

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 阳极模型预测性能不确定性研究

刘 姣, 杨建飞, 蔡黎明

(同济大学 汽车学院, 上海 201804)

摘 要: 固体氧化物燃料电池 (SOFC) 运行过程中存在对流、扩散、表面反应、电荷转移反应等复杂物理化学现象, 耦合反应动力学模型的电极仿真模型可以实现对 SOFC 性能的预测。相较于 Butler-Volmer 方程, 使用多步基元反应模型可以更准确地描述实际电极反应动力学。但目前多步基元反应模型的参数取值误差较大, 对模型预测准确性影响显著。为降低模型预测不确定性, 首先, 为以加湿氢气 (H_2/H_2O) 为燃料的 SOFC 系统构建了阳极模型, 并计算其极化曲线; 其次, 对模型动力学与热力学参数开展敏感性分析, 成功识别出 11 个敏感参数; 最后, 对模型分别开展正向与反向不确定性分析, 并基于不确定性分析结果优化了模型预测性能。结果表明: 开发的阳极优化模型对 1 023.15 K 与 1 123.15 K 两个温度下的极化曲线预测误差分别由原来的 33.12%、34.51% 降低到 8.61%、15.47%, 预测准确性得到提高。

关键词: 燃料电池; 电化学; 动力学模型; 参数估值; 优化; 贝叶斯理论

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)01-0138-10

Uncertainty analysis for prediction performance of solid oxide fuel cell (SOFC) anode model

LIU Jiao, YANG Jianfei, CAI Liming

(School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: During the operation of solid oxide fuel cell (SOFC), complex physicochemical phenomenas such as convection, diffusion, surface reactions, and charge transfer reactions will occur. Coupling the reaction kinetics model with electrode simulation model can predict the performance of SOFC. Compared to the Butler-Volmer equation, the multi-step elementary reaction model can better describe the actual electrode kinetics. However, parameters of multi-step elementary reaction model usually contain significant uncertainties, which affects the accuracy of model predictions. To reduce model prediction uncertainty, an anode model for SOFC using humidified hydrogen gas (H_2/H_2O) as fuel is established in this study, and polarization curve of the anode is calculated. Sensitivity analysis is conducted on the kinetic and thermodynamic parameters, with 11 sensitive parameters being identified. Forward and reverse uncertainty analysis are performed on the anode model separately, and the model prediction performance is optimized based on the results of uncertainty analysis. The results show that the optimized anode model reduces the prediction errors of the polarization curves at temperatures of 1 023.15 K and 1 123.15 K from original 33.12% and 34.51% to 8.61% and 15.47% respectively, the model prediction accuracy is improved.

Key words: fuel cells; electrochemistry; kinetic modelling; parameter estimation; optimization; bayesian analysis

0 引 言

为助力国家碳达峰和碳中和目标的实现, 促进

能源利用高效化和清洁化十分必要。固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 因具有能量转化效率高、燃料选择范围广 (氢气、一氧化碳、甲

收稿日期: 2024-04-08; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24040811

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目 (52276133); 上海市科学技术委员会科研计划资助项目 (23160711900)

作者简介: 刘 姣 (2000—), 女, 湖南衡阳人, 硕士研究生。E-mail: 2133506@tongji.edu.cn

通讯作者: 蔡黎明 (1985—), 男, 上海人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: lcail@tongji.edu.cn

引用格式: 刘姣, 杨建飞, 蔡黎明. 固体氧化物燃料电池 (SOFC) 阳极模型预测性能不确定性研究 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(1): 138-147.

LIU Jiao, YANG Jianfei, CAI Liming. Uncertainty analysis for prediction performance of solid oxide fuel cell (SOFC) anode model [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(1): 138-147.



烷等)、尾气污染小等优势应用前景广泛^[1-2]。在 SOFC 系统相关设计过程中, 可使用极化曲线、电化学阻抗谱等指标表征电池性能、区分电池设计的优劣^[3]。极化曲线和电化学阻抗谱可通过试验获得, 但是 SOFC 工作时涉及高温高压等环境, 对试验条件要求苛刻, 试验验证需耗费大量时间与资源, 因此可通过仿真模拟降低试错成本。极化曲线表征的是电池达到稳态时电压与电流的关系, 而电池的电压与电流均与电极反应有关。基于对 SOFC 电极反应的深入理解, 建立电极反应动力学模型, 可以实现对电极反应过程的定量描述与电池性能指标(极化曲线)的定值预测, 提高 SOFC 系统的设计与优化效率。

研究者们已提出多种 SOFC 电极反应动力学模型, 主要可分为总包反应和多步基元反应模型。为降低问题维度, 简化工作, 目前大部分文献工作采用总包反应模型, 基于总包反应模型推导了 B-V (Bulter-Volmer) 方程^[3], 用 B-V 方程描述电池活化过电势与电流密度的关系。在计算 B-V 方程时通常由试错法简单拟合试验数据获得交换电流密度(反应平衡时的电流密度)。总包反应假定电极反应只有一步, 简化假设较多, 宽范围工况下的适用性较差^[4], 实际上反应分多步完成。通过计算多步反应平衡时的电化学反应速率, 可以得到更精确的交换电流密度。为深入了解电极反应过程, 本研究基于最常用的氢(H_2)燃料开展研究。由于 SOFC 系统运行时通常会对进气加湿, 以提高电池性能^[5], 需要考虑水的存在对 H_2 反应的影响。目前文献^[4,6-10]提出的氢气在 SOFC 阳极上的多步基元反应模型主要包含 2 类: 氧溢出模型(Oxygen Spillover)与氢溢出模型(Hydrogen Spillover)。两者对于阳极与电解质上的表面反应描述基本一致, 区别在于电荷转移反应的原子迁移方式不同。氧溢出模型是氧原子从电解质表面迁移至阳极表面, 氢溢出模型是氢原子从阳极表面迁移至电解质表面。MIZUSAKI 等^[7]首次提出了氧溢出模型, 即阳极电荷转移反应过程为 TPB 附近电解质的氧离子迁移至电极表面并释放电子。MOGENSEN 等^[8]首次提出了氢溢出模型, 即气相氢分子吸附并解离在阳极表面形成 $H^+(Ni)$, $H^+(Ni)$ 随后在 TPB 界面发生电荷转移反应。BESSLER^[11]假定氢溢出模型与氧溢出模型分别为氢气参与阳极反应时的反应速率控制步骤, 采用部分平衡法计算动力学表达式, 结果显示氢溢出模型更吻合试验数据。VOGLER 等^[12]对比了 3 类不同氢溢出模型预测效果, 发现包含 2 步电荷转移反应的氢溢出模型最贴近氢气在 SOFC 阳极的实际反应过

程, 该结论得到广泛认可^[13-14]。

多步基元反应模型包含反应的动力学参数和所涉及物质的热力学参数。这些参数可通过单位键指标-二次指数势(UBI-QEP)方法^[15]、热重分析^[16]、化学吸附研究^[17]等方法获得, 缺乏相关研究的部分参数则需进行经验估算^[18]。由于这些先验参数来源不同, 其中一部分需要调整^[19]以满足模型热力学一致性(所有参数须在同一状态下)。获得所有参数值之后, 为拟合试验结果, 文献研究通常使用试错法对电荷转移反应的动力学参数进行修正^[13-15], 忽略了对物质热力学参数的修正。然而热力学参数参与了反应平衡常数的计算, 反应平衡常数的变化会影响物质的化学反应速率, 进而影响电池电流密度。若基于不准确的热力学参数优化模型动力学参数, 难免出现误差补偿, 这将影响对电极反应的正确认知。综上所述, 多步基元反应模型参数获取的方式来源不一, 需要进行修正, 而参数修正方式准确性低、修正范围考虑不全面, 这导致模型预测结果存在巨大不确定性。因此, 如何减小参数取值误差, 提高模型预测能力是建立精确 SOFC 阳极模型的关键问题。

针对上述问题, 笔者首先耦合 H_2/H_2O 的多步基元反应模型建立 SOFC 阳极模型, 用于预测 SOFC 在不同温度下的极化曲线。其次, 使用敏感性分析方法对阳极模型进行简化、建立响应面模型, 并计算热力学参数和反应动力学参数的敏感性系数, 确定对电池电流密度影响显著的参数。随后使用蒙特卡洛方法对阳极模型进行正向不确定性分析, 获得敏感参数的不确定性对电流密度的影响。最后, 基于试验数据进一步开展反向不确定性分析, 减小参数误差, 优化模型预测性能。

1 SOFC 阳极模型

由于阳极反应时间很短, 假定电极反应过程的温度为常量^[4]。基于特制、规则的图案电极构建 SOFC 阳极模型, 排除了气相物质在复杂电极结构中的传输影响, 此时物质输运方式为表面扩散^[7]。在低电流密度下研究阳极反应动力学模型时, 忽略电极的电荷传输损耗^[4]。以上模型简化过程产生的模型预测偏差远小于多步基元反应模型参数获取时产生的偏差^[4,7], 在不确定性分析过程中可以被忽略。

1.1 表面反应控制方程

对 SOFC 阳极进行仿真建模时常采用的电极构型有点电极、图案电极和多孔电极。图案电极^[19]结构如图 1 所示。

SOFC 图案电极使用镍(Ni)作为阳极、钎稳

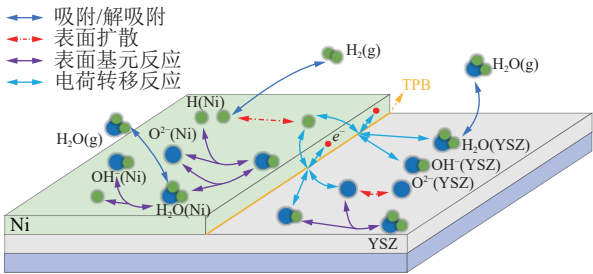


图 1 氢气/水在 SOFC 图案电极表面的反应过程^[12]

Fig. 1 Reaction process of hydrogen/water on the surface of SOFC patterned anode^[12]

定氧化锆材料 (YSZ) 作为电解质。图案电极的阳极均为均匀分布的长条形状, 忽略了复杂的多孔电极结构对于结果的影响, 使电极三维结构简化为二维结构, 量化三相界面 l_{TPB} (Triple Phase Boundary, Ni、YSZ 与气相的三相交接处) 的长度, 适用于研究 SOFC 的电极反应过程。

气相物质在阳极/电解质表面反应生成吸附物质后, 吸附物质可以通过跳跃机制扩散到可用的邻近位点。由于图案电极的 TPB 区域宽度很窄, 可以近似看成是一条长直线, 电极与电解质表面的表面物质扩散, 可视为垂直于 TPB 的一维扩散^[20-21], 扩散方程见式 (1):

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{\sigma_i}{\Gamma} q_i - \frac{\theta_i}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} J_i^{\text{surf}} \tag{1}$$

其中, θ_i 为表面物质 i 的覆盖率, q_i 为物质的表面反应速率, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, σ_i 为物质 i 占据的表面位点, Γ 为吸附位点的面积比密度 (Site

Density), mol/cm^2 , z 为一维扩散的方向, t 为时间, s ; J_i^{surf} 为物质 i 的表面扩散通量, 可使用菲克定律计算:

$$J_i^{\text{surf}} = -D_i \frac{\partial \theta_i}{\partial z} \tag{2}$$

由于吸附物质在阳极表面的扩散系数 D_i 较小, 计算时可忽略扩散项, 且假定面积比密度为常量, 阳极表面为 $6.1 \times 10^{-9} \text{ mol}/\text{cm}^2$, 电解质表面为 $1.3 \times 10^{-9} \text{ mol}/\text{cm}^2$ 。由此扩散方程可由一维简化为零维, 转化成求解关于时间的常微分方程组问题。

此外阳极表面所有物质的覆盖率之和要求为 1, 常微分方程组还需要满足代数约束 $\sum \theta_i = 1$, 式 (4) 包含的物质表面反应速率 q_i 由基元反应模型计算得到。

1.2 多步基元反应模型

本研究参考 VOGLER 等^[12] 得出的与试验结果最一致的反应路径建立多步基元反应模型, 基元反应参数值参考 VOGLER 等^[12] 采用的反应动力学参数 (表 1)。考虑阳极通入加湿氢气, 在电池运行过程中, 氢气与水发生吸附/脱附反应、吸附物质之间发生表面反应、吸附物质于三相界面发生电荷转移反应, 以上多步基元反应相互耦合, 共同影响电子反应速率, 进而影响 SOFC 的工作电压与电流, 反应过程如图 1 所示。

假定反应均为可逆反应, 通过 Arrhenius 公式 k_0 计算正向反应速率常数 k_f ^[4] 为保证模型热力学一致性, 反向反应速率常数由反应平衡常数除以正向

表 1 H₂/H₂O 阳极多步基元反应模型动力学参数

Table 1 Reaction parameters for H₂/H₂O detailed kinetics mechanism anode model

反应序号	基元反应	指前因子 ^①	活化能/(kJ·mol)	温度指数 ^④
1	H ₂ + (Ni) + (Ni) ⇌ H(Ni) + H(Ni)	0.01 ^②	0	0
2	H ₂ O + (Ni) ⇌ H ₂ O (Ni)	0.1 ^②	0	0
3	O(Ni) + H(Ni) ⇌ OH(Ni) + (Ni)	5×10 ²²	97	0
4	OH(Ni) + H(Ni) ⇌ H ₂ O(Ni) + (Ni)	3×10 ²⁰	43	0
5	H ₂ O(Ni) + O(Ni) ⇌ OH(Ni) + OH(Ni)	5.4×10 ²³	209	0
6	H ₂ O + (YSZ) ⇌ H ₂ O (YSZ)	1 ^②	0	0
7	H ₂ O(YSZ) + O ²⁻ (YSZ) ⇌ 2OH ⁻ (YSZ)	1.6×10 ²²	9.6	0
8	V _O (YSZ) + O ²⁻ (YSZ) ⇌ (YSZ) + O _O (YSZ)	1.6×10 ²²	90.9	0
9	O ²⁻ (YSZ) + H(Ni) ⇌ OH ⁻ (YSZ) + (Ni) + e ^{-③}	7.6×10 ¹⁸	167	0
10	OH ⁻ (YSZ) + H(Ni) ⇌ H ₂ O(YSZ) + (Ni) + e ^{-③}	7.56×10 ¹⁸	185	0

注: ① 指前因子的单位与参与基元反应的物质数量与浓度单位有关; ② 黏附系数用于吸附/脱附反应的速率常数计算^[12]; ③ 电荷转移反应, 对称系数为 0.5; ④ 假定动力学参数不受温度影响。

反应速率常数得到^[4]。

电荷转移反应的正向反应速率常数计算需要在 Arrhenius 公式基础上增加电极电势项 ϕ_{an} :

$$k_{f,n} = k_{f0,n} \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \phi_{\text{an}}\right) \quad (3)$$

式中: $k_{f0,n}$ 为使用 Arrhenius 公式计算得到的正向速率常数; n 指代表 1 中的 2 个电荷转移反应 (反应 9 与 10); ϕ_{an} 为阳极电势, V; α 为对称系数; z 为电荷转移反应中电子的转移数量; F 为法拉第常数, C/mol; R 为气体常数, J/(mol·K); T 为温度, K。

物质 i 的净反应速率 q_i 可通过式 (4) 求得:

$$q_i = \sum v_{i,m} \left(k_{f,m} \prod_{j \in R_{f,m}} \theta_j^{v_j} - k_{r,m} \prod_{j \in R_{r,m}} \theta_j^{v'_j} \right) \quad (4)$$

式中: $v_{i,m}$ 为物质 i 在反应 m 中的化学计量系数, $k_{f,m}$ 、 $k_{r,m}$ 为反应 m 的正向与反向反应速率常数, mol/(cm²·s), θ_j 为表面物质 j 的覆盖率, v_j 、 v'_j 为反应 m 的正向与反向物质的化学计量系数。

计算获得电子净反应速率后, 可以获得电流密度 j :

$$j = F l_{\text{TPB}} \dot{q}_e \quad (5)$$

式中: j 为电流密度, A/cm²; $\dot{q}_e$ 为电子净反应速率, mol/(cm·s), l_{TPB} 为阳极单位面积的三相界面长度, cm/cm²。

结合式 (3)—式 (5) 可知, 改变电极电势 ϕ_{an} 可以得到相应的电流密度 j 。当电流密度为 0 时, ϕ_{an} 为开路电势 $\phi_{\text{an}0}$, 当 ϕ_{an} 小于 $\phi_{\text{an}0}$ 时, 电极发生正向活化, 活化过电势为 $\Delta\phi_{\text{an}} = \phi_{\text{an}0} - \phi_{\text{an}}$, 阳极失去电子, 反应正向进行, 由此可获得阳极活化过电势 $\Delta\phi_{\text{an}}$ 与电流密度 j 之间的关系曲线 (极化曲线), 本研究获得的极化曲线只考虑活化极化。

对物质的热力学参数, 由于试验技术限制, 研究者们通常将反应温度视为常量^[14-17], 计算特定温度下的焓与熵。为扩大阳极模型的适用范围, Valle Marchantea 等^[22] 总结了不同温度下已有文献的数据, 通过等比热容方法线性拟合得到物质的比热容, 此时物质焓与熵的计算公式为 $H = H_0 + C_p(T - T_0)$, $S = S_0 + C_p \ln(T/T_0)$, 其中 T_0 为设定的初始温度, K; H_0 为初始温度的焓, kJ/mol; S_0 为初始温度的熵, J/(mol·K)。以 973.15 K 为初始温度, SOFC 阳极模型的物质热力学参数见表 2, 缺少的 H₂O(YSZ) 数据参考 VOGLER 等^[12] 提出的值。

本研究基于 CANTERA^[23] 定义了模型的阳极与电解质表面、TPB 界面、基元反应及相参数, 耦合表面反应控制方程建立了 SOFC 阳极模型。Cantera

表 2 973.15 K 时物质热力学参数^[22]

Table 2 Species thermodynamic parameters at 973.15 K^[22]

物质	焓/ (kJ·mol ⁻¹)	熵/ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	比热容/ (kJ·mol ⁻¹)
H ₂	19.9	165.3	0.030 8
H ₂ O	-217.8	231.5	0.042 1
H(Ni)	-32.7	39.6	0.019 5
O(Ni)	-228.7	32.4	0.012 6
H ₂ O(Ni)	-281.6	122.5	0.042 1
OH(Ni)	-199.7	99.6	0.028 5
H ₂ O(YSZ)	-273.0	98.0	0.040 0
O ²⁻ (YSZ)	-85.6	139.6	0.017 2
V _O (YSZ)	0	0	0
O _O (YSZ)	-85.6	148.4	0.017 2
OH ⁻ (YSZ)	-173.8	124.5	0.030 0
(Ni)	0	0	0
(YSZ)	0	0	0

是一个开源软件, 可用于反应动力学、热力学和物质传输过程相关模型的建模与求解。阳极模型的表面反应控制方程使用向后差分 (BDF) 方法进行求解。通过求解 SOFC 阳极模型可获得反应达到稳态时阳极表面的物质覆盖率分布 (图 2) 与对应电极电势下的电子反应速率。

由图 2 可知, 阳极与电解质的表面反应大概在 8.5×10⁻⁷ s 后达到平衡状态, 反应过程较快。H₂O(YSZ) 与 OH(Ni) 的物质分布数量级分别为 10⁻⁷ 与 10⁻⁶, 在阳极与电解质表面的覆盖率较低。反应 5 正向进行, 反应 3 反向进行且速率比反应 5 快, O(Ni) 的覆盖率随时间增加。

2 模型简化与敏感性分析

2.1 响应面模型建立

由于后续的不确定性分析需要对阳极模型进行数万次采样, 每次采样均需要采用阳极模型进行数值模拟计算。为提高计算效率, 本研究采用基于敏感性分析 (Sensitivity analysis based, SAB) 的方法^[24]。SAB 方法已被广泛应用于各种不确定性最小化与反应动力学速率参数优化研究中^[25-26]。SAB 方法以模型预测值为因变量, 模型参数值为自变量通过泰勒展开得到式 (6) 所示的二阶多项式, 建立响应面 (Response surface) 模型简化计算。

$$\ln \eta = a_0 + \sum_i^L a_i x_i + \sum_i^L \sum_{j \geq i}^L a_{ij} x_i x_j \quad (6)$$

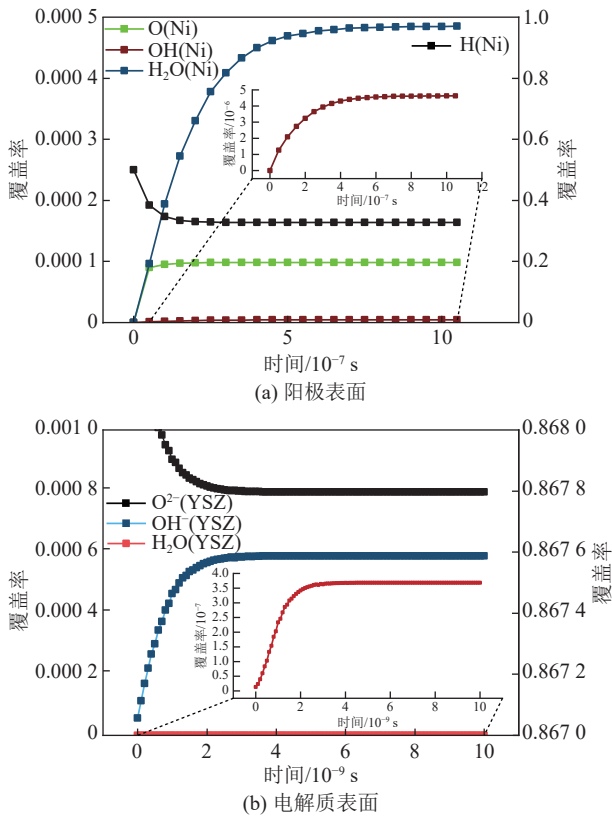


图 2 SOFC 阳极/电解质表面物质覆盖率随时间的变化
Fig. 2 Variation of surface species coverages over time on the SOFC patterned anode

其中, η 为模型预测值, 在本研究中为电流密度, mA/cm^2)。 x 为归一化后的模型参数值, 本研究考虑阳极模型的动力学或热力学参数。 a_0 为模型参数不变时的电池电流密度的对数值 (此时 x 均为 0), a_i 为响应面模型的一阶系数, a_{ij} 为二阶系数。

式 (6) 的一阶系数 a_i 通过有限差分计算:

$$a_i = \frac{\eta[x(\alpha)_i] - \eta[x(-\alpha)_i]}{2\alpha} \quad (i = 1, 2, \dots, L) \quad (7)$$

其中, $x(\pm\alpha)_i = [0, 0, \dots, x_i = \pm\alpha, \dots, 0]$, 即第 i 个参数变为 $\pm\alpha$, 其他参数保持不变。

二阶系数 a_{ii} 、 a_{ij} 计算公式为

$$a_{ii} = \frac{s_{i,i} - s_{-i,i}}{4\alpha} \ln f_i$$

$$a_{ij} = \frac{[(s_{i,j} - s_{-i,j}) \ln f_j + (s_{j,i} - s_{-j,i}) \ln f_i]}{4\alpha} \quad (8)$$

式中: $s_{i,j}$ 为参数 i 改变后, $x(\pm\alpha)_i$ 相对于第 j 个参数的敏感性系数 $s_{\pm i,j} = \partial \ln \eta[x(\pm\alpha)_i] / \partial k_j$ 。

为综合考虑不同量级模型参数的影响, 方便不确定性分析采样, 需对参数进行归一化处理。对于动力学参数, 使用 Arrhenius 公式计算反应速率系数时, 一般将指前因子 A 作为模型的未知参数。指前因子的归一化公式为: $x_i = \ln(k_i/k_{i,0}) / \ln f_i$, 其中 $k_{i,0}$ 为表 1 所示的指前因子的初始值, k_i 为变化之后

的值, f_i 为不确定性因子。热力学参数包括物质的焓、熵与比热容, 归一化公式为: $x_i^\phi = (\phi_i - \phi_{i,0}) / 2\sigma_i^\phi$, $\phi_{i,0}$ 为表 2 所示热力学参数初始值, ϕ_i 为变化之后的值, 热力学参数不确定性范围为 $\pm\sigma_i^\phi$ 。焓值为负的物质取绝对值进行归一化, 归一化后参数的取值范围为 $[-1, 1]$ [24]。

RAZ 等 [16] 使用热重分析确定了 OH^- (YSZ) 与 H_2O (YSZ) 的焓与熵。由于质量随温度的变化有限, 拟合的精度也有限, RAZ 等 [16] 估计拟合值的准确度为 20%。除此之外, 阳极模型参考的其他物质的热力学数据 [22] 缺乏相关的不确定性估计。本研究考虑一个大致范围, 假定指前因子的不确定性因子 f_i 为 4; 对于物质的热力学参数的不确定性范围为 $\pm\sigma_i^\phi$, 焓值小于 50 kJ/mol 的范围为 ± 6 kJ/mol, 大于 50 kJ/mol 的范围为 ± 12 kJ/mol; 熵的范围 ± 10 J/(mol · K); 比热容范围 ± 0.01 kJ/mol。

2.2 参数敏感性分析

敏感性分析 (Sensitivity Analysis) 用于研究模型参数发生变化后, 对某一个或一组关键指标的影响程度。在进行不确定性分析前, 通常进行敏感性分析并确定敏感参数, 在保证不确定性分析准确性和可靠性的同时, 减少计算量, 提高计算效率。敏感性分析也有助于进一步理解 SOFC 阳极模型的动力学参数与热力学参数对于电极电化学性能的影响。SUKESHINI 等 [27] 设计了 SOFC 图案电极结构, 通过试验测定了阳极总压强为 1.01×10^5 Pa, 阳极宽度为 20 μm , 不同温度下的阳极极化曲线。由于 SUKESHINI 等 [27] 测定的阳极活化过电势范围较广 (0 ~ 0.8 V), 实际上阳极活化过电势较大时电极的传荷损失与传质损失也较大, 这将影响对电流密度的预测, 因此本研究选取试验 [27] 条件为 H_2 分压 33.3%、 H_2O 分压 4% (分压惰性气体为 Ar)、1 023.15 K 与 1 123.15 K 两个温度下、活化过电势为 0 ~ 0.4 V 的阳极极化曲线作为试验数据, 分别对每个试验点建立响应面模型, 对每个响应面模型进行局部敏感性分析, 选取式 (8) 计算得到的一阶系数作为敏感性系数, 衡量电池电流密度对不同参数的敏感性, 选择敏感性系数大于 10^{-3} 的参数作为敏感参数。以典型阳极活化过电势分别为 0.02、0.1、0.3 V 为例, 敏感性分析结果如图 3 所示。图 3 使用 CTR1 指代第一步电荷转移反应 (CTR1), 即表 1 所示的反应 9, 使用 H 与 S 分别指代物质的焓与熵。

由图 3 可知, 对于阳极模型的动力学参数, 电池电流密度仅对第一步电荷转移反应敏感。由图 2 可知 OH^- (YSZ) 在反应平衡时的覆盖率数量级为

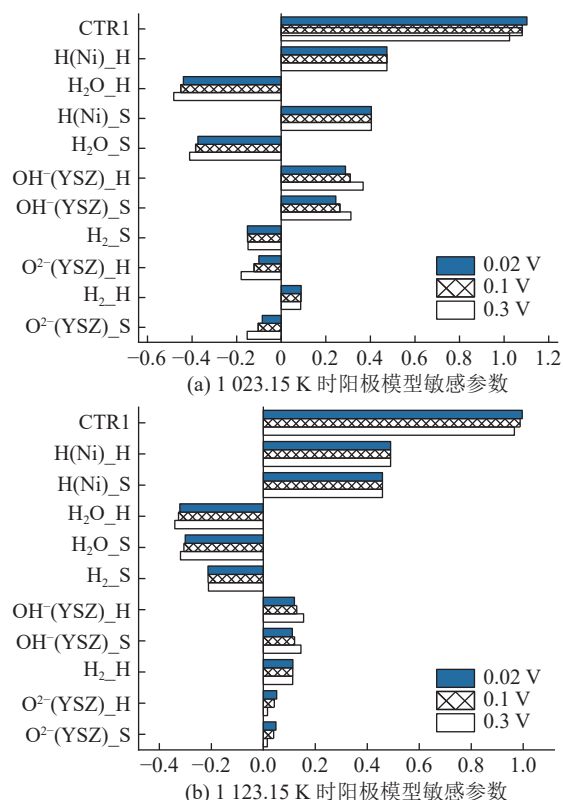


图 3 0.02、0.1、0.3 V 活化过电势下阳极模型敏感参数

Fig. 3 Sensitivity parameters for anode model under 0.02, 0.1, and 0.3V polarization

10^{-4} , 限制了第 2 步电荷转移反应 (表 1 反应 10), 因此其指前因子的变化对电流密度的影响不显著。这与研究者们将第 1 步电荷转移反应作为速率限制性步骤一致^[5-6, 10]。由于非电荷转移反应的速率常数相对于电荷转移反应大很多, 可快速达到平衡状态, 其指前因子的变化对电流密度几乎无影响。对于物质的热力学参数, 参与第一步电荷转移反应的物质有 $\text{H}(\text{Ni})$ 、 $\text{O}^{2-}(\text{YSZ})$ 、 $\text{OH}^-(\text{YSZ})$, 因为这些物质影响第一步电荷转移反应的平衡常数计算, 其焓与熵的不确定性对结果的影响较大。 H_2 、 H_2O 的热力学参数直接影响了 $\text{H}(\text{Ni})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{YSZ})$ 的吸附量, $\text{H}_2\text{O}(\text{YSZ})$ 可与 $\text{O}^{2-}(\text{YSZ})$ 反应生成 $\text{OH}^-(\text{YSZ})$, $\text{H}(\text{Ni})$ 与 $\text{OH}^-(\text{YSZ})$ 均为参与第一步电荷转移反应的物质, 因此 H_2 、 H_2O 的热力学参数敏感性显著。由于吸附物质的比热容数值较小, 其变化对于结果的影响并不显著。如图 4 所示, 在不同的活化过电势下 (0.02、0.1、0.3 V), 模型参数的敏感性表现大致相同, 重要性稍有不同, 因此选取以上 11 个参数作为后续优化的敏感参数。

3 模型不确定性分析与预测性能优化

3.1 不确定性分析

不确定性分析使用概率密度分布函数描述参数

取值范围, 对于提高模型预测的可信度具有重要意义, 一般包括正向和反向分析。正向分析根据参数的先验概率密度函数, 在不确定性区间内进行蒙特卡洛随机采样, 将采样值代入模型进行计算, 获得模型预测误差范围。反向不确定性分析^[28-29]使用先验概率密度分布函数 $p_{\text{prior}}(x)$ 描述敏感参数, 结合试验数据获得参数后验分布, 约束参数不确定性, 从而提高模型预测精度。

贝叶斯分析是最常用的反向不确定性分析方法之一, 其通常使用蒙特卡罗抽样, 结合参数先验信息与试验数据数值求解获得模型参数的后验概率分布, 避免了解析求解^[29]时的诸多简化假设, 可用于计算高维积分、开展多参数优化, 被广泛用于许多科学和工程领域中^[30-31]。本研究采用贝叶斯分析对阳极模型进行反向不确定性分析, 参数先验分布通常为均匀分布或者高斯分布, 由于本研究的模型参数先验信息较弱, 选取参数域为 $[-1, 1]$ 均匀分布作为先验分布。随后结合极化曲线的试验数据 η^{obs} , 通过式 (9) 所示的贝叶斯公式进行计算, 获得优化后的参数后验概率密度函数 $p_{\text{post}}(x|\eta^{\text{obs}})$, 最后基于 $p_{\text{post}}(x|\eta^{\text{obs}})$ 对模型预测性能进行优化。

$$p_{\text{post}}(x|\eta^{\text{obs}}) = \frac{p_{\text{prior}}(x)\pi(x, \eta^{\text{obs}})}{\int p_{\text{prior}}(x)\pi(x, \eta^{\text{obs}})dx} \quad (9)$$

式 (9) 中, $\pi(x, \eta^{\text{obs}})$ 为似然函数。似然函数将敏感参数映射到与试验数据相关联的概率密度分布函数中, 量化了模型结果与试验数据的一致程度。为定义似然函数, 首先需要定义误差模型: $\eta^{\text{obs}} = \eta_i(x) + \varepsilon_i$, ε_i 指试验误差与建模误差引起的总误差, 通常假设其为独立同分布的高斯随机变量, 即 $\varepsilon_i \sim \mathcal{N}(0, \sigma_i^2)$ 。由于本研究参考的试验^[27]没有讨论试验不确定性, 故假定试验不确定性为 10%, 取 95% 置信区间, σ_i 为 0.05。将 n 次试验的似然函数定义为

$$\pi(x, \eta^{\text{obs}}) = \frac{1}{\prod_{i=1}^n (2\pi\sigma_i^2)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} (\eta_i^{\text{obs}} - \eta_i(x))^2 \right] \quad (10)$$

由于式 (9) 的计算涉及到积分, 且响应面模型的参数维度较高, 贝叶斯理论基于特定分布抽取满足条件的样本, 计算未知参数的后验比较困难。因此使用马尔科夫链蒙特卡洛 (Markov Chain Monte Carlo, MCMC) 随机模拟方法^[32-33]耦合贝叶斯理论与 SOFC 阳极响应面模型进行计算。本研究采用 PyMC^[34] 包含的 MCMC 改进算法 NUTS (No-U-Turn Sampler)^[35] 算法进行反向不确定性分析, 为提高算法的稳定性与可靠性, 使用四条采样链进行采样。

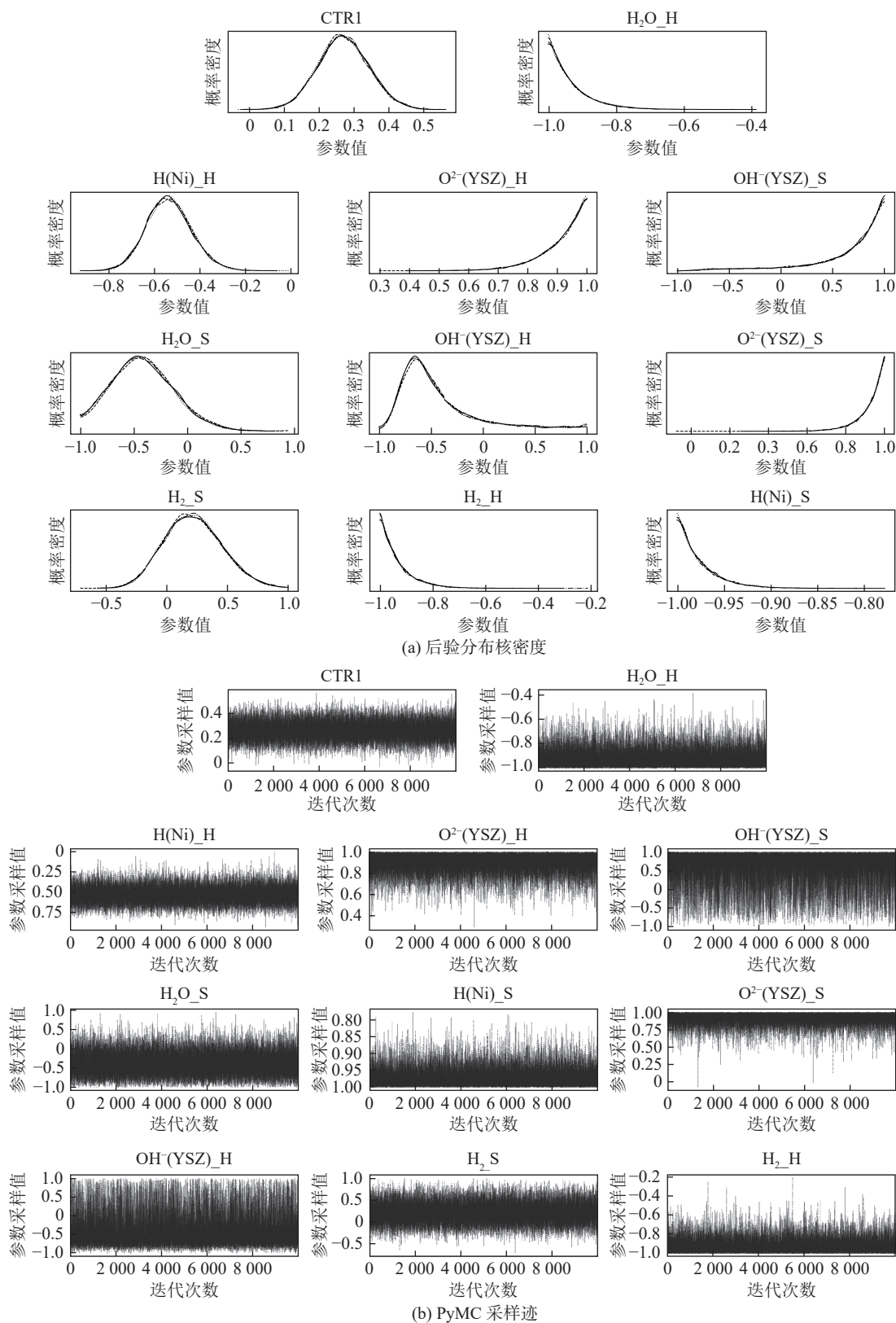


图 4 敏感参数采样结果

Fig. 4 Sampling result for sensitive parameters

3.2 结果分析与贝叶斯优化

3.2.1 贝叶斯分析可靠性与收敛性判别

使用 PyMC 对响应面模型进行采样并计算式 (9) 得到参数后验概率密度分布函数, 结果如图 4 所示。

图 4a 为敏感参数的后验核概率密度估计 (Kernel Density Estimation, KDE)。KDE 图是对直方图进行平滑处理后得到的, 以参数可能的取值为横轴, 对应的概率密度为纵轴。观察 KDE 图可以看到, 其

曲线较为光滑, 这表明参数值的概率分布较为连续和平滑。图 4b 为采样的迹 (Trace) 图, 其中横轴表示采样过程的步数, 纵轴表示单个采样值。参数迹图显示出良好的混合度, 这说明采样器在参数空间中具有较好的探索性, 参数采样可靠性较高。

PyMC 的采样具体数值结果见表 3, mcse_mean 与 mcse_sd 为均值估计与标准差估计的蒙特卡洛标

准误差。mcse (Monte carlo standard error) 数值可以评估参数估计的收敛性, 趋近于 0 时表示参数收敛到稳定的后验分布, 估计结果可靠。R_Hat^[32] (Gelman-Rubin 统计量) 为收敛性判断指标, 当 R_Hat 为 1 时, 表示采样模型收敛。由表 3 可知 mcse 值均小于或等于 10⁻³, R_Hat 为 1, 可认为参数估计已经收敛且精确度较高。

表 3 PyMC 采样结果
Table 3 PyMC Sampling result

敏感参数	后验分布均值 μ	后验分布标准差 σ	敏感参数初始值	敏感参数优化值	mcse_mean	mcse_sd	R_Hat
CTR1 ^①	0.274	0.079	7.6×10 ¹⁸	1.105×10 ¹⁹	0.001	0	1
H ₂ H ^②	-0.922	0.078	19.9 ^b	14.368	0	0	1
H ₂ O_H ^②	-0.924	0.076	-217.8	-206.712 ^④	0	0	1
H(Ni)_H ^②	-0.537	0.108	-32.7	-29.478	0.001	0.001	1
O ²⁻ (YSZ)_H ^②	0.904	0.087	-85.6	-96.448	0.001	0	1
OH ⁻ (YSZ)_H ^②	-0.381	0.424	-173.8	-169.228	0.004	0.003	1
H ₂ S ^③	0.225	0.255	165.3	167.550	0.002	0.002	1
H ₂ O_S ^③	-0.386	0.312	231.5	227.64 0	0.002	0.002	1
H(Ni)_S ^③	-0.973	0.027	39.6	34.735	0	0	1
O ²⁻ (YSZ)_S ^③	0.912	0.090	139.6	148.720	0.001	0	1
OH ⁻ (YSZ)_S ^③	0.602	0.419	124.5	130.520	0.004	0.003	1

注: ① 指数前因子, ② 973.15 K下物质的焓值, kJ/mol; ③ 973.15 K下物质的熵值, kJ/(mol·K); ④ 焓值为负数的参数取绝对分析, 优化值为归一化还原后再取负号。

3.2.2 分析与优化

由表 3 的参数后验分布均值可知, 大部分敏感参数在校准之后发生了较大变化, 这是因为假设先验分布为 [-1, 1] 均匀分布, 在不确定上限与下限之前取值的概率相等, 同时参数初始参数估计的置信度小。取后验分布 95% 置信区 [-2 σ , 2 σ] 作为不确定性范围, σ 为表 3 的后验分布标准差, 可知优化后敏感参数的不确定性范围较先验分布缩小。如图 4a 所示, CTR1、H(Ni)_H、H₂O_S、H₂S、OH⁻(YSZ)_H 的后验分布近似为高斯分布, 可在参数域中找到参数最大概率密度值, 其他参数的概率密度最大值位于边界附近, 这可能是初始参数估计与不确定性范围估计不够准确, 导致无法找到最优解。

将表 3 的敏感参数优化值替代 VOGLER 等^[12]提出的模型原参数值, 纳入 SOFC 阳极模型并计算电流密度, 可获得优化后的活化过电势与电流密度的关系曲线, 即图 5 蓝色实线。图 5 中红色实线为

原始阳极模型预测的电池极化曲线。计算模型预测相对误差的绝对值, 未优化模型在工作温度为 1 023.15 K 和 1 123.15 K 时的预测平均误差分别为 33.12% 和 34.51%, 优化后模型的预测平均误差分别为 8.67% 和 15.47%。2 个温度下优化后的模型对于电流密度的预测与试验结果的一致性均得到显著提高。

1 123.15 K 温度下优化模型预测相对于试验数据稍微向左偏移, 因为使用等比热容方法线性拟合得到的物质比热容比较粗略, 对开路电势 ϕ_{an0} 的计算不够准确, 而 1 023.15 K 靠近初始温度 973.15 K, 其焓与熵的计算误差较小, 对试验数据的预测结果更好。需要获得对于阳极模型更详细的物质热力学描述。

基于响应面模型开展正向不确定性分析的结果见图 5 灰色区域。根据敏感参数后验分布, 对优化后的阳极模型进行蒙特卡洛采样, 开展正向不确定性分析, 得到优化模型的预测误差范围, 见图 5 蓝

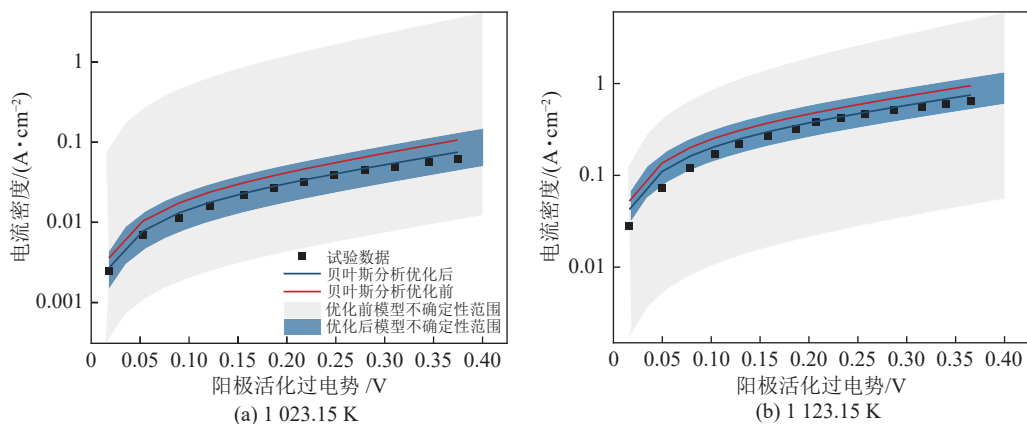


图 5 不同温度下阳极模型不确定性分析与优化结果

Fig. 5 Uncertainty analysis and optimization results of anode model at different temperature

色区域。由图 5 可知, 敏感参数的不确定性会传递给电池电流密度, 给结果带来相当大的不确定性, 经过贝叶斯优化后, 模型预测的不确定度带缩小, 模型的预测精度提高。

阻抗有助于区分电池不同类别的损耗, SOFC 工作达到稳态时, 极化阻抗由极化曲线的斜率求

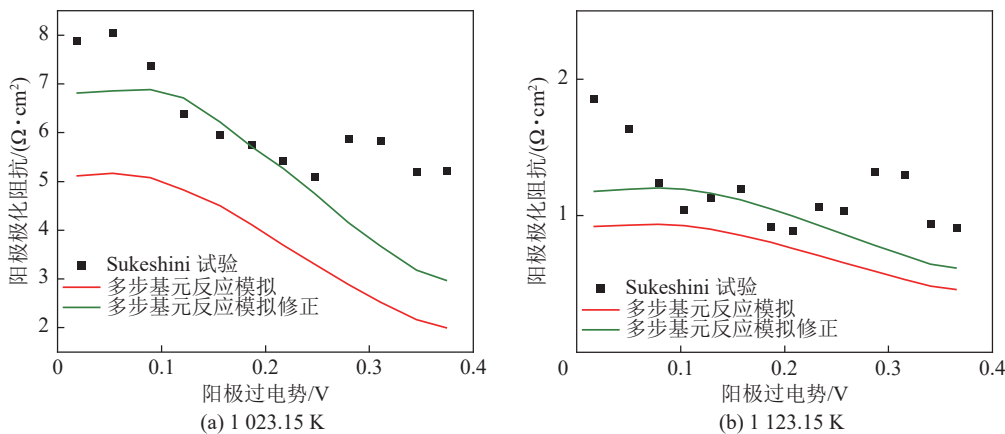


图 6 不同温度下阳极模型极化阻抗预测结果

Fig. 6 Polarization curve results of anode model at different temperature

4 结 论

1) 首先耦合多步基元反应模型建立了以加湿氢气为燃料的 SOFC 阳极模型, 对模型的动力学参数与热力学参数进行了敏感性分析, 由结果可知, 模型预测结果对第一步电荷转移反应的动力学参数与参与反应的物质热力学参数, 以及 H_2 与 H_2O 的热力学参数具有很高的敏感性, 筛选出了 11 个敏感参数, 基于敏感性分析结果建立了响应面模型以提高计算效率。

2) 结合参数的试验与先验信息, 对模型开展正向与反向不确定性分析, 基于不确定性分析结果对模型进行优化, 由结果可知参数不确定性范围显著缩小, 工作温度为 1023.15 K 和 1123.15 K 时, 优化

得。分别计算 SUKESHINI 等^[27] 试验结果及优化前后阳极模型预测的阳极极化阻抗, 结果如图 6 所示。可知随工作温度与活化过电势增大, 极化阻抗下降, 基于修正后多步基元反应模型建立的阳极模型的极化阻抗预测 (绿色实线) 与试验 (黑色点) 结果一致程度更高, 模型的预测性能显著提升。

后模型的电流密度预测平均误差相比优化前分别从 33.12% 和 34.51% 缩小到 8.67% 和 15.47%, 对于极化阻抗的预测结果与试验的一致性得到显著提高。

未来可基于更详细的热力学模型、更准确的物质焓与熵的初始估计构建阳极模型, 针对不同加湿比率的氢气、从物质浓度的角度对阳极模型进行验证与优化, 以获得更精确的模型预测。

参考文献 (References):

- [1] WU Z, ZHU P F, YAO J, et al. Combined biomass gasification, SOFC, IC engine, and waste heat recovery system for power and heat generation; Energy, exergy, exergoeconomic, environmental (4E) evaluations[J]. Applied Energy, 2020, 279: 115794.
- [2] NI T M, SI J W, GONG X H, et al. Thermodynamic and economic analysis of a novel cascade waste heat recovery system for solid

- oxide fuel cell[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 259: 115562.
- [3] 孙克宁. 固体氧化物燃料电池 [M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- [4] GOODWIN D G, ZHU H Y, COLCLASURE A M, et al. Modeling electrochemical oxidation of hydrogen on Ni-YSZ pattern anodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(9): B1004.
- [5] TAHERPARVAR H, KILNER J A, BAKER R T, et al. Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 162: 297–303.
- [6] LUO Y, SHI Y X, LIAO S T, et al. Coupling ammonia catalytic decomposition and electrochemical oxidation for solid oxide fuel cells: A model based on elementary reaction kinetics[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 423: 125–136.
- [7] MIZUSAKI J, TAGAWA H, SAITO T, et al. Preparation of nickel pattern electrodes on YSZ and their electrochemical properties in $H_2 - H_2O$ atmospheres[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141(8): 2129–2134.
- [8] MOGENSEN M. The kinetics of hydrogen oxidation on a Ni-YSZ SOFC Electrode at 1 000 °C[J]. *ECS Proceedings Volumes*, 1993, 1993-4(1): 484–493.
- [9] DE BOER B. SOFC anode: Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes [M]. 1998.
- [10] ZHU H Y, KEE R J, JANARDHANAN V M, et al. Modeling elementary heterogeneous chemistry and electrochemistry in solid-oxide fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(12): A2427.
- [11] BESSLER W G, GEWIES S, VOGLER M. A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(4): 1782–1800.
- [12] VOGLER M, BIEBERLE-HÜTTER A, GAUCKLER L, et al. Modelling study of surface reactions, diffusion, and spillover at a Ni/YSZ patterned anode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(5): B663.
- [13] LUO Y, SHI Y X, LI W Y, et al. Mechanism of rate-limiting step switchover for reversible solid oxide cells in H_2/H_2O atmosphere[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 326: 135003.
- [14] BLAYLOCK D W, ZHU Y A, GREEN W H. Computational investigation of the thermochemistry and kinetics of steam methane reforming over a multi-faceted nickel catalyst[J]. *Topics in Catalysis*, 2011, 54(13): 828.
- [15] MARINA O A, PEDERSON L R, WILLIAMS M C, et al. Electrode performance in reversible solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(5): B452.
- [16] RAZ S, SASAKI K, MAIER J, et al. Characterization of adsorbed water layers on Y_2O_3 -doped ZrO_2 [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 143(2): 181–204.
- [17] SHUSTOROVICH E. Metal-surface reaction energetics: Theory and applications to heterogeneous catalysis, chemisorption, and surface diffusion[M]. New York: VCH, 1991.
- [18] HANNA J, LEE W Y, SHI Y, et al. Fundamentals of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2014, 40: 74–111.
- [19] HECHT E S, GUPTA G K, ZHU H Y, et al. Methane reforming kinetics within a Ni-YSZ SOFC anode support[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 295(1): 40–51.
- [20] LEE W Y, WEE D, GHONIEM A F. An improved one-dimensional membrane-electrode assembly model to predict the performance of solid oxide fuel cell including the limiting current density[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 186(2): 417–427.
- [21] MUELLER M, KLINSMANN D M, SAUTER D U, et al. High temperature solid oxide electrolysis—technology and modeling[J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2024, 96(1-2): 143–166.
- [22] MARCHANTE N V, BROUWER J. Mass-action kinetics approach to concurrent H_2 and CO electrochemistry in a patterned SOFC anode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(13): 1399–1411.
- [23] GOODWIN D G, SPETH R L, MOFFAT H K, et al. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes[J]. Zenodo, 2018.
- [24] DAVIS S G, MHADESHWAR A B, VLACHOS D G, et al. A new approach to response surface development for detailed gas-phase and surface reaction kinetic model optimization[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2004, 36(2): 94–106.
- [25] WANG N N, XIE Q, SU X Y, et al. Quantification of modeling uncertainties in turbulent flames through successive dimension reduction[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 222: 476–489.
- [26] VOM LEHN F, CAI L M, PITSCH H. Impact of thermochemistry on optimized kinetic model predictions: Auto-ignition of diethyl ether[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 210: 454–466.
- [27] SUKESHINI A M, HABIBZADEH B, BECKER B P, et al. Electrochemical oxidation of H_2 , CO, and CO/H_2 mixtures on patterned Ni anodes on YSZ electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(4): A705.
- [28] VAN DE SCHOOT R, DEPAOLI S, KING R, et al. Bayesian statistics and modelling[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, 1: 1.
- [29] SHEEN D A, WANG H. The method of uncertainty quantification and minimization using polynomial chaos expansions[J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(12): 2358–2374.
- [30] CAI L M, PITSCH H. Optimized chemical mechanism for combustion of gasoline surrogate fuels[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(5): 1623–1637.
- [31] KRUSCHKE J K. Bayesian analysis reporting guidelines[J]. *Nature Human Behaviour*, 2021, 5(10): 1282–1291.
- [32] ANDRIEU C, DE FREITAS N, DOUCET A, et al. An introduction to MCMC for machine learning[J]. *Machine learning*, 2003, 50: 5–43.
- [33] RAVENZWAAIJ D, CASSEY P, BROWN S D. A simple introduction to Markov Chain Monte-Carlo sampling[J]. *Psychonomic bulletin & review*, 2018, 25(1): 143–154.
- [34] PATIL A, HUARD D, FONNESBECK C J. PyMC: Bayesian stochastic modelling in Python[J]. *Journal of statistical software*, 2010, 35(4): 1–81.
- [35] HOFFMAN M D, GELMAN A. The No-U-Turn sampler: adaptively setting path lengths in Hamiltonian Monte Carlo[J]. *Journal of Machine Learning Research*, 2014, 15(1): 1593–1623.