

文章编号: 1000-324X(2003)01-0156-07

多孔镍和多孔氧化镍在熔融碳酸盐中原位形变行为的研究

陈丽江, 林昌健, 冯祖德, 程璇

(厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 熔融碳酸盐燃料电池在开始运行初期, 承受一定负荷的多孔镍在转化为多孔氧化镍阴极的过程中往往会受到较严重的形变破坏, 对电池的使用性能和寿命造成不良影响. 本文采用一套自行设计研制的 LVDT 位移测试系统, 对多孔镍和多孔氧化镍在恒载荷下的形变行为进行初步研究. 结果表明, 加载下的多孔镍在熔融碳酸盐中进行原位氧化、锂化时其形变最为严重; 而经预先氧化锂化的多孔镍在相同实验条件下形变相对较小. 多孔氧化镍在不同实验条件下的形变总体上均不明显. 研究结果对防止 MCFC 阴极材料的形变破坏有重要指导意义.

关键词: 熔融碳酸盐; 多孔镍; 形变; 氧化; 锂化; 氧化镍

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

1 引言

熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 是一种高效化学能转化为电能的装置, 有着十分广阔的应用前景^[1~4], 尤其适合我国煤产量丰富的国情. 但是高温下的碱金属盐具有较强的腐蚀性, 导致材料及电池寿命降低, 其中氧化镍阴极的溶解及其造成的短路问题是限制电池寿命的最主要因素之一. 关于氧化镍阴极在运行中的溶解机理及新的替代材料方面的研究已有不少报道^[5~7]. 研究表明, 氧化镍阴极的溶解实际是一个较缓慢的化学过程, 与电解质组分、气体组成及温度等密切相关; 随着运行时间的增长, 溶解的镍离子会在电解质基板阳极侧被还原为金属镍沉积下来, 最终造成短路, 使电池性能严重恶化. 另一方面, NiO 阴极材料在电池堆自重产生的负荷下也会发生形变, 造成材料破坏, Murai 等人对此进行了相关研究^[8]. 但是在 MCFC 电池堆的实际工艺中, 氧化镍阴极通常是由多孔镍在电池堆启动时现场进行氧化和锂离子掺杂 (即锂化) 过程而得到的, 而在此阶段电池堆通常会发生收缩形变, 并造成电池系统的失效或性能的下降. 目前对该过程形变破坏的研究为数较少. 为了探明多孔镍阴极材料形变破坏机理并了解形变行为及主要影响因素, 本文采用 LVDT 位移测试系统, 对模拟实际电池运行条件 (如温度、气氛及碳酸盐) 下, 多孔镍和多孔氧化镍在恒载荷下的形变行为进行了初步研究.

2 实验

2.1 仪器与试剂

Hitachi S-520 扫描电子显微镜 (SEM), ESCALAB MK-II X 射线光电子能谱仪 (XPS). 自制可控温控气氛的原位 LVDT (电感耦合位移测试) 系统. Li/K (62:38 mol%) 共融碳酸盐电

收稿日期: 2002-01-09, 收到修改稿日期: 2002-02-19

基金项目: 国家自然科学基金 (59525102)

作者简介: 陈丽江 (1974-), 女, 博士研究生. E-mail: ljchen@yanan.xmu.edu.cn

解质由美国能源公司 (ERC) 提供.

2.2 样品及制备

多孔 Ni 实验样品孔隙率为 70%, 厚度和面积分别为 0.909mm 与 1cm². 多孔 NiO 样品是将多孔 Ni 片在空气中于 1073K 加热 7h 制得的. 经 X 射线衍射分析, 证明是 NiO 晶体. NiO 样品的厚度为 0.926mm.

预先锂化的多孔氧化镍和多孔镍样品是在不加载的条件下将多孔 NiO 和 Ni 片在 923K 及比例为 0.20:0.15:0.65 的 CO₂, O₂, N₂ 的混合气氛中浸入 Li/K 共融盐中处理 20h 而获得.

2.3 原位形变测试实验

形变实验是在自行研制的原位 LVDT 位移测量系统中进行, 该装置可控制反应气氛和工作温度, 图 1 是测量系统的组成图. 实验是将面积为 1cm² 的研究样品与 2g Li/K 碳酸盐电解质一起放入不锈钢容器中的氧化铝坩埚内, 负载是通过 Al₂O₃ 棒及垫片加到样品上, 实验中负载均是在升温前就已施加. 实验的混合气体以 50mL/min 的流速通过容器. 当到达实验温度时体系被平衡约 60min 后, 样品的厚度变化由 LVDT 测试仪检测并由与系统连接的计算机记录数据. 实验温度和气氛主要为模拟电池实际运行体系, 即在 923K 和 CO₂, O₂ 及 N₂ 的混合气氛下. 详细的实验条件及实验样品可参见表 1.

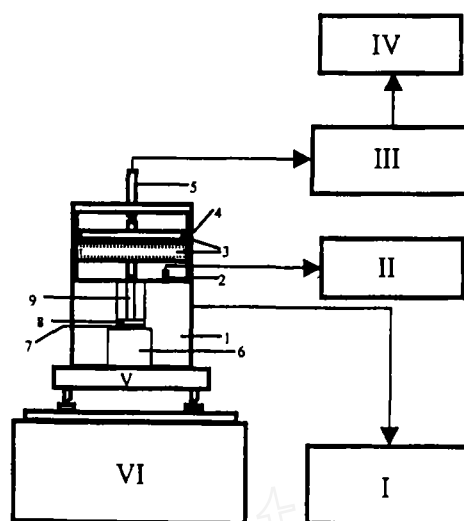


图 1 形变测试系统示意图

Fig. 1 Schematic of the deformation-testing system

I : Gas-controlling apparatus; II : Temperature-controlling apparatus; III : LVDT apparatus; IV : Computer (for data acquisition); V : Adjustable level-support; VI : Stable table

1. Stainless steel vessel; 2. Thermocouple; 3. Weight; 4. Steady frame of loading; 5. LVDT sensor; 6. Al₂O₃ support; 7. Sample; 8. Al₂O₃ disks; 9. Al₂O₃ rod

表 1 研究样品及实验条件

Table 1 Samples and testing conditions

Testing No.	Testing sample	Carbonate electrolyte	Atmosphere /1.01×10 ⁵ Pa	Temperature/K	Stress /10 ⁵ N·m ⁻²	Testing time/h
1	NiO	Absence	Air	923	3.43	70
2	Ni					
3	NiO	2g Li/K	Mix atmospheres	923	3.43	70
4	Ni					
5	Pre-lithiated NiO (from NiO)	eutectic carbonate	CO ₂ :O ₂ :N ₂ 0.20:0.15:0.65	923	3.43	70
6	Pre-lithiated NiO (from Ni)					

2.4 扫描电镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 实验

形变实验结束后, 多孔 NiO 和 Ni 样品经去离子水除去覆盖在样品表面上的碳酸盐电解质后, 进行 SEM 和 XPS 测试.

3 结果和讨论

3.1 原位形变测试实验

实验 1、2 分别研究了面积为 1cm^2 的多孔 NiO 和多孔 Ni 片在不存在碳酸盐电解质

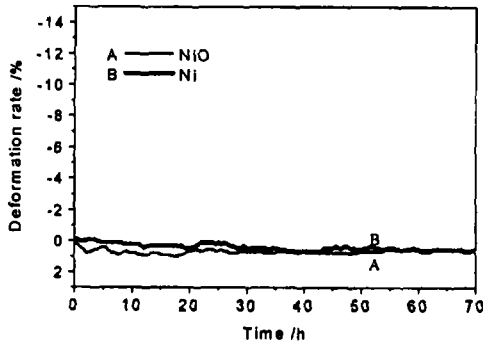


图 2 多孔氧化镍和多孔镍在无碳酸盐存在和空气气氛下于 923K 和 $3.43 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 应力下的形变曲线

Fig. 2 Deformation curves obtained under $3.43 \times 10^5 \text{N/m}^2$ load and 1 atm air at 923K in the absence of Li/K carbonate

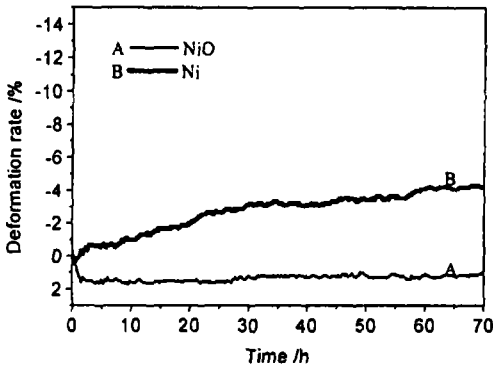


图 4 预先锂化的多孔氧化镍和多孔镍熔融碳酸盐和混合气氛中于 923K 和 $3.43 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 应力下的形变曲线

Fig. 4 Deformation curves of pre-lithiated NiO and Ni under $3.43 \times 10^5 \text{N/m}^2$ load and 1 atm mix atmospheres at 923K in the presence of Li/K carbonate

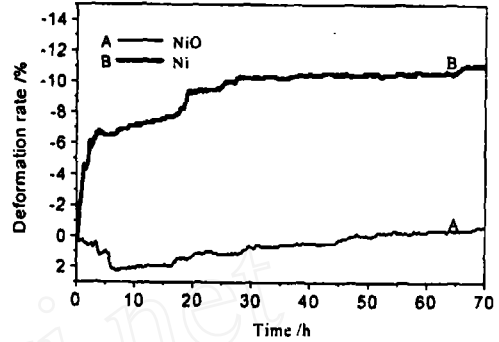


图 3 多孔氧化镍和多孔镍在熔融碳酸盐和混合气氛中于 923K 和 $3.43 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 应力下的形变曲线

Fig. 3 Deformation curves of NiO and Ni under $3.43 \times 10^5 \text{N/m}^2$ load and 1 atm mix atmospheres at 923K in the presence of Li/K carbonate

时, 于 923K 和空气气氛中加载下的形变行为. 图 2 表明相同负载下经 70h 实验考察的 NiO 和 Ni 片二者的形变均不明显, 厚度略有增加, 可能是氧化或进一步氧化所致. 这说明当熔融碳酸盐不存在时, 多孔 Ni 片在负载下的氧化过程, 并不会导致明显的形变.

实验 3 和 4 则是在熔融碳酸盐存在的条件下, 于 923K 和 CO_2 , O_2 及 N_2 的混合气氛中进行的. 图 3 中的曲线 A 和 B 显示出 NiO 和 Ni 在该实验条件下形变行为的明显差异. 需要注意的是, 本实验均是在数据采集前, 负载已施加到样品上相当长的时间, 因此单纯由于加载对多孔试样引起的形变已成为次要因素. 所以曲线体现的主要是不同的变化历程及实验条件的影响. 图 3 中的曲线 A 在实验初始的 5h 里随时间下降, 即向正方向变

化, 这很可能一方面是由于熔融的 Li/K 碳酸盐中的 Li 离子掺杂进入 NiO 并占据其中的 Ni 离子空位, 即发生锂化过程而引起 NiO 体积膨胀, 另一方面由于 NiO 的进一步氧化带来的体积膨胀所致. 随后曲线缓慢上升, 表明在后来的过程中 NiO 发生了缓慢的收缩形变. 相反, 曲线 B 在初始时, 尤其在前 5h 呈迅速上升趋势, 直至实验进行约 20h 后才逐渐趋于平坦, 此时锂化的氧化镍可能初步形成. 对比分析的结果表明当多孔 Ni 在加载下进行原位氧化、锂化过程时其形变相当严重, 而 NiO 在相同条件下, 则形变相对小得多.

在相同实验条件下进行的实验 5 和 6, 是在相同条件下将多孔 NiO 与 Ni 片在不加载的情况下, 于熔融盐中进行 20h 的预氧化锂化后, 再加载进行形变实验. 如图 4 所示, 预先被锂化的 NiO 几乎观察不到明显的形变; 而多孔 Ni 在预氧化锂化后其形变相对较为明显, 但与加载下氧化锂化的多孔 Ni 的形变相比要小得多.

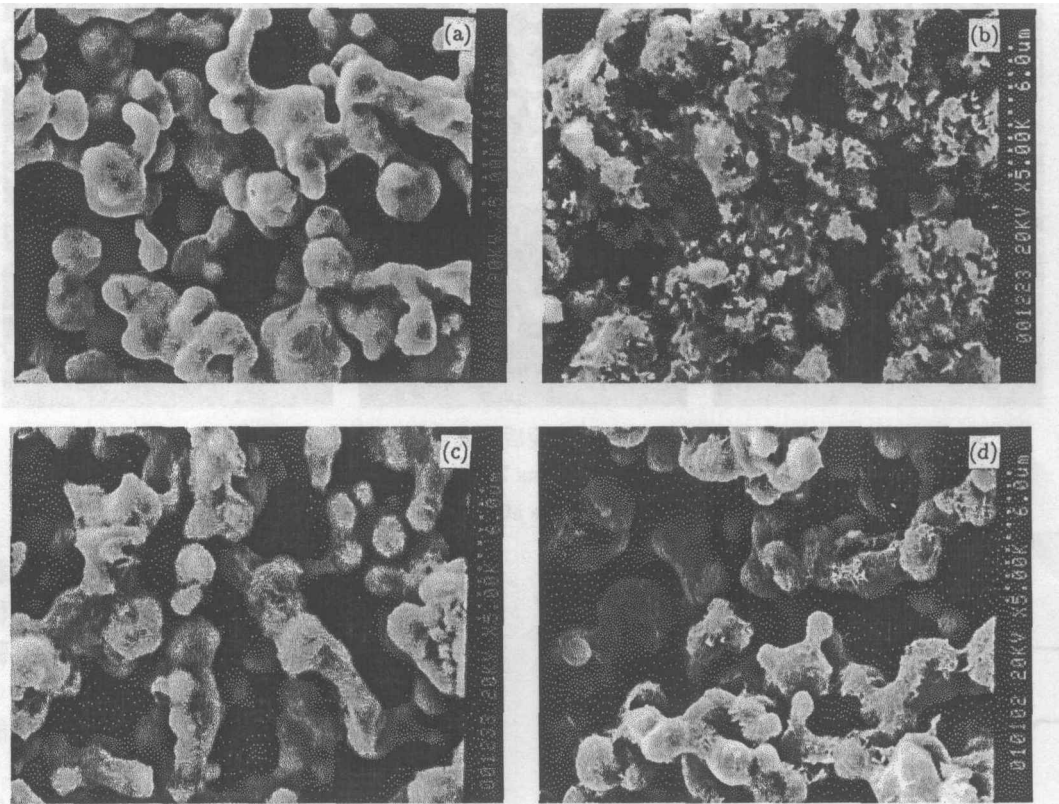


图 5 初始的及不同形变实验后多孔镍样品的 SEM 形貌图

Fig. 5 SEM photographs of porous Ni samples before and after tests

(a) Green porous Ni; (b) Ni sample after Test 4; (c) Ni sample after Test 6; (d) Ni sample immersed in carbonate for 100h without loading under the same temperature and atmospheres as that in Test 4 and 6

3.2 扫描电镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱研究 (XPS)

实验后的样品在去除覆盖在其表面的碳酸盐电解质后进行 SEM 和 XPS 表征测试. 图 5(a)、(b) 和 (d) 分别表示初始的多孔 Ni 以及进行实验 4 和 6 后的多孔 Ni (实际为锂化的氧化镍) 的 SEM 图. 为了更好地研究实验中的负载对样品的影响, 在相同温度和气氛中, 当不存在负载时将多孔 Ni 片浸入熔融碳酸盐中 100h, 图 5(c) 为样品表面去除碳酸盐后的 SEM 形貌. 从 SEM 图中可观察到未进行实验的初始 Ni 样品为轮廓清晰的枝脉状多孔结构; 而 Ni 晶粒的形状并没被观察到, 主要是由于在多孔 Ni 片生产过程中使用的浇铸剂等将各晶

粒胶连一起造成的. 图 5(c) 和 (d) 中显示的 Ni 样品形貌基本保持了与初始 Ni 相似的枝脉状结构, 且基体轮廓较为清晰, 但有少数针状突起在表面生成. 与此形成对比, 图 5(b) 结果展示, 经实验 5 后 Ni 样品形貌已发生了明显改变, 初始的枝脉形状已不明显, 多孔结构的基体轮廓变得模糊, 并且表面有大量针状突起生成. X 射线能谱 (X-ray EDS) 仪分析结果表明, 针状突起的主要成分为镍和氧元素. 据此推测, 这些突起部位可能是由溶解的二价镍离子与熔融盐中的氧离子结合并沉淀在基体表面形成的, 在 Murai 等人的研究中也类似的现象发生^[8]. 上述结果表明, 多孔 Ni 在进行氧化、锂化过程时, 若在初始的 20h 中施加负载, 则多孔 Ni 片的结构破坏相当严重. 图 6 显示出未经实验和实验后的 NiO 样品间

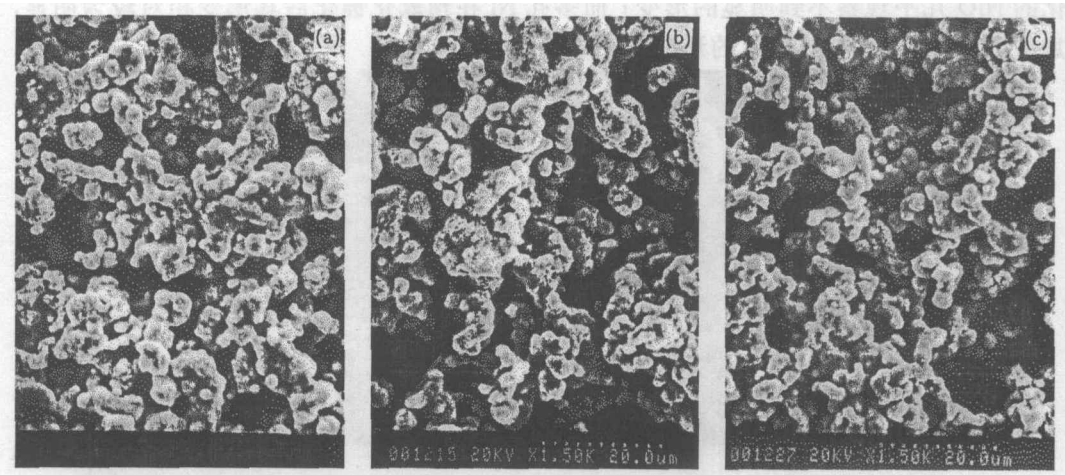


图 6 初始的及不同形变实验后多孔氧化镍样品的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM photographs of porous NiO samples before and after tests

(a) Prime porous NiO; (b) NiO sample after Test 3; (c) NiO sample after Test 5

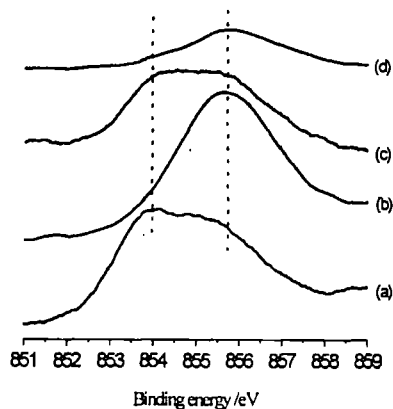


图 7 实验后的多孔镍和多孔氧化镍样品的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS Ni_{2p} region for post-experimental NiO or Ni samples

(a) NiO after Test 3; (b) Ni after Test 4; (c) NiO after Test 5; (d) Ni after Test 6

的形貌并无明显差异. 这表明 NiO 在加载下进行锂离子掺杂过程时, 仍具有较好的稳定性. 显然, SEM 表征结果与形变测试实验的结果有很好的 consistency.

实验后的样品成分由 X 射线光电子能谱进行分析. 其中 Ni 元素的 XPS 谱峰如图 7 所示. 根据实验手册报道 NiO 的 Ni_{2p} 谱峰位置约为 854.3eV, 而 Ni₂O₃ 的 Ni_{2p} 谱峰则出现在 855.8eV. 结果表明, 尽管多孔 Ni 在实验 4 和 6 中的形变行为及其结构形貌差异较大, 但二者表层的成分却极为相似, 即 Ni 主要为三价. 而 NiO 在实验 3 和 5 结束后, 其表层成分则是二价与三价镍的混合. 这可能是由于 Ni 在熔融碳酸盐电解质中进行氧化锂化时, 锂化过程相对容易进行, 从而导致多数二价镍转化为三价镍; 与此相比, NiO 在熔融盐中的锂离子掺杂过程相对较慢, 使得表层中仍有较多二价镍存在.

探明多孔镍转化为锂化的 NiO 阴极材料的过程, 有助于控制工艺条件, 获得性能良好、稳定工作的阴极材料. M.S.Yazici 和 J.R.Selman 等人研究了金属镍片在熔融盐中的氧化过程(无负载)^[9~12], 确定该过程分为三个阶段, 并且在氧化和锂化的早期阶段, 许多氧化产物碎裂在熔融盐中. 据此可以推测, 实验 4 中当多孔 Ni 在氧化锂化的早期阶段表面形成 NiO 薄层时, 施加负载将加速 NiO 层的碎裂而导致严重的形变. 另一方面, 随着氧化过程的深度进行, 大量镍空位的产生造成点缺陷, 也可促使形变发生. 而 NiO 的较小的蠕变主要是由于样品的相对完全的氧化以及具有一定厚度的氧化层, 使得在熔融盐中有相当的稳定性. 采用原子吸收光谱 (ABS) 测定了实验 4 和 6 结束后的熔融盐中镍离子浓度, 发现前者的浓度较后者大得多. 这一结果证实了多孔 Ni 样品发生严重形变时, 同时有相当量的镍从样品中溶解出来并以镍离子形式存在于熔融盐中.

4 结论

1. 在模拟实际电池运行的条件下, 加载下的多孔 Ni 在熔融碳酸盐中进行原位氧化、锂化时会发生严重形变, 并有大量镍离子溶入碳酸盐.

2. XPS 与 SEM 结果表明加载并不会对多孔 Ni 氧化锂化后的组成成分造成影响, 但却使其微观形貌发生明显改变.

3. 总体上, 多孔 NiO 在各种实验条件下形变均不显著, 且形貌结构也无明显改变.

4. 根据实验结果, 可提议在 MCFC 开始运行时, 将 Ni 基体阴极在电解质未熔融时先进行一段时间的预氧化, 然后再升至工作温度将其转化为锂化 NiO 工作阴极. 由此, 既可以减少 MCFC 电池堆的过早破坏, 也可以防止由此产生的大量溶出的镍离子过早沉积在电解质基板上, 而成为电池最终短路的潜在危害.

参考文献

- [1] K. ohta Yamada, Isamu Uchida, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **385**: 57-61.
- [2] Giorgi L, Carewska M, Patriarca M, *et al. J. Power Source*, 1994, **49**: 227-243.
- [3] Plomp L, Sitters E F, *et al. J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138** (2): 629-630.
- [4] Lee G L, Selman J R, *et al. J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140** (2): 390-396.
- [5] Seung Aaek Kuk, Young Seck Song, *et al. J. Power Source*, 1999, **83**: 50-56.
- [6] Takehisa Fukui, Satoshi Ohara, *et al. J. Power Source*, 2000, **86**: 340-346.
- [7] Beizeng Fang, Hong Chen. *J. Electroana. Chem.*, 2001, **50**: 128-131.
- [8] Murai M, Takizawa K, *et al. J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** (8): 2481.
- [9] Yazici M S, Selman J R. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **457**: 89-97.
- [10] Yazici M S, Selman J R. *Solid State Ionics*, 1999, **124**: 149-160.
- [11] Tomcayk P, Mosialek M. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **463**: 72-77.
- [12] Yoshiyuki Izaki, Yoshihiro Mugikura. *J. Power Sources*, 1998, **75**: 236-243.

In Situ Investigation on the Deformation of Porous Nickel and Porous Nickel Oxide in Molten Carbonate

CHEN Li-Jiang, LIN Chang-Jian, FENG Zu-De, CHENG Xuan

(Institute of Chemical and Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: At the early stage of MCFC operation, the porous Ni-based cathode subjected to the load of cell stack may deteriorate in the process of its transformation to the working lithiated NiO cathode, which will result in the potential damage to the cell performance and lifetime. In this study, a home-made LVDT displacement-measuring system was set up and applied in in situ deformation experiments. The deformation behaviors of porous NiO and Ni plaques were investigated under the simulating conditions of MCFC operation. The experimental results indicate that the porous nickel deforms most severely when it is in situ oxidized and lithiated under loading. However, under the same conditions the deformation of porous nickel which is pre-lithiated and oxidized before a load is applied is much less. In contrast, the in situ deformation of the porous nickel oxide is not significant as a whole.

Key words molten carbonate electrolyte; porous nickel; deform; oxidization; lithiation; porous nickel oxide