

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2020.06.008

电极微观形貌评估在固体氧化物燃料电池研究领域的应用和进展

付承森, 颜 冬, 贾礼超, 蒲 健, 池 波, 李 箭

(华中科技大学 燃料电池研究中心, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)的性能研究逐渐深入, 其电极形貌是性能研究的重要基础, 运用图像分析方法可以快速直观地获取电极的微观信息。基于图像分析方法对电极形貌进行评估, 对获取电极显微量化数据的过程进行了阐述, 并对图像获取和处理过程中的常用方法进行了总结, 重点阐述了扫描电子显微镜、X 射线层析成像和光学显微镜的相关技术以及灰度阈值法图像分割和显微图像的三维重构, 最后对未来可能应用于图像分析中的方法进行了展望。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 电极; 微观形貌; 图像分析

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)06-0869-11

Application and State-of-the-art of Electrode Microstructure Evaluation in Solid Oxide Fuel Cell

FU Chengsen, YAN Dong, JIA Lichao, PU Jian, CHI Bo, LI Jian

(Center for Fuel Cells, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: Electrode microstructure has an important impact on the performances of solid oxide fuel cell (SOFC), while the microscopic information of the electrode can be obtained readily and intuitively by using image analysis method. The processes of evaluating the electrode morphology and obtaining the electrode microscopic quantitative data based on the image analysis are described and the common methods in the process of image acquisition and processing are summarized. The technologies, including scanning electron microscope (SEM), X-ray tomography, optical microscope, gray threshold image segmentation and three-dimensional reconstruction of electrode are highlighted. Finally, more methods that may be used in image analysis in the future are discussed.

Key words: solid oxide fuel cell; electrode; microstructure; image analysis

0 引 言

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)是一种将燃料的化学能直接转化为电能的能源装置, 具有能量转化率高、环境友好、燃料气体种类广泛等优点, 且电池为全固态结构^[1]。

现今常见的 SOFC 多为氧离子导体电解质型, 其主要由多孔阳极、阴极和致密的氧离子导体陶瓷电解质薄膜以及承载这三层功能陶瓷薄膜的支撑体构成。其中, 电极是发生电化学反应和还原反应的场所, 而支撑体一般是增厚的某一功

能层^[2]。电极和电极型支撑体在结构上需要具备合适的孔隙率和连通性, 以便于反应物和反应产物的传输扩散以及电流的采集输送^[3]。目前的 SOFC 中, 常采用 Ni 基金属陶瓷多孔复合阳极^[4], 以 Ni-YSZ (氧化钇稳定的氧化锆)为代表, 近年来, 也逐步开发多种钙钛矿及其衍生物结构的阳极材料, 如 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ^[5]。典型的阴极材料包括钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (LSCF)等高温导电陶瓷材料^[6,7]。一般认为, 电极的电化学反应发生在电子导电相、离子相和气相的三相界面(three-phase boundary,

收稿日期: 2020-09-16。

修订日期: 2020-09-29。

基金项目: 国家自然科学基金(51972128)。

通信联系人: 颜 冬(1984-), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2020-09-16.

Revised date: 2020-09-29.

Correspondent author: YAN Dong (1984-), Male, Ph.D., Associate professor.

E-mail: yand@hust.edu.cn

TPB)处^[8-10]。

从电化学反应原理分析,燃料电池的电极反应活性一方面与选取的材料体系相关,另一方面也与电极的微观结构具有密切的关系。如电极的三相界面密度决定了电化学反应场所的多寡,从而影响到电池的活化极化;而电极和电极型支撑体的孔隙率、孔隙结构特征则决定了反应物的输送、反应产物的扩散速率,从而影响到电池的浓差极化。在 SOFC 典型的 650-750 °C 工作温度下,电极材料还可能会在复杂的气氛、电化学反应环境下发生扩散,导致结构随工作时间发生缓慢变化,从而影响电化学反应特性,带来输出性能的变化。因此,对于目标工作时间以万小时为单位计量的实用化 SOFC 电池,电极的微观结构变化对电池性能的影响也不容忽视。

在电极微观结构的表征方面已有一些初步的研究探索,如 Nenning 等^[11]研究了 Ni-GDC 阳极微结构与阻抗间的联系,Ascolani-Yael 等^[12]也研究了 LSCF 阴极微结构如何影响其电化学反应。以微观形貌为参考,多有研究电池制备与性能的联系,如烧结温度的影响^[13-15],或电极材料与电解质间的界面改性^[16,17]。或者研究长期运行中形貌的变化^[18,19],以寻找提高电池寿命的方法,Heenan 等^[20,21]针对长期热循环下运行的 SOFC 性能退化的情况,分别在宏观和微观尺度下进行了观察分析。Yan 等^[22]运用电池横截面的图像信息评估电极的微观结构,研究了长期运行后电堆性能下降的原因,致力于改进电池结构以提高其寿命。

在 SOFC 电极的开发过程中,研究的热点无疑是新型电极材料的开发,微观形貌的表征通常采用扫描电子显微镜(SEM)采集图像后进行粗略的观察评估而缺乏定量化的分析。因此,本文将对如何运用图像分析方法获取 SOFC 多孔电极的微观形貌特征和其量化数据进行总结介绍,希望能对后续电极微观形貌特性和性能特征间的规律总结提供帮助。

1 图像分析

对 SOFC 电极显微量化数据的获取,即图像分析大致流程为:首先,选取合适的观察手段进行图像获取;然后,对获取的图像进行降噪、分割等处理;最后,从处理后的图像中获取所需量化数据,如颗粒粒径或孔隙率等。

1.1 显微图像的获取

1.1.1 SEM/FIB-SEM

SEM 由于其较高的分辨率(能达到 1 nm 左右),成为电极显微观察中应用较普遍的观察手段^[23]。常用的两种观察模式为二次电子(SE)和背散射电子(BSE)模式,由于形成衬度原理不同,二次电子像适用于观察样品表面的形貌,成像分辨率高,而背散射电子像对成分的区分程度较高^[24]。

电极的微观结构表征通常是用外力折断电池,拍摄电极的自然断面,但这种断面通常在微观上参差不齐,无法直接用于准确的量化表征。一种改进的方法是采用制备金相样品的技术,对断面进行打磨抛光获取平整的截面,即对电极的三维结构进行平面采样。在采样平面上,不同物相的面积比例的统计值即为该物相在空间中的体积比例。

然而,二维平面的采样还是会存在不足,曲折因子几乎无法从二维截面图测量,对于 TPB 的估计也只适用于各向同性的微结构。使用聚焦离子束 FIB 与扫描电镜结合的技术,即 FIB-SEM 层析技术,则可重建电极的三维结构^[25,26]。该技术利用 Ga⁺离子束对观察面进行多段铣削,不断更新观察面并配合扫描电镜获取其显微图像,之后,可集合获得的足够数量相互平行的显微图像对电极材料铣削的部分进行三维重构获得其三维立体图像。Jiao 等^[27]在对 Ni-YSZ 阳极的研究中便使用了 FIB-SEM 技术,如图 1 所示。

首先,在要被铣削的电极表面沉积一层碳层,起保护和标记铣削位置的作用,或沉积薄的铂层,以用于尽量减少离子束入射时产生的条纹或遮挡效应^[28];之后,使用高强度离子束,在观察目标面的周围铣削出一条 U 型沟槽,以防止被铣削下的材料在目标面重新沉积;最后,使用较低强度离子束对目标面进行抛光处理。处理完成后,采用电子束进行观察成像,获取的二维图像如图 1 所示,之后铣削和图像获取交替进行,直至获得足够数量的二维图像以用于后续的三维重构获取目标的三维图像。

FIB-SEM 采样法由于具有极高的空间分辨率,可以重建获取高精度的三维结构模型,但也存在一些不足。如采样精度高意味着采样面积小,典型的 FIB-SEM 采样区域为尺度不超过几十微米的长方体,缺乏对电极或支撑体的整体评估能力;采用离子束对多孔电极结构进行切削,离子束可能被复杂的孔隙结构散射失焦,导致切削面不平

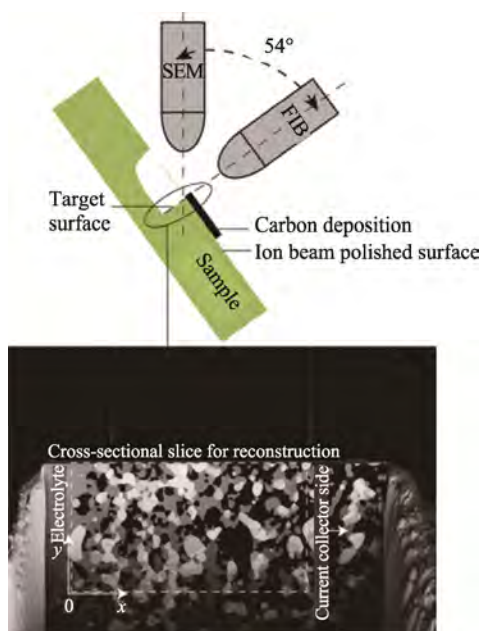


图 1 FIB 铣削技术示意图及阳极图像示例

Fig. 1 Schematic diagram of FIB-SEM setting, along with a typical image of the anode section

整采样失败, 因此, 存在采样方式对微观结构的挑选问题即只有能成功采样的结构才能被表征, 从而失去采样的一般性。此外, 采样时间长、设备成本高等缺点也是导致此方法难以普及的原因。

1.1.2 Nano-CT

X 射线纳米层析成像(Nano-CT)也是一种应用广泛的技术, 利用 X 射线的高穿透能力, 可以无损地获取观察对象的内部结构信息, 最佳分辨率能达到 $20\text{--}50\text{ nm}$ ^[29]。因此, 该技术在纳米材料、半导体、环境科学和生命科学等多个研究领域都有所应用^[30, 31]。

Izzo 等^[32]将 Nano-CT 技术运用于 SOFC 的 Ni-YSZ 阳极的三维微结构成像, 空间分辨率达到 42.7 nm , 虽未针对 Ni 和 YSZ 两相进行分割, 但对电极孔隙进行了具体分析, 并与压汞法(MIP)等直接测量孔隙的技术结果进行了对比验证, 证明 Nano-CT 技术在电极分析中的可行性。Shearing 等^[33]和 Nelson 等^[34, 35]也分别以 Ni-YSZ 阳极和 LSM-YSZ 阴极为观察对象, 运用 Nano-CT 和 FIB-SEM 技术对电极进行了显微观察和三维重构, 两种方法获得的三相信息基本保持一致, 进一步证明了 Nano-CT 技术在电极分析应用中的精确性。

Nano-CT 技术先将电极样品制备为合适的大小后粘在钨探针的尖端, 将钨探针固定在样品架

上; 后利用扭摆磁铁等产生 X 射线, 经聚焦镜聚焦在样品上, 再经波带片放大成像; 最后, 由电荷耦合探测器等采集样品二维投影图。样品架可旋转 180° , 可获得足够数量的投影图像(如以 1° 为间隔可获取 181 幅图像), 用于后续三维图像的重构^[36]。

Nano-CT 的样品也可以运用聚焦离子束 FIB 技术来进行制备。在进行显微观察时, X 射线也有自身特定的视场角(FOV), 当对样品进行旋转观察时, 如果样品不能持续保持在 X 射线的视场中, 便会影响显微图像的获取, 增加二维图像和三维重建中的噪声, 从而影响其真实性, 因此, 对于样品的形状与大小都有一定的要求。Shearing 等^[37]为了优化 X 射线层析图像的质量, 减少获取图像的边缘噪声, 也采用了聚焦离子束切割的方法获取微观样品。

使用 X 射线显微成像时, 区分不同相的原理是不同相对 X 射线的吸收系数不同, 吸收系数越高, 投影图像对应的区域越暗。并且, 当入射的 X 射线光子能量与原子内层电子激发所需要的能量(吸收边)相当时, 会导致其对 X 射线的吸收突然增强。以观察 Ni-YSZ 阳极为例^[38], 如图 2 所示, Ni 的 K 层吸收边 8333 eV , 分别在其吸收边以下(8300 eV)和以上(8380 eV)进行了两次扫描, Ni 对 X 射线的吸收能力有显著的差别, 略高于 Ni 吸收边时对比度较高。YSZ 在这个能量范围, 对 X 射线吸收介于 Ni 和孔隙之间, 且变化不明显, 而孔隙几乎不吸收 X 射线。图中对比度变化强烈的区域(右边红色箭头 1)是 Ni 相; 中等灰度的区域(左边绿色箭头 2)是 YSZ 相; 最亮的区域(下边蓝色箭头 3)是孔隙空间。

除了对一般状态的样品进行观察成像, X 射线的 Nano-CT 成像技术具有足够高的分辨率和无损层析成像的特性, 使得其可以对工作温度时的 SOFC 电极进行显微观察, 进而探索工作过程中 SOFC 微观结构的演变过程。Shearing 等^[39]专门针对工作温度的 LSCF 阴极的显微观察设计了一套红外线加热炉。其中的加热装置是一个 250 W 的带有椭圆形反射器的红外线加热器, 可以提供扩散程度约 5 mm 的高度集中加热点, 并使用可调节交流电输入控制加热器的实际使用功率; 加热炉设有气体的出入口, 可在不同的气体环境中进行测试。

X 射线层析成像在拥有较高的图像分辨率的同时, 具有和 SEM 共同的不足之处, 即观察的视野范围比较小。视野越小就意味特殊性越高, 即

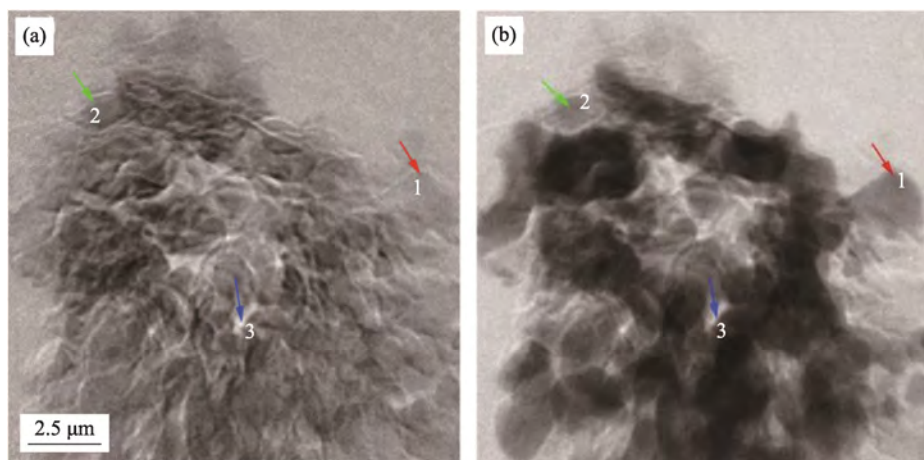


图 2 (a) 8300 eV (低于 Ni 的 K 层吸收边), (b) 8380 eV (高于 Ni 的 K 层吸收边)拍摄的阳极图像, 对比度变化强烈的区域(红色箭头)是 Ni 相, 中等灰度的区域(绿色箭头)是 YSZ 相, 最亮的区域(蓝色箭头)是孔隙空间

Fig. 2 2D radiographs of the anode imaged at 8300 eV (below the K-absorption edge of Ni) (a) and 8380 eV (above the K-absorption edge of Ni) (b), the region with a strong contrast variation (red arrow) is Ni, the region with a moderate grey level (green arrow) is YSZ phase and the brightest region (blue arrow) is pore

受选取观察点位的影响越大, 对于观察对象整体的普适性越弱, 即获取的微观形貌对整体具有的代表性越差, 只能依靠多次选取观察点位并求取平均值来弥补。但对于电极中的某些特点, 例如, 电极内整体的三相边界的分布, 依然无法做出准确的判断。因此, 视情况依然需要使用较大视野范围的显微观察手段。

1.1.3 光学显微镜

光学显微镜(OM)是一种视野范围较大且易操作的观察手段, 它在各个领域都有广泛的应用。虽然光学显微镜的分辨率最高仅能达到 200 nm 左右, 比 SEM 和 Nano-CT 要低许多, 但它在 SOFC 电极显微观察中依然拥有重要的地位。比上述两种手段更广的视野范围和更简便的操作要求以及极低的采样成本, 意味着 OM 可以用做显微观察中的一种“预观察”, 对于目标电极的微观形貌进行初步的观察判断, 为是否和如何进行后续的观察提供佐证, 也可以初步总结规律, 作为 SEM 等手段获取图像的对照。

此外, 针对某些材料的电极, 光学显微镜也有其独特的优势所在。例如 Ni-YSZ 等 Ni 基阳极, 由于抛光的 Ni 在光学显微镜下呈现高亮的状态, 所以其和 YSZ 以及孔隙相拥有很大的对比度, 相比之下, SEM 图像中 Ni 和 YSZ 之间的衬度即使在背散射模式下也不高, 需要依赖低加速电压才能有效区分。因此, 运用 OM 进行 Ni 和 YSZ 相的分割十分有利。Simwonis 等^[40]便利用光学显微镜的这一特性, 将其运用在 Ni-YSZ 阳极长期运行

后颗粒的粗化与团聚的研究中。文中对观察电极的抛光表面溅射了 Fe_2O_3 干涉膜, 目的是一定程度降低 Ni 的对比度过高导致 YSZ 和孔隙相不易区分, 实现了对三相的分割。在光学显微镜观察时还可以使用不同类型的滤光片优化采样结果, 如采用偏振光滤光片可以区分抛光的金属镜面和陶瓷像, 采用窄带滤光片可以消除光学系统的色散缺陷等。

1.2 显微图像的处理

基于上述手段获取的显微图像, 统称为原始图像, 都带有一定程度的图像缺陷, 例如图像噪声、图像边缘不完整的颗粒以及不明显的相边界等等。尽管可以通过改进图像采集过程减少缺陷, 例如 SEM 选取合适的电压、Nano-CT 裁剪合适的样品形状、OM 精调光路并加入滤光片等, 但依然不可能完全避免。因此, 为了获取更准确的微观形貌数据, 常常需要对原始图像进行处理^[41]。

图像处理的步骤主要分为三大步:

- (1) 图像预处理: 对原始图像进行适当裁剪、降噪等;
- (2) 图像分割: 对预处理后的图像中的各相进行区分;
- (3) 图像后处理: 对分割完成后的图像进行三维重构等可视化处理。

一般常用的处理工具有 MATLAB、ImageJ 或 Avizo 等商业软件。

1.2.1 图像预处理

顾名思义, 即是对原始图像进行初步的处理,

为后续的图像分割提供便利。除了根据需要对图像进行适当地裁剪, 预处理主要的操作便是对原始图像的降噪。

图像噪声, 是指图像采集过程中记录的随机干扰信息, 其中, 最常见的是椒盐噪声与高斯噪声。椒盐噪声是指随机分布在图像中的黑点(或白点), 通常出现在较暗(或较亮)的区域, 由采样信号低于传感器检出下限或高于检出上限或传感器单像素损坏造成; 高斯噪声则是指信号强度分布的概率密度符合高斯分布(即正态分布)的噪声, 通常由于拍摄时的光线明暗影响产生。两者也经常同时出现在同一图像中。

降低图像噪声可以通过对同一采样区域进行多次采样后对图像进行堆栈处理, 提高信噪比, 消除随机噪声。此外, 对已有的图像进行滤波处理也是减少图像噪声的主要方法, 针对不同种类的图像噪声, 也有多种不同的滤波算法。对于 SOFC 电极图形, 常用的基础算法为中值滤波与均值滤波。中值滤波是指以图像中的一个像素点为中心点, 与其周围像素点构成一个矩阵, 选取矩阵中的中值像素灰度值作为该像素点的灰度值; 均值滤波原理与其类似, 不同的是将选取中值变为选取平均值。上述两种滤波算法也有各自的不足之处, 例如均值滤波可能会损坏图像的边缘信息, 导致图像变得模糊, 增加不同相之间的区分难度, 而中值滤波则在处理高斯噪声时略显乏力, 因此, 也多有研究者对两种滤波算法进行混合使用。如关新平等^[42]提出混合滤波方式, 将图像中的椒盐噪声部分和高斯噪声部分用局部阈值分割开, 再对受不同噪声污染的像素部分分别使用中值滤波和均值滤波算法降噪, 但这种混合滤波的方式计算量大、处理时间过长。陈雪燕等^[43]将控制工程领域中的“切换控制”引入图像滤波, 实现了滤波精确度和实时性之间的平衡。也有学者对滤波算法进行探索与改进, 现较为普适的方法有 Buades 等^[44]提出的非局部均值滤波(Non-local means filter), 该方法引入局部均值与临近区域和整体图像的比较, 比传统均值滤波的效果更佳, 后也有学者进行算法简化与改进^[45,46], 现在商业软件中也多有应用。

除了降噪处理外, 有时也需要针对特定的图像进行其它的处理。例如, 使用光学显微镜获取图像时, 可能需要对图像进行对比度的调整, 利用 ImageJ 软件中的 Enhance Local Contrast, 即增强图像对比度插件, 便可以做到对图像整体的对

比度进行调整, 更易于观察。也可能出现视场内照度不对称导致图像明暗梯度不均, 影响后续的图像分割。此时, 除了调整显微镜光圈外, 也可运用滤波或背景校正算法来进行调整。综上所述, 对于图像的预处理还需视具体情况进行操作。

此外, OM 也存在特有的光场照度离轴衰减的问题, 会造成相同的相在获取的图像中随着距离视场中心越远灰度值越低的情况, 对后续的图像分割处理产生不利影响, 针对这种缺陷, 除了改进光路设计提高照度均匀性以外, 也可以通过拍摄单一背景的明场相记录照度的不均匀度, 再对获取的数字图像进行亮度修正。

1.2.2 图像分割

对原始图像进行初步的处理之后, 便可以对图像进行分割。图像分割, 即是对显微图像中不同相之间进行明确的划分, 为获取各相的颗粒大小、所占比例和相间联系等信息提供便利, 是图像处理中最重要的步骤。

图像分割的方法多种多样, 在 SOFC 电极显微分析中, 比较常用且操作简便的方法便是灰度阈值法^[47]。显微观察获取的图像一般为灰度图像, 即图像像素中仅以一种颜色(黑色)为采样颜色。由最暗(纯黑色)到最亮(纯白色)分为 0-255 个灰度值(以 8 bit 图为例, 即灰度值为 $2^8=256$ 级, 若图像为 10 bit, 则灰度值有 $2^{10}=1024$ 级)。不同相在显微图像中呈现的灰度值范围也有所不同, 灰度阈值法图像分割即是运用这一特点, 通过统计不同灰度值的像素点数量并绘制为柱状图, 就获得了图像的直方图, 在直方图上可以直观地统计出不同灰度值的像素分布状态, 以特定的灰度值为阈值, 可以对不同相进行区分。

以 Simwonis 等^[40]使用光学显微镜研究 Ni-YSZ 阳极颗粒大小变化为例, 实验中获取的阳极显微图像的灰度直方图如图 3(a)所示, 图中不同相的灰度值之间出现明显的峰谷, 此时以峰谷灰度值为阈值, 便可轻松完成三相的分割, 分割结果显示为图 3(b)中各个二值图像的白色部分。

在实际的应用中, 不能保证每次观察都能达到上述灰度直方图出现明显峰谷的情况, 例如, 在使用 SEM 获取图像时, Ni(或 NiO)与 YSZ 之间的衬度通常不大。在手动设定阈值时多依靠肉眼的判断, 有时也不易确定阈值。因此, 除了手动设定阈值的方法, 研究者们也开发了许多通过数学计算自动确定阈值的方法, 其中, 应用较为广泛的是大津法(OTSU 法, 或称最大类间方差法)自

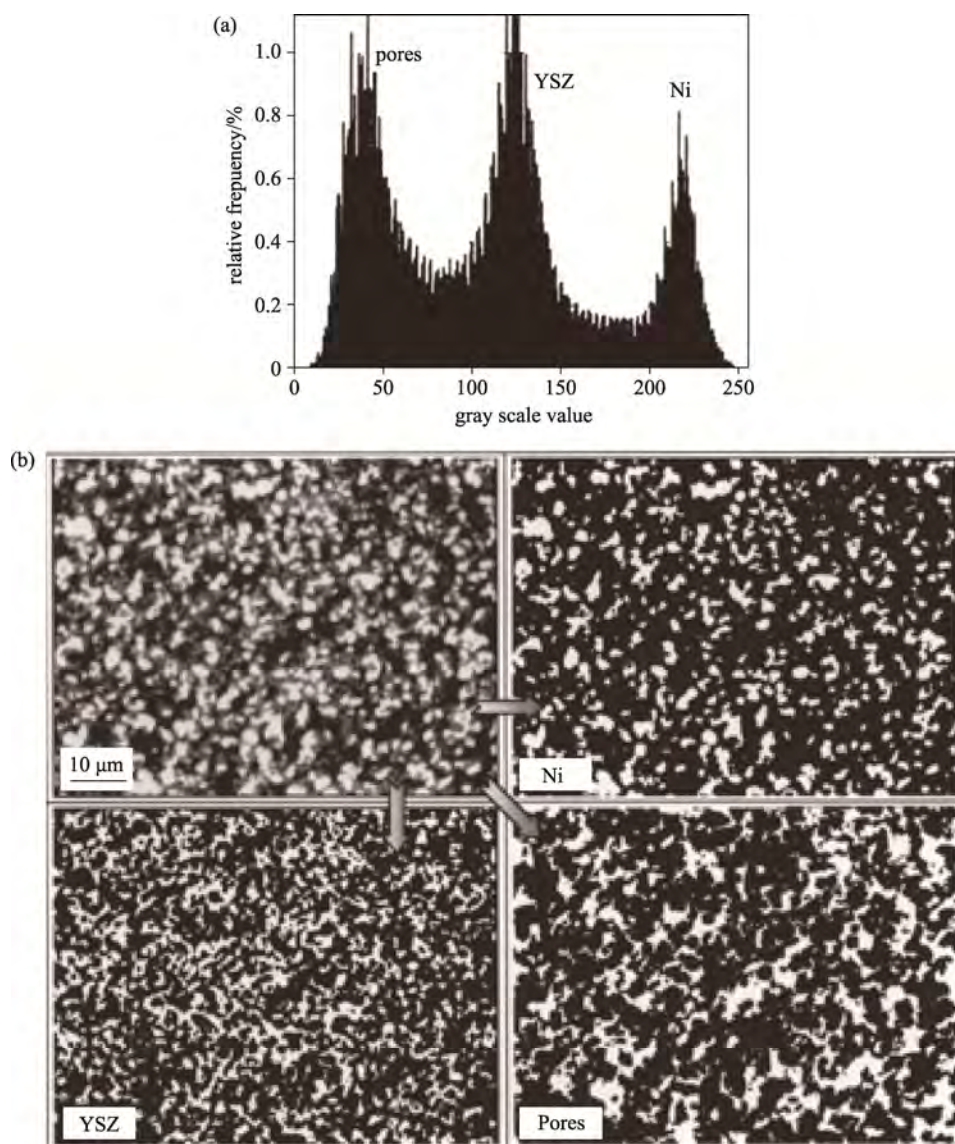


图 3 Ni/YSZ 截面的(a)灰度直方图和(b)分割结果

Fig. 3 (a) Gray-value histogram of a Ni/YSZ cross-section and (b) separated individual phases

动灰度阈值^[48]。该算法将分割前景与背景的阈值记为 T ，前景(背景)所占像素比例为 $\omega_0(\omega_1)$ ，平均灰度为 $\mu_0(\mu_1)$ ，图像整体平均灰度为：

$$\mu = \omega_0\mu_0 + \omega_1\mu_1 \quad (1)$$

前景和背景类间方差：

$$g = \omega_0(\mu_0 - \mu)^2 + \omega_1(\mu_1 - \mu)^2 \quad (2)$$

(1)代入(2)后得：

$$g = \omega_0\omega_1(\mu_0 - \mu_1)^2 \quad (3)$$

遍历图像后使类间方差 g 达到最大的 T 便确定为阈值。

针对手动阈值和大津法自动阈值，Zou 等^[49]用显微分析方法测定 $\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3-\delta}$ (SYT)阳极的孔隙率时，对两种确定阈值的方法进行了比较。图 4 显示在 1300 °C 烧结后用 SEM 获取的部分

SYT 阳极显微图像，以及分别用手动阈值(蓝色)和自动阈值(红色)分割后的孔隙部分。可以明显看出，在这次的分割中，自动阈值的结果有一定的欠分割，即没有将灰度较大的一部分分割为孔隙，而肉眼却能明显地区分出来。由此可见，在实际的图像分割中，不能一味依靠自动算法确定阈值，有时也需要一定的观察判断。

同时，在 SOFC 电极图像的分割中，有时要区分的不止两相，不能单纯地依靠二值化的自动阈值算法。以 Ni-YSZ 的 SEM 图像分割为例，经常出现的情况是在进行灰度阈值分割时，灰度直方图中孔隙与其它两相间的区别明显且易判断，而 Ni 与 YSZ 的灰度值之间可能不出现明显峰谷，此时，除了依靠肉眼手动阈值，也可以采用

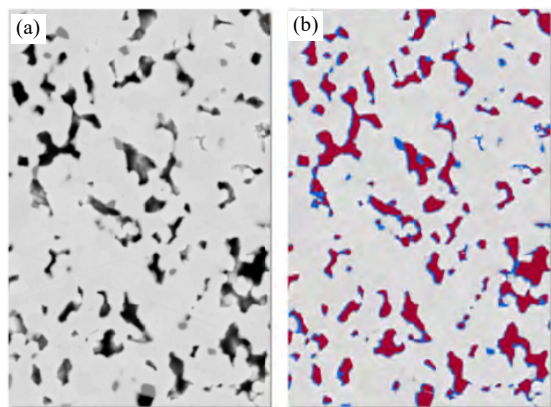


图 4 1300 °C 烧结电极扫描电极图像阈值分割：

(a) 部分原始图像，(b) 灰度阈值分割图像
(蓝色：手动阈值，红色：自动阈值)

Fig. 4 Threshold of 1300 °C SEM image: (a) cut of original image and (b) cut of image with masks of selected area via threshold (blue: manual threshold, red: automatic threshold)

两者结合的方式。首先，用手动阈值分割出对比度较明显的孔隙相，统一为纯黑色，即灰度值为 0；之后，对剩余的两相采用大津法进行分割，计算阈值过程中，可以在 MATLAB 等软件中编写程序计算时，不计算灰度值为 0 的孔隙相部分，这样便可以用手动自动结合的方式完成三相的分割。

除了常用的灰度阈值方法，也有许多算法模型的研究，在排除噪声影响的同时直接完成图像的分割。以经典的高斯混合模型(GMM)^[50]为基础，Nguyen 等研究快速鲁棒性空间约束高斯混合模型(FRGMM)^[51]，同时也针对聚类算法进行改进，研究了快速模糊 C-均值聚类算法(FFCM)^[52]。Fu 等^[53-55]采用华中科技大学燃料电池研究中心提供的大量电池样本采集显微结构的光学截面照片，则将量子信号处理(QSP)引入，利用量子启发的自适应模糊因子，基于马尔可夫随机场(MRF)来进行自适应聚类算法，在 SOFC 阳极形貌分相上取得了不错的结果。此外，近年逐步获得关注的深度学习方法在图像分割领域也体现出深厚的潜力，如 Azimi 等^[56]采用卷积神经网络对钢的 SEM 图像这类完全无法用灰度阈值分割的图像进行基于特征的识别分割，也获得了良好的分割结果。

1.2.3 图像后处理

在分割完成后，已经可以将图像用于后续的分析与量化数据的获取，而图像后处理的工作，就是针对不同的需要对图像进行相应的调整。除了对分割后的图像进行标记着色处理等，在 SOFC

电极观察中常需要进行的后处理为利用多张二维图像进行三维图像的重构。

电极图像三维重构的原理是，利用目标电极层析获取足够数量的二维图像，且获取二维图像的层析间距最好保持一致，之后，将这些二维图像进行堆叠，平面像素扩展为空间体素，就能成功构建出目标电极的三维图像。

1.3 量化数据的获取

显微图像经过处理后，便可以用于电极量化数据的获取。下文对各相的占比、颗粒粒径大小与三相界面相关数据的获取进行举例说明。

孔隙率是影响电极性能的重要因素之一，使用图像分析法进行孔隙率及其它各相所占比例的获取十分的简便，只需计算分割后获得图像中各相包括的像素(或体素)个数占整体的比例即可。

粒径也是研究中经常需要的数据。针对图像中的粒径判断有多种图形学的计算方法，例如模拟圆的直径等，而在连续网络中不易使用模拟圆方法时，也可测定颗粒 X、Y 方向的截距为粒径代表^[40]。

而对以 Ni-YSZ 金属陶瓷为代表的阳极进行显微分析时，电极中三相边界的相关数据是判断其结构与性能的重要基准，尤其是 TPB 密度，是衡量 TPB 丰度和比较电极结构的重要指标。

以 Ni-YSZ 阳极为例，三相边界即是 Ni、YSZ 和孔隙相相接触形成的共同界面，在三维空间中的表现为一条曲线，在二维图像上则是点的形式。因此，仅利用二维图像进行 TPB 密度的计算时，只能先计算边界点占图像的比例，以 Ni 相的像素点为基础，其与周围 9 个像素点形成的矩阵中，Ni、YSZ 和孔隙三相均存在时，该点便判断为三相边界点。遍历图像判断之后，便可以计算三相点的密度^[57]。

而实际的三相边界与各相的颗粒尺寸和结合状况等因素有关，图像中三相点的密度不能反应实际的三相边界密度，虽然在计算三相点密度之后，也可以再利用 Ni 颗粒球形模拟进行近似计算，但仅凭二维图像的近似计算，依然无法获取较为准确的 TPB 密度信息。因此，对 TPB 相关数据的获取，大多还要依靠重构出的三维图像。

Iwai 等^[58]用 FIB-SEM 技术重构了 Ni-YSZ 阳极的三维图像后，提出了两种计算三相边界长度的方法即体积膨胀法和质心法。体积膨胀法是指将重建之后的各相稍作膨胀，此时，各相便会产生重叠，TPB 线被扩展为这个重叠的管状区域，

该区域便于在图像中捕捉,可将这管状区域的中心线视为 TPB 线进行测量,方法的理论示意如图 5 所示。理论上体积扩展的程度为无限小时,获得的便是真实的 TPB 线。文中对不同空间分辨率下测定的 TPB 长度和理论值进行了对比,如图 5 所示,证明对于特征长度大于 10 个体素的结 构,该方法可以获得合理的结果。

质心法则是类似二维图像中计算三相边界点时的操作,重构出的三维图像中,三相有各自的体素,当相邻四个体素中三个相均包括其中,且对角线的体素对应的相不同,则由这四个体素包围的线段就可定义为三相边界,之后,以四个体素中任意三个体素的中心为顶点构成三角形,该三角形的质心之间的距离即为 TPB 长度。两种方法得到的 TPB 总长度之间的差异小于 3%。

Guan 等^[38]在运用 Nano-CT 技术重构了 Ni-YSZ 阳极的三维图像后,也同样运用了相邻四体素中包含三个不同相的判断基准获取的阳极的三相边界,并将其可视化显示在了三维图像中,

如图 6 所示,可以直观地看出 TPB 在电极中的分布情况。

2 结构表征和电化学性能

对电极微观形貌的评估分析,最终要反应在电池的性能上,即探究电极微观形貌的变化如何影响其电化学性能,进而探索提高其性能的办法。例如,电极中孔隙是气体传输的通道,孔隙率的变化直接影响气相在电极中的运动,进而影响电极的浓差极化。适当提高孔隙率,促进气体的扩散,有助于改善电极的性能。其本质在于增加发生电化学反应的三相界面区域。Zhang 等^[59]研究了 LSM 电极的微观结构,结合弛豫时间的分析,表明有效三相边界长度是控制电极阻抗的主要因素。TPB 在电池运行过程中也会发生变化,最常见的是由于长期运行后 Ni 颗粒的粗化,使 TPB 减少,以及可能造成粗化区域开孔变为闭孔,使气体无法扩散,导致 TPB 的失效。Jiao 等^[60]对电池

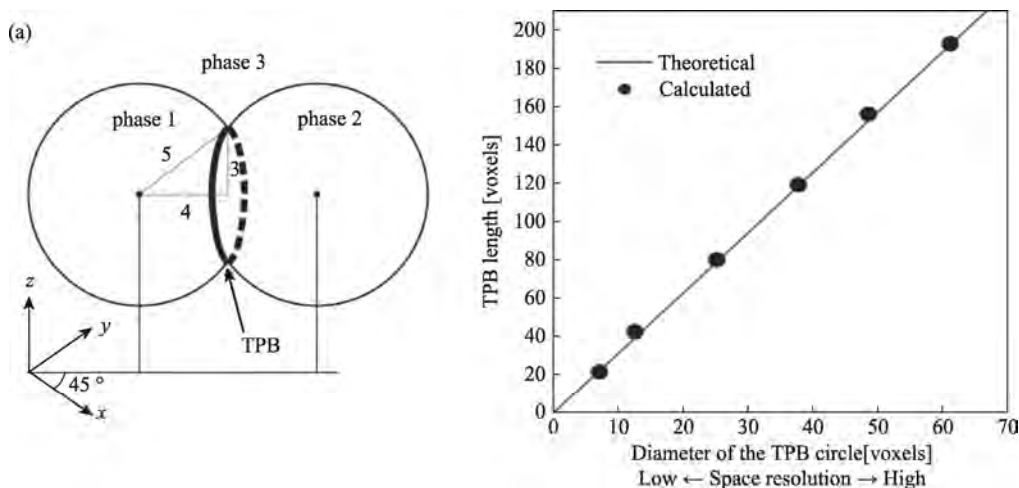


图 5 (a) 体积膨胀法的理论模型, (b) 不同空间分辨率下 TPB 长度与理论值的比较

Fig. 5 (a) Test geometry set for the validation, (b) comparison with the theoretical values at various space resolutions

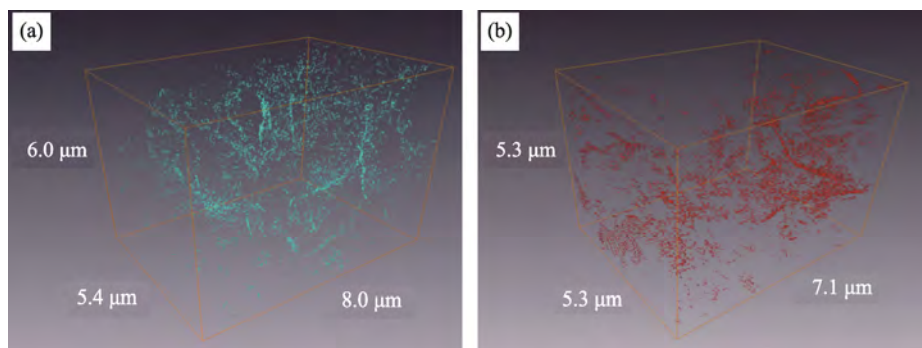


图 6 (a) 样品 1, (b) 样品 2 阳极三相边界三维分布

Fig. 6 3D distribution of the anode TPB: (a) sample 1 and (b) sample 2

运行过程中 Ni 的形貌变化进行了动态观察,为进一步研究电池退化机理提供帮助。

对于电极微观形貌与电化学性能间具体量化关系,仍在不断研究中,现今多用计算模拟的方式进行分析,如 Ni 等^[61-64]多建立数学模型来计算在 SOFC 电极和电解质中的电化学反应和传质现象,研究气体传输和电化学性能的变化。而对真实微观结构的表征,可以提供对模拟计算结果校正的基础,提高计算精度,推进形貌结构与性能关系研究的基础。

3 结 语

本文总结了近年来运用图像分析方法,获取 SOFC 电极显微数据的操作流程,以及各个阶段较常用的技术手段。目前,已经有了一套较为成熟的体系获取电极的微观二维或三维图像,助力提高电池性能的相关研究,而各个阶段都有其继续改进的空间,例如显微图像获取阶段,广视域的光学显微镜虽然分辨率略有不足,但仍有望用于电极图像的三维重构,以研究较大范围内微观结构的特点。无损检测手段中的超声波显微镜(SAM)同样有望应用,其对孔隙十分敏感,且可以直接判定开孔和闭孔。但现在常用的超声波显微镜频率在 500 MHz,分辨率仅能达到 500 nm 左右,需要针对更高频率的 SAM 进行研究。在图像处理阶段,滤波降噪的算法各个学科都在不断探索,图像分割的手段除了灰度阈值法,还有很多应用方法,例如,持续改进中的分水岭分割方法(watershed method)以及利用卷积神经网络的多阈值算法等。

总之,针对 SOFC 电极微观结构进行表征的手段仍在不断探索改进,以获取更为清晰和准确的显微数据,为 SOFC 电极的改进提供依据,同时也推进对电极结构模拟的研究,以构建 SOFC 衰减与寿命模型,从而实现提高 SOFC 的性能与使用寿命的目的。

参考文献:

- [1] SINGHAL S C. Advances in solid oxide fuel cell technology [J]. Solid State Ionics, 2000, 135(1): 305-313.
- [2] LARMINIE J, DICKS A. Fuel cell systems explained [M]. John Wiley, 2003.
- [3] ATKINSON A, BARNETT S, GORTE R J, et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells [J]. Nature Materials, 2004, 3(1): 17-27.
- [4] ROSSMEISL J, BESSLER W G. Trends in catalytic activity for SOFC anode materials [J]. Solid State Ionics, 2008, 178(31-32): 1694-1700.
- [5] TAO S, IRVINE J T. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells [J]. Nature Materials, 2003, 2(5): 320-323.
- [6] JIANG S P, ZHANG J P, APATEANU L, et al. Deposition of chromium species at Sr-doped LaMnO₃ electrodes in solid oxide fuel cells I. Mechanism and kinetics [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(11): 4013-4022.
- [7] BECKEL D, MUECKE U P, FLOREY G, et al. LSCF Thin film cathodes deposited by spray pyrolysis for micro-SOFC [J]. ECS Transactions, 2007, 7(1): 1139-1145.
- [8] BROWN M, PRIMDAHL S, MOGENSEN M, et al. Structure/performance relations for Ni/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(2): 475.
- [9] HOLTAPPELS P, VINKE I C, DE HAART L G J, et al. Reaction of hydrogen/water mixtures on nickel - zirconia cermet electrodes: II. AC polarization characteristics [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(8): 2976-2982.
- [10] JI Y, KILNER J, CAROLAN M. Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)-LaSrMnO (LSM) composites [J]. Solid State Ionics, 2005, 176(9-10): 937-943.
- [11] NENNING A, BISCHOF C, FLEIG J, et al. The relation of microstructure, materials properties and impedance of SOFC electrodes: a case study of Ni/GDC anodes [J]. Energies, 2020, 13(4): 987.
- [12] ASCOLANI-YAEL J, MONTENEGRO-HERNANDEZ A, LIU Q, et al. Study of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Fe_xO_{3-delta} (x=0.2 & 0.8) electrochemical response as SOFC cathodes and its relation with microstructure [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(16): F1301-F1307.
- [13] JIAO Z, LEE G, SHIKAZONO N, et al. Quantitative study on the correlation between solid oxide fuel cell Ni-YSZ composite anode performance and sintering temperature based on three-dimensional reconstruction [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(7): F278-F286.
- [14] ÇELIKBILEK Ö, SIEBERT E, JAUFFRÈS D, et al. Influence of sintering temperature on morphology and electrochemical performance of LSCF/GDC composite films as efficient cathode for SOFC [J]. Electrochimica Acta, 2017, 246: 1248-1258.
- [15] JUNG D W, PARK H J, MOON K, et al. Effect of

- microstructure on the electrochemical performance of Ni-ScSZ anodes [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(10): 11757-11765.
- [16] ZHANG Y, CAI G, GU Y, et al. Modifying the electrode-electrolyte interface of anode supported solid oxide fuel cells (SOFCs) by laser-machining [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 171: 1030-1037.
- [17] HUANG Y, HUSSAIN A M, WACHSMAN E D. Nanoscale cathode modification for high performance and stable low-temperature solid oxide fuel cells (SOFCs) [J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 186-192.
- [18] ZEKRI A, SCHNETGER B, ESSAFI M A, et al. Microstructure degradation of LSM/YSZ cathodes for solid oxide fuel cells aged in stack after long operation time [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): F1385-F1391.
- [19] BRUS G, IWAI H, SCIAZKO A, et al. Local evolution of anode microstructure morphology in a solid oxide fuel cell after long-term stack operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 288: 199-205.
- [20] HEENAN T M M, LU X, IACOVIELLO F, et al. Thermally driven SOFC degradation in 4D: part I. microscale [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(11): F921-F931.
- [21] HEENAN T M M, LU X, ROBINSON J B, et al. Thermally driven SOFC degradation in 4D: part II. macroscale [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(11): F932-F941.
- [22] YAN D, ZHANG C, LIANG L, et al. Degradation analysis and durability improvement for SOFC 1-cell stack [J]. *Applied Energy*, 2016, 175: 414-420.
- [23] 张大同. 扫描电镜与能谱仪分析技术[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2009.
- [24] 邓湘云, 王晓慧, 李龙土. 扫描电子显微镜在新型陶瓷材料显微分析中的应用[J]. *硅酸盐通报*, 2007, 26(1): 194-198.
- DENG X, WANG X, LI L. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26(1): 194-198.
- [25] WILSON J R, KOBISIRIPAT W, MENDOZA R, et al. Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(7): 541-544.
- [26] DELETTE G, LAURENCIN J, USSEGLIO-VIRETTA F, et al. Thermo-elastic properties of SOFC/SOEC electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(28): 12379-12391.
- [27] JIAO Z, SHIKAZONO N, KASAGI N. Comparison of ultra-fast microwave sintering and conventional thermal sintering in manufacturing of anode support solid oxide fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(24): 8019-8027.
- [28] GIANNUZZI L A, STEVIE F A. Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques, and practice [M]. New York: Springer, 2005: 357.
- [29] LI W, WANG N, CHEN J, et al. Quantitative study of interior nanostructure in hollow zinc oxide particles on the basis of nondestructive x-ray nanotomography [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(5): 053108.
- [30] LE GROS M A, MCDERMOTT G, LARABELL C A. X-ray tomography of whole cells [J]. *Current Opinion in Structural Biology*, 2005, 15(5): 593-600.
- [31] PATTY C, BARNETT B, MOONEY B, et al. Using X-ray microscopy and Hg L3 XANES to study Hg binding in the rhizosphere of spartina cordgrass [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7397-7402.
- [32] IZZO J R, JOSHI A S, GREW K N, et al. Nondestructive reconstruction and analysis of SOFC anodes using X-ray computed tomography at sub-50 nm resolution [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(5): B504.
- [33] SHEARING P R, GELB J, BRANDON N. Characterization of SOFC electrode microstructure using nano-scale X-ray computed tomography and focused ion beam techniques: a comparative study [J]. *ECS Transactions*. 2009, 19(17): 51-57.
- [34] NELSON G J, HARRIS W M, LOMBARDO J J, et al. Comparison of SOFC cathode microstructure quantified using X-ray nanotomography and focused ion beam-scanning electron microscopy [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(6): 586-589.
- [35] NELSON G, HARRIS W, LOMBARDO J, et al. Comparison of X-ray nanotomography and FIB-SEM in quantifying the composite LSM/YSZ SOFC cathode microstructure [J]. *ECS Transactions*, 2011, 35(1): 2417-2421.
- [36] 郭鹏飞, 关勇, 刘刚, 等. 基于纳米 CT 技术研究运行后 Ni-YSZ 阳极三维微结构变化[J]. *核技术*, 2016, 39(6): 13-18.
- GUO P F, GUAN Y, LIU G, et al. *Nuclear Techniques*, 2016, 39(6): 13-18.
- [37] SHEARING P R, GELB J, BRANDON N P. X-ray nano computerised tomography of SOFC electrodes using a focused ion beam sample-preparation technique [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(8): 1809-1814.
- [38] GUAN Y, LI W, GONG Y, et al. Analysis of the three-dimensional microstructure of a solid-oxide fuel cell anode using nano X-ray tomography [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(4): 1915-1919.
- [39] SHEARING P R, BRADLEY R S, GELB J, et al. Using

- synchrotron X-ray nano-CT to characterize SOFC electrode microstructures in three-dimensions at operating temperature [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 14(10): B117-B120.
- [40] SIMWONIS D. Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 132(3-4): 241-251.
- [41] LANZINI A, LEONE P, ASINARI P. Microstructural characterization of solid oxide fuel cell electrodes by image analysis technique [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1): 408-422.
- [42] 关新平, 赵立兴, 唐英干. 图像去噪混合滤波方法[J]. *中国图象图形学报*, 2005, 10(3): 332-337.
GUAN X, ZHAO L, TANG Y. *Journal of Image and Graphic*, 2005, 10(3): 332-337.
- [43] 陈雪燕, 余雷, 费树岷. 切换滤波方法在深度图像噪声处理中的应用[J]. *控制理论与应用*, 2019, 36(6): 975-982.
CHEN X Y, YU L, FEI S M. *Control Theory & Applications*, 2019, 36(6): 975-982
- [44] BUADES A, COLL B, MOREL J M. A Review of image denoising algorithms, with a new one [J]. *Multiscale Modeling & Simulation*, 2005, 4(2): 490-530.
- [45] MANJÓN J V, COUPÉ P, MARTÍ-BONMATÍ L, et al. Adaptive non-local means denoising of MR images with spatially varying noise levels [J]. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 2010, 31(1): 192-203.
- [46] 张雷. 梯度信息自适应的非局部均值滤波算法对矿井图像降噪研究[J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(6): 1063-1067.
ZHANG L. *Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2018, 49(6): 1063-1067.
- [47] LEE K, CHOI S, KIM J, et al. Viable image analyzing method to characterize the microstructure and the properties of the Ni/YSZ cermet anode of SOFC [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 140(2): 226-234.
- [48] OTSU N. A threshold selection method from gray-level histograms [J]. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, 1979, 9(1): 62-66.
- [49] ZOU Y, MALZBENDER J. Development and optimization of porosity measurement techniques [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 2861-2870.
- [50] REYNOLDS D A, QUATIERI T F, DUNN R B. Speaker verification using adapted gaussian mixture models [J]. *Digital Signal Processing*, 2000, 10(1-3): 19-41.
- [51] NGUYEN T M, WU Q M J. Fast and robust spatially constrained gaussian mixture model for image segmentation [J]. *Ieee Transactions On Circuits and Systems for Video Technology*, 2013, 23(4): 621-635.
- [52] NGUYEN T M, WU Q M J. A fuzzy logic model based Markov random field for medical image segmentation [J]. *Evolving Systems*, 2013, 4(3): 171-181.
- [53] FU X, XIANG Y, CHEN L, et al. Solid oxide fuel cell anode image segmentation based on a novel quantum-inspired fuzzy clustering [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 300: 57-68.
- [54] FU X, XIANG Y, CHEN L, et al. A novel Ni/YSZ anode image segmentation method for solid oxide fuel cell electrodes microstructure [J]. *Fuel Cells*, 2016, 16(6): 810-821.
- [55] FU X, GUO C, XU X, et al. Three phases segmentation from Ni/YSZ anode optical microscopy images using quantum-inspired mixture clustering model [J]. *Optical Engineering*, 2018, 57(7): 073107.
- [56] AZIMI S M, BRITZ D, ENGSTLER M, et al. Advanced steel microstructural classification by deep learning methods [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 2128.
- [57] 黄维. 固体氧化物燃料电池阳极微观结构优化的研究[D]. 华中科技大学, 2018.
- [58] IWAI H, SHIKAZONO N, MATSUI T, et al. Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 955-961.
- [59] ZHANG Y, YAN F, YAN M, et al. High-throughput, super-resolution 3D reconstruction of nano-structured solid oxide fuel cell electrodes and quantification of microstructure-property relationships [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 427: 112-119.
- [60] JIAO Z, SHIKAZONO N. In operando optical study of active three phase boundary of nickel-yttria stabilized zirconia solid-oxide fuel cell anode under polarization [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 119-123.
- [61] 倪萌, LEUNG M K H, LEUNG D Y C. 固体氧化物燃料电池阴极气体传输的研究[J]. *电源技术*, 2007, 31(10): 777-778, 807.
NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C. *Chinese Journal of Power Sources*, 2007, 31(10): 777-778, 807.
- [62] NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C. Micro-scale modelling of solid oxide fuel cells with micro-structurally graded electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 168(2): 369-378.
- [63] NI M. Modeling and parametric simulations of solid oxide fuel cells with methane carbon dioxide reforming [J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 70: 116-129.
- [64] NI M. Why a more uniform fuel/oxygen distribution is critical for fuel cell stack performance improvement [J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42(14): 4259-4262.