

可逆固体氧化物电池脉冲电解制氢过程的 电热平衡研究

王浩宇¹ 沈佳杰¹ 程付鹏² 关成志^{2,3} 肖国萍^{2,3} 王建强^{2,3}

1(上海海事大学 上海 201306)

2(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

3(上海氢程科技有限公司 上海 201800)

摘要 可逆固体氧化物电池(Reversible Solid Oxide Cells, RSOC)是一种高效的能量转化装置,适用于大规模存储波动性可再生能源。但 RSOC 电堆在 700~900 °C 的高温环境中工作时容易产生较大的内部温度梯度,导致电堆内部热应力的产生和电堆性能的衰减。对此,本文提出了一种基于长脉冲周期动态电解的 RSOC 电堆运行模式来降低电堆内的温度梯度。采用 COMSOL 软件建立平板式 RSOC 多物理场耦合模型,通过设定不同脉冲时序,研究了动态操作对 RSOC 系统温度、温度梯度和氢气生成速率的影响。结果表明,动态操作可以稳定系统温度,并显著降低系统内温度梯度,在电压为 1.2 V、1.3 V 和 1.4 V 时,系统内温度梯度分别降低了 43%、44% 以及 46%;脉冲电解会损失部分氢气生成速率,电压越低损失越小,在 1.2 V 时损失不足 7%。

关键词 可逆固体氧化物电池, 储能, 温度梯度, 脉冲电解

中图分类号 TB35

DOI: 10.3724/j.0253-3219.2026.hjs.49.250115

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2026.49.250115

Electro-thermal balance in hydrogen production *via* pulse electrolysis using Reversible Solid Oxide Cells

WANG Haoyu¹ SHEN Jiajie¹ CHENG Fupeng² GUAN Chengzhi^{2,3} XIAO Guoping^{2,3} WANG Jianqiang^{2,3}

1(Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

2(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

3(Shanghai Hyenergy Technology Co., Ltd., Shanghai 201800, China)

Abstract [Background] Reversible Solid Oxide Cells (RSOCs) represent a high-efficiency energy conversion technology suitable for large-scale storage of intermittent renewable energy. However, when RSOCs operate in high-temperature environments between 700 °C and 900 °C, significant internal temperature gradients tend to be generated, causing thermal stress and performance degradation. [Purpose] This study aims to propose a dynamic operation mode based on long-pulse periodic electrolysis to reduce temperature gradients in RSOC stacks. [Methods]

中国科学院前瞻战略科技先导专项(No.XDA0400000)、上海市 2023 年度“科技创新行动计划”科技支撑碳达峰碳中和项目(No.21DZ1207700, No.23DZ1201803)和上海市青年科技英才扬帆计划(No.21YF1456100)资助

第一作者: 王浩宇, 男, 2000 年出生, 2025 年毕业于上海海事大学, 现为硕士研究生, 研究领域为固体氧化物电解池模型仿真技术

通信作者: 程付鹏, E-mail: chengfupeng@sinap.ac.cn; 关成志, E-mail: guanchengzhi@sinap.ac.cn

收稿日期: 2025-03-19, 修回日期: 2025-05-22

Supported by Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA0400000), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No.21DZ1207700, No.23DZ1201803) and the Shanghai Sailing Program (No.21YF1456100)

First author: WANG Haoyu, male, born in 2000, graduated from Shanghai Maritime University in 2025, master student, focusing on simulation of solid oxide electrolysis cell

Corresponding author: CHENG Fupeng, E-mail: chengfupeng@sinap.ac.cn; GUAN Chengzhi, E-mail: guanchengzhi@sinap.ac.cn

Received date: 2025-03-19, revised date: 2025-05-22

An RSOC fuel cell stack operation mode based on long pulse cycle dynamic electrolysis was proposed to reduce the temperature gradient within the fuel cell stack, and the COMSOL software was employed to establish a planar RSOC multi-physics coupled model. Then the effects of different pulse sequences on system temperature, temperature gradients, and hydrogen production rates were analyzed, and compared with experimental results. **[Results]** Results show that dynamic operation stabilizes system temperature and significantly reduces temperature gradients. At voltages of 1.2 V, 1.3 V, and 1.4 V, temperature gradients decreased by 43%, 44%, and 46% respectively. While pulsed electrolysis reduces hydrogen production rates, the loss remains minimal at lower voltages, with less than 7% loss at 1.2 V. **[Conclusions]** The results of this study demonstrate that the proposed long pulse cycle dynamic electrolysis based approach can be effectively applied to reducing the temperature gradient within the RSOC fuel cell stack.

Key words Reversible solid oxide cell, Energy storage, Temperature gradient, Pulse electrolysis

化石燃料的传统能源体系提供了稳定的能源供应,不受天气等自然因素的干扰,但这种长期的依赖已经造成了严重的环境破坏和资源耗竭问题^[1]。目前,全球能源正经历一场向高效、清洁、多元化的转型,风能和太阳能等清洁能源的大规模应用,已成为这一转型的关键趋势。然而,由于清洁能源存在时间与季节上的波动性,因此需要有效的储能技术来平衡供需^[2]。氢能作为一种能量密度高、来源广泛且无污染的清洁能源,已经成为新能源研究的焦点^[3-4]。氢能的发展对于我国能源结构的转型至关重要,自“十四五”规划以来,氢能已被提升至国家战略层面^[5-6]。在氢能的生产和应用领域,可逆固体氧化物电池(Reversible Solid Oxide Cell, RSOC)提供了一种高效且可靠的方法。RSOC具备双向运行的能力,既能在固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)模式下利用氢气作为燃料进行零碳发电,又能在固体氧化物电解池(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)模式下通过电解水蒸气制氢^[7-11],通过施加电压的不同即可实现在两模式间的切换。固体氧化物燃料电池以其高效、清洁、全固态结构和高温运行特性,直接将化学能转化为电能,避免了卡诺循环的限制,电化学转化效率高,热电联产效率可超过85%。同时,固体氧化物电解池的制氢效率也超过80%。RSOC在大规模制氢和用氢方面具有明显优势,随着国内氢能产业的蓬勃发展,这项技术受到了广泛关注并迅速发展,预计不久的将来将实现商业化应用^[12-15]。目前,RSOC的运行寿命和稳定性是其商业化道路上亟需解决的技术难题之一^[16]。在高温(700~900 °C)运行过程中,电堆在制氢或发电时的吸热和放热特性,以及电流通过时产生的焦耳热,导致电堆内部温度分布不均,易产生较大的温度梯度,从而引发热应力,这可能导致电堆机械结构的不稳定性,例如变形、蠕变和裂缝等问题,从而增加了结构失效和气体泄漏的风险^[17-19]。因

此,如何降低电堆内部的温度梯度,实现更均匀的温度分布,对于提升系统性能和延长使用寿命至关重要。

许多学者对RSOC的温度分布进行了深入的分析,陈涵铭^[20]通过三维SOEC数值模型研究了不同操作条件下的SOEC的温度分布规律,发现采用大的入口流量可以降低整体温度,适当降低空气流量可以改善电池温度的均匀性,最大温度梯度出现在燃料进气侧肋下的电解质层中。杨治^[21]建立了用于水和二氧化碳共电解的SOEC三维数学模型,研究发现操作温度升高,电解池性能显著提升,相比于顺流模式,逆流模式下电解池的温度分布更均匀。熊星宇^[22]建立了5层平板式电堆的数值模型,分析了应用不同长宽比单电池时其电堆的热应力变化,结果显示长宽比增加到2.8:1时,与最常见的1:1正方形单电池相比,应力分布的幅度可以减小40%以上。王世学^[23]分析并评述了各测温技术应用到SOFC温度测量研究中的优缺点及其适用场合,详细介绍了热电偶(Thermocouple, TC)、电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)、微型热敏电阻阵列(Micro Calorimetric Thermistor Array, MCTTA)、红外测温(Infrared Thermometry, IR)和光纤布拉格光栅(Fiber Bragg Grating, FBG)等测温技术在SOFC温度测量中的应用,并指出分布式FBG温度测量技术将在SOFC温度分布测量中展现出其优势,是未来的发展趋势。丹麦技术大学Skafte等^[24]提出了一种新的RSOC运行操作方法,在传统的直流(Direct Current, DC)电解模式基础上添加快速反向脉冲形成交流电(Alternating Current, AC):直流电模式,即(AC:DC)模式,可解耦产氢速率和电池内部温度,通过控制脉冲形状、频率等参数来实现动态操作。结果表明,在脉冲周期为3.3 ms、平均电压为1.16 V时,采用新型AC:DC操作方法能够有效缓解热梯度,降低热应力和降解速率。此外,

该方法还展现出提高杂质耐受性、减少镍迁移等显著优势。

文献[25]揭示了可逆固体氧化物电池系统内部温度分布和机械应力特征的重要性,研究者们通过实验和数值模拟,分析了RSOC的几何结构和操作参数对温度的影响。然而,这些研究大多集中在静态工况或单向操作模式,对于可逆工作模式(即电解和燃料电池模式之间的切换)下的动态热-电耦合机制的研究尚不充分。Skafte的研究通过使用毫秒级快速切换的特定脉冲电压波形,展示了动态操作对温度梯度和面电阻的调节潜力,并证实了脉冲策略的有效性。然而,Skafte的研究仅限于特定波形脉冲,并未深入探讨其对系统其他参数的影响。鉴于此,本研究提出了一种多时间尺度耦合的动态调控策略。通过调整电压脉冲波形参数,将脉冲切换周期扩展至0.6 s、6 s和60 s三个不同的时间尺度,并在切换过程中引入开路电压以实现平滑过渡,从而减少电流过冲并提高系统稳定性。考虑到RSOC在高温环境下运行的特性及其复杂的密封结构,传统的实验方法难以直接观察到电池内部温度场和电流

密度的空间分布。因此,本研究将采用数值模拟方法来研究RSOC系统的鲁棒性,系统地探究不同时间尺度参数下电堆的性能响应特性,揭示在可逆操作模式中电-热-质传递的协同规律,旨在为提高RSOC的运行稳定性和综合性能提供理论依据。

1 模型建立

RSOC电堆由多个重复的单电池单元堆叠构成。如图1所示,每个单电池单元从上到下依次包括顶部连接体、燃料气通道、燃料电极、电解质、空气电极、空气通道以及底部连接体。RSOC具有对称和周期性的边界条件,重复流道单元,可以模拟RSOC电堆中发生的物理现象。

通过COMSOL Multiphysics 6.2软件构建其几何结构模型,基于目前研究中较为普遍的氢电极支撑型SOEC为主要架构,氧电极与电解质采用相同的厚度配置,以降低欧姆损耗,提高电池性能。此外,气体流道采用了正方形截面形状,并耦合多物理场,构建了可用于计算RSOC的三维数值模型。模型的具体几何参数见表1。

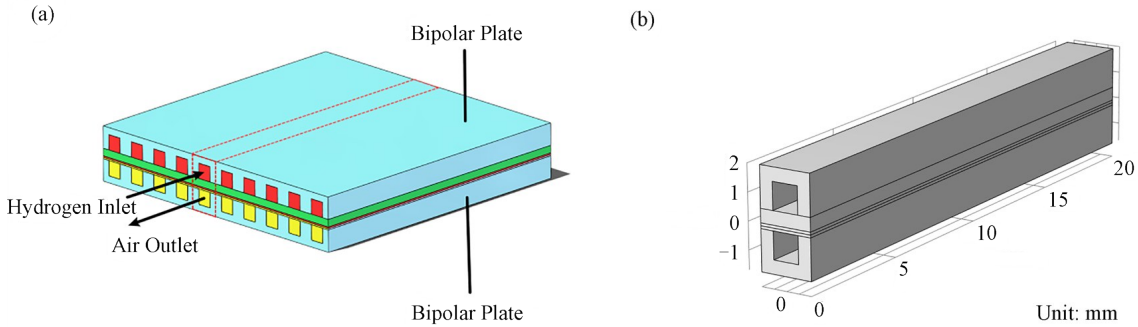


图1 平板式可逆固体氧化物单电池(a)和流道单元模型(b)示意图(彩图见网络版)

Fig.1 Diagrams of planar reversible solid oxide single cell (a) and channel-level unit model (b) (color online)

在构建其物理模型时,主要通过以下方程进行描述。使用Nernst方程确定电池的开路电压 E_{ocv} :

$$E_{ocv} = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln(p_{O_2}) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right) \quad (1)$$

式中: E_0 为标准状态下电池电动势; R 为理想气体常数; T 为绝对温度; F 为法拉第常数; p_i 为各物质的分压。在气体通道中,本文采用经典的Navier-Stokes方程进行描述,并结合连续性方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2)$$

$$\rho \frac{dV}{dt} = \rho g - \nabla p + \mu \nabla^2 V \quad (3)$$

式中: $\mathbf{v}$ 为速度; ρ 为密度; μ 为流体的黏度系数。而对于多孔电极内的流动,需引入Brinkman方程进行修正,并考虑孔隙阻力效应:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\rho}{\varepsilon} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\varepsilon \nabla p + \nabla \left[\mu \left(\psi - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{u} \right) \right] + \varepsilon \mathbf{F} \quad (5)$$

式中: ψ 为黏性张量; $\mathbf{F}$ 为动量损失; $\mathbf{u}$ 为矢量速度。系统的温度场由非稳态传热方程控制:

$$\rho_g \cdot C_{\rho,g} \cdot \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T) + Q_h \quad (6)$$

式中: $C_{\rho,g}$ 为气相比热容; λ_{eff} 为有效传热系数; Q_h 为热源项; $\mathbf{u}$ 为矢量速度。各方程间使用源项进行

表1 RSOC单元模型的结构参数^[26]
Table 1 Structural parameters of the RSOC unit model^[26]

几何结构 Geometric structure / mm	数值 Numerical value
电池长度 Cell length	20
连接体高度 Connector height	1.5
连接体宽度 Connector width	2
流道高度 Flow channel height	1
流道宽度 Flow channel width	1
燃料电极厚度 Fuel electrode thickness	0.5
空气电极厚度 Air electrode thickness	0.1
电解质厚度 Electrolyte thickness	0.1

耦合,可逆(Q_{re})与不可逆热源(Q_{ire})项为:

$$Q_{\text{re}} = \frac{a_v i T \Delta S}{2F} \quad (7)$$

$$Q_{\text{ire}} = a_v i (\eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}}) + \sum \frac{i^2}{\sigma} \quad (8)$$

式中: a_v 为活性比表面积; T 为绝对温度; ΔS 为各组分化学反应熵变; i 为电流密度; η_{act} 及 η_{conc} 分别为活化极化与浓差极化。

本文构建的三维瞬态RSOC模型涉及多个物理场进行耦合,需要同时求解动量、质量、能量和电荷守恒等方程^[27]。为平衡计算精度与效率,模型引入以下关键假设:

- 1) 模型中燃料气和空气均视为理想气体;
- 2) 流道内气体流动为层流;
- 3) 多孔电极视为各向同性和均匀渗透性材料;
- 4) 电化学反应发生在三相界面处。

此外,在构建和求解模型的过程中,必须全面考虑电堆操作参数的设定和各部分材料的选择。本研究中,空气和燃料气体采用逆流方式通入,为了尽可能地模拟真实条件,设定连接体包含接触电阻,并与周围环境进行辐射换热,设定环境温度为1 073.15 K。由于模拟的通道假定位于电堆中心附近,与其他重复通道相邻,因此设定通道单元的外部边界为对称条件。模型的主要边界条件及材料物理性质参数的具体设置,请参见表2和表3。

利用COMSOL软件对RSOC三维模型进行网格划分,为了验证计算结果的网格无关性并确保数值解不受离散化误差的影响,构建了6组由疏到密

表2 RSOC模型边界条件
Table 2 Boundary conditions of the RSOC model

操作参数 Operating parameters	数值 Numerical values
操作温度 Operating temperature / K	1 073.15
操作电压 Operating voltage / V	1.2, 1.3, 1.4
阳极入口速度 Anode inlet velocity / m·s ⁻¹	0.8
阴极入口速度 Cathode inlet velocity / m·s ⁻¹	1.6
阳极气体摩尔分数 Anode gas mole fraction	50% (H ₂)
阴极气体摩尔分数 Cathode gas mole fraction	50% (H ₂ O)
	21% (O ₂)
	79% (N ₂)

表3 RSOC模型物性参数^[26]
Table 3 Material properties of the RSOC model^[26]

操作参数 Operating parameter	数值 Numerical value
阳极密度 Anode density / kg·m ⁻³	6 570
阴极密度 Cathode density / kg·m ⁻³	6 870
电解质密度 Electrolyte density / kg·m ⁻³	5 480
连接体密度 Connector density / kg·m ⁻³	7 700
阳极比热容 Anode specific heat capacity / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	420
阴极比热容 Cathode specific heat capacity / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	390
电解质比热容 Electrolyte specific heat capacity / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	300
连接体比热容 Connector specific heat capacity / J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	660
电极孔隙率 Electrode porosity	0.4
电极渗透系数 Electrode permeability coefficient / m ²	1×10 ⁻¹⁰

(单元数分别为11 040、28 800、44 640、61 440、81 361、107 520)的网格模型,在电解质区域以及三相区域进行加密处理,最小单元尺寸为0.5。鉴于本文的主要研究为RSOC的动态脉冲电解制氢过程,图2(a)将仿真计算结果与文献[28]中的瞬态实验数据进行比较。使用相同的设计参数和操作条件,在1 s时将电压由1.3 V切换至0.8 V,电流密度的实验值与仿真值的相对误差均小于3%,从而证明了本文构建模型的有效性。图2(b)展示了在1.2 V时不同网格平均电流密度的计算值,单元数低于61 440时,电流密度开始出现显著变化;加密至107 520单元时电流密度收敛于0.308 A·cm⁻²,表明解已趋稳定。综

合考虑计算精度与计算时间,本研究最终选定 61 440 单元数作为最优网格方案。

鉴于本文的主要研究为RSOC的动态脉冲电解制氢过程,将计算结果与文献[28]中的瞬态实验数据进行比较。使用相同的设计参数和操作条件,在 1 s 时将电压由 1.3 V 切换至 0.8 V,电流密度的实验值与仿真值的相对误差均小于 3%,从而证明了本文构建模型的有效性。

2 结果和讨论

本研究采用脉冲电解模式相较于直流恒压电解增加了运行模式的切换,较大的电流突变可能造成电池的不可逆损伤,因此在脉冲电压间引入开路电

压(Open Circuit Voltage, OCV)用于缓解电流过冲以及浓度场恢复,电压脉冲波形如图 3 所示。具体而言,本研究采用了三阶脉冲电压调制策略,SOEC:OCV:SOFC 模式运行时长比例配置为 3:1:2。以 6 s 周期脉冲为例,系统首先以 1.3 V 的电解电压持续运行 3 s,接着进入 0.95 V 的开路电压状态,弛豫 1 s,最后在 0.8 V 电压下运行 2 s,如此循环往复(图 3 (b))。为验证不同电解电压下的结果一致性,实验设置了 1.2 V、1.3 V、1.4 V 三个电压等级,各个电压分别设置 0.6 s、6 s、60 s 三种跨数量级的时间尺度循环周期。通过对比分析不同动态工况下系统的时变特性及性能响应规律,为动态电解技术的工程优化提供理论依据。

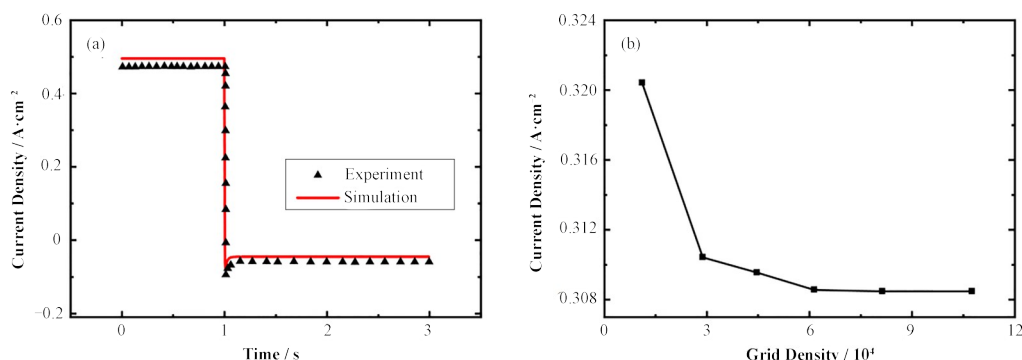


图2 I - V 曲线对比(a)及网格无关性验证(b)(彩图见网络版)
Fig.2 Comparison of I - V curves (a) and mesh independence verification (b) (color online)

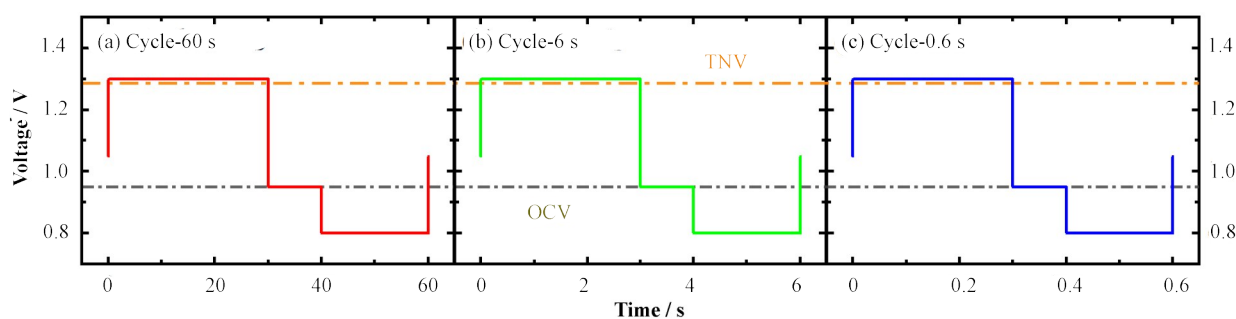


图3 不同周期电压脉冲曲线(彩图见网络版) (a) 60 s, (b) 6 s, (c) 0.6 s
Fig.3 Voltage pulse curves in different cycles (color online) (a) 60 s, (b) 6 s, (c) 0.6 s

2.1 温度分布

仿真结果表明,在 1.3 V 的电解电压作用下,系统在 1 800 s 的运行周期内,温度持续上升。如图 4 (a)所示,从初始的 800 °C 缓慢升高至 801.15 °C,之后达到热平衡状态。这种温升现象可能是由于电解电压 1.3 V 略高于系统的热中性电压(Thermal Neutral Voltage, THV)1.286 V,导致电化学反应产生的可逆热吸收量小于由欧姆热释放的不可逆热量,从而引起轻微的温度上升,并最终实现热平衡。

在 60 s 周期动态电解模式下,系统温度变化曲线如图 4(b)所示。随着电压的周期性变化,系统温度经历了交替的升降过程,整体呈现出逐渐上升的趋势,并最终在 801.54~801.83 °C 达到动态平衡。使用 Origin 2024 软件的 NLFit 模块对数据进行非线性拟合,并选择 ExpDec1 指数衰减模型(式(9)),拟合结果显示:稳态温度值 $y_0=801.688$ °C,动态响应系数 $A_1=-1.707$,特征时间常数 $t_1=200.477$ s,并且拟合优度 $R^2=0.96$ ($p<0.01$),表明拟合曲线具有较高可

信度。

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} \quad (9)$$

与 1.3 V 恒压电解工况相比, 60 s 周期动态电解模式的最终温度上升了 0.54 °C。这种温升差异归因于工况的周期性切换: 在动态运行条件下, 系统在 1.3 V 的电解模式与开路/燃料电池模式之间交替进行, 后两种模式中发生化学反应的放热高于持续的焦耳热, 共同导致 RSOC 系统的热力学平衡点进一步上升。

在 6 s 周期动态电解模式下, 系统温度的整体演化趋势与 60 s 周期基本一致, 如图 4(c) 所示。由于采样周期缩短至原来的 1/10, 数据采集密度显著提升。对其同样使用 ExpDec1 进行拟合分析, 结果显示: 系统稳定温度 $y_0 = 801.798$ °C, 振幅 $A_1 = -1.77$, 特

征时间常数 $t_1 = 190.707$ s, 拟合度 $R^2 = 0.98$, 比 60 s 周期进一步提高。由此可以看出, 不同周期下温度响应均符合指数衰减规律, 后续分析将直接采用拟合曲线进行表征。

最后, 当采用 0.6 s 短周期运行模式时, 系统温度最终稳定于 801.91 °C, 如图 4(d) 所示, 0.6 s 周期较 6 s 周期模式的平衡温度显著高出 0.12 °C。综合 4 组仿真结果, 系统稳态温度排序为: 0.6 s 周期 (801.91 °C) > 6 s 周期 (801.79 °C) > 60 s 周期 (801.69 °C) > 1.3 V 恒压模式 (801.15 °C), 最高与最低稳定温度差值不超过 1 °C。由此可以看出, 在电解电压为 1.3 V 时, 系统温度与脉冲周期存在正相关的关系, 可以提升系统整体温度, 但对系统热平衡的影响幅度有限。

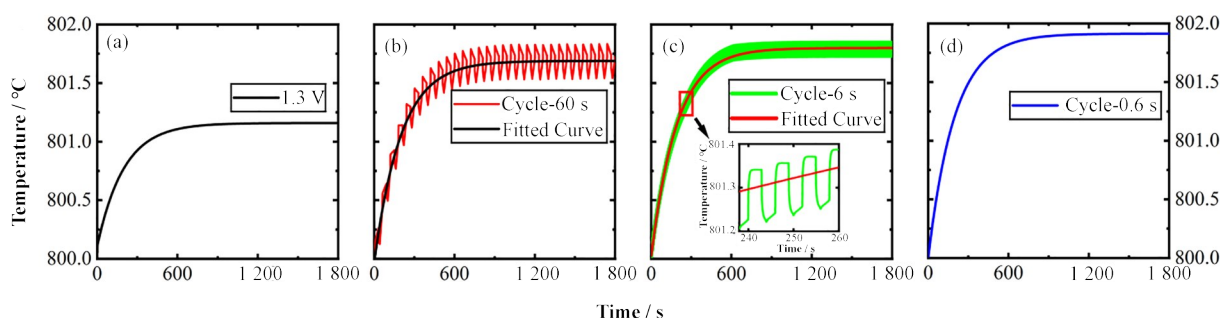


图 4 温度变化曲线(彩图见网络版) (a) 1.3 V, (b) 60 s, (c) 6 s, (d) 0.6 s
Fig.4 Temperature change curve (color online) (a) 1.3 V, (b) 60 s, (c) 6 s, (d) 0.6 s

在相同边界条件下, 分别增加/降低电解电压对恒压及动态操作模式进行仿真研究, 结果如图 5 所示。当电解电压降至 1.2 V 时, 系统整体呈现温度下降的趋势, 稳定温度为 796 °C。这是由于电解反应

吸收的热量超过焦耳热释放量所致。动态操作模式下各周期的稳态温度均高于恒压模式, 其中 60 s 与 6 s 周期的温度曲线几乎重合, 差异 < 0.05 °C, 0.6 s 周期则达到最高值 799.11 °C。

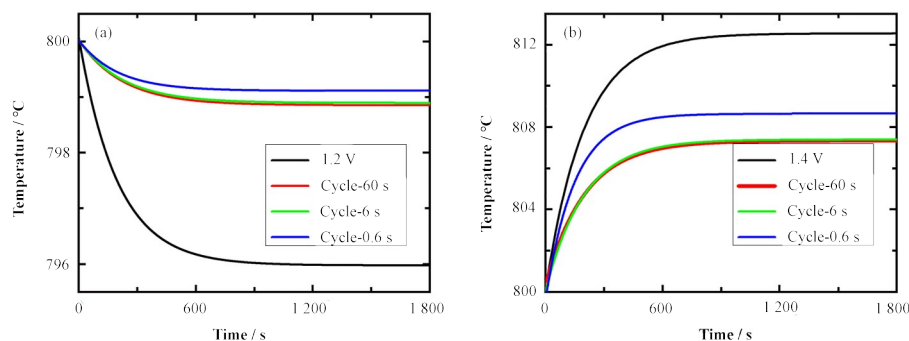


图 5 1.2 V (a) 和 1.4 V (b) 电解温度变化拟合曲线(彩图见网络版)
Fig.5 The fitting curves of electrolysis temperature changes at 1.2 V (a) and 1.4 V (b) (color online)

将电压提升至 1.4 V 时, 可以观察到显著的差异: 恒压电解温度骤升至 812.55 °C, 而动态电解模式整体温度较恒压电解的温度低约 4 °C。这种差异主要源于 1.4 V 恒压工况下系统的电流密度骤增至 $0.71 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (较 1.3 V 工况提升 43%), 电流流经电池

内部电阻时产生大量焦耳热 ($Q = I^2 R$), 热量生成速度远超系统散热能力。而动态模式通过周期性脉冲电压状态实现热量管理。不同脉冲周期分析显示 60 s 与 6 s 周期的稳定温度分别为 807.34 °C 和 807.41 °C, 而 0.6 s 周期最终温度升至 808.66 °C, 大

幅高于前两者约 $1.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在 RSOC 电解水制氢过程中,初始电解电压大小和脉冲周期时长会显著影响系统温度随时间的变化情况,为优化固体氧化物电解池热管理提供了参考依据。

2.2 温度梯度

为缩短离子迁移路径并降低欧姆极化,RSOC 电解质通常设计得很薄,且电化学反应高度集中于三相界面区域。这种结构特性导致电解质层在运行中承受显著热机械应力,尤其在高温梯度作用下易引发裂纹扩展失效。本研究重点分析了系统稳态及动态运行时电解质层的温度梯度分布,并通过仿真计算得到其变化曲线(图6)。

仿真结果显示,在 1.4 V 恒压电解模式下,电解质的温度梯度基本稳定在 $2.387\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的极值。相比之下,采用周期为 60 s 的脉冲电解策略可有效缓解热应力集中现象。在电解阶段(前 30 s),温度梯度呈现快速增长趋势,最大梯度值达 $2.169\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$;

切换至 OCV 状态后,梯度值迅速衰减至 $0.728\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$;进入燃料电池放热阶段后,梯度值进一步降至 $0.478\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$,较峰值降低 78.4% 。动态电解中,在每个切换周期内均匀取 600 个时间点,计算出温度梯度的平均值。 60 s 周期仅为 $1.363\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$,较 1.4 V 恒压电解模式可以降低 42.9% ,由此验证了动态调控策略的热管理效能。

高频脉冲模式(6 s 和 0.6 s 周期)展现出更优的热稳定性控制能力。两者梯度峰值分别出现在 OCV 切换初期($2.092\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ 和 $1.846\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$),谷值出现在燃料电池-电解模式转换节点($0.584\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ 和 $0.908\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$)。值得注意的是, 6 s 和 0.6 s 周期的平均梯度值分别为 $1.315\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ 和 $1.326\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$,较 60 s 周期分别降低 3.5% 和 2.7% ,且短周期波动幅度较之长周期降低 45% ,显著提升了温度分布的均匀性。

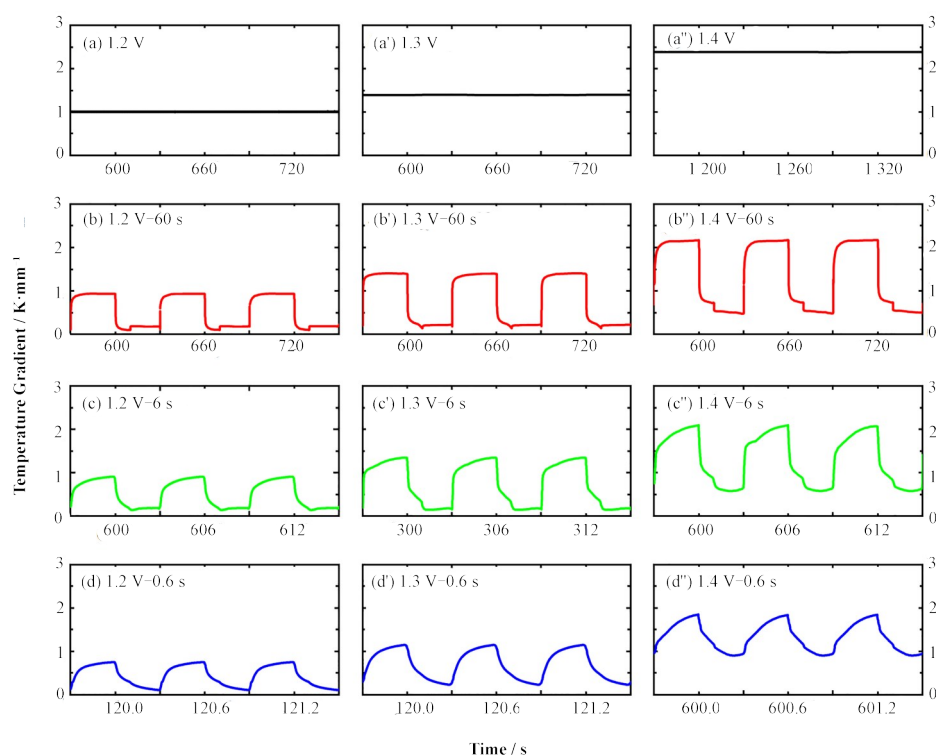


图6 温度梯度曲线(彩图见网络版) (a) 恒压, (b) 60 s , (c) 6 s , (d) 0.6 s
Fig.6 Temperature gradient curve (color online) (a) Constant voltage, (b) 60 s , (c) 6 s , (d) 0.6 s

对比三种电压下同周期的仿真结果进一步证实,操作电压的降低可线性改善温度梯度参数。在相同周期条件下,各电压等级的温度梯度曲线呈现高度相似的演变规律,其衰减系数保持相对恒定。这种跨电压尺度的规律一致性表明,本研究所揭示的热梯度调控机制对 RSOC 系统具有普适性指导价值,为构建基于多时间尺度耦合的动态操作模型提

供了理论基础。

2.3 氢气生成

从图7的氢气生成动态响应曲线可以看出,系统对电压变化的响应特性明显优于温度及其梯度参数,当施加电压阶跃变化时,系统可在 0.1 s 的时间内迅速达到准稳态,较之热力学参数的分钟级响应时间可以提升两个数量级。在稳态阶段,各电压工

况下的氢气生成速率表现出一致性,其中在 1.4 V 时,产氢速率最高,达到 $2.25 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。通过

对时间积分,可以计算出每分钟的氢气生成量,具体数据请参见表 4。

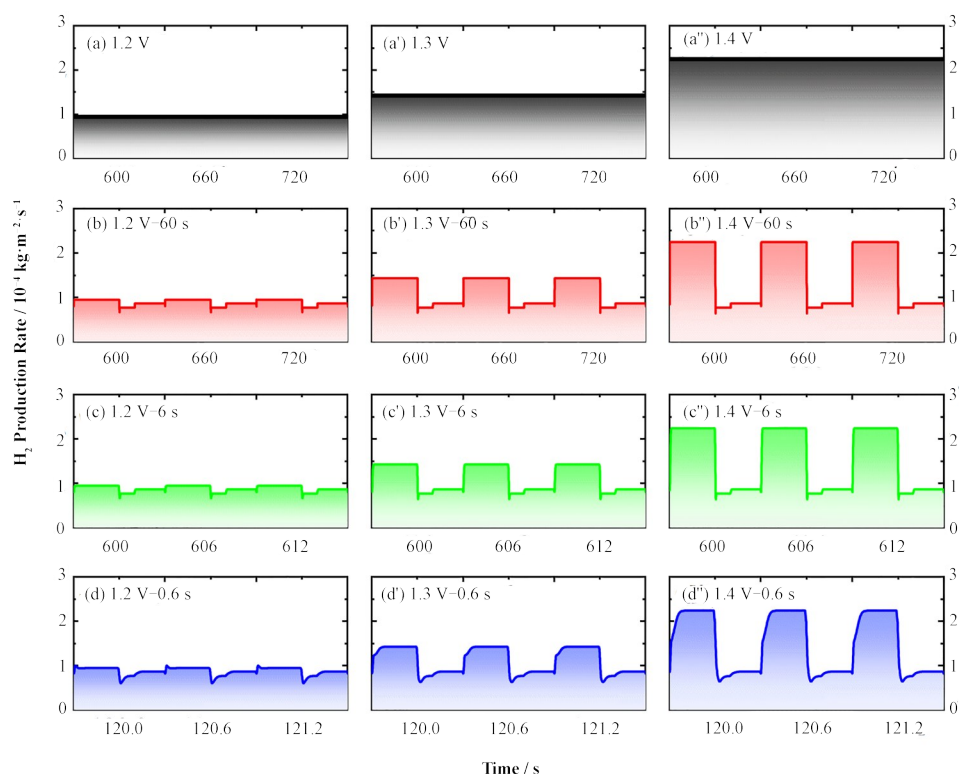


图7 氢气生成率曲线(彩图见网络版) (a) 恒压, (b) 60 s, (c) 6 s, (d) 0.6 s
Fig.7 Hydrogen generation rate curve (color online) (a) Constant voltage, (b) 60 s, (c) 6 s, (d) 0.6 s

表4 氢气每分钟产量
Table 4 Hydrogen production per minute

工作模式 Mode	生成速率 Generation rate $/ 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$	工作模式 Mode	生成速率 Generation rate $/ 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$	工作模式 Mode	生成速率 Generation rate $/ 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$
1.4 V 恒压 1.4 V constant voltage	1 350	1.3 V 恒压 1.3 V constant voltage	856	1.2 V 恒压 1.2 V constant voltage	564
60 s 周期 60 s cycle	921	60 s 周期 60 s cycle	677	60 s 周期 60 s cycle	532
6 s 周期 6 s cycle	915	6 s 周期 6 s cycle	673	6 s 周期 6 s cycle	530
0.6 s 周期 0.6 s cycle	891	0.6 s 周期 0.6 s cycle	661	0.6 s 周期 0.6 s cycle	525

由计算结果可知,电压对产氢速率具有决定性影响,恒压模式下,产氢速率随电压升高显著提升,由 1.2 V 提升到 1.4 V 时,增幅达 139.4%。此现象符合 Butler-Volmer 方程描述的电极反应动力学特性,电压升高直接增大了过电位,加速了水分子在电极表面的分解反应。

在所有测试的电压水平下,动态模式下的产氢速率均低于恒压模式。并且,随着电压的降低,产氢速率的下降幅度也相应减小。以 1.4 V 时为例,在 60 s、6 s 和 0.6 s 的动态运行模式下,产氢速率分别比

恒压模式下降了 32.7%、32.2% 和 34.0%。相比之下,当电压下降至 1.2 V 时,产氢速率的下降幅度仅为 6.2%~6.9%。

最后,脉冲周期的缩短会导致产氢率的显著下降。通过分析三组数据可以发现,随着脉冲周期的不断减少,每分钟的氢气产量也呈现出梯度式的降低。电压越高,这种下降的梯度就越大。这一现象可以归因于系统在频繁切换过程中,过渡阶段(如电压爬升或下降过程)消耗了额外的时间,导致稳态电解的占比降低。此外,瞬态电流的过冲可能会引起

局部浓差极化,暂时抑制反应速率。因此,在工程应用中,需要在周期长度和效率损失之间进行权衡;对于高电压的应用场景,建议采用较长的周期以保持较高的产氢率;而对于低电压的应用场景,尽管短周期的损失较小,但仍需结合热管理需求进行综合优化。

3 结语

本文通过构建平板式可逆固体氧化物电池三维多物理场耦合模型,并调整电压脉冲波形设置0.6 s周期、6 s周期及60 s周期等动态运行模式,对系统的温度变化、温度梯度大小和氢气生成速率进行了研究与分析,具体结论如下:

1)动态运行可以通过周期性切换电解/发电模式,提升RSOC系统的温度稳定性与热管理性能。在电压分别低于(1.2 V)和高于(1.4 V)热中性电压时,动态运行可以通过模式切换来缓解化学反应吸热与过大的焦耳放热,使整体温度更接近系统工作温度。

2)电压越高系统内温度梯度越大,动态运行可以有效降低温度梯度。1.4 V恒压电解时,系统内温度梯度为 $2.387\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$,而采用动态电解在整个周期内的温度梯度均值为 $1.363\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$,显著降低了43%。1.3 V和1.2 V也分别降低了44%与46%。同时,脉冲周期每缩小一个量级,温度梯度均值可以进一步降低 $0.05\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ 左右,且波动更小。

3)氢气生成速率随着电压增加而显著提高,同时动态运行相较于恒压损失也更大。电解电压1.2 V时,动态运行会比恒压损失6%的生产速率,升压至1.3 V时,损失增加至21%,进一步升压至1.4 V时,损失最低为32.2%。脉冲周期越短生成速率越小,但差值均在3%以内,影响效果不显著。

4)本文通过研究不同切换时序下动态运行对RSOC系统的性能影响,对比分析了不同脉冲周期下系统温度及温度梯度的变化情况,可以在损失部分氢气生成速率的条件下大幅降低系统内部温度梯度,增加系统的使用寿命及稳定性。研究结果对新型可逆固体氧化物电池运行方式提供了理论的参考,并对未来设计更高效、更可靠的能源系统奠定了理论基础。

作者贡献声明 王浩宇负责研究概念生成、实际调查研究、实验方法设计、实验设计验证与核实、实验数据分析、实验结果可视化、论文初稿撰写;沈佳杰负责实验方法设计、论文审阅与修订;程付鹏负责实验数据分析、数据整理与管理、论文审阅与修订;关

成志负责研究概念生成、实验数据分析、论文审阅与修订;肖国萍负责研究项目管理、研究课题监管与指导;王建强负责研究资金获取。

参考文献

- 1 张玉魁, 张晨佳, 孙振新, 等. 高温固体氧化物电解制氢模拟研究进展[J]. 化工进展, 2021, **40**(S1): 126 - 141. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1523.
ZHANG Yukui, ZHANG Chenjia, SUN Zhenxin, *et al.* Review on modeling and simulation of high temperature solid oxide electrolysis for hydrogen production[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, **40**(S1): 126 - 141. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1523.
- 2 BP. BP statistical review of world energy: 2019 edition [R]. London: BP p.l.c., 2019.
- 3 张晨佳, 蔡军, 张玉魁, 等. 基于热力学平衡的高温固体氧化物电解水制氢模拟[J]. 太阳能学报, 2021, **42**(9): 210 - 217. DOI: 10.19912/j.0254-0096.tynxb.2020-0936.
ZHANG Chenjia, CAI Jun, ZHANG Yukui, *et al.* Simulation of high temperature solid oxide water electrolysis for hydrogen production based on thermodynamic equilibrium[J]. Acta Energetica Sinica, 2021, **42**(9): 210 - 217. DOI: 10.19912/j.0254-0096.tynxb.2020-0936.
- 4 宋雨田, 王雪强, 毕胜山, 等. 燃料电池公共汽车氢能利用系统评价[J]. 太阳能学报, 2018, **39**(3): 651 - 658.
SONG Yutian, WANG Xueqiang, BI Shengshan, *et al.* Assessment of fuel cell bus hydrogen energy system[J]. Acta Energetica Sinica, 2018, **39**(3): 651 - 658.
- 5 张文强, 于波. 高温固体氧化物电解制氢技术发展现状与展望[J]. 电化学, 2020, **26**(2): 212 - 229. DOI: 10.13208/j.electrochem.191144.
ZHANG Wenqiang, YU Bo. Development status and prospects of hydrogen production by high temperature solid oxide electrolysis[J]. Journal of Electrochemistry, 2020, **26**(2): 212 - 229. DOI: 10.13208/j.electrochem.191144.
- 6 林其杭. 固态氧化物电解池氧电极设计及电解水制氢性能研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2023. DOI: 10.27724/d.cnki.gnmkgk.2023.000707.
LIN Qihang. Design of oxygen electrode and hydrogen production performance of solid oxide steam electrolysis cells[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2023. DOI: 10.27724/d.cnki.gnmkgk.2023.000707.

- 7 吴军. 固体氧化物燃料电池电堆框式结构与多物理场仿真[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2024.
WU Jun. Frame structure design and multi-physical field simulation of solid oxide fuel cell stack[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2024.
- 8 冀承泽, 宗正, 戈阳阳, 等. 可逆固体氧化物电池电-氢双向瞬态转换特性及电流超调机制[J]. 高电压技术, 2025, **51**(5): 2200 - 2209. DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20240432.
JI Chengze, ZONG Zheng, GE Yangyang, *et al.* Transient characteristics and current overshoot mechanism of reversible solid oxide cells during bidirectional mode switching between power generation and hydrogen production[J]. High Voltage Engineering, 2025, **51**(5): 2200 - 2209. DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20240432.
- 9 郑云聪, 赵晋斌, 潘超, 等. 固体氧化物燃料电池的模型预测 VSG 调频控制策略[J]. 高电压技术, 2024, **50**(8): 3715 - 3724. DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20231633.
ZHENG Yuncong, ZHAO Jinbin, PAN Chao, *et al.* Model predictive VSG frequency modulation control strategy of solid oxide fuel cells[J]. High Voltage Engineering, 2024, **50**(8): 3715 - 3724. DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20231633.
- 10 Duan L Q, Huang K X, Zhang X Y, *et al.* Comparison study on different SOFC hybrid systems with zero-CO₂ emission[J]. Energy, 2013, **58**: 66 - 77. DOI: 10.1016/j.energy.2013.04.063.
- 11 Sun Y, Qian T, Zhu J D, *et al.* Dynamic simulation of a reversible solid oxide cell system for efficient H₂ production and power generation[J]. Energy, 2023, **263**: 125725. DOI: 10.1016/j.energy.2022.125725.
- 12 梁考. 固体氧化物燃料电池/电解池堆多物理场性能分析与优化设计[D]. 北京: 华北电力大学, 2023.
LIANG Kao. Multiphysics performance analysis and design optimization of solid oxide fuel cell/electrolysis cell stack[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2023.
- 13 常贵可, 张金磊, 郑春花, 等. 国内固体氧化物燃料电池研究现状与展望[J]. 广州化工, 2019, **47**(17): 14 - 16. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9677.2019.17.007.
CHANG Guike, ZHANG Jinlei, ZHENG Chunhua, *et al.* Research status and prospects of domestic solid oxide fuel cells[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, **47**(17): 14 - 16. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9677.2019.17.007.
- 14 Rashidi S, Karimi N, Sunden B, *et al.* Progress and challenges on the thermal management of electrochemical energy conversion and storage technologies: Fuel cells, electrolyzers, and supercapacitors[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2022, **88**: 100966. DOI: 10.1016/j.peccs.2021.100966.
- 15 王雅倩, 任娜, 徐宗磊, 等. 电/热/气多能转换的可逆固体氧化物燃料电池信息物理融合建模与仿真[J]. 电网技术, 2018, **42**(11): 3535 - 3542. DOI: 10.13335/j.1000-3673.pst.2018.1008.
WANG Yaqian, REN Na, XU Zonglei, *et al.* Cyber-physical system modeling and simulation of power-heat-gas multi-energy conversion for reversible solid oxide fuel cell[J]. Power System Technology, 2018, **42**(11): 3535 - 3542. DOI: 10.13335/j.1000-3673.pst.2018.1008.
- 16 戴潼雨, 李鸿坤. 流道扰流体对固体氧化物燃料电池温度梯度的影响研究[J]. 热力发电, 2024, **53**(7): 53 - 61. DOI: 10.19666/j.rlf.202401034.
DAI Tongyu, LI Hongkun. Study on effect of flow channel obstacles on temperature gradient of SOFC[J]. Thermal Power Generation, 2024, **53**(7): 53 - 61. DOI: 10.19666/j.rlf.202401034.
- 17 廖梓豪, 程付鹏, 雷金勇, 等. 固体氧化物电解池用 Al₂O₃ 增强 Ba-Si-Ca 体系密封材料的性能研究[J]. 核技术, 2023, **46**(12): 120502. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.120502.
LIAO Zihao, CHENG Fupeng, LEI Jinyong, *et al.* Performance of Al₂O₃ added Ba-Si-Ca sealant for solid oxide electrolysis cells[J]. Nuclear Techniques, 2023, **46**(12): 120502. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.120502.
- 18 雷金勇, 黄旭锐, 崔景赠, 等. 双钙钛矿氧化物中 B 位掺杂对固体氧化物燃料电池性能的影响[J]. 核技术, 2023, **46**(6): 060502. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.060502.
LEI Jinyong, HUANG Xurui, CUI Jingzeng, *et al.* B-site doping effect of double perovskite for cathodes of solid oxide fuel cells[J]. Nuclear Techniques, 2023, **46**(6): 060502. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.060502.
- 19 叶臣城, 耿佳辉, 谢俊俊, 等. NiO-YSZ 水系流延技术在固体氧化物电池的应用[J]. 核技术, 2022, **45**(10): 100501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.100501.
YE Chencheng, GENG Jiahui, XIE Junjun, *et al.* Aqueous tape casting technology of NiO-YSZ electrode for solid oxide cells[J]. Nuclear Techniques, 2022, **45**(10): 100501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.100501.
- 20 陈涵铭. 操作条件与控制策略对固体氧化物电解池性能影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.

- CHEN Hanming. Study on effects of operating conditions and control strategies on performance of a solid oxide electrolysis cell[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- 21 杨治. 固体氧化物电解池共电解性能多物理场耦合模拟研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2023.
- YANG Zhi. Study on multi-physics coupled simulation of co-electrolysis performance of solid oxide electrolysis cell [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2023.
- 22 熊星宇, 马桂良, 吴云飞, 等. 基于热应力分析的固体氧化物燃料电池结构优化[J]. 洁净煤技术, 2025, **31**(1): 126 – 137. DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24030502.
- XIONG Xingyu, MA Guiliang, WU Yunfei, *et al.* Thermal stress of solid oxide fuel cell stack *via* length to width ratio structural optimization[J]. Clean Coal Technology, 2025, **31**(1): 126 – 137. DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24030502.
- 23 王世学, 范玉聪, 蹇季廷, 等. 固体氧化物燃料电池内温度分布测量技术进展[J]. 工程热物理学报, 2024, **45** (10): 2895 – 2920.
- WANG Shixue, FAN Yucong, JIAN Jiting, *et al.* Progress of temperature distribution measurement technology in solid oxide fuel cell[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2024, **45**(10): 2895 – 2920.
- 24 Skafte T L, Rizvandi O B, Smitshuysen A L, *et al.* Electrothermally balanced operation of solid oxide electrolysis cells[J]. Journal of Power Sources, 2022, **523**: 231040. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231040.
- 25 侯权, 关成志, 肖国萍, 等. 固体氧化物电解池尺寸对其性能的影响[J]. 核技术, 2019, **42**(3): 030501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.030501.
- HOU Quan, GUAN Chengzhi, XIAO Guoping, *et al.* Effect of size on the electrolytic performance of solid oxide electrolysis cell[J]. Nuclear Techniques, 2019, **42** (3): 030501. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2019. hjs. 42. 030501.
- 26 张磊. 流道形式对固体氧化物电解池共电解性能的影响机制研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- ZHANG Lei. Study on the influence mechanism of flow channel form on the co-electrolysis performance of solid oxide electrolysis cell[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- 27 Xia L, Khosravi A, Han M F, *et al.* Artificial intelligence based structural optimization of solid oxide fuel cell with three-dimensional reticulated trapezoidal flow field[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, **48**(72): 28131 – 28149. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.392.
- 28 Nerat M. Modeling and analysis of short-period transient response of a single, planar, anode supported, solid oxide fuel cell during load variations[J]. Energy, 2017, **138**: 728 – 738. DOI: 10.1016/j.energy.2017.07.133.