

固体氧化物燃料电池模式阳极内传输 与电化学反应耦合机理*

徐晗[†] 张璐 党政

(西安交通大学建筑环境与能源应用工程系, 西安 710049)

(2019年11月6日收到; 2020年3月1日收到修改稿)

模式电极因其结构可控、电化学/化学反应活性位和物质传输路径明确等优势, 被广泛应用于固体氧化物燃料电池新型电极研究. 现有研究多采用模式电极研究新材料电化学特性、表界面催化反应机理等, 尚未涉及几何结构对其内部传输与电化学反应耦合机理的影响, 限制了模式电极的应用. 本文建立了固体氧化物燃料电池阳极内电荷传输与电化学反应过程的格子玻尔兹曼模拟方法, 明确了控制电极过程的关键无量纲参数及其对电极性能的影响规律, 研究了模式阳极几何结构的影响机理. 根据电极性能对无量纲参数的敏感程度, 绘制了指导模式阳极设计与运行的相图, 指出相图过渡区(电极性能随操作参数显著变化区域)为进行反应机理研究的最佳操作参数取值范围. 同时, 研究发现模式阳极电子导体内电子的快速迁移虽不限制阳极性能, 其几何结构显著影响过渡区范围; 离子导体内离子迁移为影响阳极性能的限速步骤, 但其几何结构几乎不影响过渡区范围. 本文的数值方法与机理研究结果可为固体氧化物燃料电池模式电极的设计提供重要理论依据.

关键词: 固体氧化物燃料电池, 模式阳极, 相图, 过渡区**PACS:** 88.30.pn**DOI:** 10.7498/aps.69.20191697

1 引言

固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 发电效率可达燃煤电厂的两倍, 污染物排放低, 且可直接使用天然气、生物质气、煤气化气等除氢气以外的多种碳氢燃料, 被誉为当今最有发展潜力的清洁高效能源转换技术之一^[1,2]. 然而, SOFC 耐久性差严重阻碍了其商业化进程^[3], 无数研究者竞相致力于高效且性能稳健的电极材料研发. SOFC 电极电化学性能由其内部孔相内气体传输、离子导体内氧离子传输、电子导体内电子传输以及反应活性位处的电化学/化学反应的相互竞争与耦合过程决定, 因此研究电极新材料需明晰其内

部传输与反应机理. 同时, SOFC 电极为电子导体和离子导体组成的高度复杂亚微米多孔微结构, 实验手段无法明确其内部电荷迁移路径以及电化学/化学反应活性位, 且无法对反应表界面进行观测与分析. 相比之下, 同样由电子导体和离子导体构成的模式电极, 不仅方便制备且几何结构可控(电子导体可置于离子导体上方, 亦可内嵌于离子导体内部), 更重要的是电荷传输路径清晰, 电化学/化学反应活性位通常位于电极表面, 非常便于采用实验手段对其进行观测与分析. 因此, 模式电极被广泛应用于 SOFC 新型电极研发^[4-9].

现有相关研究重点关注采用模式电极研究新型电极材料的电化学特性及其长期稳定性、或分析新反应气体或新材料下的电化学/化学反应机理

* 国家自然科学基金 (批准号: 51606151) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xuhanxh@xjtu.edu.cn

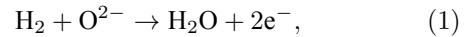
等. 例如, 借助电化学阻抗谱、拉曼光谱、原子力显微镜等实验手段表征模式电极内部结构、表面形貌及电化学性能^[10], 并结合数值模拟的方法分析反应气体在新电极材料中可能的反应路径等^[11-17]. 相关研究中采用的模式电极几何结构形式多样: 电子导体为长方体或半圆柱体、离子导体为圆柱体或长方体、电子导体置于离子导体上方或内嵌于离子导体内部等, 普遍忽略了模式电极几何结构对新型电极性能及机理研究结果的影响. 已有研究表明, 真实电极的几何结构会显著影响其内部物质传输与反应耦合过程, 从而改变电极电化学性能, 例如传统板式 SOFC 的燃料和空气通道是在电极电解质层两侧对称设置的矩形通道, 文献^[18]将其修改为非对称设置的半圆形通道, 研究发现电池内部的温度场和电流密度场分布均与常规结构有明显区别. 另外, 对于不同的电极几何结构, 能显著改变电极性能的相关参数变化区间 (即电极性能对相关参数的敏感性) 也有很大差异. 例如, 文献^[19]通过敏感性分析发现, 随着电极电解质层中各层厚度的减小, 电池输出电压对阳极和电解质厚度的敏感性增加, 对阴极厚度的敏感性减小. 因此, 理论上来说, 模式电极内部的传输与耦合机理会受制备及运行参数以及几何结构的共同影响, 尤其是在采用模式电极研究新反应组分或者新材料下的反应机理时, 明确能显著改变电极性能的制备及运行参数变化区间尤为重要.

作者前期研究工作首次借助无量纲分析, 量化研究了 SOFC 模式电极内部的物质传输与电化学反应过程的相互耦合与竞争机理, 绘制了不同制备及运行参数下的电极电化学性能无量纲相图, 并按

照电极性能对各无量纲参数的敏感程度, 将该相图划分为电极性能最劣区域 (该区域电极性能无显著变化)、最优区域 (该区域电极性能无显著变化) 以及过渡区域 (该区域电极性能显著变化)^[20]. 然而, 作者前期研究忽略了模式电极几何结构这一重要参数的影响, 本文将通过改变模式阳极中电子导体与离子导体的几何结构参数, 进一步探讨其几何结构对电极内物质传输与反应耦合过程的影响, 尤其是对反应机理研究的有效操作参数取值范围的作用, 为 SOFC 模式电极的理性设计提供理论支撑, 该研究工作同样对真实电极的理性设计具有指导与借鉴意义.

2 数学模型与数值方法

图 1 所示为本文研究模式阳极结构示意图, 电流搜集器分别置于电子导体顶端 ($z = H_{\text{ion}} + H_{\text{ele}}$) 与离子导体底端 ($z = 0$). 氢气 (H_2) 与离子导体中传递过来的氧离子 (O^{2-}) 在三相界面 (three phase boundary, TPB), 即气相、电子导体相和离子导体相交界面 (图 1 中红色实心点所示位置), 发生如下氧化反应:



生成水蒸气与电子, 电子经由电子导体迁移至导体上表面 ($z = H_{\text{ion}} + H_{\text{ele}}$). 因为电子导体的长度 (沿着 y 轴方向) 远大于电子导体的宽度 (沿 x 轴方向) 和高度 (沿 z 轴方向), 可研究 z - x 平面内的二维电荷传输与电化学反应过程以代表整个模式阳极性能.

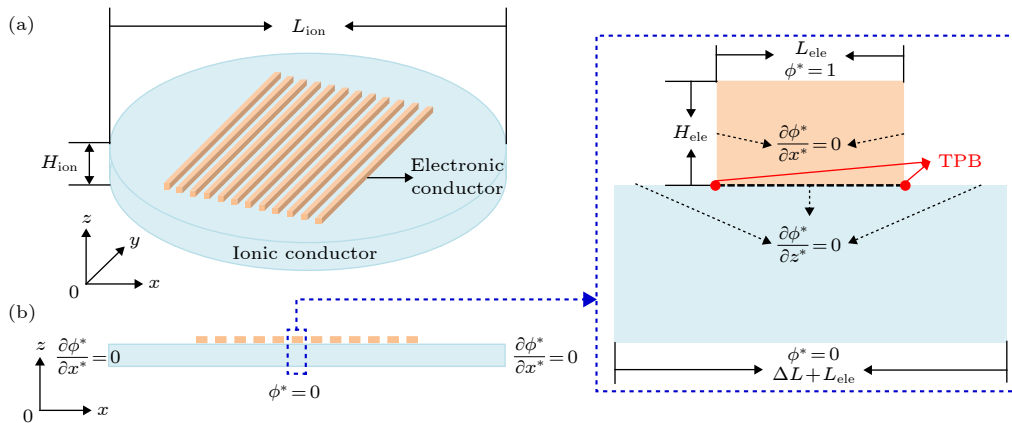


图 1 (a) 模式阳极结构示意图; (b) 本文计算区域与边界条件

Fig. 1. (a) Schematic of a patterned anode; (b) computational domain and boundary conditions of the model in the present study.

2.1 电荷传输模型

载流子 O^2 与 e^- 分别在离子导体和电子导体内迁移. 在非边界区域, 该过程由以下 Laplace 方程控制:

$$\nabla^2 \phi = 0, \quad (2)$$

式中 ϕ 表示电势. 载流子 i (i 为 O^2 或 e^-) 产生的电流密度 \mathbf{i} 可表示为

$$\mathbf{i}_i = z_i F \mathbf{J}_i = -\sigma_i \nabla \phi, \quad (3)$$

式中 z 为携带电荷数, F 为法拉第常数, \mathbf{J} 为电荷通量, σ 为电导率.

2.2 电化学反应模型

采用 Butler-Volmer 描述 TPB 处电流密度与过电势的关系:

$$i_{TPB} = i_{ex} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left[\frac{-(1-\alpha) n F}{RT} \eta_{act}\right] \right\}, \quad (4)$$

式中 i_{ex} 为交换电流密度; α 为阳极传递系数 (此处取值为 0.5)^[21]; n 为氢气氧化反应的电子转移数; R 为通用气体常数; T 为反应温度; η_{act} 为局部活性化过电势

$$\eta_{act} = (\phi_{el} - \phi_{ion}) - (\phi_{el} - \phi_{ion})^0, \quad (5)$$

其中 ϕ_{el} 与 ϕ_{ion} 分别表示 TPB 处电子导体和离子导体内的电势, 上标 0 表示平衡状态下的数值. 整个模式阳极的输出平均电流密度可表示为

$$i_{av} = \int_{x=0}^{x=L_{ion}} \frac{i(x, 0)}{L_{ion}} dx, \quad (6)$$

式中 L_{ion} 为离子导体的直径 (如图 1 所示).

2.3 无量纲分析

本文对控制方程进行无量纲化处理, 并推导出控制电化学反应与电荷传输耦合过程的无量纲参数, 以减少求解变量参数、简化求解过程、更深入了解模式阳极内传输与反应过程的物理本质. 选取离子导体高度 H_{ion} 、模式阳极电子导体顶部 ($z = H_{ion} + H_{ele}$) 与离子导体底部 ($z = 0$) 的电势差 ($\phi_0 - \phi_{ref}$)、以及 $i_0 = \sigma_{ion} \phi_0 / H$ 分别为特征长度、特征电势与特征电流密度, 对方程 (2)–(4) 分别进行无量纲化处理, 得到如下无量纲方程:

$$\nabla^2 \phi^* = 0, \quad (7)$$

$$\mathbf{i}^* = \begin{cases} -\sigma^* \nabla \phi^*, & \text{电子导体相,} \\ -\nabla \phi^*, & \text{离子导体相,} \end{cases} \quad (8)$$

$$i_{TPB}^* = i_{ex}^* [\exp(Q^* \eta_{act}^*) - \exp(-Q^* \eta_{act}^*)], \quad (9)$$

式中上标*表示无量纲数. 以上无量纲过程中已取离子导体底部参考电势 $\phi_{ref} = 0$. 因此, 得到以下控制电极内传输与反应耦合过程的无量纲参数:

$$\sigma^* = \frac{\sigma_{el}}{\sigma_{ion}}, \quad Q^* = \frac{F \phi_0}{RT}, \quad i_{ex}^* = \frac{i_{ex}}{\sigma_{ion} \phi_0 / H_{ion}}, \quad (10)$$

其中电子导体与离子导体电导率比 ($\sigma^* = \sigma_{el} / \sigma_{ion}$) 表征电子传输速率与离子传输速率的相对重要性, 无量纲电势 ($Q^* = F \phi_0 / RT$) 表征驱动电化学反应的过电势与热势的相对重要性, 无量纲交换电流密度 ($i_{ex}^* = i_{ex} / i_0$, 其中 $i_0 = \sigma_{ion} \phi_0 / H$) 表征电化学反应速率与电荷传输速率的相对重要性. 以上 3 个无量纲参数完整描述了 SOFC 阳极中电荷传输与电化学反应的相互竞争与耦合关系.

经分析, 获得本文数值模型的无量纲边界条件 (如图 1(b) 所示), 归纳于表 1.

表 1 本文的边界条件
Table 1. Boundary conditions of the present study.

坐标	边界条件
$z^* = 0$	$\phi^* = 0$
$z^* = 1 + H_{ele} / H_{ion}$	$\phi^* = 1$
$x^* = 0, L_{ion} / H_{ion}$, 电子导体左右边界	$\partial \phi^* / \partial x^* = 0$
$z^* = 1$ (非TPBs)	$\partial \phi^* / \partial z^* = 0$
$z^* = 1$ (TPBs)	$i^* _{el} = -\sigma^* \nabla \phi^* _{el} = i^* _{ion} = -\nabla \phi^* _{ion}$

2.4 数值方法

近年来, 格子玻尔兹曼 (lattice Boltzmann, LB) 方法作为一种介观尺度的数值模拟技术, 因其易于处理复杂边界 (如多孔介质等)^[22], 被广泛应用于 SOFC 多孔电极中的反应传输过程模拟. 虽然本文研究的是模式电极, 但作者将在后续工作中将本文发展的数学模型与数值方法应用于真实电极. 因此, 本文采用 LB 方法求解导体内的电荷传输过程. 下式为求解控制方程 (7) 所采用的演化方程:

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \delta_t, t + \delta_t) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)], \quad (11)$$

式中 f_i 为 t 时刻位置 \mathbf{x} 处速度为 \mathbf{c}_i 的分布函数, τ 为碰撞时间. LB 方法将整个计算区域划分为一系列网格, 虚拟粒子在每一个网格交点相互碰撞, 然后沿着指定方向迁移到相邻网格点. 本文采用

D2Q9 模型描述粒子迁移速度:

$$c_i = \begin{cases} (0, 0), & i = 0, \\ (\cos \theta_i, \sin \theta_i) c, & \theta_i = (i-1)\pi/2, \\ & i = 1-4, \\ \sqrt{2} (\cos \theta_i, \sin \theta_i) c, & \theta_i = \frac{(i-5)\pi}{2} + \frac{\pi}{4}, \\ & i = 5-9, \end{cases} \quad (12)$$

(11) 式中的平衡分布函数 $f_i^{\text{eq}} = w_i \phi^*$, 其中权函数 w_i 可表示为

$$w_i = \begin{cases} 4/9, & i = 0, \\ 1/9, & i = 1-4, \\ 1/36, & i = 5-9. \end{cases} \quad (13)$$

对 (11) 式进行 Chapman-Enskog 展开, 稳态条件下可还原控制方程 (7). 其中, 通过对分布函数求矩可求得无量纲电势 $\phi^* = \sum_i f_i$.

3 计算结果与讨论

3.1 模型验证

实验制备模式阳极并测量其过电势-电流密度曲线对本文模型进行验证. 制备阳极几何结构如图 1(a) 所示, 具体几何尺寸如下: $H_{\text{ion}} = 0.6 \text{ mm}$, $L_{\text{ion}} = 10.4 \text{ mm}$, $H_{\text{ele}} = 0.08 \text{ mm}$, $L_{\text{ele}} = 0.16 \text{ mm}$, $\Delta L = 0.49 \text{ mm}$. 采用特征电势 ϕ_0 与特征电流密度 $i_0 = \sigma_{\text{ion}} \phi_0 / H_{\text{ion}}$, 分别对实验测量和计算所得的过电势与平均电流密度进行无量纲处理, 以进行数值模型验证. 如图 2 所示, 计算结果与实验结果符合较好, 证明了本文数学模型和数值方法的可靠性. 需要说明的是, 由于下文研究各几何结构参数影响规律时, 计算所得的 i_{av}/i_0 最大值约为 0.8, 因此图 2 在 $0 < i_{\text{av}}/i_0 < 0.8$ 之间进行的数值模型验

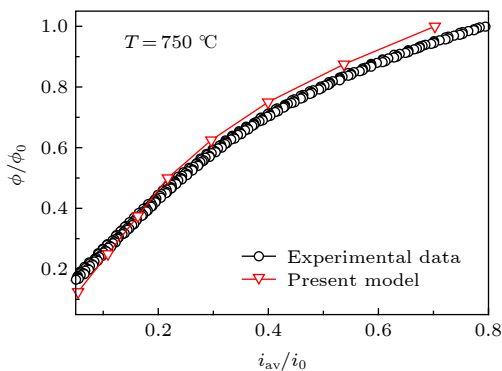


图 2 本文 LB 模型验证

Fig. 2. Model validation of the present LB model.

证工作不仅合理且满足本文研究需求. 另外, 虽然本文的研究对象为长方体状电子导体置于圆柱状离子导体表面的模式阳极 (如图 1 所示), 本文发展的数学模型与数值方法、以及下文的研究思路适用于任意几何结构的模式电极.

3.2 基准工况

采用实验模式阳极几何结构及运行条件作为基准工况. 同时, 由于离子导体直径对电极性能影响细微, 将实验阳极直径缩短为 5.85 mm, 可在保证计算准确性的同时提高计算效率. 据此计算可得到基准工况下的无量纲参数为: $\sigma_{\text{el}}/\sigma_{\text{ion}} = 2.09 \times 10^7$, $F\phi_0/RT = 2.27$, $i_{\text{ex}}/i_0 = 146.05$.

图 3 描述了模式阳极在基准工况下的电学性能. 由于电子导体材料 (例如 Ni) 电导率通常为离子导体材料 (例如 YSZ) 电导率的百万倍, 电子导体内电势几乎不变, 离子导体内电势变化显著 (如图 3(a) 所示). 同时关注图 3(b) 中电子导体和离子导体交界面 ($z/H_{\text{ion}} = 1.0$) 处 ϕ/ϕ_0 分布, 同样发现电子导体内 ϕ/ϕ_0 维持为 1.0, 而离子导体内 ϕ/ϕ_0 呈现周期性下凹变化趋势. 由于氧离子迁移至 TPB 处与氢气发生电化学反应, 生产电子由 TPB 处向电子导体内迁移, 离子导体内电势在 TPB 处具有最大值. 进一步局部放大 TPB 处的电势分布 (如图 3(c) 所示), 发现电势在 TPB 处并不连续, 呈现阶跃变化, 而此处的电势差即为局部活性化过电势 η_{act} . 基准工况下, 无量纲活性化过电势约为 0.0151.

作者前期研究表明, 在 SOFC 典型运行区域, 电子导体与离子导体电导率比 ($\sigma^* = \sigma_{\text{el}}/\sigma_{\text{ion}}$) 对电极性能的影响可忽略^[20], 因此本文只研究无量纲电势 ($Q^* = F\phi_0/RT$) 与无量纲交换电流密度 (i_{ex}/i_0) 的影响规律. 图 3(d) 描述了 $F\phi_0/RT$ 对模式阳极性能的影响. 由 (9) 式可知, TPB 处的电流密度 i_{TPB} 为关于 Q^* 的增函数. 由电荷守恒可知, 流经 TPB 处的电流强度总和应与流出电极的电流强度相等, 所以整个电极的平均电流密度 i_{av} 为 i_{TPB} 的增函数. 因此, i_{av} 的数值随着 $F\phi_0/RT$ 的增大呈现增大的变化趋势 (负号表示电流密度方向与 z 轴正方向相反). 同时可知, 虽然过电势 (由 ϕ_0 体现) 与热势 (由 T 体现) 均为电化学反应驱动力, 但增大二者并不总会提高电极性能. 当 $10^{-4} < F\phi_0/RT < 1$ 时, 调整 ϕ_0 与 T 使得 $F\phi_0/RT$ 增大

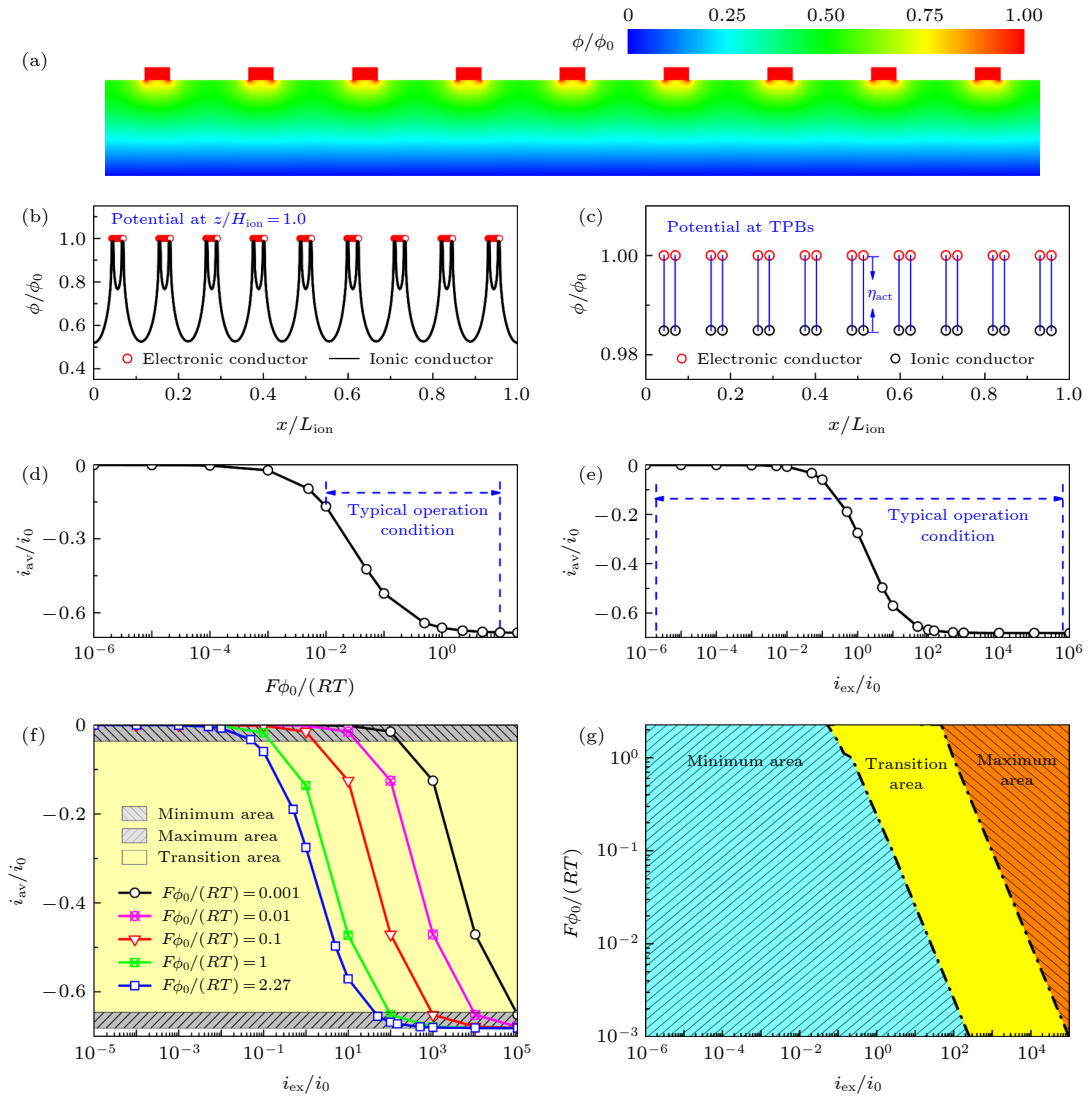


图 3 模式阳极在基准工况下的性能 (a) 整个阳极电势分布; (b) 电子导体与离子导体界面 ($z/H_{ion} = 1.0$) 电势分布; (c) 电子导体和离子导体分别在 TPB 处的电势分布; (d) 无量纲电势 ($F\phi_0/RT$) 对无量纲平均电流密度 (i_{av}/i_0) 的影响; (e) 无量纲交换电流密度 (i_{ex}/i_0) 对 i_{av}/i_0 的影响; (f) i_{ex}/i_0 与 $F\phi_0/RT$ 对 i_{av}/i_0 的耦合影响; (g) 指导模式阳极设计与运行的无量纲相图

Fig. 3. Patterned anode performance at standard case: (a) Potential distribution in the entire anode; (b) potential distribution at $z/H_{ion} = 1.0$; (c) potential distribution at TPBs; (d) effect of dimensionless potential ($F\phi_0/RT$) on dimensionless average current density (i_{av}/i_0); (e) effect of dimensionless exchange current density (i_{ex}/i_0) on i_{av}/i_0 ; (f) combined effect of i_{ex}/i_0 and $F\phi_0/RT$ on i_{av}/i_0 ; (g) phase map generated based on panel (f) for rational design and operation of patterned anode.

可有效提高电极性能; 在此区域之外, 过渡增大 ϕ_0 或者调整 T 并不会对电极性能产生影响. 但在 SOFC 典型运行区域 (图中蓝色虚线所示), 使得 $F\phi_0/RT$ 增大的制备工艺和运行条件的调整均能有效提升电极性能. 图 3(e) 描述了无量纲交换电流密度 i_{ex}/i_0 对阳极性能的影响. 当 $10^{-2} < i_{ex}/i_0 < 10^2$ 时, 电极平均电流密度随着 i_{ex}/i_0 的增大而增大; 在此区域之外, 改变 i_{ex}/i_0 并不会对电极性能产生影响. 因此, 在典型 SOFC 运行区域, 需要谨慎改变制备工艺和调节运行条件, 使得 i_{ex}/i_0 位于

可显著影响电极性能区域.

为了更好地设计和运行 SOFC, 进一步研究了在 SOFC 典型运行工况下, $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 对阳极性能的耦合影响规律. 图 3(f) 为 $F\phi_0/RT$ 分别为 0.001, 0.01, 0.1, 1 与 2.27 时, i_{ex}/i_0 对 i_{av}/i_0 的影响规律. 按照 i_{av}/i_0 的变化趋势, 将图 3(f) 划分为 3 个区域: 上部区域 i_{av}/i_0 的变化小于 5%, 为电极性能最劣区域 (最小值区域); 中部区域 i_{av}/i_0 的变化明显, 为电极性能显著变化区域 (过渡区域); 下部区域 i_{av}/i_0 的变化仍然小于 5%, 为电极性能

最优区域 (最大值区域). 据此图绘制了如图 3(g) 所示的相图, 以描述 $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 对电极性能最优、最劣以及显著变化区域影响规律. 该图可直接用于指导 SOFC 电极的设计和运行: 根据电极的材料物性参数、几何结构以及运行条件, 分别计算出 $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 , 并据此在相图中定位. 若定位点位于最大值区域或最小值区域, 任何调节制备工艺和运行条件以改变 $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 的优化措施均无法显著改变阳极性能. 此时, 可通过改变电压、运行温度、反应物浓度、阳极厚度或电极材料 (不同催化活性和电导率) 等制备工艺和运行条件, 以改变 ϕ_0 , T , i_{ex} , H , σ_{ion} 的数值, 从而调节 $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 ($i_0 = \sigma_{ion}\phi_0/H$), 使得新的定位点位于相图过渡区; 若初始定位点原本就位于过渡区, 任何用以改变 $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 的制备工艺和运行条件的优化措施均可有效调节电极性能. 需注意的是, 在相图绘制过程中, $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 的取值范围覆盖了 SOFC 的典型制备工艺和运行条件, 因此以上调节 $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 的过程并不会引起相图的变化.

众所周知, 模式电极广泛应用于电极材料表面化学/电化学反应机理研究. 为了更有效地揭示反应机理, 需要所研究的操作参数对电极性能具有显著影响 (我们称之为有效操作参数取值范围), 即所涉及的无量纲参数最好位于相图过渡区. 因此, 模式电极的理性设计是高效地研究相关反应机理的前提. 下文将基于图 1(a) 中的模式电极结构, 研究其关键几何结构参数 (电子导体高宽比、电子导

体宽度与间距比以及离子导体高宽比) 对其内部传输与反应耦合过程、以及新型电极材料反应机理研究有效性的影响规律. 研究过程中, 将按照模式阳极制备经验, 在基准结构的基础上将几何结构参数增大或减小相应倍数.

3.3 电子导体高宽比 (H_{ele}/L_{ele}) 的影响

图 4 描述了模式电极电子导体高宽比 (H_{ele}/L_{ele}) 对电极性能的影响规律. 从图 4(a) 可以看出, 随着电子导体高宽比的增大, 电极平均电流密度呈现增大的变化趋势, 但增大速度逐渐减缓. 电子导体高宽比的增大导致离子导体上的欧姆过电势减小, TPB 处活性化过电势增加, 因此 TPB 处的反应电流密度增大, 根据电荷守恒定律, 整个电极的平均电流密度也会增大. 图 4(b) 描述了高宽比对指导模式阳极设计与运行的无量纲相图的影响, 可以看出在 $H_{ele}/L_{ele} = 1/4$ 时, 过渡区所涉及的 $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 的变化范围最宽广: 即在电子导体高宽比较小时, 能对模式阳极性能产生显著影响的 $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 的数值变化区间更大, 意味着所涉及的制备工艺及运行参数的调节范围更广. 而随着高宽比的进一步增大, 该调节范围逐渐减小至最终维持不变. 因此, 虽然电子在金属 (电子) 导体内迁移极快, 该过程并不是限制阳极性能的关键步骤, 但是采用模式阳极研究化学/电化学反应机理时, 电子导体高宽比会显著影响所涉及的制备工艺和运行工况的有效参数范围. 适当减小电子导体高宽比, 更有利新材料反应机理的研究.

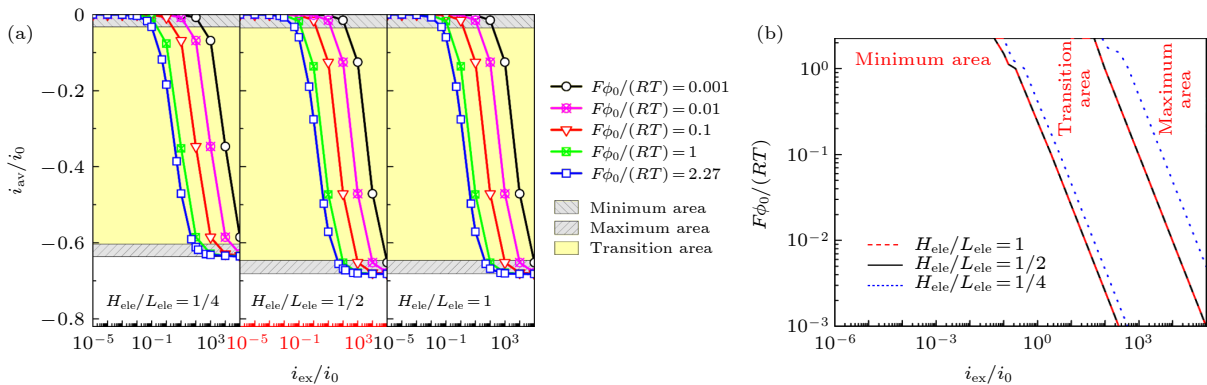


图 4 电子导体高宽比 (H_{ele}/L_{ele}) 对模式阳极性能的影响 (a) 不同电子导体高宽比下无量纲交换电流密度 (i_{ex}/i_0) 与无量纲电势 ($F\phi_0/RT$) 对无量纲平均电流密度 (i_{av}/i_0) 的耦合影响; (b) 不同电子导体高宽比下指导模式阳极设计与运行的无量纲相图
Fig. 4. Effect of height-to-width ratio of electronic conductor (H_{ele}/L_{ele}) on patterned anode performance: (a) Combined effect of dimensionless exchange current density (i_{ex}/i_0) and dimensionless potential ($F\phi_0/RT$) on dimensionless average current density (i_{av}/i_0); (b) phase maps under different H_{ele}/L_{ele} generated based on panel (a) for rational design and operation of patterned anode.

3.4 电子导体宽度与间距比 ($L_{ele}/\Delta L$) 的影响

图 5 描述了电子导体宽度与导体间间距的比值 ($L_{ele}/\Delta L$) 对电极性能的影响. 由前文可知, 氧离子经由离子导体迁移至 TPB 处, 与氢气发生电化学反应, 生成的电子经由电子导体迁移至电流收集器. 当相邻 TPB 过于接近时, 各 TPB 处局部离子迁移过程会彼此相互干涉, 增大离子迁移阻力. 当 $L_{ele}/\Delta L = 1/3$ 时, 电子导体间距 (导体间相邻 TPB 间距) 较远, 但电子导体内部相邻 TPB 间距较近; 当 $L_{ele}/\Delta L = 3$ 时, 电子导体内部相邻 TPB 间距较远, 但电子导体间距 (导体间相邻 TPB 间距) 较近. 以上两种情况下, 相邻 TPB 处局部离子

迁移过程相互干涉, 导致平均电流密度较小. 当 $L_{ele}/\Delta L = 1$ 时, 电子导体间距与电子导体内部相邻 TPB 间距都较远, TPB 处氧离子迁移阻力较小, 因而电流密度较大. 值得注意的是, $L_{ele}/\Delta L$ 对无量纲相图内最小值区域、过渡区域与最大值区域所涉及的 $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 的数值范围没有影响 (如图 5(b) 所示), 意味着 $L_{ele}/\Delta L$ 虽然会影响电极性能, 但并不影响所涉及的制备工艺和运行工况的有效参数取值范围.

3.5 离子导体高宽比 (H_{ion}/L_{ion}) 的影响

图 6 描述了离子导体高宽比 (H_{ion}/L_{ion}) 对电极性能的影响. 随着 H_{ion}/L_{ion} 增大, 氧离子迁移路径增长, 欧姆过电势增大, 导致 TPB 处活性化过

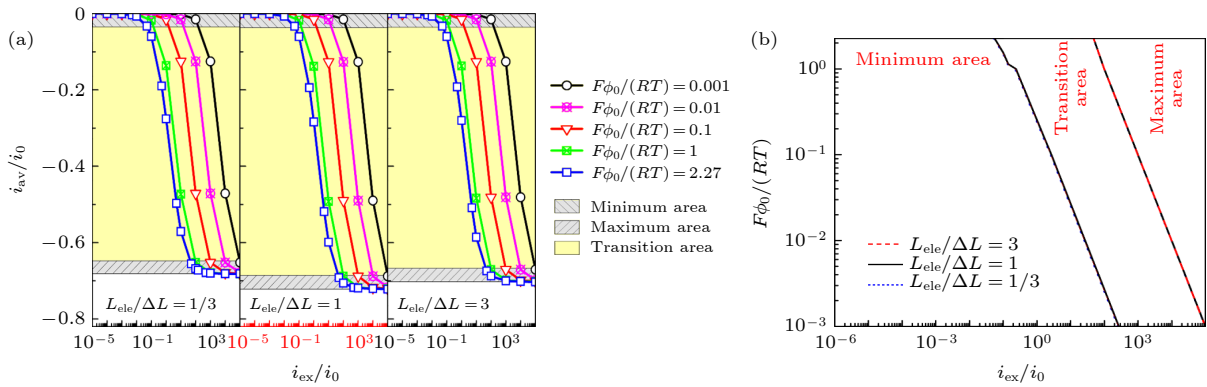


图 5 电子导体宽度与间距比 ($L_{ele}/\Delta L$) 对模式阳极性能的影响 (a) 不同电子导体宽度与间距比下无量纲交换电流密度 (i_{ex}/i_0) 与无量纲电势 ($F\phi_0/RT$) 对无量纲平均电流密度 (i_{av}/i_0) 的耦合影响; (b) 不同电子导体宽度与间距比下指导模式阳极设计与运行的无量纲相图

Fig. 5. Effect of width-to-spacing ratio of electronic conductor ($L_{ele}/\Delta L$) on patterned anode performance: (a) Combined effect of dimensionless exchange current density (i_{ex}/i_0) and dimensionless potential ($F\phi_0/RT$) on dimensionless average current density (i_{av}/i_0); (b) phase maps under different $L_{ele}/\Delta L$ generated based on panel (a) for rational design and operation of patterned anode.

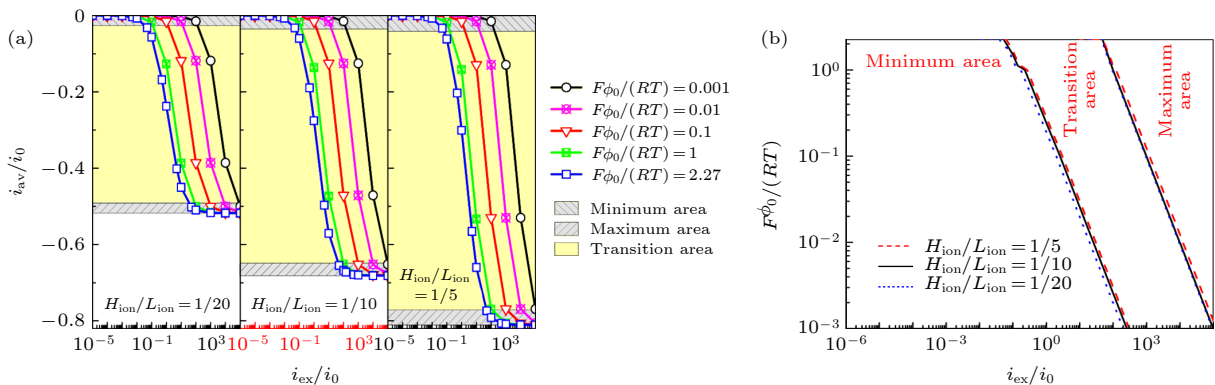


图 6 离子导体高宽比 (H_{ion}/L_{ion}) 对模式阳极性能的影响 (a) 不同离子导体高宽比下无量纲交换电流密度 (i_{ex}/i_0) 与无量纲电势 ($F\phi_0/RT$) 对无量纲平均电流密度 (i_{av}/i_0) 的耦合影响; (b) 不同离子导体高宽比下指导模式阳极设计与运行的无量纲相图

Fig. 6. Effect of height-to-width ratio of ionic conductor (H_{ion}/L_{ion}) on patterned anode performance: (a) Combined effect of dimensionless exchange current density (i_{ex}/i_0) and dimensionless potential ($F\phi_0/RT$) on dimensionless average current density (i_{av}/i_0); (b) phase maps under different H_{ion}/L_{ion} generated based on panel (a) for rational design and operation of patterned anode.

电势 η_{act}^* 减小, $[\exp(Q^*\eta_{\text{act}}^*) - \exp(-Q^*\eta_{\text{act}}^*)]$ 也会减小, 同时 $i_{\text{ex}}^* = i_{\text{ex}}/i_0$ ($i_0 = \sigma_{\text{ion}}\phi_0/H$) 会增大, 且后者增大程度大于前者减小程度, 因此 TPB 处的电流密度 i_{TPB}^* 也会增大, 最终导致平均电流密度随着 $H_{\text{ion}}/L_{\text{ion}}$ 的增大而增大 (如图 6(a) 所示). 相较于电子导体高宽比 ($H_{\text{ele}}/L_{\text{ele}}$) 与电子导体宽度与间距比 ($L_{\text{ele}}/\Delta L$), 离子导体高宽比 ($H_{\text{ion}}/L_{\text{ion}}$) 对电极性能影响更显著, 主要是因为离子导体电导率远小于电子导体电导率, 以上结论与我们的常规认知相符. 进一步, 我们绘制了不同离子导体高宽比下的无量纲相图 (如图 6(b) 所示), 发现三幅相图几乎重合, 说明离子迁移过程虽然是影响电极性能的限速步骤, 但进行新电极材料表面反应机理研究时, 离子导体高宽比并不影响制备工艺和运行工况的参数有效取值范围, 这是有别于常规认知的新发现.

4 结 论

SOFC 新型电极的研究和应用需要充分认识其界面电化学/化学反应机理以及内部电荷迁移特性. 真实 SOFC 电极复杂亚微米尺度多孔结构, 其内部电化学/化学反应活性位以及电荷传输路径难以确定, 并不适宜相关机理研究. 具有可控几何结构的模式电极恰好能弥补以上不足, 被广泛应用于新型电极材料催化反应机理以及电化学性能分析. 本文着重研究了 SOFC 模式阳极几何结构对其内部传输与反应耦合过程、新型电极材料反应机理研究有效性的影响规律.

首先基于给定模式阳极几何结构, 研究了控制电极过程的关键无量纲参数 ($F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0) 对电极性能的影响规律: 增大 $F\phi_0/RT$ 与 i_{ex}/i_0 均可有效提高电极性能. 据此绘制了指导电极设计与运行的无量纲相图, 明确了可显著改变电极性能的制备工艺和运行工况的取值范围 (对应相图中过渡区域), 并指出该区域为进行新型电极材料反应机理研究的最佳区域.

进一步, 揭示了电极几何结构对电极性能以及无量纲相图过渡区域范围的影响规律: 1) 电子导体高宽比 ($H_{\text{ele}}/L_{\text{ele}}$) 较小时, 适当增大 $H_{\text{ele}}/L_{\text{ele}}$ 可微弱增大电极平均电流密度, 并显著减小相图过渡区域范围; 2) 电子导体宽度与导体间间距的比值 ($L_{\text{ele}}/\Delta L$) 对电极性能并不存在单调且显著影响,

且对相图过渡区域范围无影响; 3) 离子导体高宽比 ($H_{\text{ion}}/L_{\text{ion}}$) 的增大显著影响电极性能, 但几乎不改变相图过渡区域范围. 因此, 虽然电子导体中由于电子快速迁移, 其几何结构参数对电极性能影响甚微, 但在 $H_{\text{ele}}/L_{\text{ele}}$ 小数区域, 机理研究过程中涉及的制备工艺和运行工况的有效操作参数取值范围更广, 更有利于进行新型电极材料反应机理研究. 同时, 虽然离子导体几何结构参数显著影响电极性能, 但并不影响采用模式电极研究相关反应机理时所涉及的制备工艺和运行工况的有效参数取值范围. 以上结论可为 SOFC 模式阳极的理性设计和运行提供理论支撑.

感谢美国佐治亚理工学院刘美林教授课题组为本文的数值模型验证工作提供实验对比数据.

参考文献

- [1] Chen Y, deGlee B, Tang Y, Wang Z, Zhao B, Wei Y, Zhang L, Yoo S, Pei K, Kim J, Ding Y, Hu P, Tao F, Liu M 2018 *Nat. Energy* **3** 1042
- [2] Chen M N, Zhang L, Gao H Y, Xuan Y, Ren J F, Lin Z J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 088202 (in Chinese) [陈美娜, 张蕾, 高慧颖, 宣言, 任俊峰, 林子敬 2018 *物理学报* **67** 088202]
- [3] Mahato N, Banerjee A, Gupta A, Omar S, Balani K 2015 *Prog. Mater. Sci.* **72** 141
- [4] Li W, Shi Y, Luo Y, Wang Y, Cai N 2015 *J. Power Sources* **276** 26
- [5] Patel H, Tabish A, Comelli F, Aravind P 2015 *Appl. Energy* **154** 912
- [6] Luo Y, Li W, Shi Y, Cai N 2017 *J. Power Sources* **366** 93
- [7] Doppler M, Fleig J, Bram M, Opitz A 2018 *J. Power Sources* **380** 46
- [8] Chen Y, Choi Y, Yoo S, Ding Y, Yan R, Pei K, Qu C, Zhang L, Chang I, Zhao B, Zhang Y, Chen H, Chen Y, Yang C, deGlee B, Murphy R, Liu J, Liu M 2018 *Joule* **2** 938
- [9] Luo Y, Li W, Shi Y, Wang Y, Cai N 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 25130
- [10] Liu M, Lynch M E, Blinn K, Alamgir F M, Choi Y 2011 *Mater. Today* **14** 534
- [11] Liu J, Ciucci F 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 26310
- [12] Patel H, Tabish A, Aravind P 2015 *Electrochim. Acta* **182** 202
- [13] Yao W, Croiset E 2014 *J. Power Sources* **248** 777
- [14] Yurkiv V, Utz A, Weber A, Ivers-Tiffée E, Volpp H R, Bessler W G 2012 *Electrochim. Acta* **59** 573
- [15] Lynch M, Liu M 2010 *J. Power Sources* **195** 5155
- [16] Vogler M, Bieberle-Hütter A, Gauckler L, Warnatz J, Bessler W G 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** B663
- [17] Lynch M, Mebane D, Liu Y, Liu M 2008 *J. Electrochem. Soc.* **155** B635
- [18] Qu Z P, Aravind P V, Boksteen S Z, Dekker N J J, Janssen A H H, Woudstra N, Verkerk A H M 2011 *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 10209
- [19] Chan S H, Khor K A, Xia Z T 2001 *J. Power Sources* **93** 130

- [20] Xu H, Chen Y, Kim J, Dang Z, Liu M 2019 *Int. J. Hydrogen Energy* **44** 30293
- [21] Feng D, Bao C, Gao T 2020 *J. Power Sources*. **449** 227499
- [22] Liu G J, Guo Z L, Shi B C 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 014702 (in Chinese) [刘高洁, 郭照立, 施保昌 2016 物理学报 **65** 014702]

Coupling mechanism of mass transport and electrochemical reaction within patterned anode of solid oxide fuel cell*

Xu Han[†] Zhang Lu Dang Zheng

(Department of Building Environment and Energy Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 6 November 2019; revised manuscript received 1 March 2020)

Abstract

Patterned electrodes are widely used in the development of novel electrodes of solid oxide fuel cells (SOFCs) because of their well-controlled geometries, distinguishable catalytically active sites and simple transport paths. In the existing studies the patterned electrodes are usually adopted to reveal relevant reaction mechanisms and to investigate the electrochemical characteristics of new materials of SOFCs, however, the effects of electrode geometry are not taken into consideration. In the present paper, a lattice Boltzmann model for simulating the charge transport and electrochemical reaction in an SOFC patterned anode is established, and the key dimensionless parameters governing the above electrode process are deduced. This model is then used to investigate the effects of the key dimensionless parameters on the electrochemical performance of a patterned anode. More importantly, the influences of the patterned anode geometry on the coupling of the charge transport and electrochemical reaction are unraveled. According to the sensitivity of the electrode performance to the dimensionless parameters, a dimensionless phase map, which is divided into maximum area, transition area and minimum area, is built. It is concluded that the transition area, in which the electrode performance varies dramatically with the parameters of design and operation, is regarded as the optimal range for studying the relevant reaction mechanism. Meanwhile, it is found that although the electron transport does not restrict the electrode performance, the moderate decrease of the height-to-width ratio of electronic conductor is capable of enlarging the transition area, which is beneficial to revealing the relevant reaction mechanism. Conversely, the ion transport is the rate-limiting step, however, the transition area remains unchanged under different ionic conductor geometries. The present numerical method and conclusions could offer guidance for rationally designing and operating the patterned electrodes.

Keywords: solid oxide fuel cell, patterned anode, phase map, transition area

PACS: 88.30.pn

DOI: 10.7498/aps.69.20191697

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51606151).

[†] Corresponding author. E-mail: xuhanxh@xjtu.edu.cn