

文章编号: 1000-324X(2007)04-0759-06

MCFC 多孔隔膜烧结机理的研究

林化新, 周 利, 张华民

(中国科学院 大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘 要: 用电池内外隔膜最大孔径等物性测试, 发现隔膜粉粒在烧结时发生重排和滑移. 由此隔膜最大孔径逐步变小. 组装压力促使隔膜粉粒重排和滑移, 但又有效地抑制和减小隔膜内缺陷的发展. 由于粉粒重排和伴随机理的联合作用, 经烧结隔膜微孔变大, 平均孔径增大, 孔分布变窄, 同时隔膜孔隙率有所增加. 多孔 (孔隙率 $\geq 50\%$) 隔膜初期烧结主要机理是粉粒重排, 其烧结模型为梯形模型.

关 键 词: 熔融碳酸盐燃料电池; 隔膜; 重排和滑移; 最大孔径; 梯形模型.

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A

Sintering Mechanism of Porous Matrix for Molten Carbonate Fuel Cell

LIN Hua-Xin, ZHOU Li, ZHANG Hua-Min

(Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: In initial sintering stage of the porous (porosity $\geq 50\%$) matrix impregnated fully with molten carbonate (46wt% electrolyte) and sintered under the cell stacking pressure, the sintering brought about the rearrangements and slips of powder particles by which the maximum pore diameter altered into a smaller one. Its maximum pore diameter and slip rate were smaller and oppositely higher respectively than those in the matrix impregnated with the less (5wt%) electrolyte and sintered under the ordinary pressure. The cell stacking pressure facilitated the rearrangements and slips of powder particles, but effectively suppressed and diminished defect developments in the sintered matrix. Porosity in the matrix increased, micro-pores altered into bigger ones, mean pore diameter increasing and pore-size distribution becoming narrowly with sintering time by the synergetic action of the rearrangements of powder particles and its accompanying mechanisms. As indicated above, the sintering behaviors and the alteration of some physical properties with sintering time in the porous matrix are different from those in traditional ceramics. So the rearrangement of powder particles dominates over the sintering mechanisms of the porous matrix, its sintering model conforms to the trapezium model.

Key words molten carbonate fuel cell; matrix; rearrangement and slip; maximum pore diameter; trapezium model

1 引言

熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 的商品化目标是长寿命 (40000h) 和大容量. 隔膜是它的关键部件之一. 隔膜与商品化目标相关的技术指标有二^[1]. 一是隔膜最大孔径为 $7.92\mu\text{m}$, 即在隔膜两侧仍能维持 0.1MPa 气压差, 电池仍可安全运行. 二是隔膜孔

隙率范围为 $40\% \leq \rho \leq 70\%$, 即电池长期运行的性能基本稳定.

一些文献报道了 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 隔膜经烧结引起粉粒晶相转变^[2], 并认为以上隔膜的技术指标与此晶相转变有关. 然而这种晶相转变对以上隔膜技术指标的影响是非本质的. 在我们隔膜长期烧结中, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 隔膜粉粒晶相基本稳定, 粉粒也基本不长

收稿日期: 2006-08-29, 收到修改稿日期: 2006-12-04

作者简介: 林化新 (1940-), 男, 副研究员. E-mail: zhgshao@dicp.ac.cn

大^[1]. 但用测定隔膜最大孔径等方法发现隔膜粉粒在烧结时发生重排和滑移, 由此隔膜最大孔径逐步变小. 又经模拟计算得知, 经长期烧结以上隔膜的两大技术指标基本可以实现. 这些结果使我们认识到多孔隔膜中粉粒重排与以上隔膜技术指标的实现密切相关.

通过与传统陶瓷烧结的对比^[3], 又根据隔膜烧结的实验结果和粉粒重排与伴随机理的共同作用引起隔膜物性变化, 我们初步认定多孔(孔隙率 $\geq 50\%$)隔膜初期烧结主要机理是粉粒重排, 不是陶瓷烧结中的扩散^[4]. 还提出了隔膜初期烧结模型——梯形模型, 并进行了一些讨论.

2 实验方法

2.1 α -LiAlO₂ 粉料和隔膜制备

α -LiAlO₂ 粗料由 Li₂CO₃ 与 α -Al₂O₃ 高温反应制得^[5], α -LiAlO₂ 细料由“氯化物”法制^[6]. 它们的粒度分别为 2.89 和 0.32 μ m, 它们的 BET 比表面积分别为 4.5m²/g 和 120~140m²/g.

采用带铸法制备 α -LiAlO₂ 隔膜^[7]. 隔膜的粘结剂为聚乙烯醇缩丁醛(PVB), 还加进增塑剂等. 若有机物总量增加, 隔膜孔隙率随之增加. 有机物总量一般为 18wt%~28wt%. 制成隔膜厚度为 0.60~0.80mm, 堆密度为 1.75~1.95g/cm³.

2.2 隔膜最大孔径测定

室温下电池外测定隔膜最大孔径^[7]. 在测定前, 把隔膜中有机物烧尽, 隔膜变为多孔膜体, 并装于测试池中. 测试结果列于表 1.

电池内原位测定隔膜最大孔径: 用 α -LiAlO₂ 隔膜组装单电池^[7]. 电池组装压力为 2.4MPa. 测试前在慢升温 and 通氧条件下烧尽隔膜中有机物, 隔膜变为多孔(孔隙率约为 56%)膜体. 约在 500°C 预先装于电池阴阳极气室的碳酸盐(0.62L₂CO₃+0.38K₂CO₃)开始熔融, 在隔膜毛细力作用下浸满膜体, 浸入量约为 46wt%. 由于熔融碳酸盐(电解质)表面张力作用, 隔膜有了阻气能力. 于 650°C, 阴阳极气室分别一直通 N₂ 气并用 N₂ 气测定穿透电池隔膜的毛细压力. 由此毛细压力可计算出隔膜最大孔径^[7]. 隔膜最大孔径随烧结时间的变化示于图 1.

2.3 隔膜的孔隙率等测定

为了模拟电池中隔膜烧结条件, 把烧尽有机物的隔膜多孔体浸满电解质后, 放于刚玉坩埚中烧结. 烧结温度为 650°C, 坩埚中通常压 O₂+CO₂(O₂/CO₂=40/60) 混合气体. 为了比较, 又

把此隔膜多孔体浸少量(5wt%)电解质后, 也放于刚玉坩埚中烧结, 其他烧结条件同前. 浸满电解质烧结的隔膜用醋酸和乙酐混合物清洗, 最后用乙醇清洗. 因清洗导致隔膜骨架坍塌, 不可能直接测得其孔隙率, 其孔隙率由浸满和浸少量电解质烧结的隔膜比表面积相互关联而得^[8]. 样品的孔隙率和最大孔径用压汞仪(Carlo Erba Strumen-tazione Microstructure Lab 2000 type)测得. 样品的比表面积用物理吸附仪(Quanten chrome, autosorb-1, made in USA)测得.

3 结果和讨论

3.1 隔膜粉粒重排和滑移

图 1 是熔融碳酸盐燃料电池隔膜最大孔径随烧结时间的变化. 表 1 列出室温下用池体测得隔膜最大孔径, 而这一最大孔径不随时间而变化. 比较图 1 和表 1, 发现同样的隔膜在电池内外测得最大孔径是不同的. 其原因可能是烧结时 α -LiAlO₂ 隔膜粉粒发生重排, 由此引起隔膜最大孔径随烧结时间变化. 图 1 曲线 1 和 2 分别是组装压力下浸满电解质和常压下浸少量电解质烧结隔膜最大孔径随烧结时间的变化. 它们都在烧结约 1h 出现隔膜最大孔径最大值, 经过多次重排此最大值随烧结时间都逐步下降. 这说明在隔膜烧结开头及以后烧结中都有隔膜粉粒重排和滑移.

组装压力下粉粒重排往往是通过其滑移来完成^[4]. 图 2 是一 α -LiAlO₂ 粉粒一端上的滑移动量引起粉粒某一角度的转动. 从图 2 可见这样滑移所需的能量可能最低, 但可引起隔膜最大孔径发生改变.

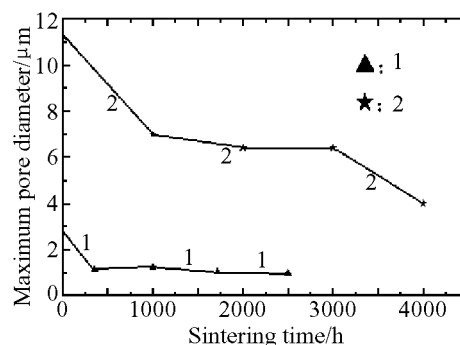


图 1 隔膜最大孔径随烧结时间的变化

Fig. 1 Variation of maximum pore diameter in the matrix with sintering time

1: The maximum pore diameter in the sintered matrix, measured *in situ* in the cell; 2: The maximum pore diameter in the sintered matrix, measured out of the cell

表 1 室温下用池体测得隔膜最大孔径

Table 1 Measured maximum pore diameter in the matrix by the pool at room temperature

Thickness of the matrix/mm	Applied gas	Measurement medium	Surface tension coefficient/ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	Capillary pressure/MPa	Pore diameter/ μm
0.4	N_2	Alcohol	0.02239	0.09	1.01

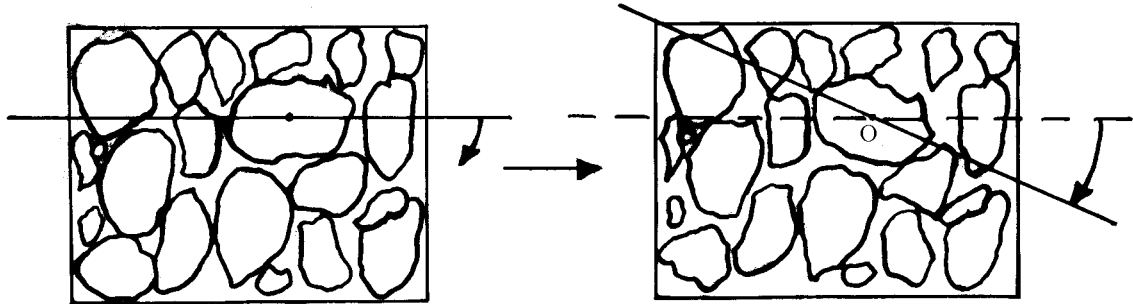


图 2 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 粉粒一端上的滑移动量引起粉粒某一角度的转动
Fig. 2 Slip moment on an end of $\alpha\text{-LiAlO}_2$ particle(o) with a rotating in an angle

在传统陶瓷烧结中, 晶格和界面扩散分别产生 Nabarrow-Herring 蠕变和 Cobble 蠕变 [5]. 蠕变逐步产生应力. 当应力大到一定程度, 便克服了晶界摩擦力, 发生晶界滑移. 因此产生这种滑移需要一烧结过程, 滑移不可能出现于烧结的开头. 由扩散引起的滑移随机或非随机出现于烧结过程中, 不同于以上多孔隔膜粉粒重排和滑移与烧结时间的关系.

3.2 外力促进粉粒重排和滑移

在图 1 把曲线 1 与 2 比较, 不难看出, 曲线 1 的隔膜最大孔径最大值比曲线 2 的小, 但此最大值随烧结时间下降速率却比曲线 2 的大 (以最大孔径最大值所在时间区内计). 这说明组装压力下浸满电解质烧结隔膜最大孔径较小, 但隔膜粉粒滑移的速率却反向高于常压下浸少量电解质烧结隔膜粉粒滑移的速率.

任意堆积的粉粒间存在着协同作用, 孔隙率高低不同的区域间存在着协同作用的差异. 若粉粒视为球体, 它们相互接触用图 3(A) 表示. 在组装压力下粉粒间协同作用发生改变, 它们的关系用下式来表示 [4],

$$p^* = -\gamma/r(G_o\Delta z + \Delta G_o\delta z) \quad (1)$$

p^* 为压力, γ 为粒子的表面能, r 为此粉粒的半径, G_o 为粉粒初始状态的协同作用函数, z 为致密度参数 (等于粉粒半径 r 除以两粒子中心之半距, $z = 1 + \delta z$; δz 为致密度参数的改变值, 并有 $\delta z = -\Delta L/2r$, 也为两粒子中心距的改变值). 由公式 (1) 可知, 组装压力促进粉粒间协同作用的改

变, 促使粉粒发生重排和滑移. 在垂直于隔膜面的电池组装压力 (2.4MPa) 和热膨胀力的情况下, 在局部高孔隙率区粉粒间发生了不同于膜体其它部位粉粒间协同作用, 在高孔隙率区边缘的粉粒上产生非平衡力, 促使粉粒发生重排和滑移.

在组装压力下, 粉粒重排不同于无外压力的自由状态下重排. 滑移过程中必将遇到阻力. 此时, 重排能量很快就传给周围的粉粒, 并且能量分散的区域长度远大于发生重排的粒子直径 [4]. 在这新区域内蕴酿着新的重排. 由于重排能量较快分散, 新重排作用强度也往往小于常压下重排作用强度. 因此在组装压力下隔膜最大孔径往往小于常压下隔膜最大孔径.

在浸满电解质烧结隔膜中, 存在好几种伴随机理, 如隔膜粉粒溶解-沉积机理 [9], 扩散机理等 [10]. 由于这些伴随机理的作用使隔膜粉粒协同作用改变的速率增加, 导致粉粒重排作用频率也增加. 浸满电解质烧结隔膜粉粒重排和滑移的抗力小于浸少量电解质烧结隔膜粉粒重排和滑移的抗力 [3].

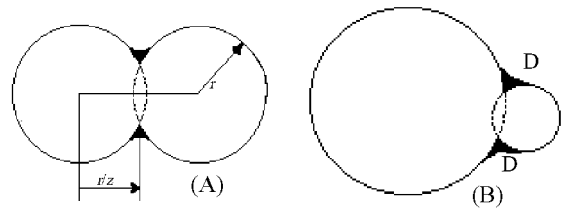


图 3 (A) 粉粒视为球体的相互接触, (B) 微粒与大粒子相互接触形成颈区 D

Fig. 3 (A) Mutual contact of the spherical powder particles and (B) the mutual contact of a micro-particle and a bigger particle forming neck zone D

因此前者滑移速率高于后者。

综上所述,随着压应力的适当升高,粉粒重排和滑移速率相应提高,但它们在原先反向提高,导致隔膜内缺陷的发展受抑和减小.这是由于粉粒重排控制着多孔隔膜初期烧结的缘故.同时还说明组装压力促进隔膜粉粒重排,但又有效地抑制和减小隔膜内缺陷的发展.相比之下,在传统陶瓷烧结中,随着应力的提高,蠕变速率线性升高.应力进一步提高,蠕变速率以指数规律升高^[3].这是与原先同向的升高.蠕变速率进一步升高,陶瓷内缺陷增多,裂纹积累,最后陶瓷破碎.这是由于扩散在一定范围内控制着陶瓷烧结的缘故.

3.3 伴随机理

由上可知,组装压力下浸满电解质烧结隔膜中粉粒重排成为多孔隔膜初期烧结的主要机理,而微粒溶解-沉积和 α -LiAlO₂扩散等成为伴随机理.由于粉粒重排和这些伴随机理的联合作用,一些隔膜物性发生变化.这些隔膜物性变化也不同于传统陶瓷烧结中由纯扩散引起的陶瓷物性变化.

3.3.1 α -LiAlO₂扩散

图4揭示了CO₂+O₂常压下浸少量电解质烧结的隔膜孔分布随烧结时间的变化.这些烧结隔膜最大孔径和它们随烧结时间的变化已示于图1曲线2.从图4和图1曲线2两者结合中可见,常压下浸少量电解质烧结隔膜最大孔径随烧结时间变小,而相应地它们的微孔随烧结时间变大,孔分布变窄.在通常隔膜粉粒堆积中,微粒埋藏于由大粒子构成的大孔中,并与大粒子接触.经过粉粒重排后,这种堆积状况相应改变——微粒与大粒子紧密接触或一微粒与多个大粒子接触.如图3(B)所示,微粒与大粒子接触形成颈区.由于颈区的曲率半径为负值,粒子表面和颈区之间产生化学位梯度.同时在表面张力作用下,粒子表面和颈区分别承受压缩和拉伸应力^[10].粒子上 α -LiAlO₂以多种方式向颈区迁移.由晶格扩散 α -LiAlO₂经过粒子内层向颈区扩散,同时由界面扩散 α -LiAlO₂穿越界面向颈区扩散.随之颈区变粗,粒子间距变短.由于微粒曲率半径小于大粒子的曲率半径,微粒表面的化学位和所受压缩应力高于大粒子表面的化学位和所受压缩应力;同时颈区所受剩余拉伸应力来自微粒的成分大于来自大粒子的剩余拉伸应力.所以在微粒上所进行的 α -LiAlO₂迁移速率高于在大粒子上所进行的.随之微粒变小、变矮,最终变为一大粒子.进而微孔变为大孔.但以上 α -LiAlO₂迁移速度是如此之慢以至用扫描电镜

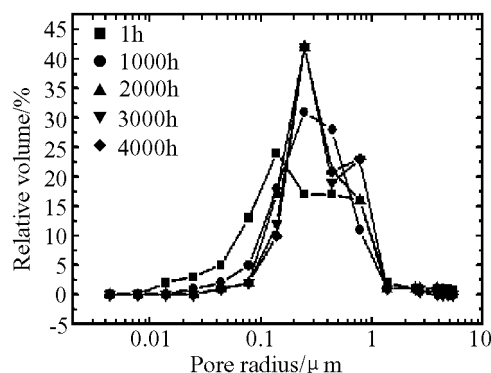


图4 在CO₂+O₂常压下浸少量电解质烧结的隔膜孔分布随烧结时间的变化

Fig. 4 Variation of pore-size distribution with sintering time for the sintered matrix impregnated with the less electrolyte under ordinary pressure of CO₂+O₂

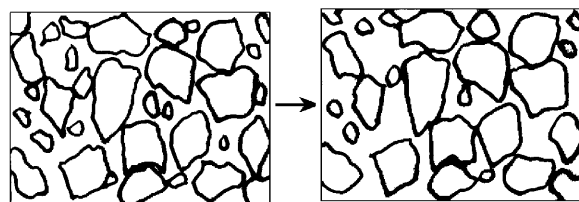


图5 一些 α -LiAlO₂微粒在熔融碳酸盐-电解质中的溶解-微沉积

Fig. 5 Dissolution-slight deposition of some α -LiAlO₂ microparticles bringing out in molten carbonate-the electrolyte

观察隔膜表面微孔形态时,观察不到烧结前后隔膜表面微孔形态发生的明显变化.

3.3.2 微粒溶解-微沉积

浸满电解质烧结隔膜中,根据 Ostwald ripening^[9],由于隔膜微粒的高表面能,微粒易溶解于电解质中.有 Gibbs—Thomson (或 Ostwald—Freundlich) 公式:

$$\ln[c(r)/c^*] = 2\phi V/\nu kTr \quad (2)$$

$C(r)$ 是半径为 r 的固体微粒溶解度, C^* 为标准状态下的平衡溶解度, ϕ 为与电解质接触的固体微粒的表面能, V 为固体克分子体积, k 为波耳兹曼常数, T 为绝对温标, ν 为固体溶质溶解在电解质中的离子数. 固体微粒越小,其表面能越高,在电解质中溶解度越高. 由于 α -LiAlO₂的密度高于 γ -LiAlO₂, α -LiAlO₂克分子体积 $<$ γ -LiAlO₂. 在相同条件下 α -LiAlO₂隔膜中粉粒在电解质中的溶解度低于 γ -LiAlO₂隔膜中粉粒. 在隔膜烧结初期, α -LiAlO₂微粒在电解质中溶解度可能低于其在平衡状态下的溶解度,其溶解产物的浓度可能低于平衡状态下的沉积浓度,因此还未发生明显的沉

积, 还未明显推动溶解-沉积反应链向前移动, 发生溶解-微沉积. 图 5 形象地表示了一些微粒溶于电解质, 发生溶解-微沉积. 如图 5 所示, 浸满电解质烧结隔膜中 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 微粒溶解, 部分微孔随之变大.

3.3.3 隔膜孔隙率提高

图 6 显示了 CO_2+O_2 常压下分别浸满和浸少量电解质烧结的隔膜孔隙率随烧结时间的变化. 从图 6 可见, 常压下浸满电解质烧结的隔膜孔隙率随烧结时间稍有增加, 而且比常压下浸少量电解质烧结的稍高. 后者孔隙率随烧结时间有所增加, 这主要是粉粒重排所致. 如图 5 所示, 由于 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 微粒在电解质中溶解-微沉积, 除以上所说微孔变大外, 还带来隔膜孔隙率有所增加. 常压下浸满电解质烧结的隔膜孔隙率比常压下浸少量电解质烧结的再有所增加. 这是隔膜粉粒重排和 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 微粒溶解-微沉积双重效果所致.

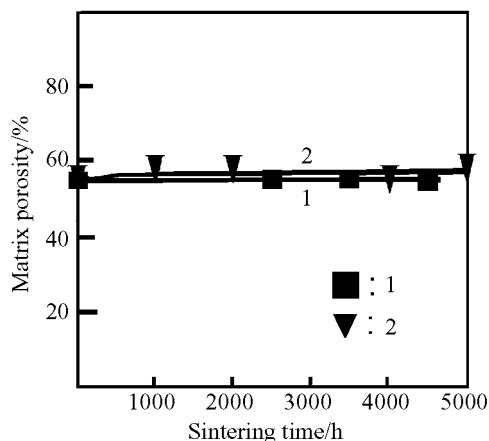


图 6 CO_2+O_2 常压下烧结的隔膜孔隙率随烧结时间的变化

Fig. 6 Variation of the matrix porosity with sintering time under the ordinary pressure of CO_2+O_2

1: The porosity of the sintered matrix impregnated with the less electrolyte; 2: The porosity of the sintered matrix fully impregnated with the electrolyte

组装压力下陶瓷粉料经长期烧结, 产生致密效果. 随着烧结, 其体积变化为^[4]

$$dV_i/dt = \pi p^* \Omega / kT [\alpha D_l r (1 - \tau_1^2 / z^2) + 2D_b \omega] \quad (3)$$

p^* 为平均压力, D_l 和 D_b 分别为晶格和界面扩散系数, Ω 为克原子(分子)体积, ω 为扩散区域长度, 其余符号物理意义同上. 于所有的接触区和 $1 < \tau < z$ 内, 由 (3) 式所得的体积变化为一负值. 说明经过高温烧结, 若陶瓷粉粒无重排发生, 其体积将减小, 达到致密化效果. 对以上 (3) 式进行积

分统计, 有

$$d\tau \Delta V = \pi p^* \Omega / kT \int_1^z [\alpha D_l r (1 - \tau^2 / z^2) + 2D_b \omega] \partial_\tau G(\tau) d\tau \quad (4)$$

积分得

$$\Delta V = \pi r^3 G_o (z-1)^2 (2z+1) / 3z^3 + C \pi r^3 (z-1)^3 (3z+1) / 12z^3 \quad (5)$$

式中 α 为近似 2 的几何常数, $G(\tau)$ 为与 τ 有关的协同作用函数, 其余符号的物理意义同上. 由于隔膜粉粒的重排, $d\tau < 0$, 意味着粉体内出现非协同堆积, 粒子间的距离增大, 粉体体积有了增加^[4]. 只要满足

$$z-1 < 4G_o(2z+1)/C(3z+1) \quad (6)$$

以上积分所得的体积元为正值. 说明在烧结中, 组装压力促进隔膜粉粒重排, 引起粉粒的非协同堆积, 使隔膜孔隙率有所增加, 产生非致密效果. 组装压力下充满电解质烧结隔膜中, 如上所说, 隔膜孔隙率随烧结时间应再有所增加.

3.4 隔膜初期烧结模型

由上结果可得多孔隔膜初期烧结模型—梯形模型, 并示于图 7. 在隔膜烧结初期, 组装压力下浸满电解质烧结隔膜中, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 粉粒发生重排和滑移. 由此隔膜最大孔径逐步变小. 又经粉粒重排和伴随机理的共同作用, 经烧结隔膜微孔变大, 平均孔径增大, 孔分布变窄, 同时孔隙率有所增加.

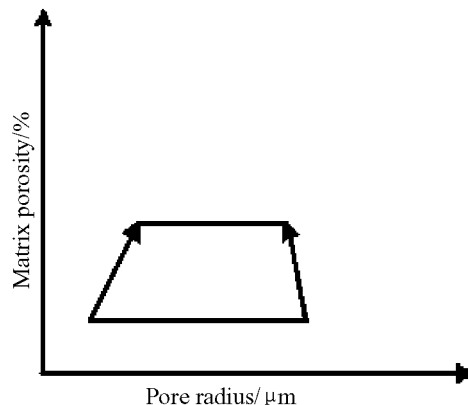


图 7 多孔隔膜初期烧结模型—梯形模型

Fig. 7 Sintering model of porous matrix—trapezium model in its initial sintering stage

4 结论

在多孔 (孔隙率 $\geq 50\%$) 隔膜烧结初期, 隔膜粉粒发生重排, 重排通过滑移来完成. 由此隔膜最大

孔径逐步变小. 组装压力下浸满电解质烧结隔膜中, 隔膜最大孔径和滑移速率分别小于和反向高于常压下浸少量电解质烧结的隔膜最大孔径和滑移速率. 组装压力促使隔膜粉粒发生重排, 但又有效地抑制和减小隔膜内缺陷的发展. 由于粉粒重排和伴随机理的共同作用, 经烧结隔膜微孔变大, 平均孔径增大, 孔分布变窄, 同时隔膜孔隙率有所增加. 以上多孔隔膜烧结行为和隔膜物性变化都不同于传统陶瓷烧结. 因此多孔隔膜初期烧结主要机理是粉粒重排, 其烧结模型为梯形模型.

参考文献

- [1] 周 利, 林化新, 程谟杰, 等. 电源技术, 2003, **27**: 24–27.
- [2] Takizawa K, Hagiwara A. *J. Power Sources*, 2002, **109**: 127–135.
- [3] 斯温 M V 著, 郭景坤, 等译. 陶瓷结构与性能 (材料科学技术丛书: 11 卷), 第一版. 北京: 科学出版社, 1998. 346–354.
- [4] Veringa H J. *J. Materials Science*, 1991, **26**: 5985–5995.
- [5] 李乃朝, 衣宝廉, 林化新, 等 (LI Nai-Chao, *et al*). 无机材料学报 (*Journal Inorganic Materials*), 1997, **12**: 211–217.
- [6] Lacovangelo C V, Pasco W D. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135**: 221–224.
- [7] 林化新, 衣宝廉, 李乃朝, 等. 电化学, 1998, **4**: 406–413.
- [8] Kinoshita K, Kucera G H. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, **129**: 216–220.
- [9] Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 7, Third Edition. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1979. 255–256.
- [10] 谭 毅, 李敬锋. 新材料概论, 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 227–228.