

熔融碳酸盐燃料电池多孔镍阴极的制备及修饰

董晓玲, 李婷婷, 陈丽江

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要:以羰基 Ni 粉为原料,加入造孔剂、增塑剂(PEG)和粘合剂(PVB)等充分混合制成 Ni 基体阴极素坯。将素坯在一定温度和气氛下烧结获得多孔镍基体阴极。采用 XRD 及 SEM 等技术对烧结后的多孔镍基体阴极材料的成分及形貌等进行表征分析,筛选了较佳的造孔剂,并优化了烧结工艺,获得具有良好孔结构的多孔镍基体阴极材料。并进一步采用电泳沉积技术(EPD)对所制备的多孔镍基体阴极进行修饰,即在其表面沉积纳米颗粒层,获得的复合阴极材料保持了镍基体阴极的多孔结构且在模拟 MCFC 启动阶段运行条件下表现出良好的抗形变和抗溶解性能。

关键词: 熔融碳酸盐燃料电池; 多孔镍阴极; 制备; 修饰

中图分类号: TM911.47

文献标志码: A

0 引言

燃料电池的多孔电极是发生电化学反应的场所,其本身并不参与化学反应。熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)是以多孔锂掺杂 NiO 为阴极材料,孔隙率约为 60%~70%,平均孔径在 6~10 μm 之间^[1]。在 MCFC 实际应用中,通常采用“In situ”技术装配 MCFC 阴极板,即将多孔镍板直接安装到 MCFC 阴极位置,随后在 MCFC 电池内部进行氧化和锂化过程,从而获得锂掺杂 NiO 工作阴极^[2]。因此,性能优良的多孔 Ni 基体阴极是使 MCFC 电池堆性能稳定且寿命延长的重要前提和基础。为此,本工作采用湿法将造孔剂、羰基 Ni 粉、增塑剂(PEG)和粘合剂(PVB)等进行充分混合制成 Ni 基阴极素坯。在对素坯进行热重分析的基础上,确定合适的素坯煅烧程序,获得多孔镍基体阴极。采用 X 射线粉末衍射(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)等对煅烧后制得的多孔 Ni 基体阴极进行形貌及成分表征分析,探索了造孔剂的种类和颗粒尺寸等对基体阴极材料的

结构及形貌的影响,确立最佳的造孔剂及其尺寸。本工作最终获得结构及形貌良好、孔隙适合的多孔镍基体阴极及其制备条件和参数,为其它后续研究解决材料基础问题。并进一步以制备的多孔镍阴极为基体,采用电泳沉积技术在其表面修饰纳米颗粒层,对修饰后的阴极材料的稳定性作初步的研究。

1 实验部分

1.1 多孔镍基体阴极的制备

1.1.1 浆料的制备及素坯的成型

本实验采用以下两步来配制浆料:第一步是将羰基镍粉、溶剂环己酮/正丁醇和分散剂三油酸甘油酯采用行星式球磨机共混 4 h;第二步是添加造孔剂、增塑剂 PEG 和粘合剂 PVB 后球磨 4 h。实验中分别以聚酰胺、石墨粉及草酸铵作为造孔剂。将浆料混合均匀后,常温下放置 48 h,然后用压片机将浆料热压成型,待溶剂完全挥发后即得素坯。具体制作过程如图 1 所示。

收稿日期: 2012-12-28

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4100191)

作者简介: 董晓玲(1986-),女,山东青岛人,硕士研究生,主要从事锂离子电池和燃料电池相关材料分子设计方面研究。

通信作者: 陈丽江,电子邮箱: janelchen@yahoo.com.cn

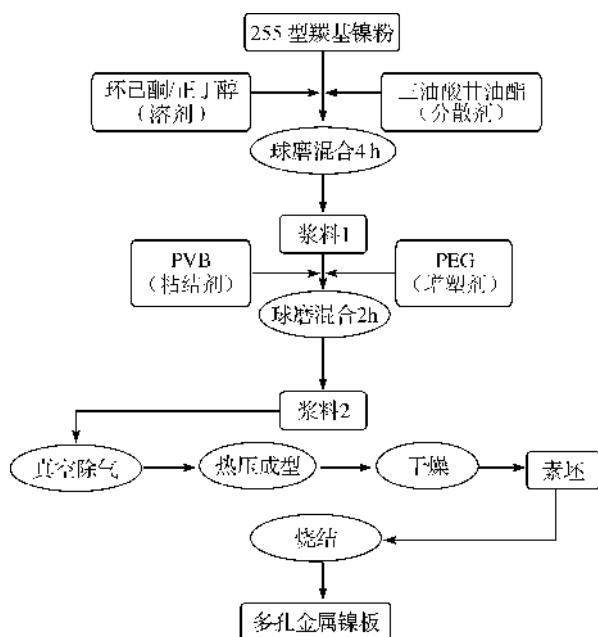


图1 制备多孔镍电极的流程

1.1.2 素坯中有机物的烧除

实验中采用 Pyris 1 型热分析仪对素坯进行热分析以确定烧除素坯中有机物的适宜条件。其中用于热分析的试样质量小于 4.277 mg, 升温速率为 10℃/min, 气体流速为 30 mL/min, 气氛为空气。

根据素坯的 TGA 图对不同造孔剂采取不同的烧结方案, 升温程序依照造孔剂不同进行调节。实验中分别采用工艺(a)、(b)、(c)对含有石墨粉、聚酰胺、草酸铵的素坯进行烧结。

工艺(a): 室温 $\xrightarrow{240\text{ min}}$ 550℃ $\xrightarrow{240\text{ min}}$ 550℃
 $\xrightarrow{300\text{ min}}$ 850℃ $\xrightarrow{120\text{ min}}$ 850℃ \rightarrow 室温

(550℃ 前各阶段为空气气氛, 550℃ 之后为 H₂/N₂ 混合气组成的还原性气氛)

工艺(b): 室温 $\xrightarrow{720\text{ min}}$ 750℃ $\xrightarrow{360\text{ min}}$ 750℃
 $\xrightarrow{50\text{ min}}$ 850℃ \rightarrow 室温

(750℃ 之前为空气气氛, 750℃ 之后为 H₂/N₂ 混合气组成的还原性气氛)

工艺(c): 室温 $\xrightarrow{60\text{ min}}$ 200℃ $\xrightarrow{120\text{ min}}$ 200℃
 $\xrightarrow{60\text{ min}}$ 400℃ $\xrightarrow{240\text{ min}}$ 400℃ $\xrightarrow{30\text{ min}}$ 520℃ $\xrightarrow{120\text{ min}}$ 520℃
 $\xrightarrow{120\text{ min}}$ 850℃ \rightarrow 室温

(520℃ 之前为空气气氛, 520℃ 之后为 H₂/N₂ 混合气组成的还原性气氛)

1.1.3 多孔镍板的表征

采用 X 射线衍射仪 (D8 Discover, Bruker, 德国) 分析烧结后多孔镍板的组成成分。

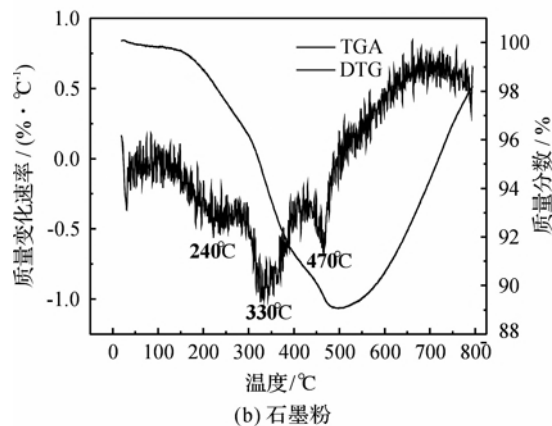
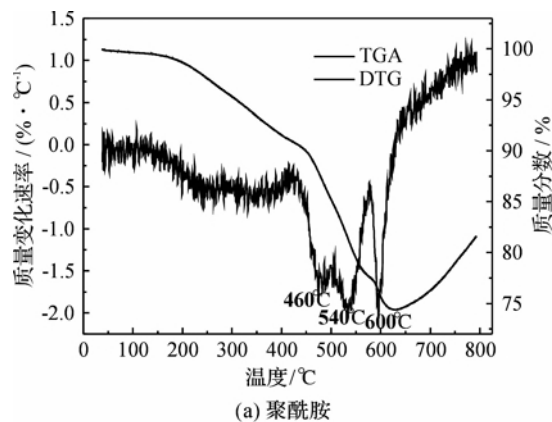
采用场发射扫描电子显微镜 (ULTRATM 55, ZEISS, 德国) 观察烧结后多孔镍板的表面形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 以聚酰胺、石墨粉、草酸铵为造孔剂的多孔镍阴极的制备及表征

2.1.1 素坯中有机物的烧除

为了准确了解有机物的分解过程以确定烧结素坯的最佳方案, 采用 Pyris1 型热重分析仪对含有不同造孔剂的素坯进行了热分析, 其结果如图 2 所示。当温度升高至 150℃ 时含有聚酰胺、石墨粉的素坯均开始出现明显的失重, 如图 2(a)(b) 所示; 而含有草酸铵的素坯在温度升高至 50℃ 左右时开始出现明显的失重, 如图 2(c) 所示。在 400℃ 之前 PEG 和 PVB 等有机物均可分解完全^[3-4], 而不同造孔剂的分解温度有所差异。其中聚酰胺的分解在



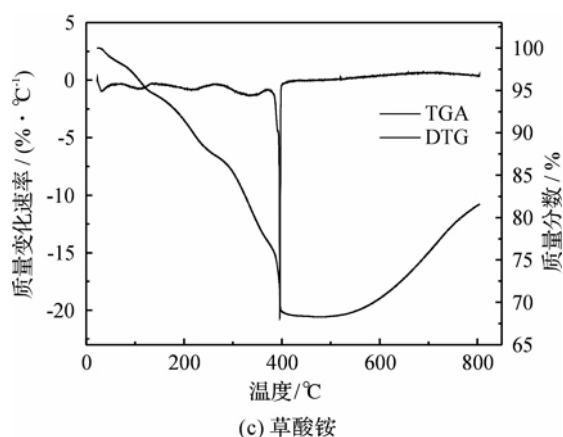


图2 含有不同造孔剂的素坯在空气气氛中的TGA/DTG曲线

460°C, 540°C和600°C附近^[5],如图2(a)所示。从图2(b)中可以看出石墨粉的氧化分解发生在470°C左右,这与朱荣淑等^[6]的研究结果一致。草酸铵极易被氧化,在400°C之前便可分解完全^[7],图2(c)在400°C时出现一个非常强的失重峰。

2.1.2 烧结后镍板的形貌表征

图3是含有不同造孔剂的素坯烧结后获得的多孔镍板的XRD图。图3(a)(c)中仅出现单质镍的较强的衍射峰(44.53°, 51.90°, 76.41°)。由此可得造孔剂聚酰胺和草酸铵、增塑剂PEG、黏合剂PVB等

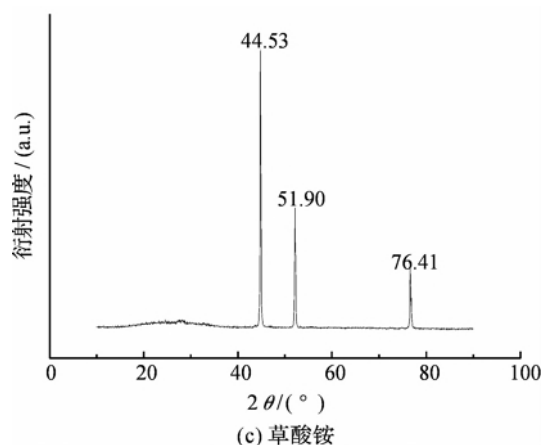
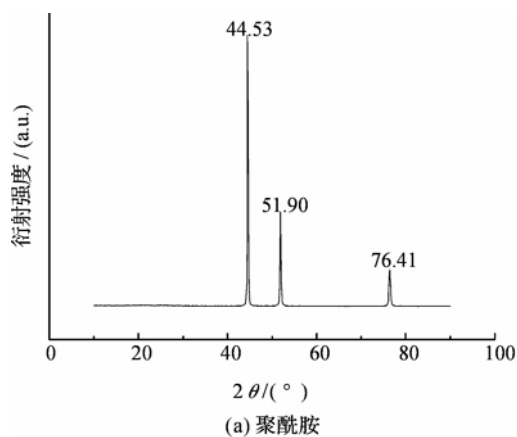


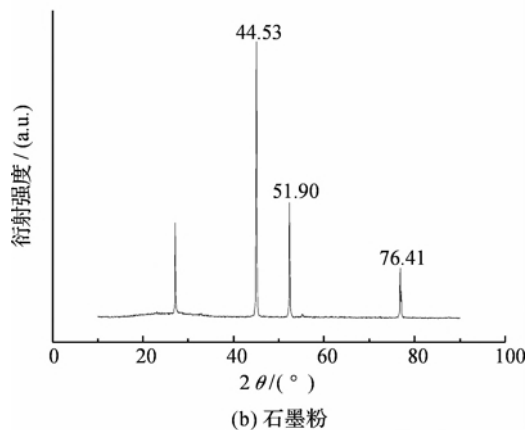
图3 含有不同造孔剂的素坯烧结后获得的多孔镍板的XRD图

有机物在此煅烧条件下均烧除完全。而图3(b)不仅出现了镍单质的衍射强峰,还出现了单质碳的衍射峰,说明造孔剂未被氧化完全仍有剩余。

图4是含有不同造孔剂的素坯烧结后获得的多孔镍板的SEM图。其中图4(a)是聚酰胺含量为20%的素坯烧结后得到的镍板的SEM图,图4(d)是未加造孔剂的素坯烧结后得到的镍板的SEM图。可以看出图4(a)中孔的孔径大小与图4(d)中未加造孔剂的素坯烧结后形成孔的孔径大小无明显差异,这可能是因为造孔剂颗粒尺寸偏大,未与镍粉颗粒均匀混合,所以在烧结过程中镍粉颗粒烧结在一起,聚酰胺直接从镍片表面逸出,没有形成大的孔洞。图4(b)给出的是经过工艺(b)烧结后镍板的SEM图。从图中可以看出,在镍板支脉状结构中间夹有片状物质,经XRD分析结果可知此物质为没有氧化完全的石墨粉。图4(b)中虽然镍颗粒烧结到



(a) 聚酰胺



(b) 石墨粉

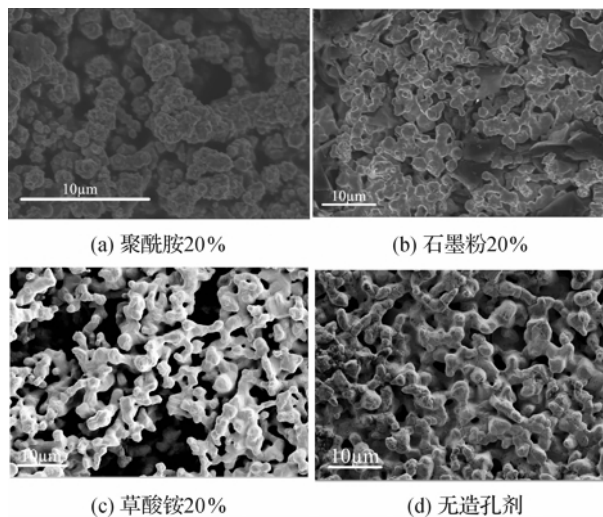


图4 含有不同造孔剂的素坯烧结后获得的多孔镍板的SEM图

一起,但是造孔剂石墨粉没有完全氧化尚未形成所需的多孔结构及均匀的孔径分布。由图 4(c)可明显观察到镍粉颗粒烧结在一起,而且颗粒表面光滑,镍基体阴极呈现出良好的多孔结构。

因此采用合适的颗粒尺寸及其孔径分布的造孔剂,是获得具有良好孔结构的多孔镍基体阴极材料的前提。此外,造孔剂的分解温度也是关键因素之一,当采用石墨碳粉作造孔剂时,需要在较高煅烧温度下于氧化性气氛中才能将其除去,不适合于中高温电极材料的制备。综上,本研究采用了分解温度较低、且经过尺寸筛选的草酸铵颗粒作为造孔剂,成功获得了形貌良好且孔分布均匀的多孔镍基体阴极材料。当原料中草酸铵的百分含量为 20% 时,制备的多孔 Ni 基体阴极其孔隙率约在 50%~60% 之间,厚度约为 0.650 mm。

2.2 多孔镍阴极的修饰

近年来以多孔镍为基体的复合材料的研究受到广泛的关注^[8-12]。本文中采用电泳沉积方法将 LiCoO₂/LiFeO₂ 纳米颗粒同时修饰至多孔镍阴极表面制成复合基体阴极^[13-14]。图 5 是修饰后的多孔镍基体阴极的表面形貌图。从图中可以看出,表面覆盖的纳米颗粒层均匀致密,基体材料较好地保持了原有的多孔结构。

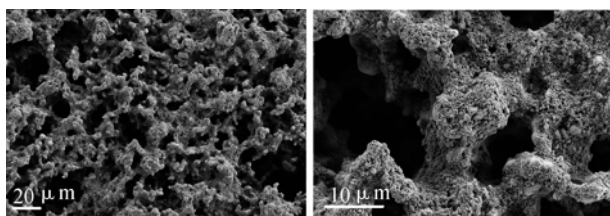
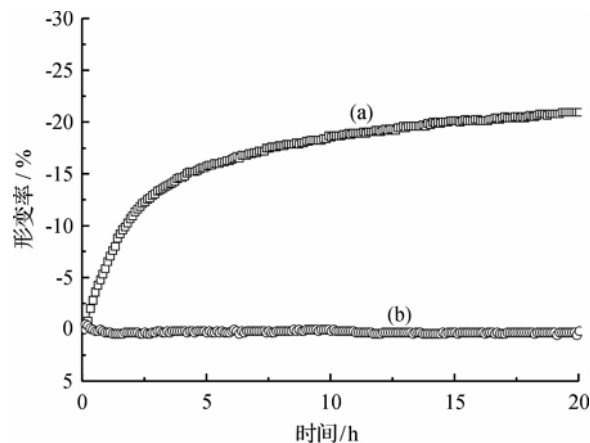


图 5 在较佳电泳沉积条件下制备的复合基体阴极材料 SEM 图

2.3 修饰后的多孔镍阴极在 MCFC 启动阶段的稳定性研究

采用自行研制的高温原位形变测试系统模拟 MCFC 阴极工作条件,对此二种阴极材料在模拟 MCFC 阴极工作条件分散受力下,启动阶段的形变/溶解行为进行了较系统的研究和探讨。图 6 为多孔 Ni 基体阴极和 LiCoO₂-LiFeO₂-Ni 复合基体阴极在模拟 MCFC 工作条件下:650℃ 熔融碳酸盐 ((Li_{0.68}/K_{0.32})₂CO₃) 电解质和混合阴极气氛 (CO₂:O₂:N₂=0.20:0.17:0.63),于 3.51×10⁵ N·m⁻² 负重分散受力下经 20 h 形变测试实验后的形变曲线,即启动阶段的形变曲线。在此条件下多孔 Ni 基

体阴极经氧化/锂化过程发生了较明显的形变,而同等条件下修饰后的多孔镍阴极则形变微小。这说明修饰后镍阴极其抗形变能力增强。



(a) 多孔 Ni 基阴极, (b) LiCoO₂-LiFeO₂-Ni 复合基体阴极

图 6 阴极材料在模拟 MCFC 工作条件下 3.51×10⁵ N·m⁻² 负重分散受力下经 20 h 形变测试实验后的形变曲线

在 20 h 形变/溶解测试实验结束后,熔融碳酸盐电解质被溶解(稀硝酸水溶液),并定容至 250 mL,采用原子吸收光谱测定其中的镍离子浓度。LiCoO₂-LiFeO₂-Ni 复合基体阴极在启动阶段原位氧化/锂化过程中溶出的 Ni²⁺ 浓度几乎为 0,而同等条件下镍基体阴极溶出的 Ni²⁺ 浓度为 2.453 6 mg·L⁻¹。这说明, LiCoO₂-LiFeO₂-Ni 复合基体阴极在高温融盐电解中具有较好的化学稳定性,即具有优良的抗溶解性能。

3 结 论

a) 探索了造孔剂的颗粒尺寸及分解温度等因素对制备多孔阴极材料的影响。最终确定采用分解温度较低、且经过尺寸筛选的草酸铵颗粒作为造孔剂,成功获得了形貌良好且孔分布均匀的多孔镍基体阴极材料。

b) 采用电泳沉积技术在其表面修饰纳米颗粒包覆层,纳米颗粒层与基体结合紧密且较好地保持了基体材料原有的多孔结构。

c) 采用自行研制的高温原位形变测试系统模拟 MCFC 阴极工作条件,对修饰前后的两种阴极材料在模拟 MCFC 阴极工作条件分散受力下,启动阶段的形变/溶解行为进行了较系统的研究和探讨。研究结果表明,修饰后的阴极材料与镍基体阴极相比具有较佳的抗溶解、抗形变性能,因此有望成为 MCFC 阴极替代材料。

参考文献:

- [1] Chen L J, Lin C J, Cheng X, et al. A study on the de-formation of porous nickel oxide cathode materials in MCFC[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(3/4): 539-544.
- [2] Baumgartner, Charles E, Kenneth P, et al. Fabrication and characterization of porous nickel oxide cathodes for use in molten carbonate fuel cells[J]. Am Ceram Soc Bull, 1985, 64(4): 593-597.
- [3] 李新法, 沈百拴, 陈建勋. PVB的热行为及其热降解过程[J]. 河南科学, 1994, 12(2): 111-115.
- [4] Seo J J, Kuk S T, Kim K. Thermal decomposition of PVB(polyvinyl butyral) binder in the matrix and electrolyte of molten carbonate fuel cells[J]. J Power Sources, 1997, 69(1-2): 61-67.
- [5] 刘霞, 姜春燕, 郑艳菊. A2+B3型超支化芳香-脂肪型聚酰胺的合成及其表征[J]. 高分子通报, 2010, (3): 35-39.
- [6] 朱荣淑, 郭明新, 欧阳峰. 单一金属氧化物同时催化去除碳颗粒和 NOx[J]. 物理化学学报, 2009, 25(1): 131-136.
- [7] 张惠英, 孙吉昌. 核燃料热行为的热分析研究[J]. 核动力工程, 1992, 13(3): 86-88.
- [8] Daza L, Rangel C M, Baranda J, et al. Modified nickel oxides as cathode materials for MCFC [J]. J Power Sources, 2000, 86(1-2): 329-333.
- [9] Soler J, Gonzalez T, Escudero M J, et al. Endurance test on a single cell of a novel cathode material for MCFC[J]. J Power Sources, 2002, 106(1/2): 189-195.
- [10] Huang B, Chen G, Li F, et al. Study of NiO cathode modified by rare earth oxide additive for MCFC by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(28): 5055-5068.
- [11] Wijayasinghe A, Bergman B, Lagergren C. A study on LiCoO₂-rich cathode materials for the MCFC based on the LiCoO₂-LiFeO₂-NiO ternary system[J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(26): 4709-4717.
- [12] Ringued A, Wijayasinghe A, Albin V, et al. Solubility and electrochemical studies of LiFeO₂-LiCoO₂-NiO materials for the MCFC cathode application[J]. J Power Sources, 2006, 160(2): 789-795.
- [13] Chen L J, Liu H H, Dong X L, et al. Novel composite-based cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells by electrochemical multicomponent modification[J]. Funct Mater Lett, 2011, 4(4): 383-387.
- [14] Chen L J, Liu H H, Dong X L, et al. Preparation and property of a composite-based cathode for Molten Carbonate Fuel Cells[J]. Chin J Inorg Chem, 2012, 28(3): 584-590.

Preparation and Modification of Porous Nickel Cathode for Molten Carbonate Fuel Cell

DONG Xiao-ling, LI Ting-ting, CHEN Li-jiang

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This study prepares Ni group cathodal biscuit with carbonyl Ni powder as the raw material and its intensive mixing with pore forming materials, plasticizer(PEG) and adhesive(PVB); nodulizes biscuit at certain temperature and atmosphere and obtains porous nickel substrate cathode; conducts characterization analysis on elements and morphology of porous nickel cathode material after sintering with XRD and SEM technologies, selects better pore forming materials; optimizes the sintering process and obtains porous nickel substrate cathode material with a good pore structure; further modifies the prepared porous nickel substrate cathode with electrophoretic deposition(EPD) technique, i. e. depositing nanoparticle layer on its surface. The composite cathode material obtained maintains the porous structure of nickel substrate cathode and shows a good resistance to deformation and solvation when simulating operating conditions in the initialization phase of MCFC.

Key words: molten carbonate fuel cell(MCFC); porous nickel cathode; preparation; modification

(责任编辑: 许惠儿)