链接:www.china-nengyuan.com/tech/98627.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

# 固体氧化物燃料电池的建模与动态仿真

阙加雄,杨双桥,左国坤,王蔚国

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所燃料电池与能源技术事业部,浙江宁波315201)

摘要:仿真技术是研究固体氧化物燃料电池并加快其商业化开发周期的重要方法之一。基于固体氧化物燃料电池的基本原理,即综合考虑电池内部的质量平衡、能量平衡和电化学反应过程,运用Matlab/Simulink建立了固体氧化物燃料电池的集总模型。运用此模型仿真了当负载发生变化时,电池的温度和输出功率的动态响应情况。并对单电池模型引入了基于电流的控制策略,用以保证在负载发生变化时单电池的安全运行。仿真结果表明此类简单的控制策略并不能保证电池的正常工作温度和良好的负载追随性,因此在商业化开发类似控制系统时,必须对系统加以更为完善的控制。

随着能源短缺和环境问题成为本世纪全球面临的最重要课题,固体氧化物燃料电池(SOFC)技术日益受到重视。

SOFC技术环境友好、高效,它通过电化学反应将化石燃料中的化学能直接转化为电能,几乎不排放任何氮氧化物和硫氧化物,同时能量转换方式不受卡诺循环限制,能量利用效率也大为提高。目前SOFC技术的实用化、商业化研究被广泛开展,其中对SOFC电池系统进行有效的控制是其中一个重要环节。但如果仅通过实际的SOFC系统进行研究需要大量资金和人力的投入,在实际操作中也有很多困难,因此基于SOFC的数学模型的研究方法被广泛采用,也被证明是相当经济有效。

在SOFC电池内部,主要包括以下三个动力学过程:

- (1)与燃料及空气流动以及电化学反应放热相关联的热动力学过程;
- (2)电池内化学组分分压变化所引起的电化学反应动力学过程;
- (3)与燃料及空气流动相关的流体力学动力学过程。

本文基于以上动力学过程,利用Matlab/Simulink建立了SOFC单电池的动态模型,研究了在负载发生变化时,电池的温度响应和输出功率响应,并引入了与之相应的控制策略,以保证电池的安全运行。

#### 1数学模型原理

详尽地计算流体力学(C

- FD ) 模型可以精确地反应电堆内部各个点上的温度及温度梯度 $^{[1]}$
- ,需要耗费大量的计算时间。本文对电池模型做了适当 的简化<sup>[1]</sup>
- ,主要考虑电池内部四个部分的温度分布:连接件、阳极气体、PEN(包括电池阳极、电解质及阴极)和阴极气体,如图1所示,这样的模型即为集总模型。



图 1 SOFC 集总模型

相耦合的复杂过程,需要将整个模型分为质量平衡、能量平衡以及电化学三个子模型进行分析。由于燃料气体为氢气,故本文所述模型仅考虑与氢气相关的化学反应及传热、传质过程,而没有考虑甲烷的重整过程。

1.1质量平衡子模型



链接:www.china-nengyuan.com/tech/98627.html 来源:新能源网 china-nengyuan.com

电池内部各组分的质量平衡主要考虑阴极侧空气流道中氧气的平衡和阳极侧氢气流道中氢气和水的平衡



链接:www.china-nengyuan.com/tech/98627.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

$$\frac{\mathrm{d}\overline{N_{i}}}{\mathrm{d}t}L=n_{i\mathrm{in}}-n_{i\mathrm{out}}+\frac{\sum\overrightarrow{s_{i}}A_{r}}{A_{f}},\tag{1}$$

式中:  $\overline{N_i}$  为流道内组分i的平均摩尔浓度; L 为流道长度; n为组分 i 流入或流出流道的摩尔通量; 5" 为气体通道内单位 面积组分 i 的生成或消耗的平均速率; Ar 为流道的横截面积; A<sub>1</sub>为气体通道与 PEN 板接触面面积。式(1)左边项为阳极侧 或阴极侧流道内气体组分(阳极侧为氢气和水蒸气,阴极侧 为氧气)随时间的变化率,右边第一项和第二项分别为单位 时间内进入和流出流道的气体组分, 第三项为由于电化学反 应,气体通道中单位时间内所产生或消耗的气体组分。由法拉 第定律, 氢气和空气中氧气的消耗速率以及水的生成速率分 别为式(2)和(3)。

$$\frac{\vec{s}_{H_2}}{\vec{s}_{O_2}} = -I/(2FA) \tag{2}$$

式中:I为负载电流;A为电池活性区域面积;F为法拉第常 数。

#### 1.2 能量平衡子模型

#### 1.2.1 燃料通道及空气通道

以下几个因素影响着通道内气体的热平衡:气体的流入 和流出,气体与 PEN 板及连接件之间的对流换热凹:

$$\frac{\mathrm{d}\rho C_{p}T_{g}}{\mathrm{d}t}L = [\rho C_{p}TV]_{g} - [\rho C_{p}TV]_{od} + \frac{\sum \overrightarrow{q_{i}}A_{i}}{A_{f}}, i \in (\mathrm{H}_{2},\mathrm{O}_{2},\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}) \ (4)$$

式中: $\rho$  为通道内气体的密度; $C_p$  为通道内气体的定压比热;  $T_g$ 为燃料通道或空气通道内气体的集总温度;V为通道内气 体的流速; q, 为通道内气体组分;对流的对流热流密度。式 (4)左边项为通道内气体内能的变化率,右边第一、二项分别 为单位时间内流入和流出通道的热量, 第三项对应气体与 PEN 及连接件之间对流换热,由牛顿冷却定律:

$$\overline{q_{g}^{*}} = -\overline{q_{s}^{*}} = h(\overline{T_{s}} - \overline{T_{g}}) \tag{5}$$

式中:h为对流传热系数。

对于 PEN 板,发生在 PEN 板内部的电化学反应放热,欧 姆热,与阴极和阳极气体之间的对流换热,以及与连接件之间 的热辐射影响着其热平衡[1]:

$$\frac{\mathrm{d}\rho C_{\mathrm{PEN}}\overline{T_{\mathrm{PEN}}}}{\mathrm{d}t}L = \frac{\sum \overline{q_i}A_i}{A_f} + \overline{G}_{\Omega}$$

$$\exists \mathbf{r}: C_{\mathrm{PEN}}, \overline{T_{\mathrm{PEN}}} \, \beta \mathrm{B} \mathbf{b} \, \mathrm{PEN} \, \, \mathrm{kob} \, \mathrm{tk} \, \mathrm{Ank} \, \mathrm{k} \, \mathrm{k} \, \mathrm{la} \, \mathrm{g}_{\Sigma} \, \mathrm{d} \, \mathrm{g}_{\Sigma}$$

边第一项包含了对流换热和热辐射; 第二项包含了电化学反 应放热和欧姆热。

#### 1.2.3 连接件

$$\frac{\mathrm{d}\rho C_i \overline{T_i}}{\mathrm{d}t} L = \frac{\sum_i \overline{q_i} A_i}{A_f} + \overline{G}_{\Omega}$$
(7)

式中: $C_i$ 、 $T_i$  分别为连接件的比热和集总温度。式(7)右边第 一项包含了对流换热和热辐射,第二项为欧姆热。

由斯特藩 - 玻耳兹曼定律, $\operatorname{PEN}$  与连接件之间的热辐射。  $q_e^i = -q_i^r = \sigma F_v(\overline{T_i}^4 - \overline{T_e}^4) \tag{8}$ 

$$q_c = -q_i = \sigma F_v (T_i - T_c)$$
 (8)

式中:σ为波尔兹曼常数,F,辐射系数。

#### 1.3 电化学子模型

燃料电池的工作电压由开路电压、欧姆极化、活化极化和 浓差极化四部分组成。

$$V = OCV - \eta_{obm} - \eta_{ac} - \eta_{con}$$
 (9)

开路电压表示外电路开路时,电池两极间的电压,可由 Nernst 方程[2]计算得到。

$$OCV = \frac{-\Delta G}{n_e F} = E_0 - \frac{RT_{\rm PEN}}{2F} \ln(\frac{P_{\rm H_2O}}{P_{\rm H_2} P_{\rm O_2}}) \eqno(10)$$

式中: E<sub>0</sub>=1.273 2-2.764 5× 10<sup>-4</sup>T<sub>PEN</sub> [2], 与 PEN 板温度有关。

欧姆极化是由于电池内阻以及连接件电阻所造成的电压

$$\eta_{\text{olum}} = R_{\text{olum}} \times I$$
 (11)

式中: Rom 表示电池的内部电阻,包括电子电阻和离子电阻。

活化极化是由于电化学反应要克服一定的势垒而产生的 电压损失,可由 Butler-Volmer 方程得到回

$$\eta_{\rm act} = \frac{RT_{\rm PEN}}{F} \sin h^{-1} (\frac{i}{2i_{0,\rm m}}) + \frac{RT_{\rm PEN}}{F} \sin h^{-1} (\frac{i}{2i_{0,\rm m}}) \quad (\ 12\ )$$

式中: iom, iom分别是阴极和阳极的交换电流密度间。浓差极化 是由于燃料消耗以及传输阻力等导致气体压力下降所造成的

$$\eta_{\mathrm{cm}} = OCV_{\mathrm{bulk}} - OCV_{\mathrm{maxt}} = \frac{RT_{\mathrm{BEN}}}{2F} \ln(\frac{P_{\mathrm{Hy}}^{\mathrm{bulk}} P_{\mathrm{Hy}}^{\mathrm{max}}}{P_{\mathrm{Hy}}^{\mathrm{Be}} P_{\mathrm{Hy}}^{\mathrm{max}}}) + \frac{RT}{4F}(\frac{P_{\mathrm{O_{i}}}^{\mathrm{bulk}}}{P_{\mathrm{O_{i}}}^{\mathrm{Be}}}) (13)$$

式中:Post 的表示输送通道内的气体压强;Post 表示反应活性 位置处的气体压强。

链接:www.china-nengyuan.com/tech/98627.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

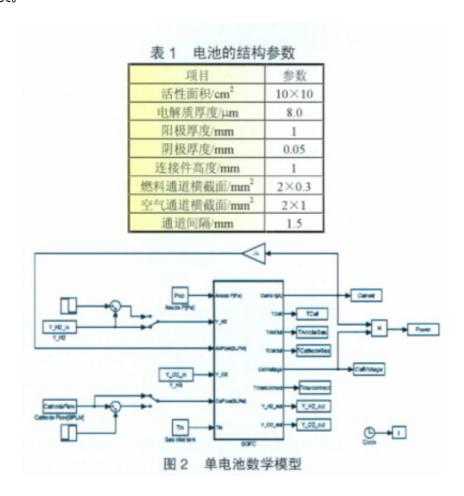
## 2仿真

#### 2.1模型建立方法

Simulink是MATLAB最重要的组件之一,它提供一个动态系统建模、仿真和综合分析的集成环境,可方便地进行模型的交互和扩展。本文根据以上数学模型,利用Matlab/Simulink建立了10cm x 10cm阳极支撑平板式SOFC单电池的动态模型。电池的结构参数如表1。

图2是用Matlab/Simulink建立的单电池数学模型。

通过式(1)~(13)相耦合,设定SOFC单电池的工作条件,给SOFC电池入口气体成分、流速,即可对SOFC的整个工作过程进行仿真。



#### 2.2控制条件

对于固体氧化物燃料电池,随着负载的变化,燃料利用率会发生变化。当燃料利用率超过90%时,电池会因为内部燃料气体耗尽而永久性损坏 $^{[5]}$ 。可采用基于电流的燃料控制策略 $^{[6]}$ 

,即通过保持固定的燃料利用率来保证电池内部的燃料不致耗尽,保障电池的安全、稳定运行。



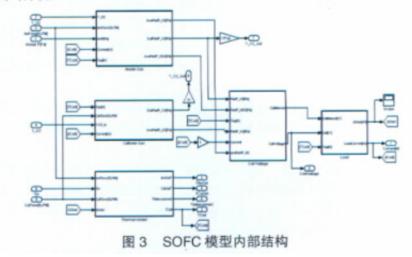
链接:www.china-nengyuan.com/tech/98627.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

$$\overset{\bullet}{N}_{\text{fuel,in}} = \frac{I}{4UF} \tag{14}$$

式中:U为燃料利用率,本模型中,U=85%。

电池的基本工作条件如下: 电池人口处燃料和空气温度 均为 1 073 K,燃料气体为纯氢气,空气摩尔分数组成:0.21O<sub>2</sub>, 0.79N<sub>2</sub>,电池的稳态工作温度为 1 073 K。图 3 为 SOFC 模型内 部结构。



# 2.3结果与分析

根据建立的模型仿真了在保持燃料利用率不变和阴极空气流量不变的条件下,电池由空载变为负载电流为50A时,系统的动态响应,过程如图4所示。

链接:www.china-nengyuan.com/tech/98627.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

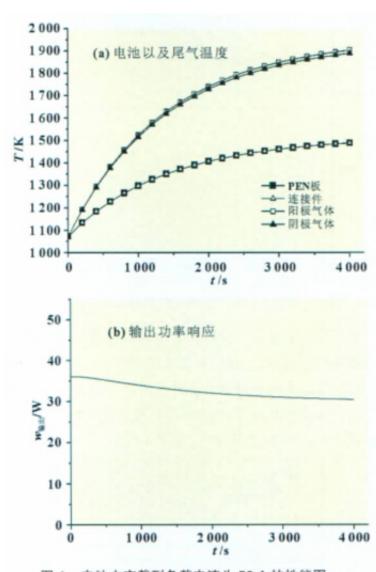


图 4 电池由空载到负载电流为 50 A 的性能图

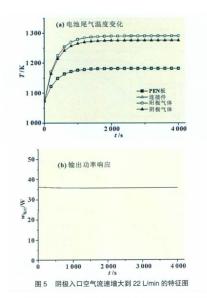
阴极空气入口流速为5.5276L/min,阳极H2入口流速随负载电流I按照式(14)变化,温度均为1073K。加上负载后,电池及出口处尾气的温度均上升,这是由电池内部电化学反应放热及欧姆放热所致。PEN板温度与连接件温度非常接近(在图中两条曲线重合),这是因为连接件与PEN板之间有很强的热传导及热辐射。另外由仿真结果可以看出,电池温度达到稳态所需时间较长,约103数量级,且电池温度上升幅度很大,约300K。SOFC在正常工作时,温度在稳定工作点附近的波动不宜过大(~10K),故其温度需要加以控制。电池输出功率达到稳态所需要的时间比较长,说明其负载追随性能还需要加强[7]。

保持以上工作条件不变,阴极入口空气流速增大到22L/min,系统的动态响应过程如图5所示。可见,电池各部分的温度均明显下降,这是因为增大空气流量,气体与PEN板和连接件之间的对流换热增强,有利于降低电池的温度。同时电池温度和电池输出功率达到稳态所需的时间也明显减少。

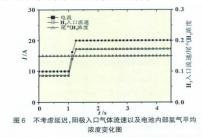
因此可以考虑通过调节空气流速来调节电池温度,并改善其负载追随性。

链接:www.china-nengyuan.com/tech/98627.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

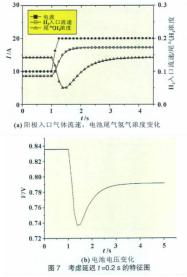


实际物理系统中,燃料在管道内的传输以及燃料的预处 理过程均存在着延迟,在以上仿真过程中,采用了基于电流的 燃料控制策略来保持固定的燃料利用率,但并未考虑这种延迟。在这种理想状况下,当负载发生变化时,燃料气体的入口 流速按照等式(14)正比变化,如图6所示。



由于燃料的供应不存在延迟,当负载电流发生变化时,供给燃料电池的燃料气体流量能够时刻跟随电流的变化,保持固定的燃料利用率,保证电池内部的燃料气体不致耗尽。

但当考虑实际物理系统的延迟, 负载发生变化时, 实际进入电池活性区域的燃料气体量不能及时跟随上负载电流的变化, 如图 7 所示, 延迟时间  $t=0.2~\mathrm{s}$  时, 当负载电流由  $10~\mathrm{A}$  以  $50~\mathrm{A/s}$  的速率增大到  $20~\mathrm{A}$  时, 电池阳极气体入口速率以及电池尾气氢气浓度及电池电压发生变化。当负载发生变化时, 由于延迟, 供给燃料电池的燃料气体不能及时跟随负载电流的变化, 电池内部的燃料气体浓度在很短的时间内急剧降低, 有



可能损坏电池。电池的输出电压能够实时反映电池内部燃料 气体的浓度,可考虑通过电池的输出电压时监测电池内部气 体浓度。



链接:www.china-nengyuan.com/tech/98627.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

#### 3结论与讨论

以上建立的模型能够很好地反应负载发生变化时,固体氧化物燃料电池的动态响应。所采用的基于电流的燃料控制 策略在理想情况下,能够保证电池内部的燃料气体不致耗尽。

但实际燃料供应系统由于存在延迟,必须采取更为完善的控制方法,保证系统的安全、稳定运行。

另外,在实际的固体氧化物燃料电池系统中,为了防止电池固体材料因热应力过大而损坏,对其内部的温度梯度分布亦有严格的限制。本文所建立的集总模型不能反应电池内部的温度梯度,因此需要进一步完善,将电池进行一维或二维离散,得到更为完善的模型,便于控制系统的设计。

同时,本文也没有从系统的角度,考虑固体氧化物燃料电池系统中的电池堆前置燃料处理、后置尾气回收处理等子 系统的相互影响因素,这部分内容将在后续工作中深入研究。

# 参考文献:

[1] RECKNAGLE K P, WILLIFORD R E, CHICK L A. Three-dimen-sionalt hermo-fluid electro- chemical modeling of planar SOFC stacks [J]. Journal of Power Sources , 2002 , 113:109-114.

[2] CAMPANARIS, IORA P. Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry [J]. Journal of Power Sources, 2004, 132:113-126.

[3]SELIMOVIC A.Modeling of Solid Oxide Fuel Cells Applied to the Analysis of Integrated Systems with Gas Turbines[D].weden:Lund University, 2002.

[4]AGUIAR P , ADJIMAN C S,BRANDON N P.Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell.I: model-based steady-state performance[J].Journal of Power Sources , 2004 , 38:120-136.

[5]PADULLE'S J , AULT G W , MCDONALD J R.An integrated SOFC plant dynamic model for power systems simulation[J].Journal of Power Source , 2000 , 86:495-500.

[6] MUELLER F, BROUWER J, JABBARI F. Dynamic simulation of an integrated solid oxide fuel cell system including current-based fuel flow control [J]. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2006, 3:144-155.

[7]FERRIARI M L , MAGISTRI L A , MASSARDO F S.Proceedings of the control system for solid oxide fuel hybrid systems[J].ASME,Reno-Tahoe , 2005 , 6: 1-9.

原文地址: http://www.china-nengyuan.com/tech/98627.html