

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0092- 03

碳酸盐熔盐燃料电池的 NiO 阴极溶解^①

阎立诚, 吴炯文, 陆文聪, 丁益民, 方建慧, 陈念贻

(上海大学 化学系熔盐化学研究室, 上海 201800)

摘 要: 碳酸盐熔盐燃料电池阴极材料 NiO 在熔盐电解质中的溶解, 是该技术能否实用的关键之一。实验表明, NiO 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐中的溶解度在 CO_2 气氛和 650 °C 条件下约为 5×10^{-6} (摩尔分数)。LiFeO₂ 或 NaFeO₂ 的添加虽能降低 NiO 浓度, 但在 CO_2 气氛下会分解生成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

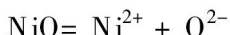
关键词: 熔盐燃料电池; NiO; 溶解度

中图分类号: TQ153.2

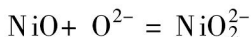
文献标识码: A

碳酸盐熔盐燃料电池 (Molten Carbonate Fuel Cell, 简称 MCFC) 以 NiO 材料为阴极, 多孔 Ni 为阳极, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 系或 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 系熔盐为电解质, 可用含 CO 和 H₂ 的普通煤气为燃料发电, 其效率远高于火力发电, 是很有希望的清洁能源, 但在其工业化过程中, 尚有几个技术关键未彻底解决, 其中之一是: NiO 在熔盐中有微小溶解度, 电池长期运行中, NiO 逐步溶解, 扩散至隔膜中, 还原成金属镍造成短路, 从而缩短了电池的寿命^[1, 2]。解决的可能方法有改变熔盐成分以降低 NiO 溶解度或添加铁酸盐以抑制 NiO 溶解等^[1~6]。

据文献[2], NiO 在碳酸盐熔盐中的溶解机理是, 在温度较低、 CO_2 分压较大时为“酸性溶解”:



温度较高或 CO_2 分压较小时为“碱性溶解”:



在 MCFC 条件下以酸性溶解为主, 即以 Ni^{2+} 形式溶入熔盐。按我们以前提出的熔盐溶液静电统计模型^[5], 当熔盐中其它阳离子的电荷半径比较大时, Ni^{2+} 的静电势能应升高, 故 NiO 溶解度应降低。对于碱性溶解过程, 因生成的是 2 价阴离子, 当熔盐中阳离子电荷半径比较大时, NiO_2^{2-} 的静电势能应降低, NiO 溶解度应升高。为了比较用 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 系代替 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 系的效果, 测定了 NiO 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 系中的溶解度, 并将其与 NiO 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 系熔盐中的溶解度作对比。

据文献[7], 有作者建议在 MCFC 中添加 LiFeO₂, 以在短期内能减少 NiO 的溶解, 但对其机理未深究。为此, 我们考查了 LiFeO₂ 和 NaFeO₂ 在

MCFC 条件下的行为, 为这一技术方案提供参考信息。

1 实验方法

1.1 溶解度测定

用化学纯的 Li_2CO_3 和 Na_2CO_3 按一定比例混合, 在铂坩埚中熔化并保温。将化学纯的 NiO 压块烧结成的粗粒投入熔盐中, 通 CO_2 搅拌并维持 CO_2 气氛, 定期取熔盐样分析 Ni 含量。数小时后 Ni 含量趋于不变, 即得 NiO 溶解度数据。

1.2 LiFeO₂ 和 NaFeO₂ 的化学行为

将化学纯的 Fe_2O_3 和 Li_2CO_3 或 Na_2CO_3 按化学配比混合, 在 1 000 °C 煅烧, 以制备 LiFeO₂ 或 NaFeO₂。制得的试样经 X 射线衍射分析证明其为 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 或 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 。

将 LiFeO₂ 或 NaFeO₂ 投入 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐, 在 CO_2 气氛下 650 °C 长期保温, 反应物冷却后作 X 射线衍射分析。又将 LiFeO₂ 或 NaFeO₂ 与 NiO 混合, 投入 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 系熔盐, 在 CO_2 气氛下长期保温, 反应物冷却后作 X 射线衍射分析, 以考查反应物相组成。

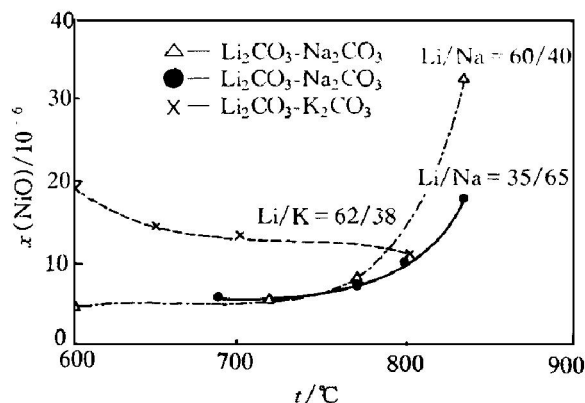
2 实验结果

2.1 NiO 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐中的溶解度

图 1 表示测得的溶解度曲线。从图 1 中可看出, 在 650 °C 左右时, NiO 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 系熔盐中的溶解度较在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 熔盐中的溶解度为

① 收稿日期: 1998- 02- 12; 修订日期: 1998- 05- 24

作者简介: 阎立诚(1935-), 男, 教授

图 1 NiO 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 系中的溶解度Fig. 1 Solubility of NiO in $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ system

低,但在 750 °C 以上, NiO 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐中的溶解度急剧上升,含 Li_2CO_3 高的熔盐中 NiO 溶解度上升尤其显著。

2.2 LiFeO_2 或 NaFeO_2 在 CO_2 气氛下熔盐中的行为

LiFeO_2 或 NaFeO_2 在 CO_2 气氛下,于 650 °C $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐中长期保温,反应物冷却后作 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示。可以看出反应物 Sample 1 (LiFeO_2 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐在 CO_2 气氛下的反应产物)、反应物 Sample 2 (NaFeO_2 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐在 CO_2 气氛下的反应产物)的衍射谱大体相同,其中 LiFeO_2 的衍射最强线($d = 4.85 \text{ cm}$)和 NaFeO_2 的衍射次强线($d = 4.30 \text{ cm}$)均不出现,显示添加的 LiFeO_2 或 NaFeO_2 均已分解;还可以看出反应物的主要衍射谱线分别与 LiNaCO_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 标准衍射谱线条对应,这表明 LiFeO_2 或 NaFeO_2 已分解成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

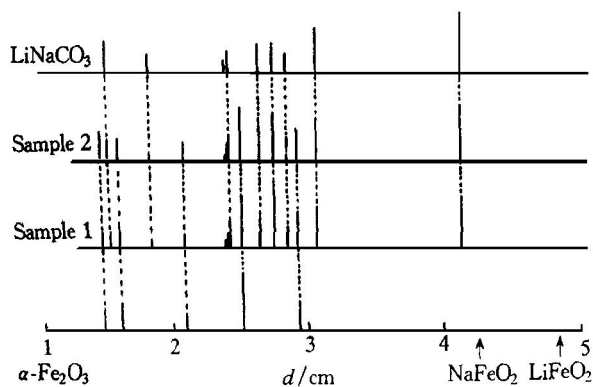


图 2 反应物的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD spectra

2.3 LiFeO_2 或 NaFeO_2 在 CO_2 气氛下熔盐中与 NiO 的作用

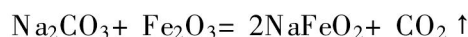
LiFeO_2 或 NaFeO_2 与 NiO 一同投入 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐中长期反应后,反应物熔盐上清液中 NiO 浓度显著低于 NiO 饱和溶解度,反应物冷却后的 X 射线衍射分析表明: NiO 的衍射线条已不复存在。这说明 LiFeO_2 或 NaFeO_2 在 CO_2 气氛下已与 NiO 反应,生成某种在熔盐中溶解度更小的产物。

3 讨论

3.1 关于 NiO 的溶解度曲线

图 1 所示的溶解度曲线,可根据前人提出的溶解机理解释。在 CO_2 气氛下,650 °C 左右 NiO 主要作酸性溶解,以 Ni^{2+} 形式进入熔盐。故用电荷半径比较大的 Na^+ 代替 K^+ 时, NiO 溶解度减少。但当温度较高时, NiO 过渡到碱性溶解,含 Li^+ , Na^+ 的熔盐中 NiO 溶解度急剧增大,这和用熔盐静电统计理论的推论是一致的。

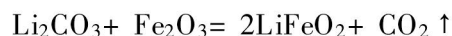
3.2 关于 LiFeO_2 和 NaFeO_2 在 CO_2 气氛下的行为对于下列反应



其 CO_2 平衡分压^[8]

$$p = -9.921/T + 2.303 \times 10^{-3} T \lg T - 2.139 \times 10^{-6} T + 0.0080$$

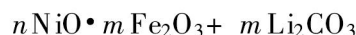
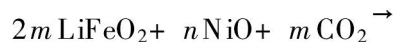
由此可算出,温度达到 850 °C 以上 CO_2 平衡分压才超过 101 kPa。在 650 °C, CO_2 气氛下,上述反应向左进行生成 Fe_2O_3 。这与我们的实验结果是吻合的。 LiFeO_2 和 CO_2 的反应平衡常数虽无直接测定结果,但从我们的实验结果看,在 650 °C 及 CO_2 气氛下反应亦应向左进行生成 Fe_2O_3 ,即



因此,在 MCFC 中加 LiFeO_2 或 NaFeO_2 ,尤其是加压运行的 MCFC 中(其中 CO_2 分压大), LiFeO_2 或 NaFeO_2 应逐步分解成 Fe_2O_3 。

3.3 添加 LiFeO_2 或 NaFeO_2 对 NiO 溶解过程产生影响的机理

在 CO_2 气氛下,熔盐中的 LiFeO_2 或 NaFeO_2 与 NiO 间估计可能有下列一类反应发生:



生成的 $n \text{NiO} \cdot m \text{Fe}_2\text{O}_3$ 可能在熔盐中有较小的溶解度,也可能在 NiO 电极和熔盐电解质之间形成薄膜,延滞 NiO 的溶解过程。这些推测是否属实,尚

待进一步详细研究。

REFERENCES

- [1] Ota K, Mitsushima S, Assano S, *et al.* Solubility of nickel oxide in molten carbonate [J]. J Electrochem Soc, 1992, 139(3): 667.
- [2] Baumgartner C E. NiO solubility in molten Li/K carbonate under molten carbonate fuel cell cathode environments [J]. J Electrochem Soc, 1984, 131(8): 1850.
- [3] Doyan J D, Gilbert T, Davies G, *et al.* NiO solubility in mixed alkali/alkaline earth carbonates [J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(2): 3035.
- [4] Technical Committee of Fuel Cell Systems for Power Generation. Feasibility and factors affecting life of fuel cell systems [R]. Technical Report of Japanese Society of Electrical Engineering, 1996, May: 65.
- [5] CHEN Nian-ryi and ZHANG Gui-cheng. Electrostatic statistical model of molten salt solutions [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1964, 7(1): 111.
- [6] Williams M C, Parsons E L and George T J. Present status of the technology of molten carbonate fuel cell technology [A]. In: Proc. of the 3rd International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology [C]. The Electrochem Soc Inc, Pannington, U. S. A. 1993, 1.
- [7] Kunz H R. Cathode materials problems in MCFC [A]. In: National Fuel Cell Seminar Abstract [C]. Courtesy Association Inc, Washington D. C., 1982: 166.
- [8] CHEN Nian-ryi(陈念贻). Physical Chemistry of Alumina Production(铝生产的物理化学) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1962.

Dissolution of NiO cathode in molten carbonate fuel cells

YAN Li-cheng, WU Jiong-wen, LU Wen-cong, DING Yi-min, FANG Jian-hui, CHEN Nian-ryi

*Department of Chemistry, Laboratory of Molten Salt Chemistry,
Shanghai University, Shanghai 201800, P. R. China*

Abstract: The dissolution of NiO cathode is one of the “bottleneck” problems in the commercialization of molten carbonate fuel cell. It has been found that the solubility of NiO in $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ melt is around 5×10^{-6} (mole fraction) under CO_2 atmosphere and 650 °C. And the additives LiFeO_2 or NaFeO_2 for the hindrance of NiO dissolution in MCFC tend to react with CO_2 to form the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the operation of MCFC.

Key words: molten carbonate fuel cell; NiO; solubility

(编辑 吴家泉)