

空间电荷层效应对固体氧化物燃料电池三相界面附近氧空位传输的影响

徐晗 张璐

Influences of space charge layer effect on oxygen vacancy transport adjacent to three phase boundaries within solid oxide fuel cells

Xu Han Zhang Lu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 128801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210012

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210012>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

物理学报. 2020, 69(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191697>

氧空位迁移造成的氧化物介质层时变击穿蒙特卡罗模拟

Monte Carlo simulation of time-dependent dielectric breakdown of oxide caused by migration of oxygen vacancies

物理学报. 2017, 66(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217701>

Sm³⁺, Sr²⁺共掺杂对CeO₂基电解质性能影响的密度泛函理论+U计算

DFT+U calculation of Sm³⁺ and Sr²⁺ co-doping effect on performance of CeO₂-based electrolyte

物理学报. 2018, 67(8): 088202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172748>

掺杂含量对环氧纳米复合电介质陷阱与空间电荷的影响

Influence of filler content on trap and space charge properties of epoxy resin nanocomposites

物理学报. 2017, 66(9): 097701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.097701>

电场和温度对聚合物空间电荷陷阱性能的影响

Simulations of the effects of electric field and temperature on space charge traps in polymer

物理学报. 2017, 66(8): 087201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.087201>

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>

空间电荷层效应对固体氧化物燃料电池 三相界面附近氧空位传输的影响*

徐晗[†] 张璐

(西安交通大学建筑环境与能源应用工程系, 西安 710049)

(2021 年 1 月 4 日收到; 2021 年 1 月 21 日收到修改稿)

纳米复合电极是提高中低温固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 性能的新型前沿技术, 其内部三相界面 (three phase boundary, TPB) 处空间电荷层 (space charge layer, SCL) 效应凸显, 显著影响氧空位传输能力, 是其性能优异的重要原因之一. 现有研究广泛采用 Poisson-Boltzmann 方程模拟 SCL 效应, 受限于载流子电化学平衡假设 (导体净电流为零), 难以准确地揭示 SOFC 运行条件下 (净电流不为零) SCL 效应的影响规律. 针对 SOFC 模式电极, 本文耦合 Poisson 方程与载流子质量守恒方程, 建立了运行条件下考虑 SCL 效应的氧空位传输数理模型及数值模拟方法. 模拟研究表明, SCL 效应导致 TPB 附近产生明显的氧空位浓度梯度, 从而产生显著的扩散电流, 其数值甚至高于电势梯度驱动的迁移电流. 采用 SCL 电阻表征 SCL 效应对氧空位传输过程的影响, 发现随着无量纲 Debye 长度与无量纲电势的增大, SCL 电阻呈现减小的变化趋势; 增大无量纲平均电流密度, SCL 电阻逐渐增大. 本文研究工作可为通过科学设计纳米复合电极以提高中低温 SOFC 性能提供理论依据.

关键词: 固体氧化物燃料电池, 空间电荷层, 氧空位传输, 三相界面

PACS: 88.30.pn, 79.60.Jv

DOI: 10.7498/aps.70.20210012

1 引言

高温运行条件 (800—1000 °C) 赋予固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 发电效率高、污染物排放低以及燃料适用性广等优势, 同时也导致了电池成本高与耐久性差等一系列限制 SOFC 商业化的技术瓶颈, 因此运行条件中低温化 (< 700 °C) 已成为 SOFC 商业化的必经之路. 然而运行温度的降低显著影响 SOFC 电极与电解质中的传输与反应过程, 进而增大极化阻抗, 导致电池电化学性能以指数规律下降. 薄膜电解质技术的快速发展显著地降低了电解质欧姆阻抗, 因此, 如何有效地降低电极极化阻抗已成为中低温 SOFC

发展的关键瓶颈^[1,2].

在电极材料中加入电解质材料形成复合电极, 可显著地增加电子导体相、离子导体相与气相接触形成的三相界面 (three phase boundary, TPB) 面积, 有效地降低整个电极电化学反应引发的活化极化阻抗; 同时, TPB 也为电子导体与离子导体两相材料组成的异质界面, 可诱发空间电荷层 (space charge layer, SCL) 效应^[3,4]: 带电点缺陷聚集使得异质界面带正电, 同时电荷守恒原理导致异质界面附近形成带负电的空间电荷层. 带电点缺陷的重新分布可使得 TPB 附近局部载流子浓度显著区别于导体体相浓度, 改变界面附近电荷传输能力, 进而促进 TPB 处电化学反应动力学, 降低反应活化极化阻抗. 尤其对于界面体积占比高的纳米复合电

* 国家自然科学基金 (批准号: 51606151) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2020M673392) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xuhanxh@xjtu.edu.cn

极, SCL 效应的影响更为显著, 例如文献 [5] 实验研究发现电子导体纳米薄膜修饰可显著提升阴极性能, 而这与薄膜覆盖阻碍氧离子传输理应降低阴极性能的传统认知恰好相反, 他们猜测 SCL 效应可能是该分歧产生的原因. 可见, 目前关于 SCL 效应对纳米复合电极性能的影响机理尚未达成定论, 而深刻理解 SCL 效应对 TPB 附近电荷传输过程的调控机理, 对降低反应活化极化阻抗、提高中低温条件下 SOFC 电极性能尤为重要.

TPB 特征尺度小且存在于电极内部 [6], 因此难以实验测量其附近的电荷传输过程, 相比之下数值模拟是研究 TPB 附近 SCL 效应的有效手段. 目前关于 SOFC 内 SCL 效应的模拟研究主要聚焦于掺杂钇的锆酸钡 (BZY) 等质子导体 [7–10] 以及掺杂钪的氧化铈 (SDC)、掺杂钇的氧化铈 (GDC) 等 CeO_2 基氧离子导体 [11–16], 大多采用 Mott-Schottky 模型或 Gouy-Chapman 模型 [3,17], 这两个模型均源自于 Poisson-Boltzmann (PB) 方程. 然而, PB 方程基于载流子电化学平衡假设, 简化 SCL 内载流子浓度为 Boltzmann 分布, 该假设不适用于以下三种情况 [18]: 1) 载流子电化学势梯度不为 0 (即具有宏观运动导致的净电流); 2) 界面非均匀、离散带电; 3) 远离带电界面处载流子浓度与其本体浓度不相等. 受限于 PB 方程假设, 现有针对 SOFC 内 SCL 效应的模拟研究普遍关注同相材料内晶粒与晶粒之间形成的晶界, 尚未考虑 TPB 等不同相材料接触形成的异质界面; 重点关注烧结温度等制备工艺的影响 (净电流密度近似为 0, 电化学平衡假设近似成立), 尚未涉及运行工况; 大多采用一维模型, 均未考虑非均匀离散带电界面. 例如文献 [7, 8] 采用一维 Mott-Schottky 模型研究了不同钇的掺杂量与材料烧结温度下 BZY 内 SCL 效应对晶界电阻的影响. Kim 等 [12,13,16] 基于 Mott-Schottky 假设建立了预测晶界电势的一维线性扩散模型, 用于分析 GDC 内晶界附近的 SCL 效应. 综上所述, 现有 SOFC 内 SCL 效应相关模拟研究尚未涉及运行工况下 SOFC 电极内 TPB 附近的载流子传输过程.

作者前期耦合 Poisson 方程和载流子质量守恒方程, 建立了适用于载流子具有宏观运动时 (电化学势梯度不为零) 氧离子导体内晶界或者异质界面附近载流子传输过程的数理模型, 基于一维模

型假设研究了氧离子导体 SCL 内氧空位传输机理 [19]. 本文将基于上述数理模型, 结合 SOFC 模式电极, 进一步考虑 TPB 分布的离散属性, 发展适用于 SOFC 运行工况的二维数理模型及格子玻尔兹曼数值模拟方法, 揭示 SCL 效应对 SOFC 内 TPB 附近电荷传输过程的影响规律及机理.

2 求解问题描述与数值方法

借助 SOFC 模式电极构筑几何形状与位置可控的非均匀离散 TPB. 图 1 描述了本文研究中模式电极的几何结构. 如图 1(c) 与图 1(d) 中红色实心点与红色实线所示 TPB 位置, 此处发生电化学反应, 同时也为异质界面, 导致离子导体内该界面附近形成空间电荷层, 重点关注该区域的氧空位传输特性. 考虑电极宽度 (沿 x 轴方向) 和高度 (沿 y 轴方向) 远小于电极长度以及电解质半径, 可取二维 x - y 平面内一个电极电解质单元作为研究对象 (如图 1(b) 与图 1(c)); 同时由于每个电极电解质单元为中心对称结构, 最终计算区域为图 1(d) 所示的 SCL 与体相 (Bulk) 区域. 需要注意的是, 本文重点关注 TPB 附近 SCL 内的氧空位传输特性, 而 TPB 厚度与 SCL 厚度相比不可忽略, 因此不同于电池层面计算中可忽略 TPB 厚度, 本文计算中考虑 TPB 厚度 l_{TPB} (如图 1(d) 所示).

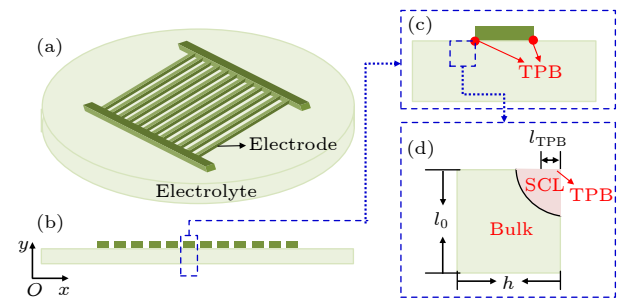


图 1 (a) SOFC 模式电极几何结构示意图; (b), (c), (d) 本文计算区域, 包括 TPB 附近的 SCL 与体相 (Bulk) 区域
Fig. 1. (a) Schematic of a patterned SOFC electrode; (b), (c), (d) computational domain considered in the present study, including the SCL and bulk area adjacent to the TPB.

采用文献 [19] 中发展的泊松-载流子质量守恒耦合方程描述 TPB 附近氧空位传输过程, 该耦合方程可准确描述载流子具有宏观运动时氧离子导体内载流子传输特性. 由于 SOFC 常用 ZrO_2 基、 CeO_2 基等萤石结构氧化物陶瓷作为材料, 重点研

究 M_2O_3 掺杂的 AO_2 氧化物, 其内部载流子包括阳离子受体与氧空位 (分别用下标 a 与 V 表示), 忽略仅在烧结温度 (远高于 SOFC 运行温度) 下才会移动的阳离子受体浓度变化^[3], 只考虑氧空位作为载流子. 由导体体相电中性假设可得: $c_a(x, y) = c_a^b = 2c_V^b$. 因此, 控制电势和氧空位浓度分布的耦合方程组可表示为

$$\nabla^2 \phi = -\frac{z_V F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (c_V - c_V^b), \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = D_V \nabla^2 c_V + \frac{z_V F D_V}{RT} \nabla \cdot (c_V \nabla \phi), \quad (2)$$

式中, ϕ 为电势, F 为法拉第常数, z_V 为氧空位携带电荷数, c 为载流子浓度, ε_0 与 ε_r 分别表示真空与相对介电常数, D 为扩散系数, t 为时间. 本文关注稳态下氧空位传输特性, 故 (2) 式可进一步简化为

$$\nabla^2 c_V + \frac{z_V F}{RT} \nabla \cdot (c_V \nabla \phi) = 0. \quad (3)$$

氧空位在浓度梯度与电势梯度的共同驱动下传输, 且产生的电流密度为

$$i = -F z_V D_V \nabla c_V - \frac{F^2 z_V^2 c_V D_V}{RT} \nabla \phi, \quad (4)$$

式中, 等号右边第一项为浓度梯度导致的扩散电流密度 i_{dif} , 第二项为电势梯度导致的迁移电流密度 i_{mig} .

SCL 效应导致的额外电阻 R_{SCL} (以下简称 SCL 电阻) 可表示为

$$R_{\text{SCL}} = R_{\text{tot}} - R_{\text{bulk}}, \quad (5)$$

式中, R_{tot} 为考虑 SCL 效应时的总电阻, R_{bulk} 为相同计算与边界条件下不考虑 SCL 效应时的电阻. 已有文献基于 (5) 式给出了 SCL 电阻一维计算公式^[2,19,20], 但无法适用于具有非均匀离散 TPB 的二维情况. 参考砖块模型中对晶界电阻的近似处理方式^[20], 本文构建图 2 所示的二维电阻网络图, 据此可得以下表达式:

$$\frac{1}{R_{\text{tot}}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_{\text{tot}}(i)}, \quad (6)$$

$$R_{\text{tot}}(i) = \sum_{j=1}^m \frac{\Delta l(j)}{\sigma_V(i, j) \Delta x(i) \Delta z}, \quad (7)$$

$$R_{\text{bulk}} = \frac{l_0}{\sigma_V^b h \Delta z}, \quad (8)$$

式中, σ_V 为电导率且 $\sigma_V = z_V^2 F^2 c_V D_V / (RT)$, Δl 为 y 方向每一个离散电阻的长度, Δx 为 x 方向每一个离散电阻的宽度, Δz 为垂直 x - y 平面的单位厚度.

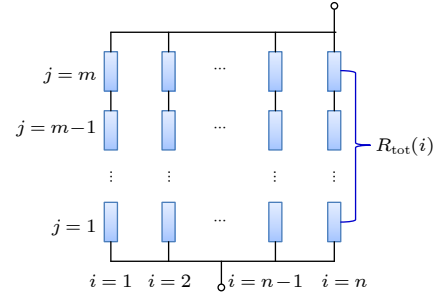


图 2 二维电阻网络图

Fig. 2. Two-dimensional resistance network.

选取电解质厚度 l_0 、上下边界电势差 ϕ_0 、氧空位体相浓度 c_{V0} 分别为特征长度、特征电势与特征浓度, 对 (1) 式、(3) 式与 (4) 式进行无量纲化处理, 获得以下控制 TPB 附近氧空位传输过程的无量纲参数:

$$i_{\text{av}}^* = \frac{i_{\text{av}}}{i_0}, \quad \lambda_D^* = \frac{\lambda_D}{l_0}, \quad Q^* = \frac{z_V F \phi_0}{RT}, \quad (9)$$

式中, 上标*表示无量纲量; $i_0 = 4F^2 c_{V0} D \phi_0 / (RT l_0)$ 为特征电流密度; λ_D 为 Debye 长度:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}{z_V^2 F^2 c_{V0}}}. \quad (10)$$

无量纲平均电流密度 ($i_{\text{av}}^* = i_{\text{av}} / i_0$) 表征考虑 SCL 效应时的平均电流密度与不考虑 SCL 效应时平均电流密度的偏离程度, 无量纲 Debye 长度 ($\lambda_D^* = \lambda_D / l_0$) 表征 SCL 厚度与电解质厚度的相对大小, 无量纲电势 ($Q^* = z_V F \phi_0 / (RT)$) 表征驱动氧空位传输的过电势与热势的相对重要程度.

根据图 1(d) 所示计算区域与氧空位传输物理过程, 采用 Neumann 边界条件描述左边界与右边界的电势和氧空位浓度分布; 下边界为体相区域, 取该处电势为参考电势, 氧空位浓度为体相浓度; 上边界非 TPB 区域采用不可渗透边界; 上边界 TPB 区域有氧空位移动, 故给定电流密度与电势. 归纳本文数值模型的无量纲边界条件列于表 1.

作者前期研究表明格子玻尔兹曼方法 (lattice Boltzmann, LB) 方法能够很好地预测模式电极电化学特性以及氧离子导体空间电荷层内载流子传输过程^[19,21-24], 在文献 [19] 中详细推导了求解泊

松-载流子质量守恒耦合方程的 LB 模型, 并基于一维模型假设研究了氧离子导体 SCL 内载流子传输特性, 该 LB 模型可直接用于本文二维模式电极求解, 只需修改边界条件即可. 本文采用非平衡外推格式^[25]处理表 1 所列的边界条件.

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

坐标	边界条件
$y^* = 0$	$\phi^* = 0, c_V^* = 1$
$y^* = 1$ (非 TPBs)	$\partial\phi^*/\partial y^* = \partial c_V^*/\partial y^* = 0$
$y^* = 1$ (TPBs)	$\phi^* = 1, i_{aV}^* = -0.4$ (基准工况)
$x^* = 0$ 与 $x^* = 1$	$\partial\phi^*/\partial x^* = \partial c_V^*/\partial x^* = 0$

3 结果分析

3.1 模型验证

将 60×60 , 120×120 和 240×240 网格下的计算结果分别与 480×480 网格下计算结果进行比较, 计算误差分别为 13.6%, 6.2% 与 2.6%, 因此可认为当网格数为 240×240 时, 程序计算网格无关性已满足. 综合考虑计算准确性与效率, 后续计算网格数选为 240×240 .

本文与文献 [19] 采用相同的控制方程与 LB 模型, 涉及不同的边界条件, 而边界条件处理亦会影响模型准确性. 作者已在文献 [19] 中对求解泊松-载流子质量守恒耦合方程的 LB 模型进行了验证, 本文进一步验证模式电极相关边界条件实施的可靠性. 若不考虑 SCL 效应, 则 $\nabla c_V = 0$, Poisson 方程 (1) 可简化为 Laplace 方程:

$$\nabla^2 \phi = 0. \quad (11)$$

作者前期发展并实验验证了求解方程 (11) 的 LB 模型, 同时应用于模式阳极内电荷传输特性研究^[21,22]. 采用上述经过实验验证的求解 Laplace 方程的 LB 模型预测图 1(d) 所示结构中电势分布, 并采用计算所得的 TPB 区域电势和电流密度分布作为本文泊松-载流子质量守恒耦合方程 LB 模型的边界条件, 若本文数值模型模式电极边界条件实施正确, 则会模拟出与 Laplace 方程一样的计算结果. 如图 3 所示, 耦合 LB 模型计算的电势分布与不考虑 SCL 效应的 Laplace 方程的计算结果完全相同, 且模拟获得的氧空位浓度在整个计算区域为定值 ($c_V^*(x, y) = 1$), 有效地证明了本文模式电极边界条件实施的正确性与可靠性.

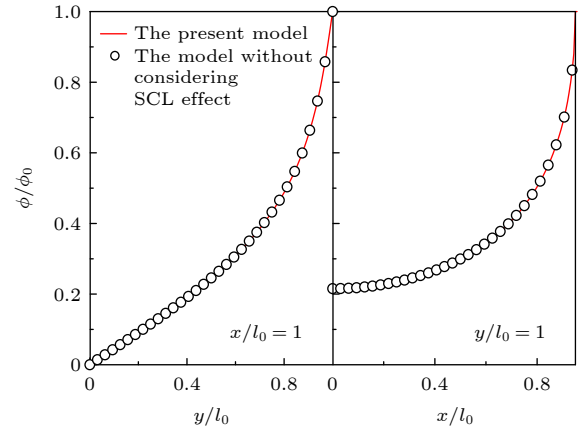


图 3 本文 LB 模型验证: 右边界 ($x/l_0 = 1$) 与上边界 ($y/l_0 = 1$) 电势分布

Fig. 3. Validation of the present LB model: Potential distributions at the right ($x/l_0 = 1$) and top ($y/l_0 = 1$) boundary.

3.2 基准工况分析

从本节开始研究不同无量纲平均电流密度、无量纲 Debye 长度与无量纲电势下 SCL 效应对 TPB 附近氧空位传输过程的影响规律. 基准工况为: $i_{av}/i_0 = -0.4$, $\lambda_D/l_0 = 4.30 \times 10^{-2}$, $z_V F \phi_0 / (RT) = 4.33 \times 10^{-3}$. 图 4 描述了基准工况下 TPB 附近氧空位传输特性. 电势与氧空位浓度均在 TPB 处具有最大值, 沿着远离 TPB 方向减小 (如图 4(a) 与图 4(b)); 电势在靠近 TPB 区域放射状减小, 在远离 TPB 区域其等高线逐渐平行于下边界; 不同于不考虑 SCL 效应时氧空位浓度在整个计算区域保持不变, 受 SCL 效应影响, 氧空位浓度在靠近 TPB 区域剧烈变化, 远离 TPB 区域其数值为本体浓度保持不变. 同时电势、氧空位浓度等高线与上边界非 TPB 区域、左边界和右边界垂直, 且迁移与扩散电流均从 TPB 流入至底部 ($y/l_0 = 0$) 流出, 其流线方向与上边界非 TPB 区域、左边界和右边界平行 (如图 4(c) 与图 4(d)). 取 $i_{dif,tot} = (i_{dif,x}^2 + i_{dif,y}^2)^{0.5} = 0.001$ 为 SCL 与本体区域分界线以确定 SCL 厚度 (如图 4(b) 中粉红色实线所示), 发现 SCL 近似为以 TPB 为中心的 $1/4$ 圆形, 且厚度大于 Debye 厚度.

图 4(e) 与图 4(f) 为计算区域右边界 ($x/l_0 = 1$) 各物理量分布. 沿着 y/l_0 增大的方向, 电势 ϕ/ϕ_0 不断增大且变化速度先增大后减小, 导致 $\nabla(\phi/\phi_0)$ 呈现上凸的变化趋势, 且其数值在 TPB 附近的减小程度远大于氧空位浓度的增大程度, 由 (4) 式可知迁移电流密度 i_{mig} 由电势梯度与氧空位浓度共

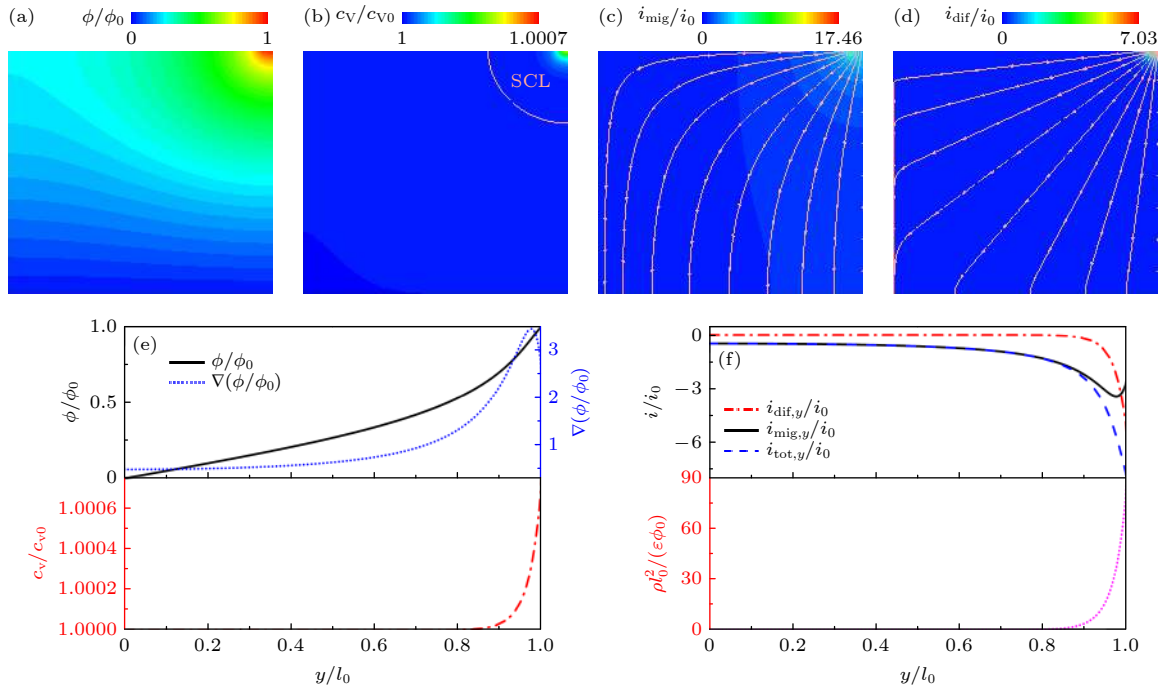


图4 基准工况下 TPB 附近氧空位传输特性, 其中, 电势 (a) 与氧空位浓度 (b) 分布; 迁移 (c) 与扩散 (d) 电流密度大小及流线分布; 右边界 ($x/l_0 = 1$) 电势、电势梯度与氧空位浓度 (e), 以及电流密度与电荷密度分布 (f)

Fig. 4. Oxygen vacancy transport adjacent to the TPB under standard case: Potential (a) and oxygen vacancy concentration (b) distribution; migration (c) and diffusion (d) current density streamline; distributions of potential, potential gradient, oxygen vacancy concentration (e), current density and charge density (f) at $x/l_0 = 1$.

同决定, 所以其绝对值先增大后减小; 随着向 TPB 靠近, 氧空位浓度变化愈加剧烈, 导致 $\nabla(c_V/c_{V0})$ 不断增大, 因此扩散电流密度 i_{dif} 绝对值呈现逐渐增大的变化趋势; 总电流密度 $i_{tot} = i_{mig} + i_{dif}$ 的绝对值也呈现增大的变化趋势. 无量纲净电荷密度 $\rho l_0^2/(\epsilon_0\epsilon_r\phi_0) = z_V F l_0^2 c_{V0}(c_V/c_{V0} - 1)/(\epsilon_0\epsilon_r\phi_0)$ 呈现和氧空位浓度类似的变化趋势: 在体相其数值为零, 在 SCL 区域不断增大, 同时可以发现由于 $F/\epsilon_0\epsilon_r \sim 10^{15}$, 极小的氧空位浓度变化会引起剧烈的净电荷密度变化, 从而导致电势分布显著变化. 同时基准工况下, TPB 中心点处 i_{mig} 与 i_{dif} 分别为 -2.56 与 -5.44 , SCL 效应导致的扩散电流密度 i_{dif} 占据总电流密度的 68%, 说明此时 SCL 效应对 TPB 附近氧空位传输特性具有重要影响.

3.3 不同无量纲平均电流密度下空间电荷层效应的影响规律

图 5 描述了不同无量纲平均电流密度 (i_{av}/i_0 , 其中 $i_0 = 4F^2 c_{V0} D_V \phi_0 / (RT l_0)$) 下 SCL 效应对氧空位传输过程的影响规律. 无量纲平均电流密度表征相同计算与边界条件下, 考虑 SCL 效应时的平

均电流密度与不考虑 SCL 效应时的平均电流密度的偏离程度, 可综合考虑不同金属氧化物和掺杂浓度引起的氧空位浓度 c_{V0} 与扩散系数 D_V 、运行温度 T 、电解质两端过电势 ϕ_0 与厚度 l_0 等参数的影响规律. 图 5 中 i_{av}/i_0 为负表示电流方向与 y 轴正方向相反; 反之则与 y 轴正方向同向. 不考虑 SCL 效应时, $i_{av}/i_0 = -0.34$. 当 $i_{av}/i_0 < 0$ 且 $i_{av}/i_0 < -0.34$ 时, 沿着靠近 TPB 的方向, 电势呈现先增大后减小的变化趋势 (图 5(c)), 导致迁移电流密度 i_{mig}/i_0 在远离 TPB 区域小于 0、靠近 TPB 区域大于 0 (图 5(e)); 氧空位浓度 c_V/c_{V0} 则不断增大 (图 5(d)), 导致 $i_{dif}/i_0 < 0$ (图 5(f)). 随着 i_{av}/i_0 的增大, TPB 附近电势梯度 $\nabla(\phi/\phi_0)$, c_V/c_{V0} , 以及 $\nabla(c_V/c_{V0})$ 均呈现减小的变化规律, 导致该区域 i_{mig}/i_0 与 i_{dif}/i_0 绝对值均减小. 当 $i_{av}/i_0 > 0$ 时, 呈现相反的物理量分布及变化规律. 总体来说, 随着 i_{av}/i_0 从负值增大到正值, ϕ/ϕ_0 的极值不断减小, TPB 中心点处 c_V/c_{V0} 与 i_{mig}/i_0 不断减小、 i_{dif}/i_0 不断增大; 由于氧空位浓度从大于本体浓度减小到小于本体浓度, TPB 附近氧空位传输能力下降, 导致计算区域 SCL 电阻不断增加 (图 5(a)), 而 SCL

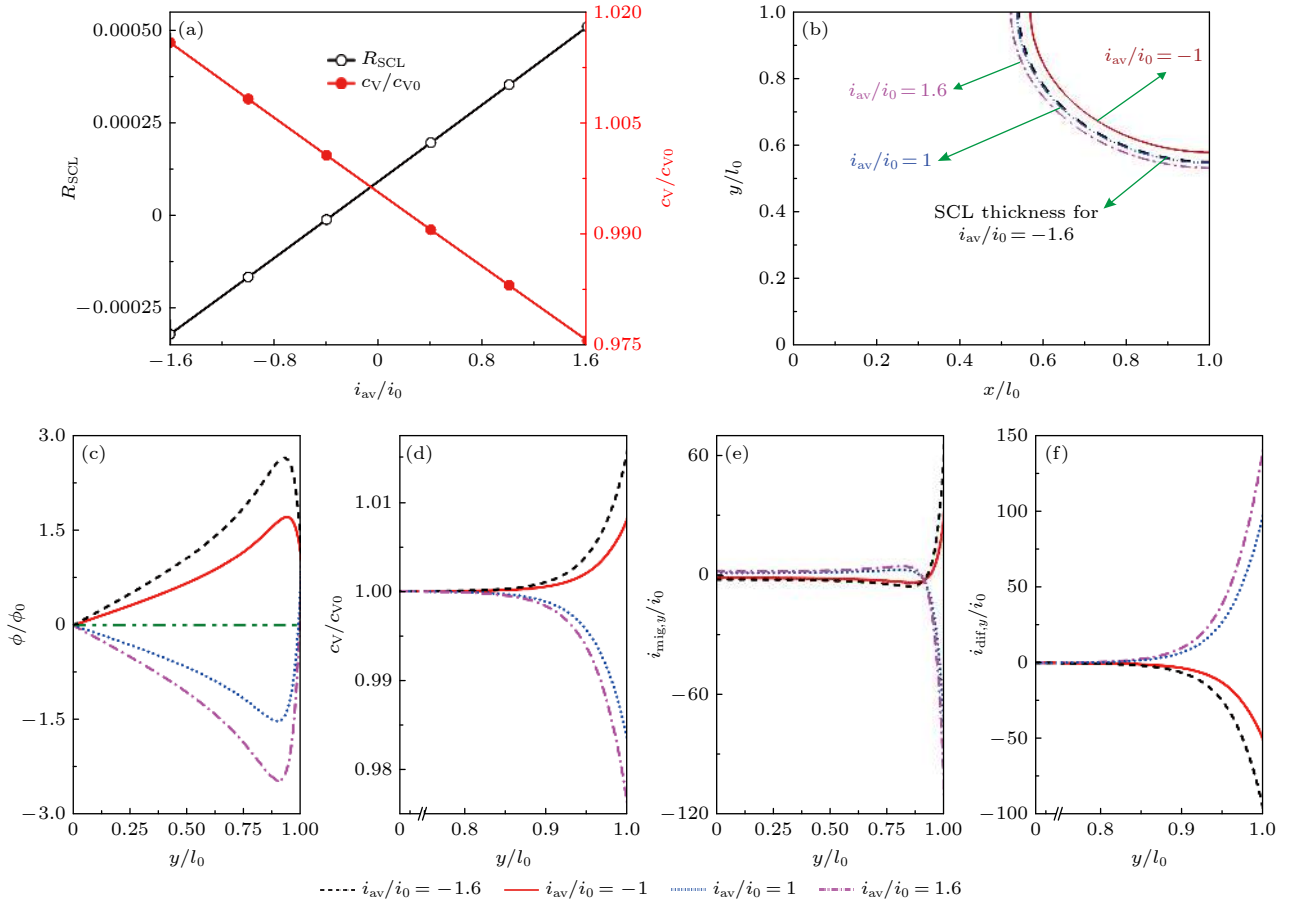


图 5 不同无量纲平均电流密度 (i_{av}/i_0) 下 SCL 效应的影响, 其中, 不同 i_{av}/i_0 下 SCL 电阻与 TPB 中心点氧空位浓度 (a)、以及 SCL 厚度 (b) 分布; 当 i_{av}/i_0 分别为 -1.6, -1, 1, 1.6, 以及 $x/l_0 = 1$ 时的界面电势 (c)、氧空穴浓度 (d)、迁移 (e) 与扩散 (f) 电流密度分布

Fig. 5. Influences of SCL effect under different dimensionless average current densities (i_{av}/i_0): The SCL resistance, oxygen vacancy concentration at central TPB (a), and SCL thickness (b) under different i_{av}/i_0 ; distributions of potential (c), oxygen vacancy concentration (d), migration (e) and diffusion (f) current density when $i_{av}/i_0 = -1.6, -1, 1$ and 1.6 at $x/l_0 = 1$.

厚度随 i_{av}/i_0 与不考虑 SCL 效应时 i_{av}/i_0 的差值的绝对值的增大而增大 (图 5(b)). 其中, $R_{SCL} < 0$ 说明 SCL 效应促进氧空位传输, 反之阻碍氧空位传输. 因此, 当平均电流密度与不考虑 SCL 效应时电流密度同向时, 随着 i_{av}/i_0 绝对值的增大, SCL 效应对氧空位传输的促进作用越显著; 当平均电流密度与不考虑 SCL 效应时电流密度反向时, SCL 效应会增大氧空位传输阻力.

3.4 不同无量纲 Debye 长度下空间电荷层效应的影响规律

Debye 长度可以表征 SOFC 电解质材料 $AO_2-M_2O_3$ 中金属氧化物类型和掺杂浓度的影响^[19]. 无量纲 Debye 长度 (λ_D/l_0) 表征 SCL 厚度与电解质厚度相对大小, 可综合考虑运行温度 T 、电解质厚度 l_0 、不同金属氧化物和掺杂浓度引起的不同介电

常数 $\varepsilon_0\varepsilon_r$ 与氧空位浓度 c_{V0} 等参数的影响规律. 这里 $\lambda_D = [\varepsilon_0\varepsilon_r RT / (z_V^2 F^2 c_{V0})]^{0.5}$. 如图 6(a) 所示, λ_D/l_0 对 TPB 中心点氧空位浓度 c_V/c_{V0} 影响并不显著, 当 λ_D/l_0 较大时, c_V/c_{V0} 沿着靠近 TPB 方向在更大几何空间内更为缓和地减小到 1, 意味着靠近 TPB 区域的 $\nabla(c_V/c_{V0})$ 更小 (图 6(d)), 导致此处 i_{dif}/i_0 绝对值更小, 而远离 TPB 区域 i_{dif}/i_0 绝对值更大 (图 6(f)). 电荷密度分布呈现和 c_V/c_{V0} 相同的变化趋势, 随着 λ_D/l_0 的增大, 会沿着 y/l_0 反方向, 在更大厚度内更为缓慢地减小至 0, 由 Poisson 方程 (1) 可知, 导致电势分布曲率更小 (图 6(c)). 随着 λ_D/l_0 的增大, SCL 厚度大于 Debye 厚度且不断增大, SCL 电阻不断减小, 说明随着 λ_D/l_0 的增大, SCL 效应对氧空位传输的促进作用增强. 另外, 对比图 5 可知, 改变无量纲 Debye 长度时, SCL 效应对氧空位传输过程的影响程度变化并不显著.

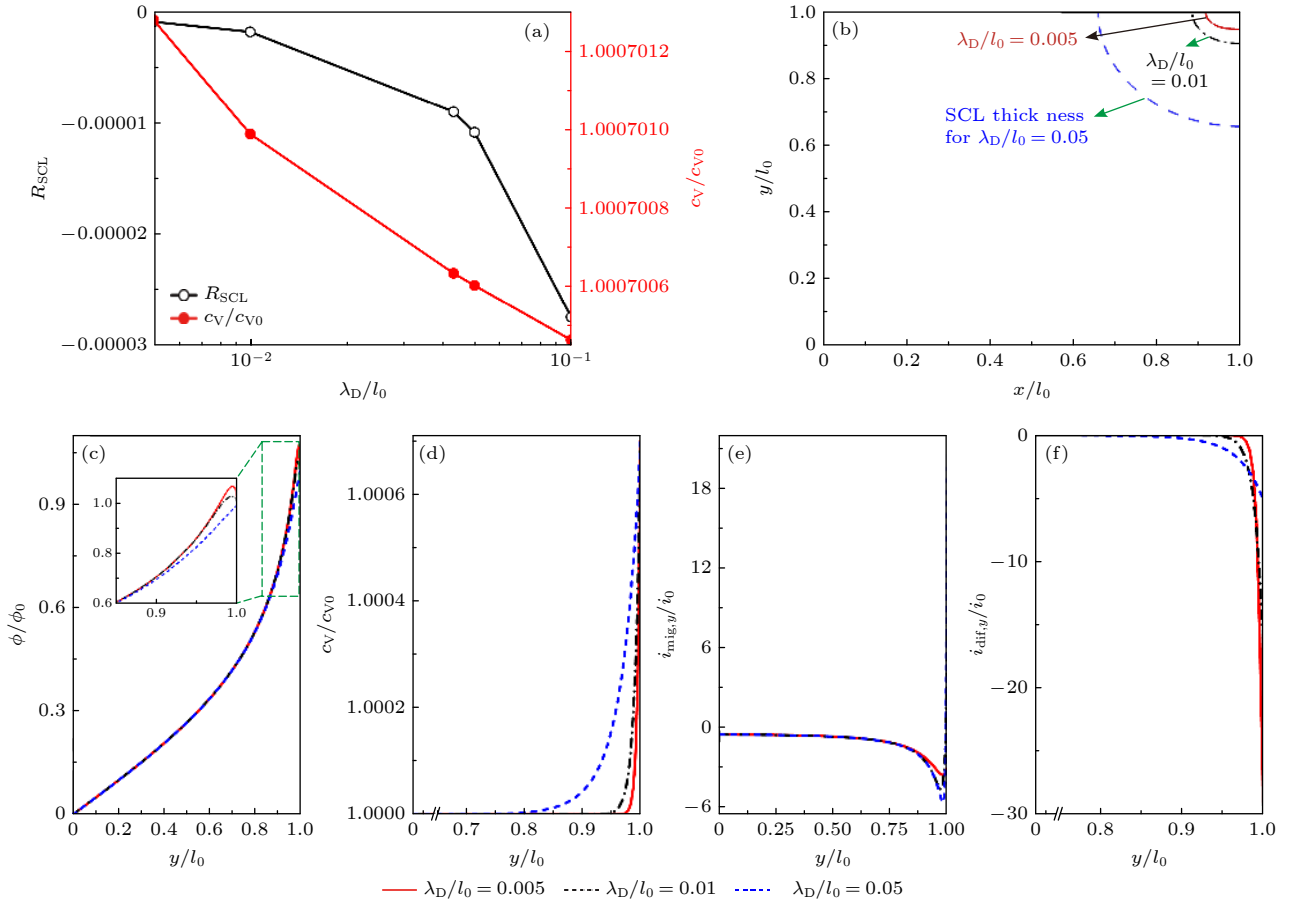


图 6 不同无量纲 Debye 长度 (λ_D/l_0) 下 SCL 效应的影响, 其中, 不同 λ_D/l_0 下 SCL 电阻与 TPB 中心点氧空位浓度 (a)、以及 SCL 厚度 (b) 分布; 当 λ_D/l_0 分别为 0.005, 0.01, 0.05, 以及 $x/l_0 = 1$ 时的界面电势 (c)、氧空穴浓度 (d)、迁移 (e) 与扩散 (f) 电流密度分布

Fig. 6. Influences of SCL effect under different dimensionless Debye length (λ_D/l_0): The SCL resistance, oxygen vacancy concentration at central TPB (a), and SCL thickness (b) under different λ_D/l_0 ; distributions of potential (c), oxygen vacancy concentration (d), migration (e) and diffusion (f) current density when $\lambda_D/l_0 = 0.005, 0.01$ and 0.05 at $x/l_0 = 1$.

3.5 不同无量纲电势下空间电荷层效应的影响规律

图 7 描述了不同无量纲电势 ($z_V F \phi_0 / (RT)$) 下 SCL 效应对 TPB 附近氧空位传输特性的影响规律. $z_V F \phi_0 / (RT)$ 表征驱动导体内氧空位传输过程的过电势与热势的相对重要性. 如图 7(c), 随着 $z_V F \phi_0 / (RT)$ 的增大, 在右边界靠近 TPB 附近, 电势分布曲率增大, 由 Poisson 方程可得, 电荷密度也会增大, 从而导致氧空位浓度 c_V/c_{V0} 增大且 $\nabla(c_V/c_{V0})$ 显著增加 (图 7(a) 与图 7(d)), 伴随着扩散电流密度 i_{diff}/i_0 绝对值不断增大 (图 7(f)), 同时迁移电流密度 i_{mig}/i_0 也呈现增大的变化趋势 (图 7(e)). 同时由图 7(a) 与图 7(b) 可得, 增大 $z_V F \phi_0 / (RT)$ 会导致 SCL 电阻与厚度均减小, 说明随着 $z_V F \phi_0 / (RT)$ 的增大, SCL 效应对氧空位传输的促进作用越显著. 同时发现当 $z_V F \phi_0 / (RT) \leq$

10^{-3} 时, $z_V F \phi_0 / (RT)$ 几乎不影响氧空位传输过程; $z_V F \phi_0 / (RT) > 10^{-3}$ 时, SCL 电阻对 $z_V F \phi_0 / (RT)$ 的敏感性显著增加.

4 讨论

纳米复合电极通常采用具有高电催化活性的纳米结构 [4,26,27] (纳米颗粒、薄膜或者颗粒-薄膜复合结构) 修饰传统多孔电极骨架. 以纳米复合阴极为例, 孔相中氧气迁移至骨架表面电催化活性位处, 与导体相中传输过来的电子发生氧气还原反应, 生成氧离子并通过导体相传输至电解质. 显然, 电极性能由气体和载流子 (电子与氧离子) 传输与电化学反应的相互耦合及竞争决定. 纳米结构修饰会显著改变传输与反应的耦合过程, 进而影响电极性能: 一方面, 纳米颗粒显著增加骨架表面电催化

活性位的面积与电催化活性,从而提高表面电化学反应能力,纳米颗粒尺寸越小、数量越多,表面反应能力的提升效果越明显;另一方面,纳米结构的覆盖可能增大载流子和气体在反应界面附近的传输阻力,纳米颗粒尺寸越小、数量越多时,导致电催化活性位附近孔隙尺寸越小,其对电荷和气体传输的阻碍作用越显著. 另外,纳米结构可与多孔骨架接触形成异质界面,并诱发 SCL 效应,显著改变导体内异质界面附近的载流子传输能力 [28]. 对 SOFC 而言, SCL 不仅存在于 TPB 附近,也存在于电极与电解质接触构筑的异质界面处. 在 TPB 处, SCL 效应影响穿透界面的载流子传输能力;在电极与电解质交界面, SCL 效应被认为可能提高沿着界面方向的载流子传输能力 [29,30].

以 SOFC 常用的离子导体材料 YSZ 为例,在典型运行温度下,本文耦合模型计算的 SCL 厚度

可达 1 nm. 可见,当采用纳米尺寸的颗粒或者薄膜修饰传统多孔电极形成纳米复合电极时, SCL 厚度与颗粒或者薄膜尺寸在同一量级,此时异质界面诱发的 SCL 效应对整个电极性能的影响极为显著,且需要详细考虑 SCL 内的载流子传输过程;而当采用微米尺寸颗粒修饰形成传统复合电极时,约 1 nm 的 SCL 厚度在整个微米颗粒中占比小,整个导体的导电性能仍然由本体区域载流子传输过程决定 [31],或者采用界面电阻描述 SCL 效应影响即可. 现有文献使用的一维 SCL 厚度 l_{MS} 预测模型为 [3]: $l_{MS} = \lambda_D \sqrt{4\phi^*(0)}$ ($\phi^*(0)$ 表示异质界面处无量纲电势). 采用该公式计算典型运行温度下 SOFC 内 YSZ 离子导体中 SCL 厚度约为 0.3 nm, 同样证明了 SCL 效应对纳米复合电极的作用相比于传统复合电极更加重要. 然而,已有预测模型比本文耦合模型计算的 SCL 厚度小,其根本原因在于其采

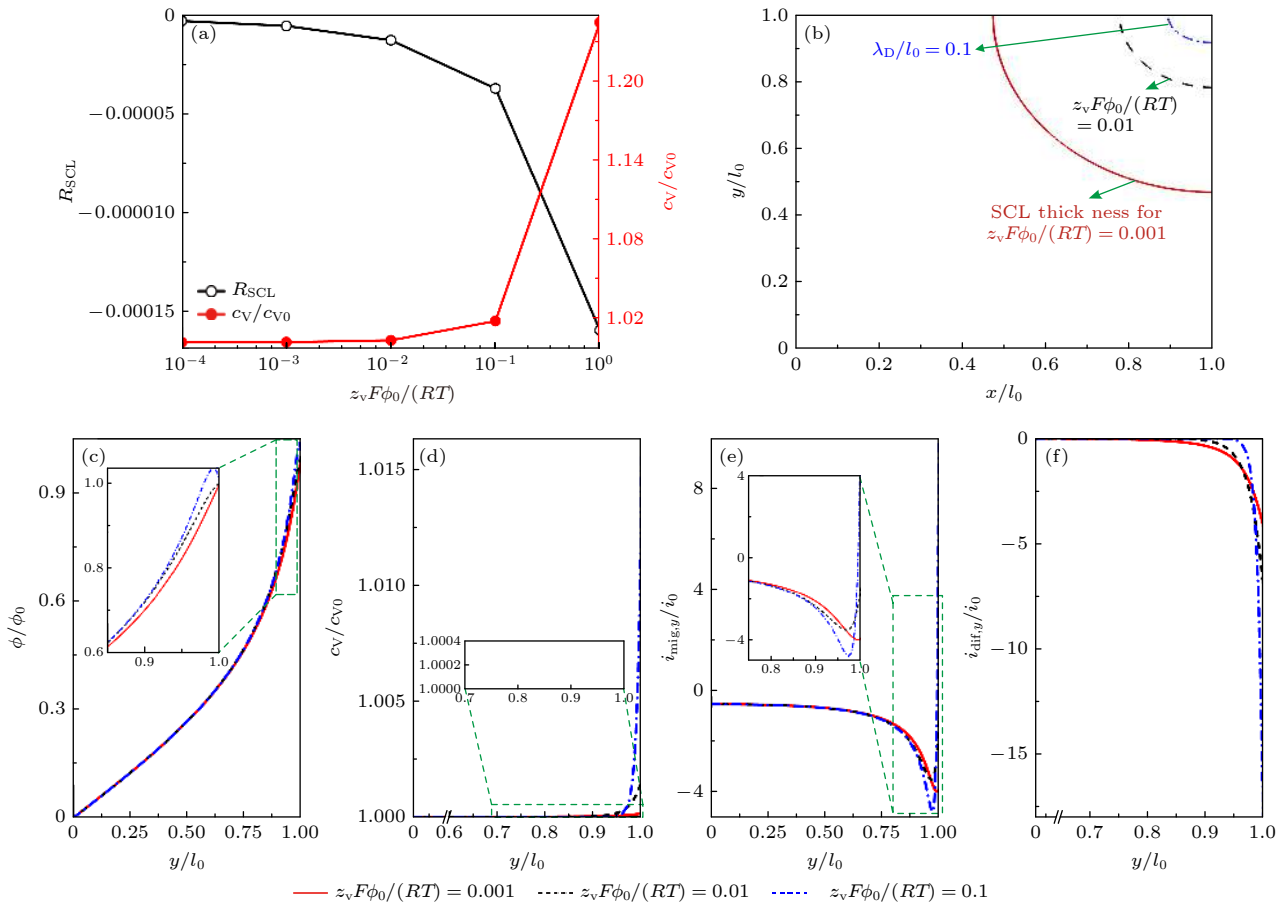


图 7 不同无量纲电势 ($z_V F \phi_0 / (RT)$) 下 SCL 效应的影响, 其中, 不同 $z_V F \phi_0 / (RT)$ 下 SCL 电阻与 TPB 中心点氧空位浓度 (a)、以及 SCL 厚度 (b) 分布; 当 $z_V F \phi_0 / (RT)$ 分别为 0.001, 0.01, 0.1, 以及 $x/l_0 = 1$ 时的界面电势 (c)、氧空穴浓度 (d)、迁移 (e) 与扩散 (f) 电流密度分布

Fig. 7. Influences of SCL effect under different dimensionless potential ($z_V F \phi_0 / (RT)$): The SCL resistance, oxygen vacancy concentration at central TPB (a), and SCL thickness (b) under different $z_V F \phi_0 / (RT)$; distributions of potential (c), oxygen vacancy concentration (d), migration (e) and diffusion (f) current density when $z_V F \phi_0 / (RT) = 0.001, 0.01$ and 0.1 at $x/l_0 = 1$.

用的载流子电化学平衡假设只适用于导体净电流密度为零的一维问题, 应用于本文 SOFC 运行工况下 (导体净电流密度不为零) 的离散异质界面二维分析会低估 SCL 效应的影响. 本文借助几何结构可控、反应活性位和物质传输路径明确的模式电极 [21,22], 构造离散 TPB 异质界面, 发展适用于导体净电流密度不为零的 Poisson 方程与载流子质量守恒方程耦合模型, 聚焦 SOFC 运行工况下离子导体内 TPB 附近的氧空位传输, 并着重分析 SCL 效应的影响规律. 结合本文发展的 SCL 数理模型与作者前期发展的 SOFC 多孔电极内气体、电荷传输与电化学反应耦合模型 [19,21–24], 可直接研究真实纳米复合电极内 TPB、电极-电解质界面这两类异质界面附近氧空位传输特性, 且所得研究结论也有助于纳米复合电极的设计与运行优化策略研究.

文献 [32] 在 LSC_{113} 表面修饰 LSC_{214} 纳米颗粒或者纳米薄膜, 发现电极氧气还原反应能力可提升 3—4 个数量级, 并指出 SCL 效应是电极反应能力提升的关键原因之一, 而本文的研究结论恰好可指导相关电极材料、制备和运行工艺的选择和优化. 例如可通过改变电极材料、几何结构 (例如电极厚度 l_0 等) 与运行参数 (例如运行温度 T 、电压 ϕ_0 等), 构造不同的无量纲平均电流密度 (i_{av}/i_0 , 其中 $i_0 = 4F^2c_{\text{V}0}D_{\text{V}}\phi_0/(RTl_0)$)、无量纲 Debye 长度 (λ_{D}/l_0 , 其中 $\lambda_{\text{D}} = [\epsilon_0\epsilon_{\text{r}}RT/(z_{\text{V}}^2F^2c_{\text{V}0})]^{0.5}$) 与无量纲电势 ($z_{\text{V}}F\phi_0/(RT)$), 从而达到理性设计和调控电极性能的目的, 其中电极材料的改变可通过谨慎选择金属氧化物、掺杂物和调整掺杂浓度 (改变电解质介电常数 $\epsilon_0\epsilon_{\text{r}}$ 、导体氧空位扩散系数 D_{V} 与氧空位体相浓度 $c_{\text{V}0}$ 等) 实现. 需要说明的是, 由于氧离子导体内氧空位扩散系数与氧离子跃迁频率、一次跃迁距离和跃迁活化能相关 [33], 选择不同的金属氧化物与掺杂物, 可导致不同的跃迁距离与活化能, 且不同的运行温度也会影响活化能的大小, 因此通过选择不同的金属氧化物和掺杂物、以及调整运行温度均可改变氧空位扩散系数. 另外, 通过合理选择上述电极设计与运行参数, 使得无量纲平均电流密度减小、无量纲 Debye 长度以及无量纲电势增大, 均可有效地利用异质界面效应提高 SCL 内的氧离子传输能力. 同时, 由第 3 节的研究结论可知, 无量纲平均电流密度对 TPB 附近 SCL 内氧

空位传输过程影响最为显著、无量纲电势的影响次之、无量纲 Debye 的影响最小, 因此应注意前两个无量纲参数的合理构造能够更为显著地调控纳米复合电极性能.

5 结 论

纳米复合电极是提高中低温 SOFC 电化性能的有效技术手段. 两相材料构成复合电极可显著地增大 TPB 面积, 同时可能在 TPB 处构筑异质界面引发 SCL 效应, 显著影响 SOFC 电极内载流子传输能力. 现有 SOFC 运行工况下的性能模拟分析则尚未考虑异质界面导致的 SCL 效应; 同时, 关于 SOFC 内 SCL 效应的模拟研究均是采用基于载流子电化学平衡假设 (即净电流为零) 的 PB 方程, 聚焦同相材料晶粒与晶粒间形成的晶界附近的 SCL 效应, 重点关注烧结温度等制备工艺的影响规律, 尚未涉及运行条件下 (载流子存在电势梯度导致的宏观运行, 即净电流不为零) SOFC 电极内 TPB (不同相材料组成的异质界面) 附近的载流子传输过程, 也尚未考虑异质界面的离散性.

基于 SOFC 模式电极构筑非均匀离散 TPB 几何结构, 本文建立 Poisson 方程与载流子质量守恒方程耦合的数理模型, 模拟研究了运行条件下电极 TPB 附近氧空位传输过程, 重点揭示了 SCL 效应的影响规律及机理. 模拟研究表明, 基准工况下, 由 SCL 效应导致的扩散电流密度占据总电流密度的 68%, 证明了 SCL 效应对 TPB 附近氧空位传输的重要性. 通过研究不同无量纲平均电流密度、无量纲 Debye 长度与无量纲电势下 SCL 效应的影响规律, 获得以下研究结论: 1) 增大无量纲平均电流密度 (i_{av}/i_0), SCL 效应导致的氧空位传输阻力会增大, 且 SCL 厚度随 i_{av}/i_0 绝对值的增大而增大; 2) 较大的无量纲 Debye 长度可减小 SCL 电阻、增大 SCL 厚度, 即更加促进氧空位传输; 3) SCL 效应对无量纲电势 ($z_{\text{V}}F\phi_0/(RT)$) 的敏感性随 $z_{\text{V}}F\phi_0/(RT)$ 的增加而增大; 当 $z_{\text{V}}F\phi_0/(RT) \leq 10^{-3}$, 其数值几乎不影响 SCL 电阻, 当 $z_{\text{V}}F\phi_0/(RT) \geq 10^{-2}$, 增大 $z_{\text{V}}F\phi_0/(RT)$ 可减小氧空位传输阻力与厚度. 上述研究结论可为通过调控电极内 TPB 附近的 SCL 效应、以提高中低温 SOFC 电极性能的纳米复合电极技术的发展提供指导与理论依据.

参考文献

- [1] Wachsmann E D, Lee K T 2011 *Science* **334** 935
- [2] Gao Z, Mogni L V, Miller E C, Railsback J G, Barnett S A 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1602
- [3] Tong X, Mebane D S, De Souza R A 2020 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 5
- [4] Zhao C, Li Y, Zhang W, Zheng Y, Lou X, Yu B, Chen J, Chen Y, Liu M, Wang J 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 53
- [5] Lynch M E, Yang L, Qin W, Choi J, Liu M, Blinn K, Liu M 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 2249
- [6] Zheng Y, Zhao C H, Li Y F, Zhang W Q, Wu T, Wang Z C, Li Z P, Chen J, Wang J C, Yu B, Zhang J J 2020 *Nano Energy* **78** 105236
- [7] Uthayakumar A, Pandiyan A, Mathiyalagan S, Keshri A K, Moorthy S B K 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 5591
- [8] Uthayakumar A, Pandiyan A, Krishna Moorthy S B 2018 *Int. J. Hydrogen Energy* **43** 23488
- [9] Shirpour M, Merkle R, Lin C T, Maier J 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 730
- [10] Iguchi F, Chen C, Yugami H, Kim S 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 16517
- [11] Preethi S, Babu K S 2019 *J. Alloys Compd.* **792** 1068
- [12] Kim S 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19787
- [13] Kim S, Kim S K, Khodorov S, Maier J, Lubomirsky I 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 3023
- [14] Guan L L, Le S R, He S F, Zhu X D, Liu T, Sun K N 2015 *Electrochim. Acta* **161** 129
- [15] Kim S K, Khodorov S, Chen C, Kim S, Lubomirsky I 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 8716
- [16] Kim S, Jain P, Avila-Paredes H J, Thron A, Benthem K V, SEN S 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 3855
- [17] Mebane D S, De Souza R A 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2935
- [18] Wang M, Kang Q 2010 *J. Comput. Phys.* **229** 728
- [19] Xu H, Zhang L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 068801 (in Chinese) [徐哈, 张璐 2021 物理学报 **70** 068801]
- [20] Gregori G, Merkle R, Maier J 2017 *Prog. Mater. Sci.* **89** 252
- [21] Xu H, Chen Y, Kim J H, Dang Z, Liu M L 2019 *Int. J. Hydrogen Energy* **44** 30293
- [22] Xu H, Zhang L, Dang Z 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 098801 (in Chinese) [徐哈, 张璐, 党政 2020 物理学报 **69** 098801]
- [23] Xu H, Dang Z 2017 *Int. J. Heat Mass Transfer* **109** 1252
- [24] Dang Z, Xu H 2016 *Energy* **107** 295
- [25] Guo Z Z, Zheng C G, Shi B C 2002 *Chin. Phys.* **11** 366
- [26] Connor P A, Yue X, Savaniu C D, Price R, Triantafyllou G, Cassidy M, Kerherve G, Payne D J, Maher R C, Cohen L F, Tomov R I, Glowacki B A, Kumar R V, Irvine J T S 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800120
- [27] Chen Y, Chen Y, Ding D, Ding Y, Choi Y M, Zhang L, Yoo S, Chen D, deGlee B, Xu H, Lu Q, Zhao B, Vardar G, Wang J, Bluhme H, Crumline E J, Yang C, Liu J, Yildiz B, Liu M 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 964
- [28] Zhang Y, Liu J, Singh M, Hu E, Jiang Z, Raza R, Wang F, Wang J, Yang F, Zhu B 2020 *Nano-Micro Lett.* **12** 178
- [29] Zhu B 2009 *Int. J. Energy Res.* **33** 1126
- [30] Zhu B, Li S, Mellander B E 2008 *Electrochem. Commun.* **10** 302
- [31] Guo X, Li H 2011 *Physics* **40** 648 (in Chinese) [郭向欣, 李泓 2011 物理 **40** 648]
- [32] Crumlin E J, Mutoro E, Ahn S, La O G J, Leonard D N, Borisevich A, Biegalski M D, Christen H M, Shao-Horn Y 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 3149
- [33] Kudo T, Fueki K (translated by Dong Z C) 1992 *Solid Ionics* (Beijing: Beijing University of Technology Press) p35 (in Chinese) [工藤徹一, 笛木和雄 (董治长 译) 1992 固态离子学 (北京: 北京工业大学出版社) 第35页]

Influences of space charge layer effect on oxygen vacancy transport adjacent to three phase boundaries within solid oxide fuel cells^{*}

Xu Han[†] Zhang Lu

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

(Received 4 January 2021; revised manuscript received 21 January 2021)

Abstract

The nanocomposite electrode is a promising technology to improve the electrochemical performance of intermediate/low temperature solid oxide fuel cells (SOFCs). Within the nanocomposite electrode, the space charge layer (SCL) effect is likely to alternate the oxygen vacancy transport adjacent to the three phase boundaries (TPBs), which is one of the key factors to improve the electrochemical performance of the electrodes. Existing studies usually adopt Poisson-Boltzmann (PB) equation to predict the SCL effect, in which all the charge carriers are assumed to be in the electrochemical equilibrium state and the net current of the conductor is nearly zero. Apparently, the PB equation is incapable of predicting the SCL effects under typical SOFC operating conditions, since the net current is obviously not zero. In this paper, based on the patterned electrode, we develop a numerical method via coupling the Poisson equation with the mass conservation equation of charge carriers for the oxygen vacancy transport with considering the SCL effect under SOFC operating conditions. Our results show that an obvious gradient is observed in the oxygen vacancy concentration near the TPBs due to the SCL effect, which leads to a remarkable diffusion current that is even larger than the migration current driven by the potential gradient. The SCL resistance is computed to quantitatively characterize the influence of the SCL effect on the oxygen vacancy transport. The SCL resistance shows a decreasing tendency with the increasing of the dimensionless Debye length and dimensionless potential, but it increases with the increasing of the dimensionless average current density. These results and the numerical method can be helpful in improving the performance of intermediate/low temperature SOFCs via rationally designing robust nanocomposite electrodes.

Keywords: solid oxide fuel cell, space charge layer, oxygen vacancy transport, three phase boundary

PACS: 88.30.pn, 79.60.Jv

DOI: 10.7498/aps.70.20210012

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51606151) and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2020M673392).

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