.
- Li J Q, Xu X Y, Yan Z. A review of coupled electricity and

hydrogen energy system with transportation system under the background of large-scale new energy vehicles access[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2022, **56**(3): 253-266.

- [4] Shabri H A, Othman M H D, Mohamed M A, et al. Recent progress in metal-ceramic anode of solid oxide fuel cell for direct hydrocarbon fuel utilization: a review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, **212**: 106626.
- [5] Hossain F M, Hasanuzzaman M, Rahim N A, et al. Impact of renewable energy on rural electrification in Malaysia: a review[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2015, **17**(4): 859-871.
- [6] Wojcik A, Middleton H, Damopoulos I, et al. Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, **118**(1/2): 342-348.
- [7] Wan Z J, Tao Y K, Shao J, et al. Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, **228**: 113729.
- [8] Kishimoto M, Furukawa N, Kume T, et al. Formulation of ammonia decomposition rate in Ni-YSZ anode of solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(4): 2370-2380.
- [9] Lai Y C, Wang Z, Cui D A, et al. Thermal impact performance study for the thermal management of ammonia-fueled single tubular solid oxide fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(6): 2351-2367.
- [10] Zendrini M, Testi M, Trini M, et al. Assessment of ammonia as energy carrier in the use with reversible solid oxide cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(58): 30112-30123.
- [11] Hung Y T, Shy S S. A pressurized ammonia-fed planar anode-supported solid oxide fuel cell at 1 - 5 atm and 750 - 850°C and its loaded short stability test[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(51): 27597-27610.
- [12] Shy S S, Hsieh S C, Chang H Y. A pressurized ammonia-fueled anode-supported solid oxide fuel cell: Power performance and electrochemical impedance measurements[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, **396**: 80-87.
- [13] Stoeckl B, Subotić V, Preininger M, et al. Characterization and performance evaluation of ammonia as fuel for solid oxide fuel cells with Ni/YSZ anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, **298**: 874-883.
- [14] Guo Y Q, Pan Z F, An L. Carbon-free sustainable energy

- technology: Direct ammonia fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, **476**: 228454.
- [15] Kishimoto M, Muroyama H, Suzuki S, et al. Development of 1 kW-class ammonia-fueled solid oxide fuel cell stack[J]. *Fuel Cells*, 2020, **20**(1): 80–88.
- [19] Wu Y H, Liu H K, Wang Y F, et al. Spatially resolved electrochemical performance and temperature distribution of a segmented solid oxide fuel cell under various hydrogen dilution ratios and electrical loadings[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, **536**: 231477.
- [20] Ravussin F, Van herle J, Autissier N, et al. Local current measurement in a solid oxide fuel cell repeat element[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(2/3): 1035–1040.
- [21] Metzger P, Friedrich K A, Müller-Steinhagen H, et al. SOFC characteristics along the flow path[J]. *Solid State Ionics*, 2006, **177** (19/20/21/22/23/24/25): 2045–2051.
- [22] Zhang J H, Guo H D, Lei L B, et al. Experimental investigation of fuel starvation on industrial-sized solid oxide fuel cells using segmented cathodes and area specific resistances[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, **562**: 232725.
- [16] Zaghloul M A S, Mason J H, Wang M H, et al. High spatial resolution temperature profile measurements of solid-oxide fuel cells[J]. *Applied Energy*, 2021, **288**: 116633.
- [17] Guk E, Venkatesan V, Babar S, et al. Parameters and their impacts on the temperature distribution and thermal gradient of solid oxide fuel cell[J]. *Applied Energy*, 2019, **241**: 164–173.
- [18] Jasiński M, Ziewiec K, Wojciechowska M, et al. In situ infrared thermography of full-scale solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, **442**: 227221.
- [23] Chi Y, Lin J, Li P, et al. Investigating the performance of a solid oxide electrolyzer multi-stack module with a multiphysics homogenized model[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, **594**: 234019.
- [24] Navasa M, Miao X Y, Frandsen H L. A fully-homogenized multiphysics model for a reversible solid oxide cell stack[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(41): 23330–23347.
- [25] Lee S, Kim H, Yoon K J, et al. The effect of fuel utilization on heat and mass transfer within solid oxide fuel cells examined by three-dimensional numerical simulations[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, **97**: 77–93.
- [26] Babaie Rizvandi O, Miao X Y, Frandsen H L. Multiscale modeling of degradation of full solid oxide fuel cell stacks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(54): 27709–27730.
- [27] Nemati A, Rizvandi O B, Mondy F, et al. Detailed 3D multiphysics modeling of an ammonia-fueled solid oxide fuel cell: Anode off-gas recirculation and Ni nitriding degradation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, **308**: 118396.
- [28] 付全荣, 魏伟, 刘凤霞, 等. 固体氧化物燃料电池连接体新结构设计及性能优化[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2019, **31**(5): 1–8.
- Fu Q R, Wei W, Liu F X, et al. New structure design and performance optimization of solid oxide fuel cell connector[J]. *Journal of Changzhou University (Natural Science Edition)*, 2019, **31**(5): 1–8.
- [29] Dong S K, Jung W N, Rashid K, et al. Design and numerical analysis of a planar anode-supported SOFC stack[J]. *Renewable Energy*, 2016, **94**: 637–650.
- [30] Mehdizadeh Chellehbari Y, Adavi K, Sayyad Amin J, et al. A numerical simulation to effectively assess impacts of flow channels characteristics on solid oxide fuel cell performance[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, **244**: 114280.
- [31] Zhang X Q, Espinoza M, Li T S, et al. Parametric study for electrode microstructure influence on SOFC performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(75): 37440–37459.