

两步法合成 MCFC 复合阴极及其性能研究

李婷婷, 柴丰涛, 陈丽江, 赵 炯

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 基于前期研究,采用电泳沉积技术将摩尔比为 1:1 的 LiCoO_2 和 LiFeO_2 两种纳米颗粒同时修饰至制得的抗形变/溶解复合材料 I 表面(镍阴极材料内通过机械混合法掺杂质量分数 2%、4%、6% Co_3O_4 纳米颗粒)制成复合基体阴极 II。采用扫描电镜对制得的复合基体 II 进行表面形貌分析,筛选出形貌较好的复合基体阴极 II 及其电泳沉积条件。在模拟 MCFC 运行条件下,复合工作阴极 II 具有良好的热稳定性和电活性,其中掺杂比为 4% 的复合工作阴极 II 在 100 h 溶解实验测试中溶出的镍离子浓度几乎为 0。

关键词: 熔融碳酸盐燃料电池;电泳沉积技术;复合基体阴极 II;复合工作阴极 II;热稳定性;电化学性能

中图分类号: TM911.47

文献标志码: A

0 引言

前期本课题组研究了在镍阴极材料内通过机械混合法掺杂 Co_3O_4 纳米颗粒制备复合基体阴极 I,其中 Co_3O_4 掺杂质量分数为 2%、4%、6% 的复合材料的性能较佳。由于掺杂数量有限,复合基体阴极 I 的镍基体表面仍有未被修饰的部位。因此,本工作基于已有的研究基础,采用电泳沉积方法对机械混合法制备的复合基体阴极 I 进一步进行表面修饰。课题组已经成功制备了 $\text{LiCoO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ni}$ 和 $\text{LiCoO}_2\text{-LiFeO}_2\text{-Ni}$ 等多元复合基体阴极,新材料已初步显示了良好的抗溶解和电化学性能^[1-3]。电泳沉积技术具有以下几个方面的特点:(1)镀件形状不受限制;(2)修饰到镀件上的薄膜均匀且薄;(3)可连续进料,料液能循环利用,适合工业化大生产。本课题组制备的复合阴极材料,表现出良好的稳定性和电化学催化活性^[1-3]。课题组也对复合阴极材料表面的纳米颗粒沉积层的组成配比进行了对比研究,结果发现在 $\text{LiCoO}_2/\text{LiFeO}_2$ 纳米颗粒摩尔比为 2:1 和 1:1 悬浮液中制备的 $\text{LiCoO}_2\text{-LiFeO}_2\text{-Ni}$ 复合阴极材料具有较佳的稳定性和电化学活

性^[4]。因此,本文主要在 LiCoO_2 与 LiFeO_2 摩尔比为 1:1 纳米颗粒制得的悬浮液的中对复合基体阴极 I 进行电泳沉积,并对修饰后的阴极材料的稳定性、电催化活性进行初步研究。

1 实验部分

1.1 复合基体阴极 I 的修饰

采用柠檬酸溶胶凝胶法合成 $\text{LiCoO}_2/\text{LiFeO}_2$ 纳米颗粒。之后将摩尔比为 1:1 组成的定量纳米颗粒分散于分散剂中制成悬浮液,调节悬浮液的 pH 值。分散均匀后,在室温下以球磨法掺杂质量分数 2%、4%、6% Co_3O_4 制得的复合基体阴极 I 为阴极,以铂电极为阳极,控制一定的电泳沉积电压,使纳米颗粒沉积到阴极材料表面。沉积后制得的样品自然晾干后在 650°C N_2 气氛内煅烧一定时间以致纳米颗粒和复合基体阴极 I 结合紧致,制备得到复合基体阴极 II。

1.2 复合基体阴极 II 的表征

采用场发射扫描电子显微镜(ULTRATM 55, ZEISS, 德国)观察烧结后复合基体阴极 II 的表面形貌。

收稿日期: 2013-11-22

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4100191)

作者简介: 李婷婷(1988-),女,江苏盐城人,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, E-mail: chenlj@zstu.edu.cn

1.3 复合工作阴极Ⅱ的溶解实验

电泳沉积制备的复合基体阴极Ⅱ进行氧化锂化制备成复合工作阴极Ⅱ。模拟 MCFC 阴极工作条件进行溶解实验,对复合工作阴极Ⅱ在熔盐电解质中的溶解行为进行探究。称取定量 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 碳酸盐(摩尔比为 62/38)置于刚玉方坩埚内。之后分别将面积为 0.6 cm^2 的复合工作阴极Ⅱ置于方坩埚内。再将方坩埚放置在管式炉内,在模拟的 MCFC 阴极工作条件下,对复合工作阴极Ⅱ进行 100 h 的热稳定性试验。

热稳定性实验后,将方坩埚从管式炉内取出,在方坩埚内加一定量去离子水并煮沸一定时间使样品从氧化铝坩埚中分离开来。再在一定量去离子水中浸泡样品一段时间至覆在表面的电解质被除去。收集实验后全部熔盐电解质,包括在样品表面上覆盖的电解质(浸泡样品的水溶液),用稀硝酸溶解至澄清,并定容至 250 mL,在熔盐电解质中的 Ni^{2+} 浓度采用原子吸收光谱(AAS)测定,即可得到复合工作阴极Ⅱ在熔盐中的 Ni^{2+} 浓度。

1.4 复合工作阴极Ⅰ、Ⅱ的电化学性能测试

模拟 MCFC 工作环境通过自行研制的测试系统,并和 Autolab 电化学工作站相连接,测试复合工作阴极Ⅱ的电化学交流阻抗谱图来研究它们的电化学性能,并与传统的 NiO 工作阴极的电化学交流阻抗谱图对比。

在实验进行时先在 Al_2O_3 坩埚里加定量的熔盐电解质(能保证熔盐在熔融状态时能够浸润样

品),再将氧化铝坩埚放置在测试系统装置内的 Al_2O_3 支撑台上。启动测试系统,以速率为 75 mL/min 通入 CO_2 与空气混合气氛(体积比为 1:4)。当温度升至 650°C 并恒定时,将复合基体阴极Ⅱ依次浸入熔盐电解质内再把测试系统和电化学工作站连接好,依次测得交流阻抗谱图。测试时采用的是双电极体系,且工作电极与对电极是同样的材料。这样既避免要用参比电极又能消除对电极带来的影响^[5]。测试中扰动电压 5 mV,由高频至低频扫描,扫描频率范围为 $100\text{ kHz}\sim 10\text{ mHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 复合基体阴极Ⅱ的表征

通过扫描电镜对不同电泳条件下制备得到的复合基体阴极Ⅱ形貌表征。对比在不同电泳沉积条件下用摩尔比为 1:1 的 $\text{LiCoO}_2/\text{LiFeO}_2$ 纳米颗粒对复合基体阴极Ⅰ的修饰情况得出,当电压约为 45 V,悬浮液 pH 值为 2 左右,电泳沉积时间约为 1 min 时,可得到电泳沉积效果最佳的复合基体阴极Ⅱ。如图 1 所示,在电流密度较高条件下,虽纳米颗粒容易沉积到复合基体Ⅰ的表面,但更易于堆积在表面,继而阻碍纳米颗粒进一步扩散至孔洞内。在电流密度较低条件下,纳米颗粒不能很好包覆复合基体Ⅰ,无论是其表面还是孔内都存有很多裸露部位。所以只有在电流密度适当的条件下,才能获得沉积效果比较好的复合基体阴极Ⅱ。

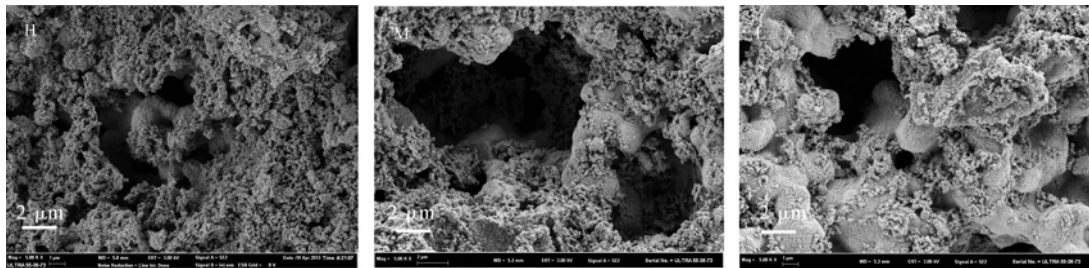


图1 在不同电流密度条件下沉积 1 min 制备的复合阴极Ⅱ的 SEM 图

2.2 修饰后复合工作阴极Ⅱ稳定性研究

2.2.1 溶解实验后形貌分析

图 2 是复合工作阴极Ⅱ经过 100 h 溶解实验后的表面形貌图。由图 2 看出复合工作阴极虽经历了

100 h 的溶解实验,但表面电泳沉积的纳米颗粒仍然较好的存在,且表面未出现针片状物质。为了进一步探讨电泳沉积复合基体阴极Ⅰ对其溶解度影响,笔者采用 AAS 对其溶解度进行了分析。

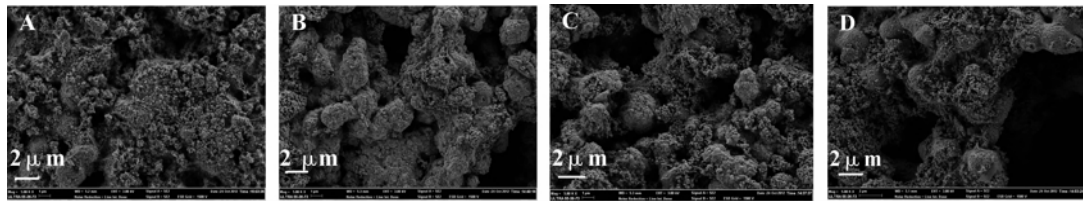


图2 传统工作阴极及复合工作阴极Ⅱ经 100 h 溶解实验后表面 SEM 图

2.2.2 溶解实验后熔盐电解质中 Ni^{2+} 浓度分析

溶解实验进行 100 h 后将样品取出,置于去离子水中泡至表面熔盐电解质溶解干净,收集所有熔盐电解质加入稀硝酸溶解并过滤,再将溶液定容至 250 mL,采用原子吸收光谱分析其 Ni^{2+} 浓度。结果如表 1 所示。表 1 对比分析了传统工作电极和复合工作阴极 I、II 在 650°C 熔盐电解质和体积比 1:4 的 CO_2 和空气混合气氛中经 100 h 溶解实验后融盐电解质中 Ni^{2+} 的浓度。比较多孔镍阴极材料与复合工作阴极 I,观察到掺杂了 Co_3O_4 纳米颗粒的复合基体阴极材料 NiO 的溶解度明显降低很多;且掺杂量不同,其 NiO 平衡溶解度也存在区别,随着掺杂比的增加,复合工作阴极材料 I 的溶

解度有所提高。进一步采用电泳沉积技术在掺杂质量分数 2%,4%,6% 复合基体阴极 I 表面包覆 1:1 的 $\text{LiCoO}_2-\text{LiFeO}_2$ 纳米颗粒制成复合工作阴极 II,对其溶解度进行对比分析,较掺杂质量分数 2%,4%,6% 复合工作阴极 I,观察到复合工作阴极 II 的 Ni^{2+} 浓度更低,这可能是由于 $\text{LiCoO}_2-\text{LiFeO}_2$ 包覆层降低了基体与熔盐的有效接触面积。其中掺杂质量分数 4% 的复合基体阴极 II 溶出的镍离子浓度几乎为 0。这说明复合工作阴极材料 II 具有更好的稳定性,即抗溶解性能在 4 种材料中最强。可能在该掺杂比下,对其进一步加以电泳修饰,两种修饰方法下的纳米颗粒发挥的正作用最大。

表 1 多孔镍工作阴极和 $\text{LiCoO}_2-\text{LiFeO}_2-\text{Ni}$ 复合工作阴极及复合工作阴极 I II 100 h 溶解实验后熔盐电解质中 Ni^{2+} 浓度

样品	多孔镍阴极	不同掺杂质量分数复合基体阴极 I / %			不同掺杂质量分数复合基体阴极 II / %		
		2	4	6	2	4	6
$\text{C}(\text{Ni}^{2+})/(\text{mg/L})$	0.546	0.345	0.356	0.389	0.338	0.003	0.378

2.3 电化学性能分析

图 3 为传统 MCFC 锂氧化镍工作阴极和制备的复合工作阴极 II 在 650°C ($\text{Li}_{0.68}/\text{K}_{0.32}$) $_2\text{CO}_3$ 熔盐电解质和 CO_2 与空气混合阴极气氛(体积比=1:4)条件下测得的 Nyquist 阻抗谱图,由高频向低频扫描,扫描的频率在 100 kHz~10 mHz 范围内。由图 3 可以看出复合工作阴极 II 在高频区的半圆半径与前期研究的复合工作阴极 I 没有明显区别,且都是随着 Co_3O_4 掺杂比的增大,高频区的半圆半径在减小。据有关文献介绍,高频区的半圆半径与电极材料的电阻值成正比关系^[6]。所以可以得出 Co_3O_4 纳米颗粒的添加有利于提高电极的电导性。这是由于 Co_3O_4 纳米颗粒与镍形成新相,形成的新相在一定程度上比传统电极更有利于锂化过程^[7-9],从而提高其锂的含量,而锂的含量与其电极材料的导电性成正比^[7,10-11]。复合工作阴极 II 高频区的半圆半径较复合工作阴极 I 无明显区别,是由于采用电泳沉积法沉积到电极表面的颗粒适量,对电极电化学性能影响较小。且在课题组前期研究的基础上^[4], LiCoO_2 的存在在一定程度上能对阴极材料的锂化过程具有积极作用。同时电泳沉积的一层 $\text{LiCoO}_2-\text{LiFeO}_2$ 纳米颗粒并未降低传统电极和复合阴极材料的 I 的电导性,而是保持了与其相当的电化学性能。

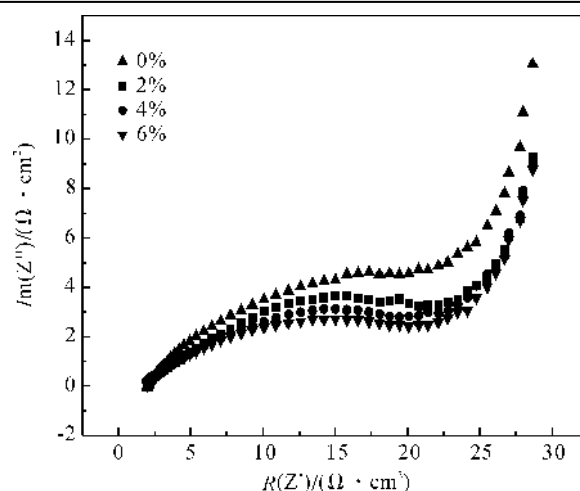


图 3 传统工作阴极和各复合工作阴极的 II 的 Nyquist 阻抗谱图

3 结论

a) 悬浮液的 pH 值、电泳沉积电压以及沉积时间对沉积效果有较大影响。当电泳沉积电压为 45 V 左右,悬浮液的 pH 值为 2 左右,电泳沉积时间为 1 min 左右时,电泳沉积效果较为理想,纳米颗粒均匀覆盖在基体表面且保持了基体的支脉状多孔结构;

b) 进一步对复合基体阴极材料 I 修饰制成的复合基体阴极材料 II 抗溶解性能更加突出。其中掺杂质量分数 4% 的复合阴极材料 II 在 100 h 溶解度

实验测试中溶出的镍离子浓度几乎为0。

c) 对制备的复合基体阴极材料Ⅱ在模拟MCFC工作环境通过氧化锂化转换成复合工作阴极并对其电催化性能进行测试对比探究。结果表明,电泳沉积的一层 $\text{LiCoO}_2 - \text{LiFeO}_2$ 纳米颗粒并未降低其电导性,而是保持了与复合阴极材料Ⅰ相当的电化性能。

d) 同时采用机械混合法和电泳沉积技术对传统阴极材料修饰得到的复合阴极材料Ⅱ在MCFC工业大规模生产中具有一定的潜力。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 刘海华. 分散受力下 MCFC 阴极溶解破坏机理及多元复合基体阴极的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
- [4] 董晓玲. 熔融碳酸盐燃料电池复合基体和工作阴极制备工艺及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [5] Matsuzawa K, Akinaga Y, Mitsushima S, et al. Solubilities of NiO and LaNiO_3 in Li/Na eutectic carbonate with rare-earth oxide[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(11): 5007-5011.
- [6] Huang B, Chen G, Li F, et al. A study of NiO cathode modified by rare earth oxide additive for MCFC by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(28): 5055-5068.
- [7] Lee H, Hong M Z, Bae S, et al. A novel approach to preparing nano-size Co_3O_4 -coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes[J]. *J Mater Chem*, 2003, 13(10): 2626-2632.
- [8] Lee H, Hong M, Park E, et al. Phase changes of newly synthesized Co-coated Ni cathode in MCFC cathodic conditions[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(16-17): 5595-5598.
- [9] Kim Y S, Yi C W, Choi H S, et al. Modification of Ni-based cathode material for molten carbonate fuel cells using Co_3O_4 [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(4): 1886-1893.
- [10] Kim S G, Yoon S P, Nam S W, et al. A study on the chemical stability and electrode performance of modified NiO cathodes for molten carbonate fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(19): 3081-3089.
- [11] Kim S G, Nam S W, Yoon S P, et al. A stabilized NiO cathode prepared by sol-impregnation of LiCoO_2 precursors for Molten Carbonate Fuel Cells[J]. *J Power Sources*, 2002, 112(1): 109-115.

Two-step Synthesis of Composite Cathodes of MCFC and Study on Its Performance

LI Ting-ting, CHAI Feng-tao, CHEN Li-jiang, ZHAO Jiong

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

Abstract: Based on previous studies, composite matrix cathode II was prepared with the surface of anti-deformation and anti-dissolution composite material I (blending 2%, 4%, 6% Co_3O_4 nano particles in nickel cathode materials through mechanical mixing) through modifying LiCoO_2 and LiFeO_2 nano particles with 1 : 1 molar ratio by use of electrophoretic deposition technique. SEM was used to analyze surface morphology of composite matrix II so as to screen out composite matrix cathode II with good morphology and electrophoretic deposition conditions. Under the condition of simulated MCFC operation, composite working cathode II showed good heat stability and electroactivity. Nickel ion concentration of composite working cathode II with 4% blending ratio was almost 0 in 100 h dissolution experiment.

Key words: MCFC; electrophoretic deposition technology; composite matrix cathode II; composite working cathode II; heat stability; electrochemical performance

(责任编辑: 许惠儿)