

文章编号: 1006-3471(2004)02-0181-09

熔融碳酸盐燃料电池 ZnO/ NiO 阴极 稳定性及电化学性能研究

黄 波^{*1}, 李 飞¹, 俞晴春², 陈 刚¹, 胡克鳌^{1,2}

(1. 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室,
2. 上海交通大学燃料电池研究所, 上海 200030)

摘要: 以 ZnO 作添加物, 采用流延成型法制备了 ZnO/ Ni 复合阴极, 研究其微观形貌和相组成, 并应用交流阻抗谱研究了 ZnO/ NiO 复合阴极在 $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ 低共熔盐中的稳定性和电化学性能。结果表明, ZnO/ Ni 复合阴极和 Ni 阴极具有基本相近的表面形貌、空隙率和孔径尺寸。ZnO 的添加能显著降低 NiO 在熔盐中的溶解度, 其中, 2 mol % ZnO/ NiO 复合阴极的 NiO 溶解度比纯 NiO 阴极的约低 1 个数量级, 并具有较低的电荷传递电阻(接近于纯 NiO 值), 可望成为 MCFC 一种很有前景的阴极材料。

关键词: 熔融碳酸盐燃料电池; NiO; 阴极; ZnO; 溶解度; EIS

中图分类号: O 646

文献标识码: A

熔融碳酸盐燃料电池(Molten carbonate fuel cell, 简称 MCFC)通常以多孔 NiO 为阴极, 多孔 Ni 为阳极, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的低共熔混合物为电解质, 可使用煤气或天然气作燃料, 是一种发电效率高于传统火力发电的清洁能源。目前, 美国、法国、意大利和日本等发达国家均已先后建立起 100 kW ~ 2 MW 的 MCFC 发电系统^[1~5]。我国在 MCFC 方面的研究还处于初级阶段, 其中, 上海交通大学组装了 1 kW 的 MCFC, 并于 2001 年 7 月发电成功, 处于国内领先水平。

MCFC 的 NiO 阴极在熔盐中的溶解是制约 MCFC 商业化的最大障碍, 实现 MCFC 工业化的目标之一是使其工作寿命达到 40 000 h 以上, 但在 MCFC 长期运行中, NiO 阴极会在熔融碳酸盐中逐渐溶解生成 Ni^{2+} , 扩散到电解质基板(由基板支撑材料偏铝酸锂 LiAlO_2 和电解质混合物(质量分数为 55 % ~ 65 %)在大约 35 MPa 的压力下和约低于电解质熔点 10 K 的温度下热压而成), 并被阳极端的燃料气还原成金属镍, 造成短路, 从而缩短电池的使用寿命^[6]。

目前, 采用其它的阴极替代材料, 诸如 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 Li_2MnO_3 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 等引起了广泛的重视^[7]。以上所列虽在熔融碳酸盐中的稳定性优于锂化的 NiO 阴极, 但其电导率和

收稿日期: 2003-07-27; 修订日期: 2003-10-13

*通讯联系人, Tel: (86-21) 62933751, E-mail: hbref@163.com

中国博士后基金(No. 2003003295), 上海交通大学(993012008)共同资助

电催化性能都比较差,而且作为陶瓷材料,其烧结温度较高,即使烧结,质地也较脆,难以制作大面积的成型电极,从而限制了它们的应用.另一改性的办法是:于 NiO 电极中掺杂其它化合物(主要是一些粉末状的,性质比较稳定的金属氧化物),以期提高 NiO 在熔融碳酸盐中的稳定性^[8~10].本文即以 ZnO 作为添加物,采用流延法成型 ZnO/NiO 复合阴极,研究该阴极的微观结构及其在 $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ 中的溶解行为和电化学性能.

1 实验过程

1.1 样品的制备

ZnO/NiO 阴极的制备:称取 100 g 羰基镍粉(T255 型,粒径 $2.2 \sim 2.8 \mu\text{m}$,体密度 $0.5 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$,上海金江金属粉末冶金公司),按摩尔比(ZnO/NiO)2%、6%、10%和 20%分别称取一定量 ZnO(分析纯,上海化学试剂总公司)与羰基镍粉混合,加入一定比例的溶剂、分散剂、增塑剂、粘结剂和造孔剂,经球磨后流延成型素坯^[11].将素坯于还原气氛(75 Vol. % H_2 /25 Vol. % N_2)在 850 °C 下烧结 0.5 h,所得样品为多孔 Ni 和 ZnO/Ni 阴极,再将其分别在 850 °C 下空气中热处理 6 h,即成多孔 NiO 和 ZnO/NiO 阴极.

1.2 微观结构和相分析

用扫描电子显微镜(SEM, PHILIPS 515, Holland)观察各阴极的微观形貌;并由 Poresizer 9320 型压汞仪测定烧结多孔镍板的孔隙率;D/max-3A 型 X-射线衍射仪(XRD, Cu K α)分析 ZnO/NiO 阴极的相组成,主要测定的样品:(1)于 850 °C 下煅烧 6 h 的;(2)经溶解度测定之后的(即样品经熔盐浸泡 200 h 后,用 1:1 的醋酸和醋酸酐混合液溶解粘附在其上的碳酸盐,再经去离子水多次超声清洗,最后进行 XRD 的测定).

1.3 电化学交流阻抗实验

按 $\text{Li}:\text{K}=62:38$ (摩尔比)共称取 100 g 的分析纯 Li_2CO_3 和 K_2CO_3 ,混合后置于刚玉坩埚中,先在 150 °C 烘箱中烘干 24 h,以去除碳酸盐中的水分.然后移置于坩埚电炉,使干燥的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 共晶盐在 350 °C 下真空干燥 24 h,停抽真空,升温至 650 °C,通入 101 kPa 的 CO_2 ,保持 24 h,进一步去除盐中的水分.最后向坩埚内熔盐通入 CO_2 和 O_2 混合气体($P_{\text{CO}_2}=67 \text{ kPa}$, $P_{\text{O}_2}=33 \text{ kPa}$),以备电化学交流阻抗测试.上述 CO_2 和 O_2 均预先通过 5A 分子筛和强干燥剂(无水 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$),以除去气体内的微量水分.电化学交流阻抗实验采用两电极体系,工作电极和辅助电极皆为圆片状的 ZnO/NiO 复合阴极或 NiO 阴极,厚度为 0.08 cm.为了获得足够稳定的体系,实验于电极浸入熔盐 2 h 后进行.实验仪器:Solartron 1260 频率响应分析仪;实验条件:交流振幅 5 mV,频率范围 0.01 Hz~100 kHz,步频 5 个点.200 h 后取出熔盐样品,分析金属镍离子和金属锌离子的浓度(即上述 ZnO/NiO 阴极浸泡在熔融碳酸盐中经 200 h 后的 NiO 和 ZnO 溶解度),再采用电感耦合等离子发射光谱(ICP)依次分析该 ZnO/NiO 复合阴极和 NiO 阴极经熔融碳酸盐浸泡 200 h 后的金属镍离子和锌离子的含量.实验装置如图 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 微观结构与相分析

表1列出由压汞仪测定的各阴极材料的空隙率和孔径尺寸.如表可见,ZnO/ Ni 复合阴极和 Ni 阴极在空气中的氧化均使其空隙率和孔径尺寸减小,但前者随着 ZnO 含量的增加,其空隙率和孔径尺寸则略有增加,可见 ZnO 的添加在一定程度上抑制了金属镍粉的烧结.图2是多孔 Ni 阴极和 ZnO/ Ni 阴极在 850 和 75 Vol. %H₂/ 25 Vol. %N₂ 的还原气氛下热处理 0.5 h 的表面显微照片.显然,所有阴极材料均具有较好的多孔结构、相近的孔径尺寸、相同的表面面貌.图中各阴极材料的孔径尺寸大体与压汞仪测定的符合,而孔径分布也基本满足 MCFC 阴极的理论孔径分布(6~10 μm)^[1].

表1 由压汞仪测定的各阴极材料基本特性

Tab.1 Textural characterizations of prepared cathodes by mercury porosimetry

Cathode	Porosity/ %	Pore diameter/ μm
Ni	65.82	6.68
NiO	61.86	5.82
2mol % ZnO/ Ni plate	67.23	6.75
2mol % ZnO/ NiO plate	63.25	6.21
6mol % ZnO/ Ni plate	66.96	7.22
6mol % ZnO/ NiO plate	64.58	6.73
10mol % ZnO/ Ni plate	73.23	7.58
10mol % ZnO/ NiO plate	66.52	6.98
20mol % ZnO/ Ni plate	-	-
20mol % ZnO/ NiO plate	-	-

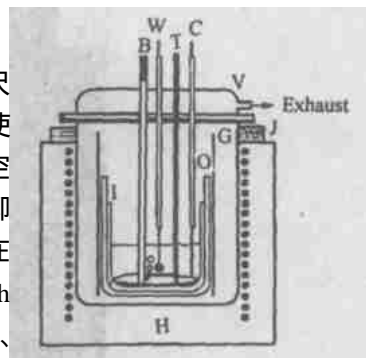


图1 电化学交流阻抗实验装置示意图

Fig.1 Schematic drawing of the experimental apparatus for electrochemical impedance spectroscopy

W: working electrode
C: counter electrode
B: gas inlet T: thermocouple G: splash guard O: outer crucible I: inner crucible V: stainless iron cover J: Al₂O₃ fiber H: heater

图3和图4分别是不同摩尔比的 ZnO/ NiO 在 850 下经煅烧 6 h 后以及 Li/ K 在 650 熔融碳酸盐中浸泡(通入 CO₂(67 %)/ O₂(33 %)混合气体)200 h 后的 XRD 谱图.从图3可见,当 ZnO 的含量超过 10 %时,虽经过热处理后,其衍射峰依然可辨;但如在熔盐中浸泡之后,则 ZnO 的衍射峰完全消失(图4).这可能是由于样品表面的 ZnO 含量低于 XRD 检测下限所致.

2.2 ZnO/ NiO 阴极在熔融碳酸盐中的溶解度

表2给出 NiO 和 ZnO/ NiO 阴极在 650 ℃ 下于 Li/ K 碳酸盐中浸泡 200 h 后的 Ni²⁺ 和 Zn²⁺ 的浓度.由表可见,纯 NiO 阴极的溶解度为 35.4 × 10⁻⁶ mol(Ni²⁺),而添加 ZnO 后,其溶解度明显下降了 1 个数量级,相应的 MCFC 的工作寿命也因此而延长了.实验表明,当 NiO 和 ZnO 同时存在时,Zn²⁺ 在熔盐中的浓度远大于 Ni²⁺ 的浓度,可见 ZnO 比 NiO 更容易溶于熔融碳酸盐中.国外研究者^[10]曾将 La₂O₃ 作为添加物对 NiO 进行掺杂改性研究,发现熔融碳酸

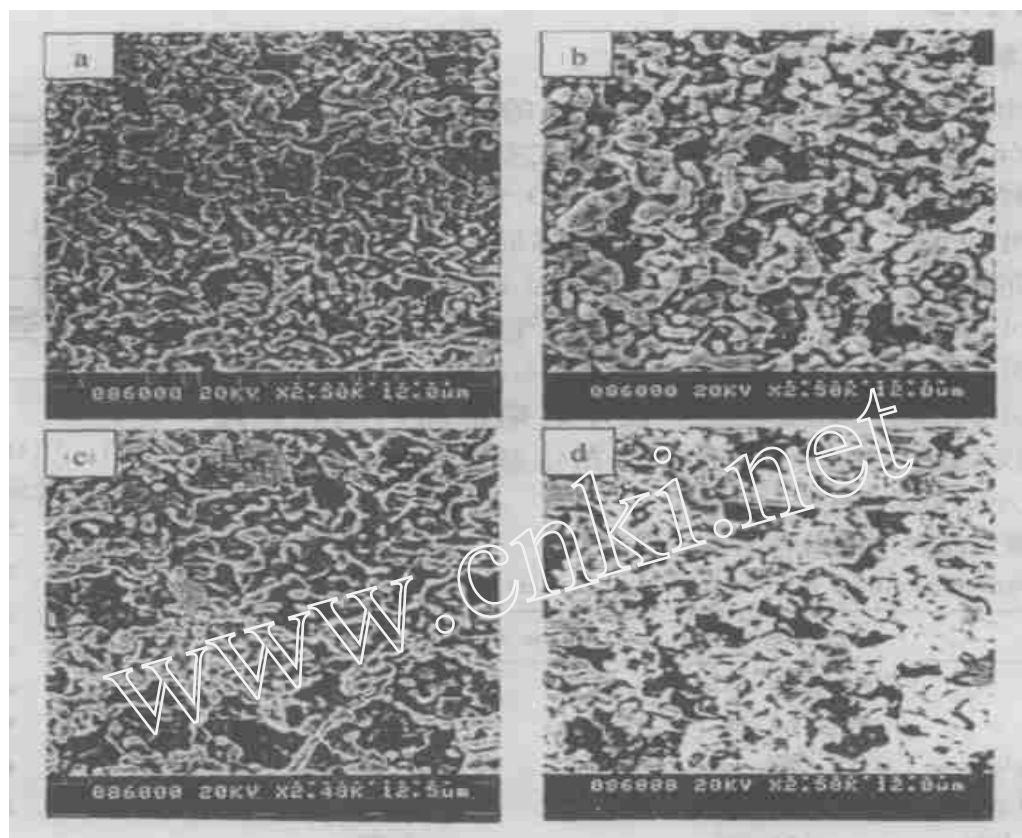


图 2 850 于 75 Vol. % H_2 /25 Vol. % N_2 还原气氛下热处理 0.5 h 的 ZnO/ Ni 阴极板的表面显微照片

Fig. 2 SEM micrographs of ZnO/ Ni cathode obtained in 75 Vol. % H_2 /25 Vol. % N_2 atmosphere at 850 a) Pure Ni , b) 2 mol % ZnO/ Ni , c) 6 mol % ZnO/ Ni , d) 10 mol % ZnO/ Ni

盐中 La^{3+} 的浓度远远大于 Ni^{2+} 的浓度,且 NiO 的溶解度已降低到原来的 10 % 左右,此与本文实验结果相似.

表 2 ZnO/ NiO 阴极于 Li/ K 碳酸盐中浸泡 200 h 后的金属离子溶解度

Tab.2 Content of metal ions after ZnO/ NiO cathode had immersion in Li/ K eutectic melts for 200 h

Sample	mol content of ZnO/ %	$Ni^{2+} / 10^{-6}$ mol	$Zn^{2+} / 10^{-6}$ mol
1	0	35.40	
2	2	2.32	14.18
3	6	2.14	15.04
4	10	2.04	14.98
5	20	1.98	15.62

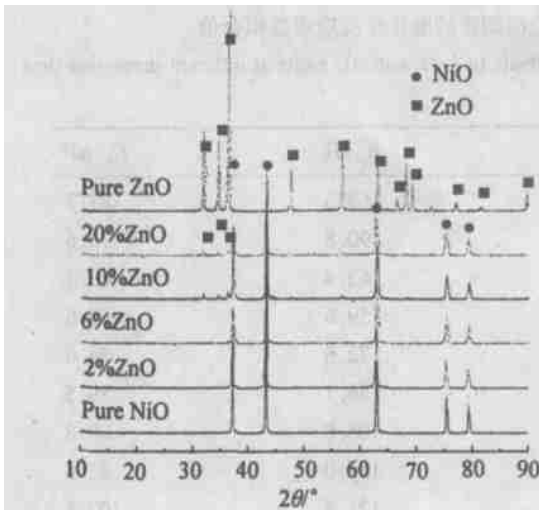


图3 850 °C下煅烧的 ZnO/NiO 的 XRD 谱图

Fig.3 XRD diagrams of ZnO/NiO calcined at 850 °C

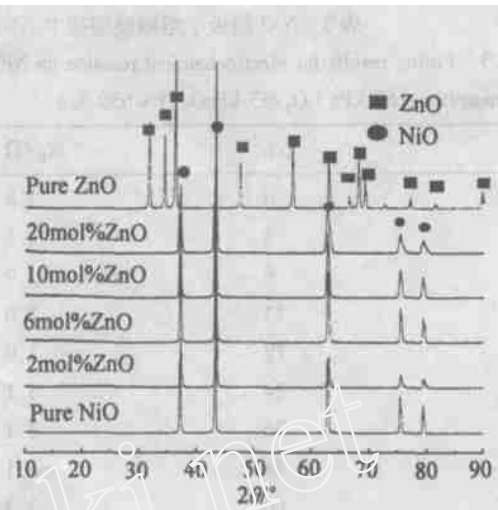


图4 650 °C下于 Li/K 熔融碳酸盐中浸泡 200 h 后的 ZnO/NiO 的 XRD 谱图

Fig.4 XRD diagrams of ZnO/NiO immersed in Li/K carbonate melts for 200 h at 650 °C

2.3 ZnO/NiO 阴极的电化学性能

图5是NiO和含2 mol % ZnO的NiO阴极在 $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ 熔盐中,于650 °C、 $P_{\text{CO}_2} = 67 \text{ kPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 33 \text{ kPa}$ 下不同浸泡时间段的交流阻抗谱。图中给出,其Nyquist谱线呈半圆形,圆心在实轴 $[(R + R_{\text{ct}}/2), 0]$,半径为 $R_{\text{ct}}/2$ 。半圆的直径对应于电荷传递电阻 R_{ct} ,原点到半圆的起点对应于溶盐电阻 R 。据文献[12],阻抗表达式可写为:

$$Z = R + 1 / [(1 / R_{\text{ct}}) + j C_d] \quad (1)$$

亦即,

$$Z = R + R_{\text{ct}} / (1 + R_{\text{ct}}^2 \omega^2 C_d^2) - j R_{\text{ct}}^2 \omega C_d / (1 + R_{\text{ct}}^2 \omega^2 C_d^2) \quad (2)$$

由式(2)可得:

$$Z = R + [R_{\text{ct}} + (R_{\text{ct}} / \omega^2 C_d^2)] / \{(1 + C_d^2 \omega^2 R_{\text{ct}}^2)^2 + C_d^2 [R_{\text{ct}} + (R_{\text{ct}} / \omega^2 C_d^2)]^2\} \quad (3)$$

$$Z = [(1 + C_d^2 \omega^2 R_{\text{ct}}^2) / \omega^2 C_d + C_d (R_{\text{ct}} + R_{\text{ct}} / \omega^2 C_d^2)] / \{(1 + C_d^2 \omega^2 R_{\text{ct}}^2)^2 + C_d^2 [R_{\text{ct}} + (R_{\text{ct}} / \omega^2 C_d^2)]^2\} \quad (4)$$

式中, ω 是角频率, C_d 是沃伯格系数,与扩散物质的浓度及扩散系数有关。

对高频极限,即 $\omega \rightarrow \infty$,有:

$$Z^2 + (Z - R - 0.5 R_{\text{ct}})^2 = (0.5 R_{\text{ct}})^2 \quad (5)$$

据 $dZ/d\omega = 0$,可得:

$$C_d = 1 / (\omega \cdot R_{\text{ct}}) \quad (6)$$

表 3 NiO 阴极于熔融碳酸盐中不同浸泡时间段的电化学反应参数拟合值

Tab.3 Fitting results for electrochemical reaction on NiO cathode in Li/ K eutectic melts at different immersion time (Atmosphere: 67 kPa CO₂/ 33 kPa O₂; T = 650)

t/h	$R /$	$R_{ct}/$	$C_d/\mu F$
0	2.8	163.3	87.7
3	2.8	90.8	70.6
8	2.9	63.4	63.3
13	3.0	59.6	65.6
18	3.0	72.6	79.6
24	3.1	86.1	89.5
36	3.1	108.0	88.8
48	3.1	111.0	92.5
60	3.3	121.4	102.4
72	3.4	132.2	106.3
84	3.2	135.1	114.9
96	3.2	140.9	122.7
100	3.3	156.9	119.9

表 4 2 mol % ,6 mol % ZnO/ NiO 阴极于熔融碳酸盐中不同浸泡时间内的电化学反应参数拟合值

Tab.4 Fitting results for electrochemical reaction on 2 mol % ,6 mol % ZnO/ NiO cathode in Li/ K eutectic melts at different immersion time (Atmosphere: 67 kPa CO₂/ 33 kPa O₂; T = 650)

t/h	$R /$		$R_{ct}/$		$C_d/\mu F$	
	2 mol %	6 mol %	2 mol %	6 mol %	2 mol %	6 mol %
0	3.9	2.1	275.7	1906.9	110.3	108.0
2	3.8	1.7	176.0	1397.2	117.4	113.0
4	3.9	1.7	139.0	1029.8	110.3	107.3
8	3.9	2.4	115.6	840.3	100.3	102.5
20	3.7	2.3	70.4	550.4	63.5	94.8
24	3.6	2.6	68.8	537.0	56.4	96.1
36	3.5	3.1	91.1	561.9	55.6	112.3
48	3.2	2.8	102.5	515.5	60.8	123.3
60	3.1	2.9	138.0	543.8	72.4	156.5
72	3.3	3.1	169.6	581.8	91.9	188.3
84	3.5	3.1	201.4	584.2	117.8	188.9
96	3.6	3.1	206.1	590.2	110.0	193.4
100	3.5	3.1	204.8	578.5	114.4	178.9

此处 * 相应于半圆顶点处的角频率.

据式(1) ~ (6),应用最小平方法进行拟合可望得到 R 、 R_{ct} 、 C_d 等各参数的最佳拟合值和

最小的误差。相关计算结果如表 3、4 所列,图 6 为 NiO 和含不同掺杂量 ZnO 的 NiO 阴极在 $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ 熔盐中,于 650°C 、 $P_{\text{CO}_2} = 67\text{ kPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 33\text{ kPa}$ 下、浸泡时间分别为 72 h、100 h 的交流阻抗谱。由图 6 可看出,ZnO 掺杂量为 2 mol % 的 NiO 阴极与纯 NiO 阴极的电荷传递电阻值接近。

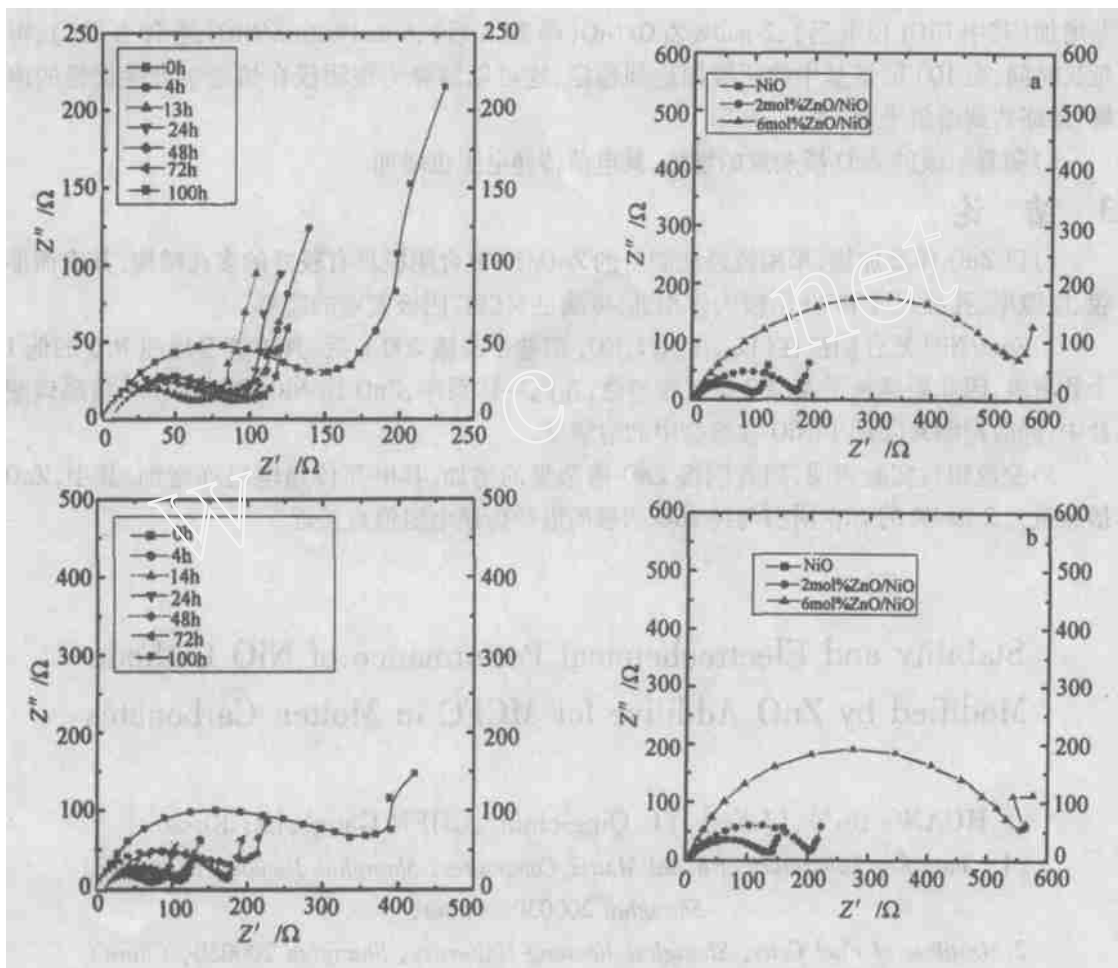


图5 不同阴极材料于熔融碳酸盐中不同浸泡时间段的交流阻抗谱

Fig.5 Nyquist impedance spectra as a function of immersion duration obtained from three samples in standard cathode gas atmosphere (CO_2 : O_2 , 67: 33%) frequency range: 10 MHz to 100 kHz at 650°C

图6 阴极材料在熔融碳酸盐中于不同浸泡时间的交流阻抗谱

Fig.6 Impedance spectra obtained at different immersion times: a) 72 h, b) 100 h

据图 5、图 6 可以发现:

1) 在不同的浸泡时间内,熔盐电阻均较小 并且基本上不随时间变化,这说明熔融碳酸盐

是强电解质体系.

2) 由电荷传递电阻随时间的变化可知,该阴极在熔融碳酸盐中反应行为经历了两个阶段.首先,电荷传递电阻随时间的延长而降低,这是由于熔融碳酸盐的锂离子进入 NiO 晶格中(锂化过程),“锂化”作用大大提高了 NiO 的导电性所致;其后,电荷传递电阻随时间延长而逐渐增加(其中 NiO(13 h 后)、2 mol %ZnO/ NiO(经 24 h 后)、6 mol %ZnO/ NiO(经 50 h 后)),再延长时间,至 100 h,熔盐中的阴极即达到稳定,这可以解释为该阴极在熔盐中发生缓慢的溶解,最终达到溶解平衡.

3) 随着阴极的 ZnO 掺杂量的增加,其电荷传递电阻也增加.

3 结 论

1) 以 ZnO 作添加物,采用流延法制备的 ZnO/ Ni 复合阴极具有较好的多孔结构,其表面形貌、空隙率、孔径尺寸和 Ni 阴极大体相近,可满足 MCFC 阴极发电的需要.

2) ZnO/ NiO 复合阴极在 $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ 熔盐中浸渍 200 h 后,其溶解度比纯 NiO 的低 1 个数量级,因此而延长了 MCFC 的工作寿命;在同一体系中,ZnO 比 NiO 更易溶解于熔融碳酸盐中,同时抑制并降低了 NiO 在熔盐中的溶解度.

3) 交流阻抗实验表明,随着阴极 ZnO 掺杂量的增加,其电荷传递电阻亦增加.其中,ZnO 掺杂量为 2 mol %的 NiO 阴极与纯 NiO 阴极的电荷传递电阻值直接近.

Stability and Electrochemical Performance of NiO Cathode Modified by ZnO Additive for MCFC in Molten Carbonates

HUANG Bo^{*1}, LI Fei¹, YU Qing-chun², CHEN Gang¹, HU Ke-ao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China,

2. Institute of Fuel Cells, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The ZnO/ Ni composite cathode was fabricated by tape-casting method, which microstructures and phases were studied. The electrochemical behaviors of ZnO impregnated NiO cathodes were also evaluated in molten 62 mol %Li₂CO₃ + 38 mol % K₂CO₃ eutectic at 650 °C by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a function of ZnO content and immersion time. The ZnO impregnated nickel cathodes showed the similar porosity, pore size and morphology to the reference nickel cathode. The stability tests of ZnO impregnated NiO cathodes showed that the ZnO additive could dramatically reduce the solubility of NiO in a eutectic carbonate mixture under the standard cathode gas condition. The cathode material having 2 mol. % of ZnO showed a very low dissolution and a good catalytic efficiency close to the NiO value and would be able to

adapt as alternative cathode materials for MCFCs.

Key words : Molten carbonate fuel cell , NiO , Cathode , ZnO , Solubility , EIS

References :

- [1] Plomp L , Veldhuis J B J. Improvement of molten carbonate fuel cell (MCFC) lifetime [J]. J. Power Sources , 1992 , (39) : 369.
- [2] Joon K. Critical issues and future prospects for molten carbonate fuel cell [J]. J. Power Sources , 1996 , (61) : 129.
- [3] Krumpelt M , Kumar R , Myles K M. Fundamentals of fuel cell system integration [J]. J. Power Sources , 1994 , (49) : 37.
- [4] Homma T. In present status of fuel cells R & D in Japan [A]. Proceedings of International Symposium on Fuel Cells for Vehicles [C]. Nagoya : Committee of the Int. Sym. On Fuel Cells for Vehicles , 2000. 1.
- [5] Yoshida H. In current status of the PEFC program at NEDO [A]. Proceedings of International Symposium on Fuel Cells for Vehicles [C]. Nagoya : Committee of the Int. Sym. On FC for Vehicles , 2000. 8
- [6] Smith J L , Kucera G H , Brown A P. In Molten Carbonate Fuel Cell Technology [M]. Perrington : The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series , NJ , 1990.
- [7] Gorgi L , Carewska M , Patriarca M , et al. Development and characterization of novel cathode materials for molten carbonate fuel cell [J]. J. Power Sources , 1994 , 49 : 227.
- [8] Shigenori Mitsushima , Koichi Matsuzawa , Nobuyuki Kamiya , et al. Improvement of MCFC cathode stability by additives [J]. Electrochimica Acta , 2002 , 47 : 3 823.
- [9] Kawakami Hiroshi , Yamanaka Atsushi , Watanabe , Yasutsugu , Iron nickel oxide component material for molten carbonate fuel cells [P]. Japan :JP 07226219 A2 22 , 1995-08.
- [10] Escudero M J , Novoa X R , Rodrigo T , et al. Influence of lanthanum oxide as quality promoter on cathodes for MCFC [J]. J. Power Sources , 2002 , 106 : 196.
- [11] Li Fei , Wang Chun-ming , Hu Ke-ao. Optimization of non-aqueous nickel slips for manufacture of MCFC electrodes by tape casting methode [J]. Materials Research Bulletin , 2002 , 37 : 1 907~ 1 921.
- [12] Uchida I , Nishina T , Mugikura Y , et al. Gas electrode reactions in molten carbonate media [J]. J. Electroanal. Chem. , 206(1986) : 229 ~ 239.