

文章编号: 1000-324X(2006)02-0420-07

熔融碳酸盐燃料电池 LiCoO_2 涂覆阴极的微观结构和性能

李 箭, 蒲 健, 肖建中

(华中科技大学材料科学与工程学院塑性成形模拟及模具技术国家重点实验室,
武汉 430074)

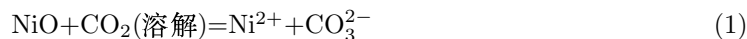
摘 要: 采用溶胶-凝胶技术, 制备了 LiCoO_2 涂覆的熔融碳酸盐燃料电池 NiO 阴极. 研究了 LiCoO_2 涂覆阴极的微观组织和在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 熔融碳酸盐中的溶解特性, 并对其电化学性能进行了测试. 结果表明 LiCoO_2 涂层有效地降低了 NiO 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 熔盐电解质中的溶解度和溶解速率, 对单电池的性能有所改善, 并在一定程度上抑制了 Ni 在电解质基板中的沉淀.

关 键 词: 熔融碳酸盐燃料电池; NiO 溶解; LiCoO_2 ; 阴极

中图分类号: TM 912 **文献标识码:** A

1 引言

熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 是一个将化石燃料中的化学能直接转化为电能电化学装置, 具有高效率和环境友好等特点, 以分散电站 (也可以并入电网) 的形式为民用、商业、工业和军事提供安全可靠的清洁电源. 就目前世界的发展状况而言, MCFC 技术已经进入了大规模的电站展示阶段, 距商业化仅一步之遥. 然而, 仍然存在着一些关键性的技术难题有待于克服, 其中包括 MCFC 的阴极材料. 在 MCFC 中, 通常选用 NiO 作为阴极材料. 纯 NiO 属 P 型半导体, 可以通过锂化增加其电子空穴浓度, 从而极大地增强 NiO 导电性, 使其满足作为 MCFC 阴极材料的需要. 制备阴极的原材料通常是金属 Ni 粉, 经烧结形成多孔的结构. 在 MCFC 升温的过程中, Ni 逐渐转变成 NiO . NiO 作为阴极材料的问题之一是在碳酸盐电解质中的溶解. 在工作温度 (650°C 左右) 下, 熔融状态的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 共晶电解质浸润 NiO 的表面, 与之反应, 生成锂化的 $\text{NiO}(\text{Li-NiO})$. 与此同时, NiO 缓慢地溶入电解质中. 在阴极气氛中, 由于 CO_2 的存在, 这个溶解过程将会加速进行, 其机制可由以下反应描述:



所生成的 Ni 离子将通过电解质基体向阳极扩散, 并与阳极气氛中的 H_2 反应, 被还原成金属 Ni , 在电解质基体中形成金属 Ni 团簇. 随着时间的延长, 这类金属 Ni 团簇有可能连接起来, 形成一个由阴极、经电解质、到阳极的电子通道, 使得 MCFC 电池内部短路^[1~4]. NiO 溶解的另一个危害是导致 NiO 颗粒的长大, 从而减少电极反应的表面积.

收稿日期: 2005-01-31, 收到修改稿日期: 2005-04-27

作者简介: 李 箭 (1961-), 男, 博士, 教授. E-mail: plumarrow@126.com

为了增强 NiO 在碳酸盐电解质中的化学稳定性, 研究者们多数采用掺杂和涂层的方法对 NiO 阴极材料进行改性^[5~16], 所选用的改性材料包括 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 CoO 、 MgO 、 ZnO , 以及稀土等氧化物. 长期以来, 研究者们一直认为 LiCoO_2 是很有可能替代 NiO 的阴极材料^[11,12,16~19], 其电化学性能与 Li-NiO 相似, 在熔融碳酸盐中的溶解度则远低于 NiO , 并且对 CO_2 的作用不敏感. 但是, 由于成本考虑和在阴极制备中的技术困难, 使得其在 MCFC 中没有得到广泛的应用. 然而, 作为 NiO 阴极的涂层材料, 研究者们对 LiCoO_2 有效地降低 NiO 在熔融碳酸盐中的溶解度和改善 NiO 阴极性能寄予了很高的期望. 溶胶-凝胶技术是一种制备薄膜涂层的常用方法. 首先是按比例配制含有所需金属阳离子的溶液, 并在适当的条件下使溶液逐渐干燥, 形成凝胶. 在随后的加热过程中得到相对致密的氧化物薄膜涂层. 对于涂覆多孔的 MCFC 阴极, 溶胶-凝胶技术具有其独特的优势, 可以均匀地覆盖所有暴露在熔融碳酸盐电解质中的表面.

在本文的研究中, 采用溶胶-凝胶技术制备了 LiCoO_2 涂覆的 MCFC 阴极, 并在 MCFC 的工作条件下, 研究这种 LiCoO_2 涂覆的 NiO 阴极在熔融碳酸盐中的化学稳定性和电化学性能.

2 实验过程

2.1 阴极制备

选用国际镍业公司 (Inco) 生产的一种羰基 Ni 粉作为制备多孔阴极的原材料. 首先将 Ni 粉松散地平铺在基板上, 并使其具有相同的厚度. 然后, 在还原气氛保护下烧结 ($\sim 800^\circ\text{C}$, 30min). 烧结后的多孔 Ni 板的孔隙率大约在 75% 左右.

2.2 溶液配制和相分析

选用金属无机盐 (如硝酸盐或醋酸盐等) 作为配制溶液的前驱体, 配制了几种有机溶剂溶液, 其步骤如下: 首先将柠檬酸溶解入异丙醇中, 形成清澈的溶液; 随后按化学计量加入一定量的 Li 盐和 Co 盐, 形成 Li-Co 溶液. 通过调节溶剂和溶质的比例控制溶液粘度和浓度. 所得溶液的浓度为 1mol , 粘度约为 25cps . 将部分配制的溶液缓慢加热到不同的温度 ($350\sim 550^\circ\text{C}$) 以形成陶瓷粉体, 作为相分析的样品. 使用 PANalytical 公司的 X'Pert Pro X 射线衍射仪鉴定所得陶瓷粉体的相结构.

2.3 涂层制备

将制备的多孔 Ni 板置入装有丙酮的容器中超声清洗, 清洗后在 60°C 的烘箱中干燥; 将干燥后的样品没入所配制的溶液中, 直到溶液完全充满多孔 Ni 板的孔隙, 随后将充满溶液的多孔 Ni 板放回烘箱中干燥, 使溶液胶凝, 得到表面被 Li-Co 凝胶所涂覆的阴极. 然后, 在大气环境的加热炉中逐渐升温至 500°C , 保温 2h 后, 冷却到室温. 在这个过程中, Li-Co 凝胶转变为 LiCoO_2 氧化物涂层.

2.4 阴极微观组织表征

应用 Philips 公司的 FEI Quanta 2000 扫描电子显微镜 (SEM) 和能损失谱 (EDS) 观察和鉴定 LiCoO_2 涂覆阴极的微观组织和成分, 从而确定涂层的厚度和微观组织特征.

2.5 Ni 的溶解

将涂覆前后的阴极分别置于熔融的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 共晶电解质中, 加热至 650°C , 在空气- CO_2 (70%~30%) 混合气氛中保温长达 800h. 在这个过程中, NiO 和涂层逐渐溶解. 定时

取出少量的电解质熔盐, 溶解在醋酸中. 应用原子吸收光谱确定其中的 Ni 和 Co 的含量.

2.6 单电池测试

用于测试的单电池尺寸为 $18\text{cm} \times 18\text{cm}$, 阴极分别为 LiCoO_2 涂覆阴极和传统的 NiO 阴极, 阳极为 Ni-Al 合金, 电解质基板为多孔的 LiAlO_2 , 其中填充共晶 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 熔盐. 测试用的阳极气氛为 $73\%\text{H}_2\text{-}18\%\text{CO}_2\text{-}9\%\text{H}_2\text{O}$, 测试用的阴极气氛为 $18\%\text{CO}_2\text{-}12\%\text{O}_2\text{-}67\%\text{N}_2\text{-}3\%\text{H}_2\text{O}$. 测试电流密度为 $160\text{mA}/\text{cm}^2$, 阴极与阳极的利用率为 75%. 在实验后期, 改变 CO_2 的分压, 从而检验 CO_2 浓度对 NiO 溶解的影响.

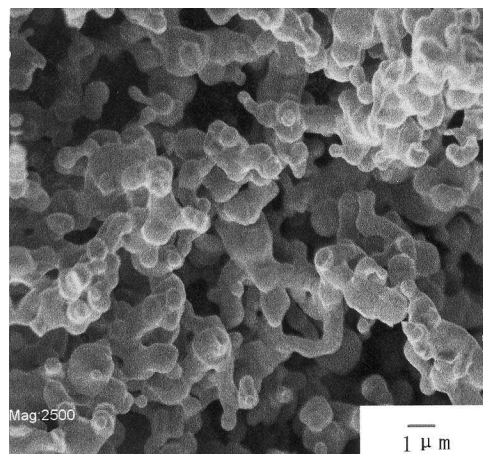


图 1 松散烧结后多孔金属 Ni 阴极的 SEM 形貌
Fig. 1 SEM micrograph of the sintered cathode in metallic Ni form

3 实验结果和讨论

图 1 是金属 Ni 分体松散烧结后形成的多孔阴极的显微组织. 它的孔隙率约为 75%. 转变为 NiO 后, 其孔隙率大约在 65% 左右. 原始的大孔将作为反应气体到达阴极活性表面的气体扩散通道. 氧化过程完成后, NiO 颗粒之间形成许多细小的孔隙, 从而极大地增加电化学反应的活性表面.

图 2 是溶液干燥后加热至 350°C (a) 和 500°C (b) 保温后所形成的陶瓷粉体的 X 射线衍射图谱. 从图中可以看出, 在 350°C 时, 还没有形成 LiCoO_2 相, 而主要是 CoO 和其他一些不确定的过渡相. 在 500°C 时, 则形成了单一的 LiCoO_2 相. 由此可以表明, 以该溶液制备的多孔阴极表面的涂层为 LiCoO_2 .

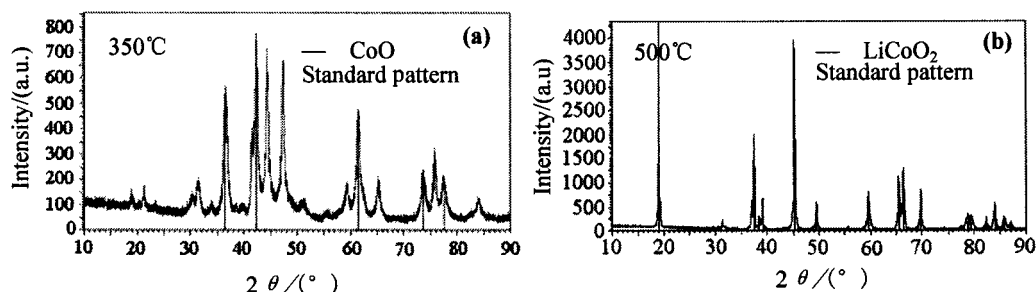


图 2 溶胶-凝胶技术制备的粉体的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of ceramic powers prepared by sol-gel process and sintered at different temperatures
(a) 350°C ; (b) 500°C

图 3 是涂覆阴极的显微组织. 在原来多孔 Ni 阴极的表面形成了一层非常均匀而且相对致密的涂层, 其厚度约为 $0.3\mu\text{m}$. 图 4(a) 和 (b) 是与图 3 中 A 和 B 位置相对应的 EDS 图谱. 在 A 位置, 仅有与 Ni 相对应的峰出现, 而在 B 位置, 同时出现了 Ni 和 Co 的峰 (Li 和 O 的原子量太小, EDS 无法测定). Ni 峰的出现是由于涂层太薄, 电子束穿透了涂层, 从而获得基体中 Ni 的信息. 综合分析图 2~4 所展示的结果, 可以看出, 应用溶胶-凝胶技术在多孔

Ni 阴极表面形成了一层均匀致密的 LiCoO_2 涂层. 图 5 是在 550°C 向涂覆阴极中填充了熔融 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 共晶电解质后涂覆阴极的微观组织. 在电解质填充的过程中, 由于温度的

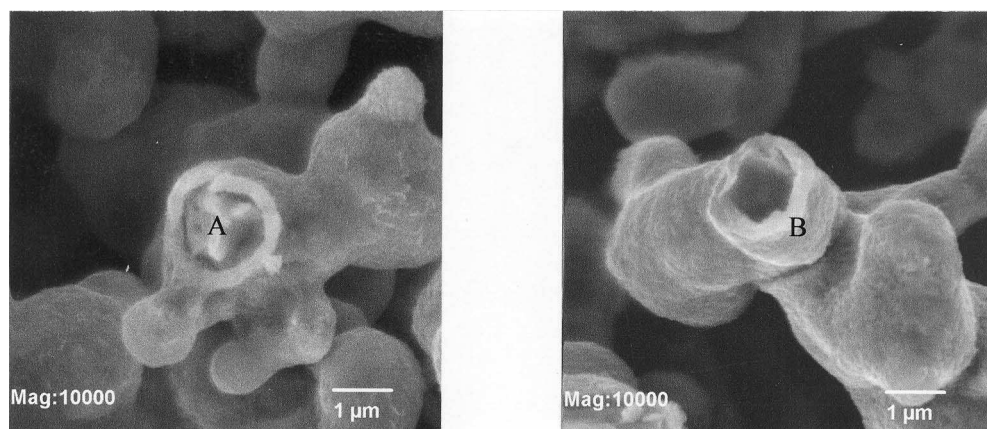


图 3 涂覆阴极的 SEM 微观组织形貌

Fig. 3 SEM micrographs of the coated cathode, showing a thin layer of coating

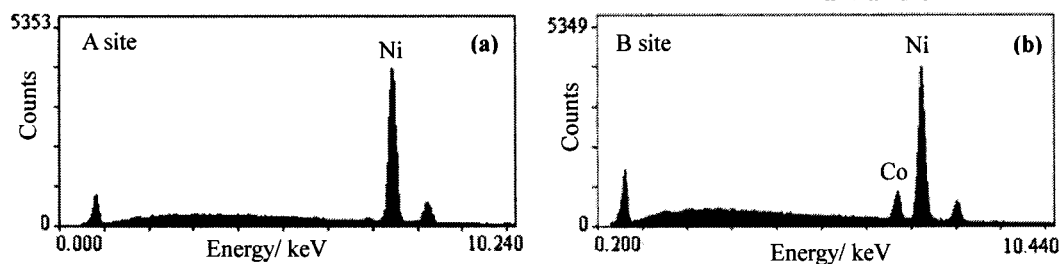


图 4 与图 3 中所示 A 和 B 相对应的 EDS 图谱

Fig. 4 EDS spectra corresponding to the A and B sites indicated in Fig. 3

(a) A site; (b) B site

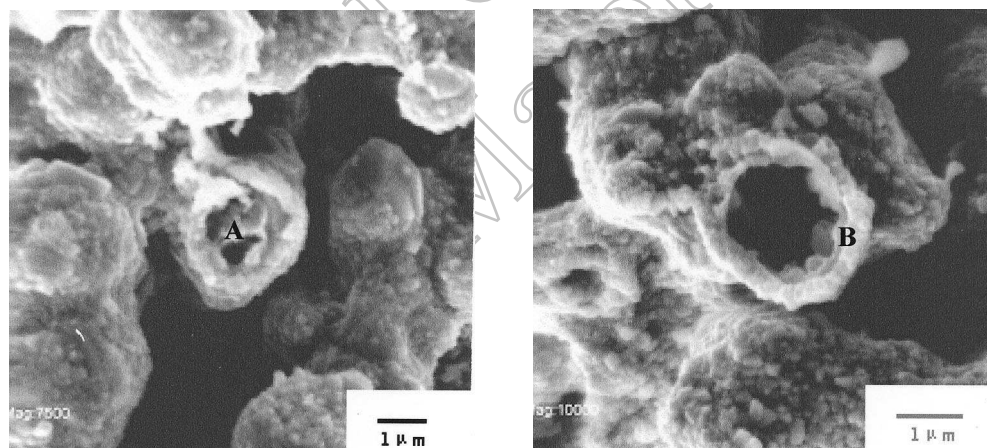


图 5 电解质填充后, 涂覆阴极的 SEM 微观组织相貌

Fig. 5 SEM microstructure of the cathode coated and electrolyte-filled

作用, 涂层中 LiCoO_2 的颗粒大小和形状变得更为明显, 但其微观结构特征仍然与未填充电解质的涂覆阴极基本一致, 涂层仍然包覆在 Ni 的基体上. 图 6(a) 和 (b) 中的 EDS 图谱 (A

位置和 B 位置) 表明了这一点.

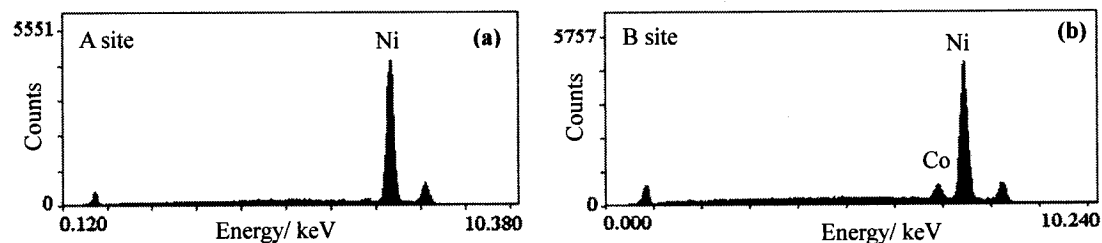


图 6 与图 5 中 A 和 B 位置相对应的 EDS 图谱

Fig. 6 EDS spectra corresponding to the A and B sites indicated in Fig. 5

(a) A site; (b) B site

图 7 展示了电解质熔盐中 Ni 的浓度与在 650°C 熔盐中保温时间的关系. 当溶解实验超过 160h 以后, 无论是 LiCoO_2 涂覆阴极还是未涂覆阴极, Ni 在熔盐中的浓度都达到饱和状态. Ni 在碳酸熔盐中的溶解本质上是一个动态平衡, 一方面是 NiO 溶解为 Ni 离子, 另一方面是 Ni 离子与碳酸根结合形成 NiO. 平衡时的浓度则为饱和浓度, 其值与溶液中离子的浓度积有关. 与未涂覆阴极相比, 涂覆阴极在电解质熔盐中 Ni 的溶解度降低了 50%. 在这种情况下, 所测得的 Co 的溶解度约为 $1.5 \times 10^{-6}(\text{mol})$. 正是这微量溶解的 Co 使得 NiO 溶解反应 (1) 的平衡向左移动, 降低了 Ni 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 碳酸盐溶体中的溶解度. 从溶液达到饱和前曲线的斜率来看, LiCoO_2 涂层不仅降低了 Ni 的溶解度, 同时也降低了 NiO 在熔盐中的溶解速率. 溶解度和溶解速率的降低将极大地减少 MCFC 电解质中的 Ni 离子数量, 从而减缓金属 Ni 在电解质基板中的沉淀. 若仅以电解质基板中的 Ni 沉淀来估计 MCFC 的使用寿命, 那么, 使用 LiCoO_2 涂覆阴极将使得 MCFC 的寿命提高一倍以上.

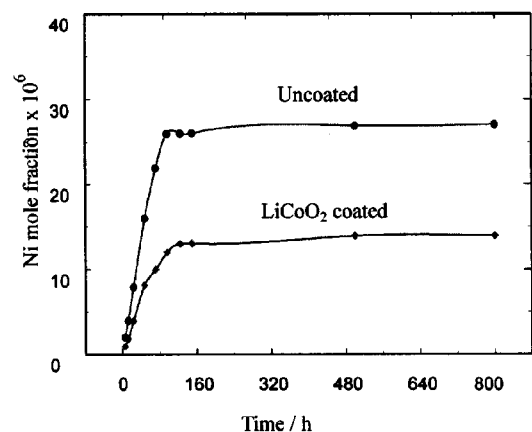


图 7 LiCoO_2 涂覆阴极和未涂覆阴极在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 共晶熔盐电解质中的溶解

Fig. 7 Ni dissolution of the LiCoO_2 -coated and uncoated Ni cathodes

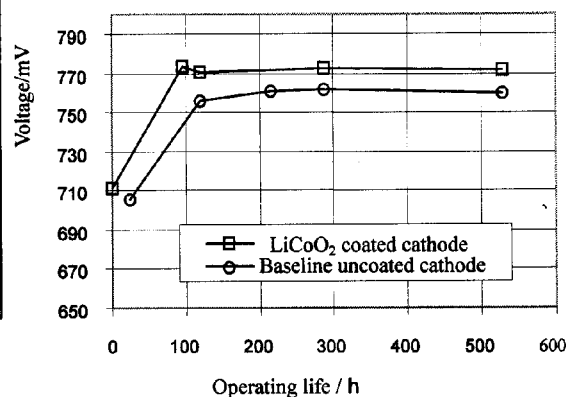


图 8 LiCoO_2 涂覆阴极和传统的 NiO 阴极对于单电池性能的作用

Ffig. 8 Single cell performance with LiCoO_2 coated cathode in comparison with the baseline, at $160\text{mA}/\text{cm}^2$ 75% anode and cathode gas utilization

图 8 比较了 LiCoO_2 涂覆阴极和传统 NiO 阴极对于单电池性能的作用. 在测试的初始阶段, 由于 NiO 的锂化过程进行不完全、单电池各部件 (电极和电解质基板) 中电解质的分

配还没有达到均衡, 所以输出电压相对较低. 经过约 120h 后, 单电池的性能趋于稳定. 在 $160\text{mA}/\text{cm}^2$ 的工作电流下, 输出电压分别为 772 和 760mV. 相对于使用传统 NiO 阴极的单电池而言, 使用 LiCoO_2 涂覆阴极的单电池具有较高的输出电压, 高出 12mV 左右. 这与以往的研究结果有所不同 [8]. 这种差别可能是由于涂覆在 NiO 阴极表面的 LiCoO_2 多少所引起的. 如果涂层太厚, 将会严重地减少多孔 NiO 阴极的孔隙率, 使得反应气体在阴极中的扩散阻力增大, 从而降低输出电压. 在本研究中, LiCoO_2 涂层的厚度仅为 $0.3\mu\text{m}$, 基本没有改变原 NiO 阴极的多孔结构. 这一测试结果在重复实验中被再一次证实.

在经过 500h 的测试之后, 将阴极气氛改变为 50% CO_2 -50% N_2 混合气体, 直至实验终止 (约为 1300h). 由反应 (1) 可以看出, 增加气氛中 CO_2 的浓度将加速 NiO 的溶解. 图 9 是经过 1300h 测试后, 使用 LiCoO_2 涂覆阴极的单电池横截面的光学显微组织. 在电解质基板的阳极一侧仍然可以观察到金属 Ni 的沉淀区域, 然而, 这与使用传统 NiO 阴极的单电池相比, Ni 沉淀的数量则有明显的减少. 为了进一步抑制电解质基板中 Ni 的沉淀, 可以通过多次涂覆, 适当地增加 LiCoO_2 涂层厚度.

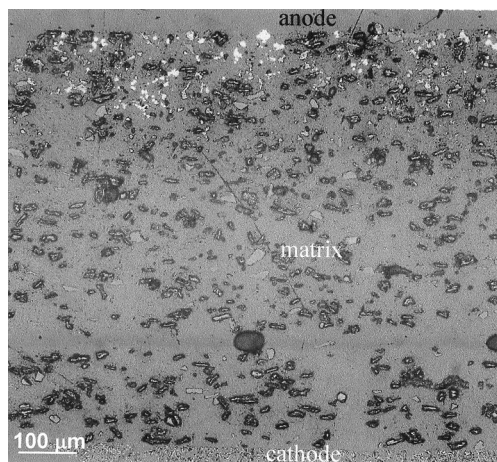


图 9 经过 1300h 测试后, 使用 LiCoO_2 涂覆阴极的单电池横截面的光学显微照片

Fig. 9 Optical micrograph of the cell components from the 1300h single cell test, showing the most severe area of Ni precipitation in the matrix

4 结论

1. 选用金属无机盐作为前驱体, 采用溶胶-凝胶技术制备了厚度约为 $0.3\mu\text{m}$ 的 LiCoO_2 涂覆阴极.
2. 在 650°C 和空气 70%- CO_2 30% 混合气氛中, LiCoO_2 涂层有效地降低了 NiO 在 Li_2CO_3 - K_2CO_3 共晶体电解质熔盐中的溶解度和溶解速率, 溶解度降低约 50%.
3. 使用 LiCoO_2 涂覆阴极, 单电池显示了更为优越的性能, 并在一定程度上抑制了 Ni 在电解质基板中的沉淀.

参考文献

- [1] Baumgartner C E, Arendt R H, Iacovangeo C D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131** (10): 2217-2220.
- [2] Kunz H R, Pandolfo J W. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139** (6): 1549-1555.
- [3] Mugikura Y, Abe T, Yoshioka S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (9): 2971-2977.
- [4] Yoshioka S, Urushibata H. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144** (3): 815-822.
- [5] Kuk S T, Kwon H J, Chun H S, et al. In: *Proceeding of Fuel Cell Seminar*. Florida: Courtesy Associates Inc, 1996. 367-370.
- [6] Fukui T, Okawa H, Hotta T, et al. In: *Proceeding of Fuel Cell Seminar*. California: Courtesy Associates Inc, 1998. 210-213.

- [7] Nam S W, Hong S A, Oh I H, *et al.* In: Proceeding of Fuel Cell Seminar. California: Courtesy Associates Inc, 1998. 142–145.
- [8] Nam S W, Kim S G, Oh I H, *et al.* In: Hemmes K, Lindbergh G., Selman J R, *et al.*, eds. Molten Carbonate Fuel Cell Technology V, New Jersey: The Electrochemical Society, 1999. 253–262.
- [9] Li F, Chen H, Wang C, *et al.* *J. Electroanalytical. Chemistry.*, 2002, **531** (1): 53–60.
- [10] Hong M Z, Bae S C, Lee H S, *et al.* *Electrochimica. Acta.*, 2003, **48** (23): 4213–4221.
- [11] Wijayasinghe A, Bergman B, Lagergren C. *Electrochimica. Acta.*, 2004, **49** (26): 4709–4717.
- [12] Kim S G, Yoon S P, Han J, *et al.* *Electrochimica. Acta.*, 2004, **49** (19): 3081–3089.
- [13] Ryu B H, Han J, Yoon S P, *et al.* *Journal of Power Sources*, 2004, **137** (1): 62–70.
- [14] Han J, Kim S G, Yoon S P, *et al.* *Journal of Power Sources*, 2002, **106** (1-2): 153–159.
- [15] Huang B, Li F, Yu Q, *et al.* *Journal of Power Sources*, 2004, **128** (2): 135–144.
- [16] Matsuzawa K, Mizusaki T, Mitsushima S, *et al.* *Journal of Power Sources*, 2005, **140** (2): 258–263.
- [17] Lagergren C, Lundblad A, Bergman B. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141** (11): 2959–2965.
- [18] Tennakoon T, Lingberg B, Bergman B. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144** (7): 2296–2301.
- [19] Giorgi L, Moreno A, Pozio A, *et al.* In: Hemmes K, Lindbergh G., Selman J R, *et al.*, eds. Molten Carbonate Fuel Cells V, New Jersey: The Electrochemical Society, 1999. 265–286.

Sol-gel LiCoO_2 Coated Cathode for Molten Carbonate Fuel Cells

LI Jian, PU Jian, XIAO Jian-Zhong

(State Key Lab of Plastic Forming Simulation and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Sol-gel technique was employed to apply LiCoO_2 coating to the state-of-the-art cathode of molten carbonate fuel cells. The effect of LiCoO_2 coating on the NiO dissolution in eutectic $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ molten carbonate, single cell performance and the Ni precipitation in electrolyte matrix was investigated. The results show that LiCoO_2 coating can effectively reduce the solubility and dissolving ratio of NiO in $\text{Li}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ molten salt, enhance the performance of the single cell, and inhibit Ni precipitation in the electrolyte matrix to certain extent.

Key words NiO dissolution; LiCoO_2 ; cathode; molten carbonate fuel cells