第 51 卷 第 5 期：2200-2209 高电压技术 Vol.51, No.5: 2200-2209
2025 年 5 月 31 日 High Voltage Engineering May 31, 2025
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20240432

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

冀承泽[1]，宗　正[2]，戈阳阳[3]，张潇桐[3]，吴　锴[1]，周　峻[1]
（1. 西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室，西安 710049；2. 可再生能源并网全国重点实验室(中国电力科学研究院有限公司)，北京 100192；3. 国网辽宁省电力有限公司电力科学研究院，沈阳 110002）

摘　要：可逆固体氧化物电池(reversible solid oxide cell，RSOC)兼具发电与电解产氢能力，发电-电解模式切换过程中出现的电流密度超调对 RSOC 的寿命与能源转换效率有不利影响，然而针对 RSOC 模式切换瞬态特性及电流超调相关的研究较少。因此在建立 RSOC 多物理场耦合模型的基础上深入分析了 RSOC 模式切换过程中的超调现象，研究发现提升燃料通道入口 H_2O 的摩尔分数会降低燃料电池(fuel cell，FC)模式切换到电解池(electrolysis cell，EC)模式的电流密度超调量，而增加 EC 到 FC 过程的超调量；此外，研究发现改变不同模式切换方式，引起的电流超调量与电压变化量并不完全呈正相关。为未来 RSOC 设备在电氢耦合能源系统中的可靠运行提供了理论基础。
关键词：可逆固体氧化物电池；电流密度；超调；模式切换；过电压；电压变化量

Transient Characteristics and Current Overshoot Mechanism of Reversible Solid Oxide Cells During Bidirectional Mode Switching Between Power Generation and Hydrogen Production

JI Chengze[1], ZONG Zheng[2], GE Yangyang[3], ZHANG Xiaotong[3], WU Kai[1], ZHOU Jun[1]
(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. National Key Laboratory of Renewable Energy Grid Integration, China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China;
3. Electric Power Research Institute of State Grid Liaoning Electric Power Co., Ltd., Shenyang 110002, China)

Abstract: Reversible solid oxide cell (RSOC) is a device with both power generation and hydrogen production capacities. The current density overshoot in the transient of power generation - hydrogen production mode switching process has adverse effects on RSOC life and energy conversion efficiency. However, there are few researches on RSOC mode switcing transient characteristics and current overshoot. Thus, we study and deeply analyze the overshoot phenomena during the mode switching period based on the multi-physics coupling RSOC model. We find that increasing the mole fraction of H_2O at the inlet of fuel channel can decrease the overshoot from fuel cell (FC) mode to electrolysis cell (EC) mode and increase the overshoot in the opposite switching direction. In addition, under the research of different mode switching ways, the relationship between the current density overshoot and voltage variation is not completely positive. The research will provide a theoretical basis for the reliable operation of RSOC equipment in the electro-hydrogen coupling energy system in the future.
Key words: reversible solid oxide cell; current density; overshoot; mode switching; overpotential; voltage variation

0　引言

在当前的世界能源消费结构中，煤、石油与天然气等传统化石燃料依然占据主导。化石燃料属于不可再生能源，储量十分有限，用于火力发电会释放大量二氧化碳，造成环境破坏。习近平总书记曾在第七十五届联合国大会一般性辩论上提出了中国 2030 年前碳排放达峰，2060 年前实现碳中和的“双碳”目标。为支撑“双碳”目标，我国电力清洁化必须加速[1-2]。用氢气作为燃料的可逆固体氧化物电池(reversible solid oxide cell，RSOC)在固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell，SOFC)模式下可以实现零碳发电，并且可以在固体氧化物电解池(solid

基金资助项目：陕西省重点研发计划(2023-YBGY-057)；国家电网公司科技项目(SGLNDK00XXJS2310044)
Project supported by the Key R&D Program of Shaanxi Province (2023-YBGY-057), Science and Technology Project of SGCC (SGLNDK00XXJS2310044).

oxide electrolysis cell，SOEC)模式下电解水制备氢气[3-5]。RSOC 在电力系统中的应用对于缓解能源短缺与降低碳排放有重要意义，在新能源并网的发展趋势下，将 RSOC 发电-制氢系统并入传统电网或与风、光发电系统结合可以促进电能供需平衡与新能源消纳，运用 SOFC 模式作为备用电源提升电网向负载提供可用功率的持续时间，增强电力系统应急保供能力，当电力系统发电量过剩时通过 SOEC 模式制备氢气，实现能源的大规模存储[6-10]。

大容量、高性能的 RSOC 发电-电解制氢系统建立在 RSOC 单电池层面研究的基础上。当电网为了缓解能源流失，消纳过剩风能、光能时，可以令 RSOC 系统工作在 SOEC 模式，将电能储存为氢能，当电能供应不足时则可通过 SOFC 模式运行作为电能供给。根据 RSOC 设备在能源系统中的不同需求会涉及到其工作模式的切换，RSOC 单电池的稳定模式切换是支撑 RSOC 发电-制氢转换系统稳定运行的关键，因此有必要对 RSOC 单电池的模式切换动态特性进行深入研究。RSOC 的模式切换过程相比于其稳态有更为复杂的物理化学现象，例如化学反应速率、温度及物质浓度分布变化、电流密度超调(current density overshoot，CDO)，属于多物理场耦合反应，且模式切换的时间往往很短，属于一种瞬态响应[11-13]。文献[14]在研究 RSOC 模式切换动态响应过程中发现特定工况下从 SOEC 模式切换到 SOFC 模式有更高的电流密度超调，并表明气流传递速度较慢是超调产生的一个原因；文献[15]分别研究了双运行模式在电压阶跃下的超调，提出了在处理波动和间歇性的可再生能源时 SOEC 暂态的研究有重要意义。较高的电流密度超调可能导致超过极限电流密度，不利于模式平稳切换，并且会造成其他许多负面影响，如降低 RSOC 的寿命，损害 RSOC 工作状态的长期稳定性并且会导致能量损耗增多[16-17]，而目前对 RSOC 模式切换过程的瞬态转换特性与电流密度超调的产生机理研究较少，因此有必要对 RSOC 模式切换过程的电流密度超调现象的产生机制及相应的动态特性做进一步研究。

为了对 RSOC 模式切换动态响应中电流超调进行抑制需要首先明晰其产生机制，本文从 RSOC 电流超调现象的形成机制出发，依据仿真模型，研究了物质分布，特别是燃料流道通入气体反应物摩尔分数占比对模式切换超调大小的影响，并从物质分布、过电压差异层面上分析了超调出现相应变化的内在原因；本文还分析了 RSOC 在不同模式切换方向：燃料电池(fuel cell，FC)-电解池(electrolysis cell，EC)或 EC-FC 下电流超调的大小及其与电压变化量的关系。本文的研究内容为 RSOC 的并网可靠运行与稳定的模式切换提供了理论基础。

1　RSOC 的结构与工作原理

RSOC 在 SOFC 工作模式下空气极的氧气被还原为氧离子后通过电解质传到燃料极，燃料极的氢气被氧化结合从空气极传来的氧离子生成水。而 RSOC 在 SOEC 工作模式下发生与 SOFC 模式方向相反的化学反应，燃料极发生水的电解反应生成氢气和氧离子，氧离子传到空气极失去电子被氧化为氧气，具体工作原理与化学反应方程式如图 1 所示。

研究依据 RSOC 的组成结构和工作原理建立的 RSOC 单电池多物理场耦合三维模型如图 2 所示，其组成部分为燃料极及相应的气体流道、电解质、空气极及相应的气体流道，气体流向为逆流型。

本研究建立的模型是温度场、物质浓度场及电场等多物理场的耦合，建模过程中用到的主要物理化学方程包括：反映电极电流密度大小与反应物浓度关系的 Butler-Volmer 方程；描述物质在气道和多孔电极中流动的 Navier-Stokes 和 Brinkman 方程；描述混合气体扩散的二元扩散系数及其修正式；RSOC 可逆电压、用于气压修正的能斯特方程及考虑热力学熵变的温度修正式。由于本文主要进行

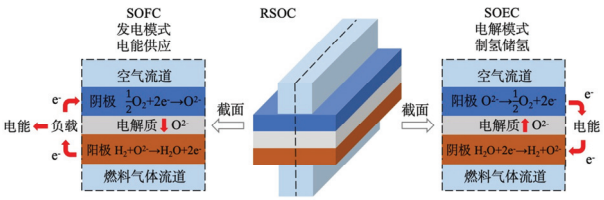


图 1　RSOC 两种工作模式及其工作原理

Fig.1　Two modes of RSOC and working principles

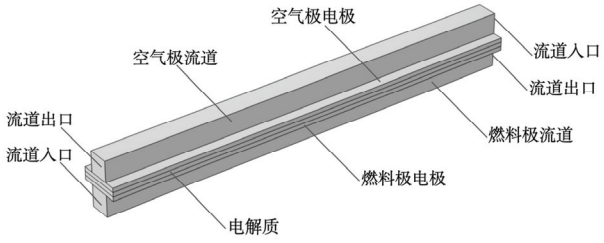


图 2　采用逆流通气的 RSOC 单电池模型

Fig.2　RSOC single cell model with counter-flow

RSOC 模式切换的瞬态研究，总持续时间较短，故模型遵循下列假设条件：(1) 反应过程的温度不变，采用第二类边界条件；(2) 空气流道通入气体为氧气（21%）与氮气（79%）的混合物；(3) 模型中气体为理想气体，满足理想气体状态方程。

1.1 电流密度方程

运用 Butler-Volmer 方程描述 RSOC 电极反应过程中的电流密度随电势的变化，以电池运行模式为 SOFC 为例，根据电极动力学方程，燃料极、空气极电流密度表达式分别如下：

$$i_{\mathrm{a,expr}} = i_{0,\mathrm{H_2}}\left(\exp\left(\frac{0.5F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-1.5F\eta}{RT}\right)\right) \tag{1}$$

$$i_{\mathrm{c,expr}} = i_{0,\mathrm{O_2}}\left(\exp\left(\frac{3.5F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-0.5F\eta}{RT}\right)\right) \tag{2}$$

式中：单位均采取国际标准单位制，其中 $i_{0,x}$ 为电极交换电流密度(x=H_2 或 O_2)，A·m^{-2}，与参考交换电流密度及反应物的摩尔浓度有关；F 为法拉第常数，96 485 C·mol^{-1}；η 为活化过电压，V；R 为理想气体常数，8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}；T 为热力学温度，K。研究中气道通入气体流率恒定，燃料气道内气体摩尔数恒定，可用摩尔分数替代摩尔浓度。

1.2 物质流动方程

物质流动包括气体流道中的流动以及多孔电极中的流动，分别用 Navier-Stokes 方程和 Brinkman 方程来描述。根据仿真模型的自由和多孔介质流动接口，瞬态研究的方程分别如下：

$$\begin{cases} \rho\dfrac{\partial \boldsymbol{u}_k}{\partial t} + \rho(\boldsymbol{u}_k\cdot\nabla)\boldsymbol{u}_k = \nabla\cdot\left(-P_k\boldsymbol{I} + \mu\left(\nabla\otimes\boldsymbol{u}_k + (\nabla\otimes\boldsymbol{u}_k)^{\mathrm{T}}\right) - \dfrac{2}{3}\mu(\nabla\cdot\boldsymbol{u}_k)\boldsymbol{I}\right) + \boldsymbol{F}' \\ \dfrac{\partial(\varepsilon_{\mathrm{p}}\rho)}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho\boldsymbol{u}_k) = 0 \end{cases} \tag{3}$$

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\varepsilon_{\mathrm{p}}}\rho\dfrac{\partial \boldsymbol{u}_k}{\partial t} + \dfrac{\rho}{\varepsilon_{\mathrm{p}}^2}(\boldsymbol{u}_k\cdot\nabla)\boldsymbol{u}_k = \nabla\cdot\left(-P_k\boldsymbol{I} + \dfrac{\mu}{\varepsilon_{\mathrm{p}}}\left(\nabla\otimes\boldsymbol{u}_k + (\nabla\otimes\boldsymbol{u}_k)^{\mathrm{T}}\right) - \dfrac{2}{3}\dfrac{\mu}{\varepsilon_{\mathrm{p}}}(\nabla\cdot\boldsymbol{u}_k)\boldsymbol{I}\right) - \left(\mu\kappa^{-1} + \beta\rho|\boldsymbol{u}_k| + \dfrac{Q_{\mathrm{m}}}{\varepsilon_{\mathrm{p}}^2}\right)\boldsymbol{u}_k + \boldsymbol{F}' \\ \dfrac{\partial(\varepsilon_{\mathrm{p}}\rho)}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho\boldsymbol{u}_k) = Q_{\mathrm{m}} \end{cases} \tag{4}$$

式中：ρ 为气体密度，kg·m^{-3}；u 为气体流速，m·s^{-1}，其下标 k 可取为 a 或 c，代表阳极、阴极；κ 为渗透率，m^2；β 为阻力系数，m^{-1}；$\boldsymbol{F}'$为流体受到的外部力，N·m^{-3}；t 为时间，s；μ 为气体有效黏性系数，Pa·s；$\boldsymbol{I}$ 为单位矩阵；P 为气体压强，Pa；ε_{p} 为多孔电极的孔隙率，%；Q_{m} 为质量源项，kg·m^{-3}·s^{-1}。

1.3 气体扩散系数

气体的对流与扩散是通过 Maxwell-Stefan 方程来描述的，方程中涉及二元扩散系数的确定，而扩散分为流道中的扩散以及多孔电极中的扩散，气体流道中的扩散系数可以用如下式描述[18]：

$$D_{ij} = D_{ij}\left(T_0, P_0\right)\frac{P_0}{P}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.5} \tag{5}$$

式中：D_{ij} 为二元扩散系数，cm^2·s^{-1}；$D_{ij}(T_0,P_0)$为二元扩散系数参考值，cm^2·s^{-1}；T_0 为参考温度；P_0 为一个标准大气压，101.325 kPa。

按照表 1 中经验数据结合研究条件下的压强与温度可以计算气体流道中的二元扩散系数。由于多孔电极中气体扩散受孔隙的阻碍，因此电极中的二元扩散系数随着孔隙率变化，参照 Bruggeman 修正公式得到多孔电极中的气体二元扩散系数[20]：

$$D_{ij}^{\mathrm{eff}} = \varepsilon^{\tau} D_{ij} \tag{6}$$

式中：D_{ij}^{eff} 为有效扩散系数，cm^2·s^{-1}；ε 为孔隙率，%；迂曲度 τ 在扩散系数校正式中默认取 1.5。

1.4 RSOC 模型材料选取及有效性验证

本仿真研究中选取的燃料极材料为 Ni-YSZ；空气极材料选为具有良好的化学稳定性以及热稳定性的$(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$；模型使用的电解质材料为 yttria-stabilized zirconia (8YSZ)，由于高温下其物理化学性质稳定，并且有较高的机械强度和离子导电率，用于模拟具有良好性能的电池单体。

表 2 列出了模型的关键参数[14,21-22]。

图 3 为设置工作温度 800 ℃下模型的电池电压-电流曲线与相关文献数值的对比[22-23]。3 条极化

表 1 参考温度下的二元扩散系数[19]

Table 1 Binary diffusivities at reference temperatures[19]

二元气体组成	参考温度/K	参考二元扩散系数/(cm^2·s^{-1})
$D_{\mathrm{H_2-H_2O}}$	307.1	0.915
$D_{\mathrm{O_2-H_2O}}$	308.1	0.282
$D_{\mathrm{O_2-N_2}}$	293.2	0.220
$D_{\mathrm{H_2O-N_2}}$	307.5	0.256

表 2 模型关键参数表

Table 2 Important parameters of the simulation model

参数	数值	单位
工作温度	800	℃
工作压强	1.013×10^5	Pa
阳极参考交换电流密度	0.1	A·m^{-2}
阴极参考交换电流密度	0.01	A·m^{-2}
渗透率	1×10^{-10}	m^2
电极孔隙率	0.4	—
空气动力黏度	3×10^{-5}	Pa·s

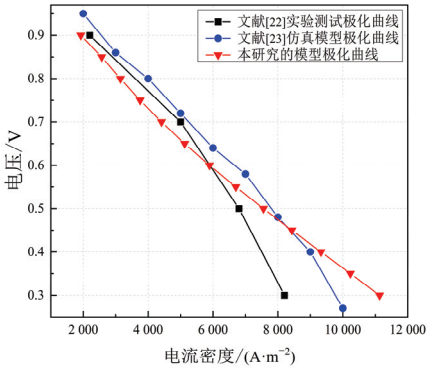


图 3　模型有效性验证

Fig.3　Effectiveness validation of RSOC model

曲线的变化趋势及数值范围大致相同，可以说明本研究仿真模型的有效性。

1.5　能斯特方程与可逆电压

RSOC 的工作状态由工作电压决定，在标准状态下，根据吉布斯自由能计算出的燃料电池参考可逆电压为 1.229 V。能斯特方程[24]描述了燃料电池可逆电压与物质浓度的关系，如下式：

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F}\left(\ln P_{\mathrm{H_2}} + \frac{1}{2}\ln P_{\mathrm{O_2}}\right) \tag{7}$$

式中：E、E_0 分别为可逆电压、参考可逆电压，V；P_x 分别代表氢气、氧气在电极上的分压，bar，x 为 H_2 或 O_2。然而在实际仿真或实验过程中，RSOC 往往运行在非标准状态，例如仿真中的 800 ℃工作温度将对可逆电压的求解产生影响，因此结合热力学熵变 ΔS，J·mol^{-1}·K^{-1}，将上式修正为：

$$E = 1.229 - \frac{\Delta S}{2F}\cdot(T - T_0) + \frac{RT}{2F}\cdot \left(\ln P_{\mathrm{H_2}} + \frac{1}{2}\ln P_{\mathrm{O_2}}\right) \tag{8}$$

由于反应物与生成物的熵受温度影响都会上升，因此反应熵随温度变化不大，运用标况下的熵变简化计算，将各参数代入上式求出的 RSOC 可逆电压约为 1.022 V，仿真模型测得的平衡电压约为 0.996 6 V，二者近似，且大小关系符合能斯特方程与热力学熵变的规律。因此该仿真模型在燃料流道入口通气 H_2O 与 H_2 摩尔分数比为 0.5:0.5 的条件下，电压高于 0.996 6 V 说明电池工作在 EC 模式，反之工作在 FC 模式。

1.6　过电压的组成

RSOC 的过电压理论上是由活化极化、欧姆极化及浓差极化造成的[25-27]。仿真模型采用过电压简化运算[22]，而 Butler-Volmer 公式中为活化过电压与电流密度直接相关。为细化分析，考虑电池电压与可逆电压、过电压的关系如下式[28]：

$$U_{\mathrm{cell}} = E_{\mathrm{Nernst}} - \eta_{\mathrm{act}} - \eta_{\mathrm{ohm}} - \eta_{\mathrm{conc}} \tag{9}$$

式中：U_{cell} 为电池电压，V；E_{Nernst} 为可逆电压，V；η_{act}、η_{ohm}、η_{conc} 分别为活化过电压、欧姆过电压与浓差过电压，V。欧姆过电压的计算式为：

$$\eta_{\mathrm{ohm}} = iR_{\mathrm{ohm}} \tag{10}$$

$$R_{\mathrm{ohm}} = \frac{h}{\sigma_{\mathrm{m}}} \tag{11}$$

式中：i 为电流密度，A·m^{-2}；R_{ohm} 为欧姆极化的等效阻抗，与电解质、电极厚度及电导率有关，由于模型中电解质电导率远小于电极，故等效阻抗取决于电解质的厚度 h 和电解质电导率 σ_{m}。

浓差过电压受极限电流密度 i_{L} 的约束，在电流密度较高处比较明显[29-30]，可参考下式求解分析：

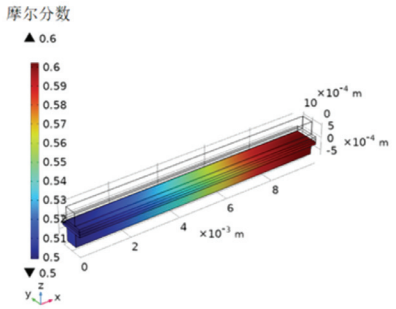
$$\eta_{\mathrm{conc}} = -\frac{RT}{2F}\ln\left(1 - \frac{i}{i_{\mathrm{L}}}\right) \tag{12}$$

2　仿真结果与分析

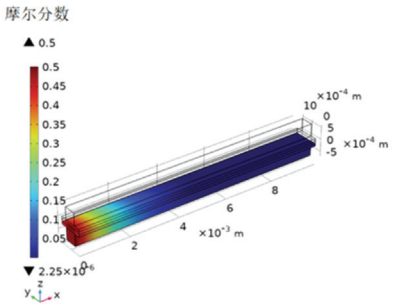
前文提到气流传递速度较慢是 RSOC 模式切换电流超调产生的一个原因，因为气体分布速度若在瞬间达到稳态，过电压由于电响应较快也在瞬间达到稳态，则根据 Butler-Volmer 方程，切换瞬间与稳态下电流密度别无二致，不会存在电流超调。文献[23]中也指出 RSOC 进行模式切换时，正是由于气体分布的速度慢于电响应而导致了短暂的电流密度超调现象。例如当从 FC 模式切换到 EC 模式时，从图 4 中可以看出，切换瞬间燃料电极及气体流道内 H_2O 摩尔分数比稳态时要大，在接下来的瞬时状态内电极反应相比于稳态更剧烈，因此有更高的电流密度，导致电流密度超调。

2.1　流道通入气体比例对超调的影响

反应物瞬、稳态浓度分布差异性会导致超调，燃料流道通过气体混合可以实现控制 H_2 与 H_2O 的通入比例变化。在研究 FC-EC 切换过程的超调时，若提升燃料气道入口的 H_2O 占比，降低 H_2 占比[31]，那么在固定初始 FC 电压和末态 EC 电压下，越高的燃料气道入口 H_2O 摩尔分数占比意味着由于 FC 模式下电极反应产生的 H_2O 对燃料极部分的水摩尔分数的影响降低，因此超调会有所下降。为了验证这一推论，以标准立方厘米(standard cubic centimeter per minute, SCCM)确定流道入口气流边界条



(a) 0.005 s：模式切换瞬态 H_2O 摩尔分数分布



(b) 0.4 s：EC 稳态时 H_2O 摩尔分数分布

图 4 FC-EC 切换时燃料电极及气体流道内 H_2O 的分布

Fig.4 H_2O distribution in fuel related part under FC-EC

件，在固定空气、燃料流道气体流率分别为 5 SCCM 和 1 SCCM 下，不断提升燃料气道入口 H_2O 的摩尔分数占比，得到图 5 所示模式切换过程中电流密度随时间变化的图。

由图 6 可知，随着燃料气道入口 H_2O 的摩尔分数增加，从 FC 模式切换到 EC 模式中的超调有下降的趋势，符合先前的推论，而相反切换过程中 EC-FC 超调随之增加。基于此，出现了随着燃料进气口 H_2O 摩尔分数的上升，先是 FC-EC 超调大于 EC-FC 的超调，而后 EC-FC 超调更大的趋势。相似的现象如图 6 所示在设置工作温度 700 °C，改变电极材料为 $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ 下仍成立。由于调节进气比例可能导致燃料耗尽的问题，在仿真中体现为找不到收敛解，可以通过调节气体流率来解决。接下来对上述现象做进一步分析。

考虑浓度项，将 Butler-Volmer 方程[22]重写为：

$$i_{\mathrm{a,exp\,r}}=i_{0,\mathrm{a}}\left(\frac{c_{\mathrm{H_2}}}{c_{\mathrm{H_2,ref}}}\exp\left(\frac{0.5F\eta}{RT}\right)-\frac{c_{\mathrm{H_2O}}}{c_{\mathrm{H_2O,ref}}}\exp\left(\frac{-1.5F\eta}{RT}\right)\right) \tag{13}$$

$$i_{\mathrm{c,exp\,r}}=i_{0,\mathrm{c}}\left(\exp\left(\frac{3.5F\eta}{RT}\right)-x_{\mathrm{O_2}}\frac{c_{\mathrm{t}}}{c_{\mathrm{O_2,ref}}}\exp\left(\frac{-0.5F\eta}{RT}\right)\right) \tag{14}$$

式中：$i_{0,\mathrm{a}}$ 与 $i_{0,\mathrm{c}}$ 为参考交换电流密度，A·m^{-2}；c_x 为摩尔浓度，mol·m^{-3}，x 是 H_2 或 H_2O；$c_{y,\mathrm{ref}}$ 为参考摩尔浓度，mol·m^{-3}，y 是 H_2、H_2O 或 O_2；$x_{\mathrm{O_2}}$ 为 O_2 的

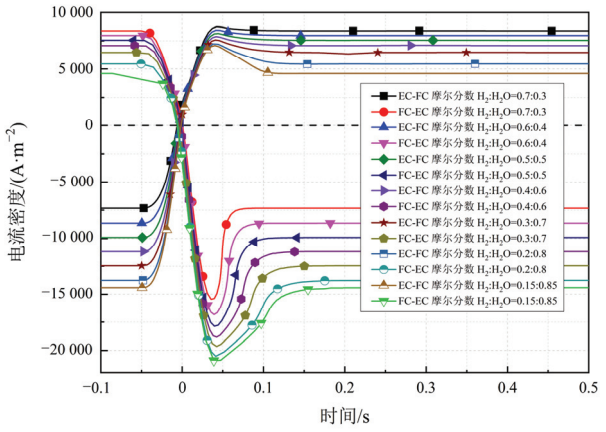


图 5 不同进气比例下模式切换过程电流密度随时间变化

Fig.5 Current density graph under different intake ratios

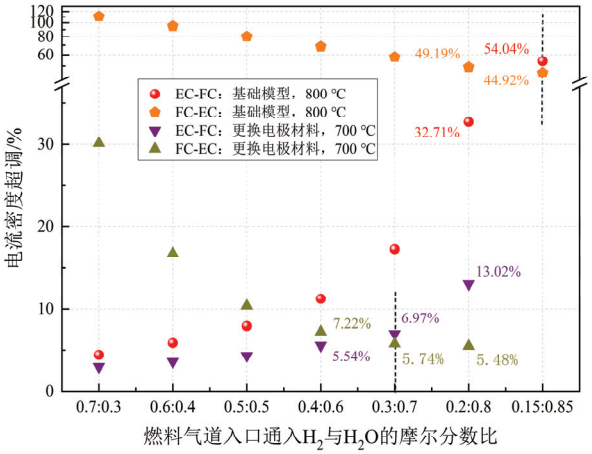


图 6 不同进气比例下模式切换过程的超调

Fig.6 Switching overshoot under different intake ratios

摩尔分数，%；c_{t} 为物质总浓度，mol·m^{-3}。

图 5 中随着 H_2O 摩尔分数的提升，EC 模式的稳态电流密度升高，瞬稳态差值降低，而 FC 模式的稳态电流密度降低，瞬稳态差值升高，这直观的解释了图 6 中超调的变化趋势。以两组 H_2 与 H_2O 的摩尔分数比 0.5:0.5、0.2:0.8 的对比为例，结合三维物质分布图、过电压大小及 Butler-Volmer 方程对上述现象进一步分析。

如图 7、图 8 所示为两种进气比例下 EC-FC 切换瞬、稳态的气体分布情况。

两种进气比例下模式切换的瞬、稳态空气流道及电极内的气体分布十分接近，说明空气极电流密度对电流密度差异影响较小，电流超调差异主要是由燃料极电流密度差异引发的，即由燃料电极与气道内气体分布与化学反应决定。

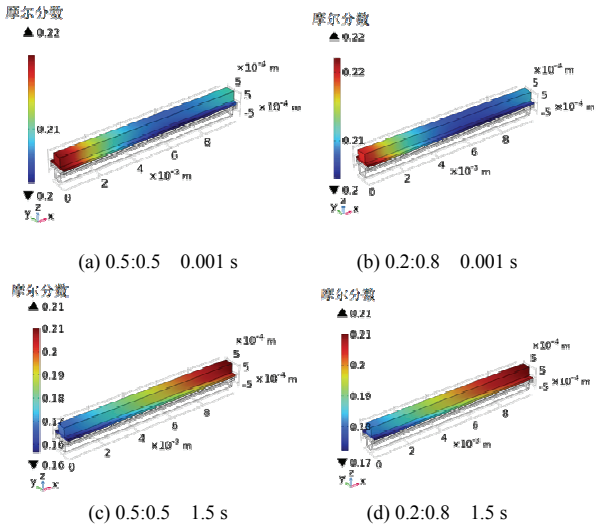


图 7　切换瞬态稳态空气电极及气体流道 O_2 摩尔分数分布

Fig.7　O_2 mole fraction distribution of switching transient and steady-state in air related part

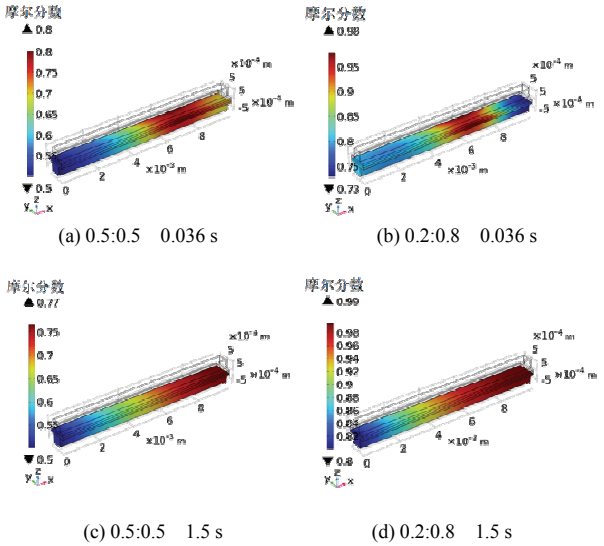


图 8　切换瞬态稳态燃料电极及气体流道 H_2O 摩尔分数分布

Fig.8　H_2O mole fraction distribution of switching transient and steady-state in fuel related part

由于电压变化相同，不同进气比例下模式切换过程中过电压的差异较小，如图 9 所示，过电压随时间变化数值上仅有细微的差异。结合理论计算式，进一步对 0.5:0.5、0.2:0.8 两种进气比例模式切换过程中的欧姆过电压、活化过电压与浓差过电压进行区分，大小关系如图 10 所示。

观察图 5 中电流密度极大值出现的位置(0.03~0.04 s)，该时间段以左电流密度不断升高，右侧开始逐渐进入稳态，电流密度趋向稳定。对应图 10 中两进气比例下相同时间段左侧集中体现瞬态特性的部分，活化过电压差异较小，而图 8 中物质浓度

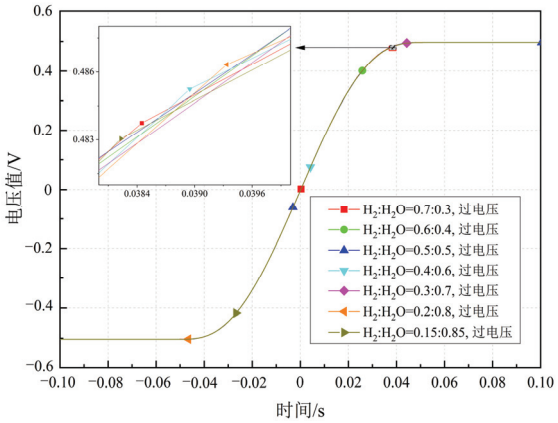


图 9　不同进气比例下切换过程过电压变化

Fig.9　Overpotential under different intake ratios

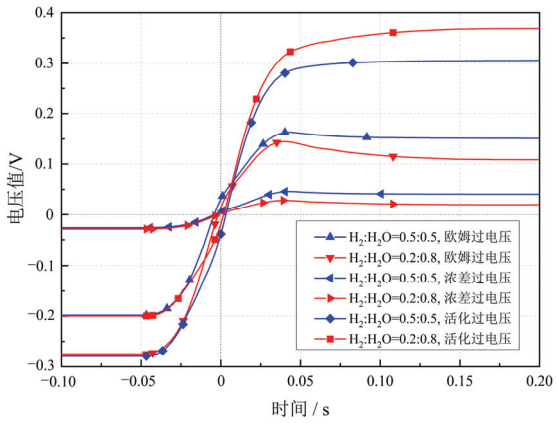


图 10　欧姆、浓差、活化过电压变化

Fig.10　Ohmic, concentration and activation overpotntial

差异较大，故其为影响瞬态电流密度的主要因素。

结合 Butler-Volmer 方程与图 8 中物质分布关系计算切换瞬、稳态的反应物摩尔分数与参考摩尔分数比值的近似值，发现瞬、稳态下该比值在 0.5:0.5 通气比例下均高于 0.2:0.8。因此 0.5:0.5 的切换瞬态电流密度更高。由于图 10 中稳态 0.2:0.8 的活化过电压更高，而图 5 中 0.5:0.5 依然有更高的电流密度，说明物质浓度分布在此情境中对电流密度的影响起主导作用。EC-FC 切换过程中的电流密度瞬、稳态差值在物质分布、活化过电压的共同影响下随燃料流道 H_2O 通入比例的提高而提高，稳态电流密度随之下降，导致超调升高。

2.2　切换方向与电压变化量对超调的影响

由于 RSOC 的极化曲线是不对称的，因此模式切换方向与电压变化量也会影响电流密度超调。不同切换方式电流密度超调与电压变化量的关系应分两种情况讨论：1）从不同工作电压下的 FC 或 EC

模式切换到固定工作电压的 EC 或 FC 模式；2）从固定工作电压下的 FC 或 EC 模式切换到不同工作电压的 EC 或 FC 模式。记 U_{nitial} 为模式切换前的电池工作电压，U_{final} 为模式切换后的工作电压。

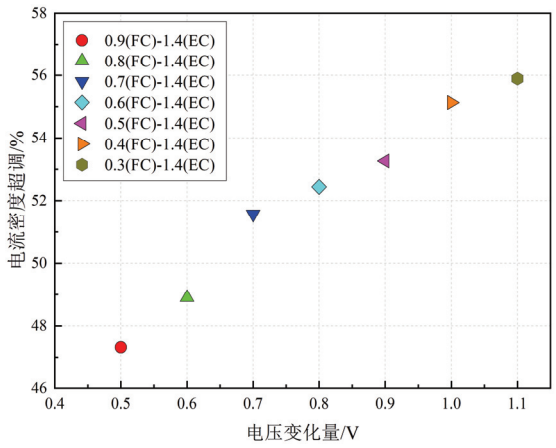
图 11 为固定 U_{final}，改变 $U_{initial}$ 的仿真结果图，电流密度超调量与电压变化量呈正相关。其主要原因是理想通气条件下末状态电流密度一致，较高电压变化量导致切换瞬态电流密度较高。

在气道内初始气体分布相同的情况下，根据极化曲线，FC 模式电压越小电流密度越高，EC 模式电压越高电流密度越高，这意味着电极反应会产生更多的 H_2O 或 H_2。如图 12 所示，以不同 FC 模式电压(0.4 V、0.6 V、0.8 V)切换到同一 EC 模式电压 1.3 V 为例，0.4 V 的情况下切换瞬态燃料电极及气道内水的摩尔分数最高。

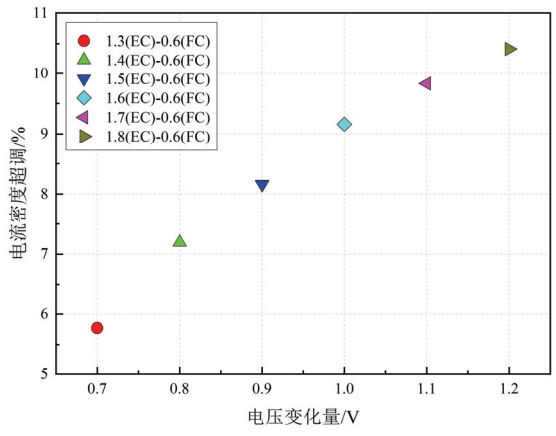
进一步分析过电压的影响，根据此进气比例下的电流密度值设置极限电流密度 i_L 为 13 000 A·m^{-2}，求解浓差过电压。并根据电池电压、可逆电压、活化过电压、欧姆过电压与浓差过电压的关系得到图 13。可以看到切换过程中 $U_{initial}$ 为 0.8 V 相比于 0.4 V 切换时的瞬态活化过电压绝对值更高，但相差微小，物质浓度分布为影响电流密度的主要因素。

然而在固定 $U_{initial}$，切换致不同的 U_{final} 时情况却有所不同：电压变化量与电流密度超调量不一定呈正相关。

如图 14 所示，固定初始 FC 电压切到不同 EC 电压的模式时正相关关系依然存在，然而固定 $U_{initial}$ 为 1.4 V 切换到不同电压下的 FC 模式却不再满足电



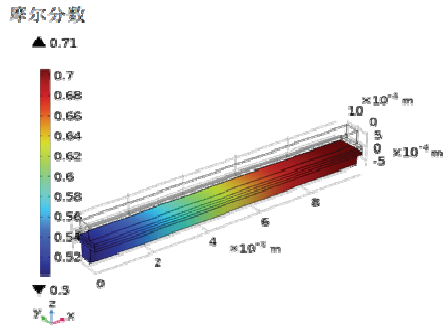
(a) FC(不同)-EC(固定)



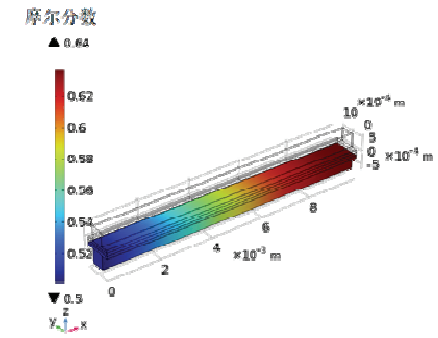
(b) EC(不同)-FC(固定)

图 11 固定 U_{final} 下电流密度超调与电压变化量的关系

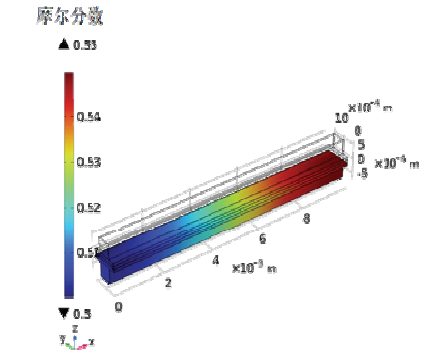
Fig.11 Relationship between CDO and voltage variation when fix U_{final}



(a) 0.4(FC)-1.3(EC)切换瞬态



(b) 0.6(FC)-1.3(EC)切换瞬态



(c) 0.8(FC)-1.3(EC)切换瞬态

图 12 不同 $U_{initial}$ 切换瞬态燃料电极及流道内 H_2O 分布

Fig.12 Transient H_2O mole fraction distribution in fuel related part under different $U_{initial}$

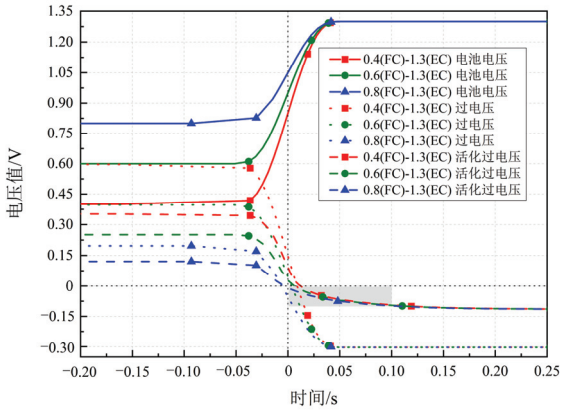


图 13　切换过程的电池电压与过电压

Fig.13　Cell voltage and overpotential in switching process

流密度超调与电压变化量呈正相关。这是因为此时不仅瞬态电流密度大小会影响超调，稳态电流密度也不固定，根据极化曲线，FC 电压越低电流密度越高。切换瞬间的物质分布差别较小，活化过电压的变化情况如图 15 所示，活化过电压的差距也随电压变化量增大而变大，瞬态电流密度也会增大。

图 14 中的现象正是因为瞬、稳态电流密度对超调有相反的影响趋势：随着电压变化量增大，切换过程活化过电压对瞬态电流密度影响愈加增强，瞬态电流密度增大，而稳态电压导致电流密度最终值的绝对值也增大。图 14(a)前半段电压变化量与超调负相关说明稳态电流密度影响更大，导致超调下降；后半段说明瞬态过电压引起的瞬、稳态电流密度差值影响更大，超调上升。

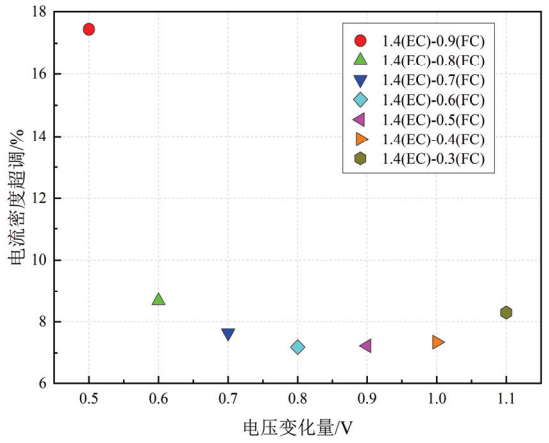
3　结论

本文以多物理场耦合 RSOC 三维模型为基础分别对燃料气道通入气体比例、模式切换方向与相应的电压变化量对超调的影响进行了深入研究，得出了以下研究结论：

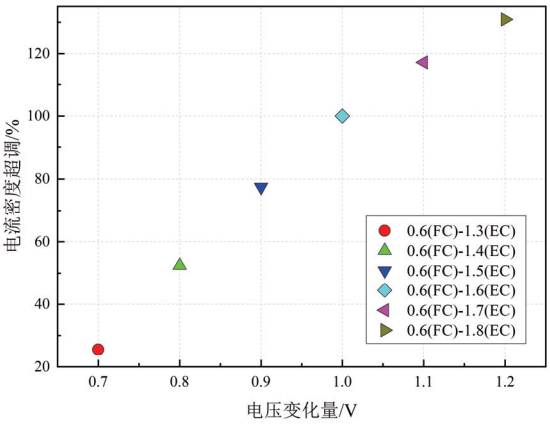
1）外加电压阶跃下，RSOC 气体流道及电极内物质分布情况与过电压变化是影响 RSOC 电流密度与模式切换超调大小的两个重要因素。

2）随燃料气道入口通入的 H_2O 摩尔分数的提升，从 FC 模式切换到 EC 模式的电流密度超调降低，EC 模式切换到 FC 模式的电流密度超调随之上升。模式切换方向与超调大小无绝对关系。

3）RSOC 模式切换过程中当固定 U_{final} 改变 $U_{initial}$ 时，超调量与电压变化量呈正相关；当固定



(a) EC(固定)-FC(不同)



(b) FC(固定)-EC(不同)

图 14　固定 $U_{initial}$ 下电流密度超调与电压变化量的关系

Fig.14　Relationship between CDO and voltage variation when fix $U_{initial}$

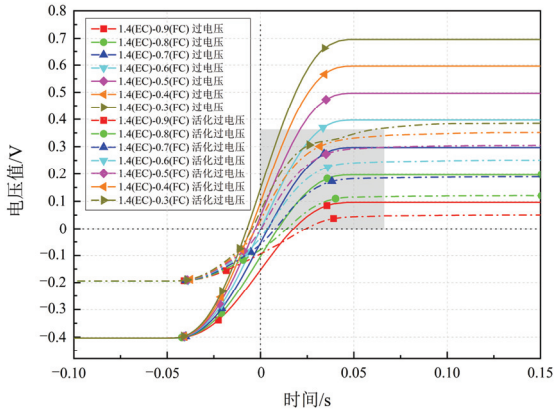


图 15　切换过程的过电压

Fig.15　The overpotential during switching process

$U_{initial}$ 改变 U_{final} 时，由于瞬态过电压的变化与稳态电压分别影响瞬、稳态电流密度，可能对超调的大小有相反影响作用。

参考文献 References

[1] 李庆民，于万水，赵继尧. 支撑“双碳”目标的风光发电装备安全运行关键技术[J]. 高电压技术，2021，47(9)：3047-3060.
LI Qingmin, YU Wanshui, ZHAO Jiyao. Key technologies for the safe operation of wind and solar power generation equipment in support of the “peak CO_2 emissions and carbon neutrality” policy[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3047-3060.

[2] 朱子河，李晴皓，成传辉，等. CO_2光热催化还原材料的进展[J]. 化工新型材料，2023，51(11)：238-245.
ZHU Zihe, LI Qinghao, CHENG Chuanhui, et al. Advances in photothermal catalytic materials for CO_2 reduction[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(11): 238-245.

[3] 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.
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.

[4] DUAN L Q, HUANG K X, ZHANG X Y, et al. Comparison study on different SOFC hybrid systems with zero-CO_2 emission[J]. Energy, 2013, 58: 66-77.

[5] SUN Y, QIAN T, ZHU J D, et al. Dynamic simulation of a reversible solid oxide cell system for efficient H_2 production and power generation[J]. Energy, 2023, 263: 125725.

[6] 毕 锐，王孝淦，袁华凯，等. 考虑供需双侧响应和碳交易的氢能综合能源系统鲁棒调度[J]. 电力系统保护与控制，2023，51(12)：122-132.
BI Rui, WANG Xiaogan, YUAN Huakai, et al. Robust dispatch of a hydrogen integrated energy system considering double side response and carbon trading mechanism[J]. Power System Protection and Control, 2023, 51(12): 122-132.

[7] SONG P X, ZHOU Y Z, ZHANG Y W, et al. The study on the role of Reversible Solid Oxide Cell (rSOC) in sector-coupling of energy systems[C]//Proceedings of 2018 International Conference on Power System Technology (POWERCON). Guangzhou, China: IEEE, 2018: 2210-2215.

[8] 高赐威，王 崴，陈 涛. 基于可逆固体氧化物电池的电氢一体化能源站容量规划[J]. 中国电机工程学报，2022，42(17)：6155-6169.
GAO Ciwei, WANG Wei, CHEN Tao. Capacity planning of electric-hydrogen integrated energy station based on reversible solid oxide battery[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(17): 6155-6169.

[9] 张 鹏，张自航，周 峻，等. 可逆固体氧化物电池在低碳能源系统中的应用前景与挑战[J]. 电网与清洁能源，2020，36(6)：54-63.
ZHANG Peng, ZHANG Zihang, ZHOU Jun, et al. Application prospects and challenges of reversible solid oxide cells in the low-carbon energy system[J]. Power System and Clean Energy, 2020, 36(6): 54-63.

[10] 李儒欢，余浩宇，张旭征，等. 计及电价波动的可逆固体氧化物电池“发电-电解-产气”综合能源系统建模分析[J]. 全球能源互联网，2023，6(5)：447-458.
LI Ruhuan, YU Haoyu, ZHANG Xuzheng, et al. Modeling and analysis of “power generation-electrolysis for gas production” integrated energy system of reversible solid oxide battery with electricity price fluctuation[J]. Journal of Global Energy Interconnection, 2023, 6(5): 447-458.

[11] LIU G Q, WANG Z, LIU X B, et al. Transient analysis and safety-oriented process optimization during electrolysis–fuel cell transition of a novel reversible solid oxide cell system[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 425: 139000.

[12] YU S L, FERNANDO T, IU H H C. Dynamic behavior study and state estimator design for solid oxide fuel cells in hybrid power systems[J]. IEEE Transactions on Power Systems, 2016, 31(6): 5190-5199.

[13] WANG C Y, LIU C, FAN J L, et al. Investigation of the interaction mechanism between power and heat of a reversible solid oxide cell during a mode switching cycle[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 78: 110156.

[14] ZONG Z, ZHOU J, ZHANG Z H, et al. Dynamic analysis of current overshoots in reversible solid oxide cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(70): 34896-34911.

[15] LUO Y, SHI Y X, CAI N S. Power-to-gas energy storage by reversible solid oxide cell for distributed renewable power systems[J]. Journal of Energy Engineering, 2018, 144(2): 04017079.

[16] LI B H, WANG C Y, LIU M, et al. Numerical investigation of the transient performance of a reversible solid oxide cell during the mode switching process[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 268: 116048.

[17] 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.

[18] CUSSLER E L, Diffusion-mass transfer in fluid systems[M]. Cambridge, England: Cambridge University Press, 1984: 117-125.

[19] BERNING T, LU D M, DJILALI N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2002, 106(1/2): 284-294.

[20] O'HAYRE R, CHA S W, COLELLA W, et al. Fuel cell fundamentals[M]. Hoboken, America: John Wiley & Sons, 2016: 174.

[21] 朱 帅. 多组分气体在多孔电极中扩散的研究[D]. 大连：大连理工大学，2017.
ZHU Shuai. The study of multicomponent gas diffusing in the porous electrode[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2017.

[22] HUSSAIN J, ALI R, AKHTAR M N, et al. Modeling and simulation of planar SOFC to study the electrochemical properties[J]. Current Applied Physics, 2020, 20(5): 660-672.

[23] 赵鸿飞，周 峻，宗 正，等. 可逆固体氧化物电池模式切换时的动态特性分析[J]. 可再生能源，2022，40(12)：1577-1582.
ZHAO Hongfei, ZHOU Jun, ZONG Zheng, et al. Dynamic characterization of reversible solid oxide cells during the mode-switching process[J]. Renewable Energy Resources, 2022, 40(12): 1577-1582.

[24] 廖斯达，贾志军，马洪运，等. 电化学基础(II)——热力学平衡与能斯特方程及其应用[J]. 储能科学与技术，2013，2(1)：63-68.
LIAO Sida, JIA Zhijun, MA Hongyun, et al. Fundamentals of electrochemistry (II)—thermodynamic equilibrium and Nernst equation[J]. Energy Storage Science and Technology, 2013, 2(1): 63-68.

[25] 赵 阳，王树博，李微微，等. 质子交换膜燃料电池电压损耗[J]. 清华大学学报(自然科学版)，2020，60(3)：254-262.
ZHAO Yang, WANG Shubo, LI Weiwei, et al. Polarization of the membrane electrode assembly in a proton exchange membrane fuel cell[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology),

2020, 60(3): 254-262.

[26] NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C. A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2006, 163(1): 460-466.

[27] HUANGFU Y G, GAO F, ABBAS-TURKI A, et al. Transient dynamic and modeling parameter sensitivity analysis of 1D solid oxide fuel cell model[J]. Energy conversion and management, 2013, 71: 172-185.

[28] Zhang Y F, Ma R, Xie R Y, et al. A degradation prediction method for PEM fuel cell based on deep temporal feature extraction and transfer learning[J]. IEEE Transactions on Transportation Electrification, 2024, 10(1): 203-212.

[29] GEBREGERGIS A, PILLAY P, BHATTACHARYYA D, et al. Solid oxide fuel cell modeling[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2009, 56(1): 139-148.

[30] 谭勋琼，吴政球，周　野，等. 固体氧化物燃料电池的集总建模与仿真[J]. 中国电机工程学报，2010，30(17)：104-110.
TAN Xunqiong, WU Zhengqiu, ZHOU Ye, et al. Solid oxide fuel cell lumped modeling and simulation[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(17): 104-110.

[31] JI C Z, ZHOU J, WU K, et al. Research on current density overshoot of reversible solid oxide cell during mode switching[C]//Proceedings of 2024 9th Asia Conference on Power and Electrical Engineering (ACPEE). Shanghai, China: IEEE, 2024: 2706-2710.



冀承泽
2001—，男，硕士生
研究方向为 RSOC 动态特性，电氢转换控制
E-mail: xjtujcz@stu.xjtu.edu.cn

JI Chengze



周　峻(通信作者)
1985—，男，博士，副教授，博导
主要从事电氢耦合系统集成与优化方面的研究工作
E-mail: zhoujun@mail.xjtu.edu.cn

ZHOU Jun
Ph.D.
Associate professor
Corresponding author

收稿日期　2024-03-22　修回日期　2024-06-06　　编辑　陈　蔓