

文章编号 :1000-2278(2011)03-0381-04

沉淀法制备草酸镍对 SOFC 阳极电性能的影响

石纪军 吴也凡 罗凌虹 程亮 王乐莹 余永志

(景德镇陶瓷学院,江西景德镇 333001)

摘要

以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料,氨水为沉淀剂,采用沉淀法制备草酸镍。以草酸镍作为 SOFC 阳极材料。通过 XRD、DTA-TG、SEM 和电化学工作站等测试手段分别对粉体物相、热综合分析及电池的结构与电性能进行了表征。研究表明,利用沉淀法制备的粉体为单斜晶系的 $\text{Ni}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,以 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为阳极材料,具有很高的催化活性,使得单电池在 H_2 燃料气下 750°C 的开路电压为 1.05V,最大功率密度为 $1.32\text{W}/\text{cm}^2$ 。

关键词 草酸镍 固体氧化物燃料电池 电性能

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

0 前言

随着全球环境污染的日益严重,清洁能源的优化开发愈来愈显现出它的重要性。固体氧化物燃料电池是把化学反应的化学能直接转化为电能的装置,它具有污染物排放低、发电效率高、可用燃料多样化、余热可再利用、可实现模块化、安装简便等优点^[1,2]。被认为是未来最有前途的发电技术之一,在近 30 年得到了迅猛的发展。阳极是固体氧化物燃料电池的重要组成部分之一,它的主要作用是作为电化学反应的催化剂,为燃料气体的电化学氧化提供反应场所。因此众多科研工作者一直在寻求具有高催化活性的阳极材料来制备固体氧化物燃料电池。草酸镍是一种性能良好的催化剂制备原料,本文尝试通过沉淀法制备草酸镍粉体,探索具有结构均匀、催化活性高、稳定性好的固体氧化物燃料电池阳极材料。

1 实验

称取一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)配制成 0.5mol/L 镍溶液,然后加

入约 2%的 PEG-400(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)作为分散剂。将 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)配成溶液,然后加氨水制成草酸铵溶液,并调至所需的草酸铵浓度和 pH,并将其不断地滴入硝酸镍溶液中,磁力搅拌,直至生成沉淀。再将充分反应所得的沉淀用湘仪 L-550 型离心机以 3000r/min 离心分离,并至少用蒸馏水洗涤 4~5 次,最后用乙醇进行洗涤,以保证除去杂质,得到的离心沉淀放入 101A-2 型电热鼓风干燥箱中 80°C 干燥 12h。

称取适量的草酸镍和 YSZ,加入 5wt%PMMA 作为造孔剂和少量的添加剂,研磨,以 5%的 PVA 进行造粒,先利用干压成型法以 4MPa 的压力将阳极压成 $\Phi 15\text{mm} \times 0.6\text{mm}$ 的片,然后以 14MPa 的压力将电解质流延片^[3,4]压在阳极片上。再放入 SJJ-1600 型电炉内,从室温 $\sim 600^\circ\text{C}$ 的升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, $600\sim 1400^\circ\text{C}$ 的升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 1400°C 保温 3h 制成半电池。利用丝网印刷技术^[5]将阴极 LSM 印刷在电解质上,于 1200°C 焙烧 1h。

采用德国 Bruker AXS D8-Advance 型 X 射线衍射仪对制备的阳极粉体的物相进行了分析。采用德国耐驰仪器制造有限公司的 STA 449C 综合热分析仪对制备的阳极粉体进行热分析表征。使用日本(JEOL)JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜对单电池形貌

收稿日期 2011-04-01

基金项目 国际科技合作项目(编号 2009DFA51210) 国家自然科学基金(编号 51162014) 校青年科学基金

通讯联系人:石纪军 E-mail: sjx8818@163.com

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

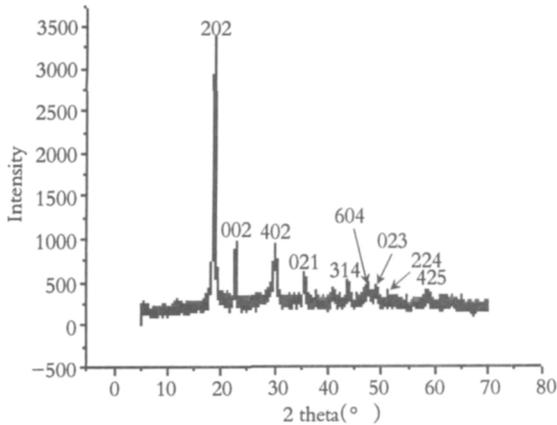


图1 制备的草酸镍 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of nickel oxalate

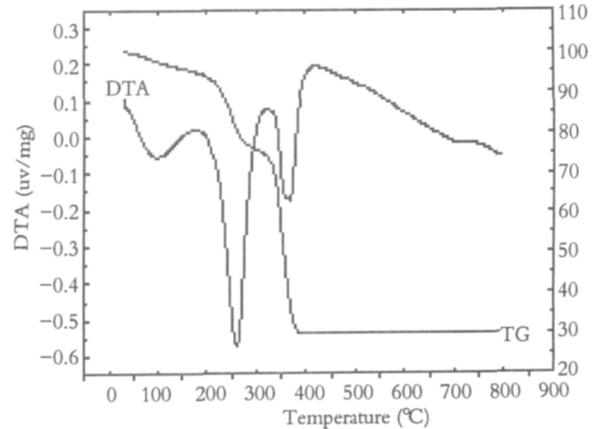


图2 草酸镍粉体的 DTA-TG 曲线

Fig.2 DTA-TG curves of nickel oxalate powder

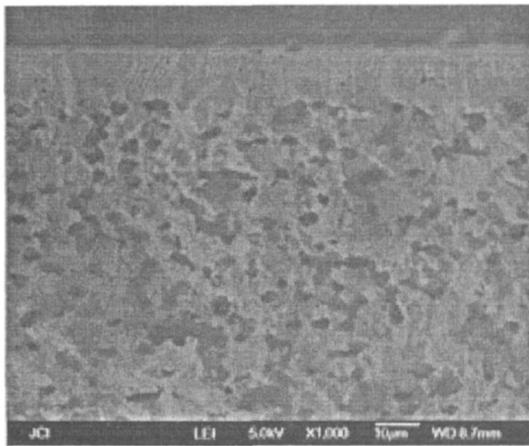


图3 半电池的 SEM 图

Fig.3 SEM of half Cell

进行了分析。以上海辰华的 CHI604C 电化学工作站对单电池的电性能进行了测试。

2 结果分析与讨论

2.1 制备的草酸镍粉体的 XRD 分析

图 1 为固定条件下制备的草酸镍 XRD 图。从中可以看出其衍射峰的 2θ 值分别为 $18.8^\circ, 22.8^\circ, 30.2^\circ, 35.6^\circ, 43.8^\circ, 47.6^\circ, 49.1^\circ, 51.3^\circ, 58.4^\circ$, 与标准的 $\text{Ni}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (卡片号 JCPDS25-0581) 一致, 对应的这些峰分别是 (202), (002), (402), (021), (314), (604), (023), (224) 和 (425) 衍射晶面, 没有发现其他的杂峰。说明利用沉淀法制备的粉体是 $\text{Ni}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 属于单斜晶系, $a=11.775\text{\AA}$, $b=5.333\text{\AA}$, $c=9.833\text{\AA}$ 。表明利用沉淀法制备的粉体为单斜晶系的 $\text{Ni}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 且纯度很高。

2.2 草酸镍粉体的热分析

图 2 为固定条件下样品的 DTA-TG 曲线。从图中可看出草酸镍粉体在升温过程中一直失重, 在 99.0°C 时是自由水的蒸发, 曲线上出现了一个较为宽的吸热峰, 但是草酸镍还没有开始分解, 而其分解分为两个过程: 在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 之间 (图中峰值为 260°C) 的差热分析曲线上出现了一个较窄的吸热峰, 热重分析曲线上对应的温度范围内出现了 24.33% 的失重, 这归属于 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 2 个配位水的脱除; 在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 之间 (图中峰值为 364.5°C) 出现了一个尖锐的吸热峰, 伴随着 45.39% 的失重, 这归属于 NiC_2O_4 的分解。当分解温度高于 400°C 时, 热重曲线平稳, 表明在 400°C 之前草酸镍已经彻底分解。

DTA-TG 研究进一步证实了沉淀法制备的产物为 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其热分解分为脱水和草酸镍分解二步, 如反应(1)、(2)所示。最终分解产物为 NiO 。说明利用沉淀法制备的草酸镍粉体来代替阳极中的 NiO 是可行的。



2.3 半电池的形貌分析

采用电极支撑的电解质结构是实现 SOFC 中温化的必然选择。制备致密的电解质和多孔的电极是阳极支撑型 SOFC 的基本要求。阳极中的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉体和造孔剂在烧成过程中产生孔隙, 形成多孔电极。从图 3 可以看出, 电解质和阳极结合得很紧密, 电解质的厚度约为 $10\mu\text{m}$, 且致密度高, 只有极个别的闭孔气孔。电解质薄膜化是 SOFC 中温化的重要条件之一。阳极孔分布比较均匀, 气孔率约为 30vol.%,

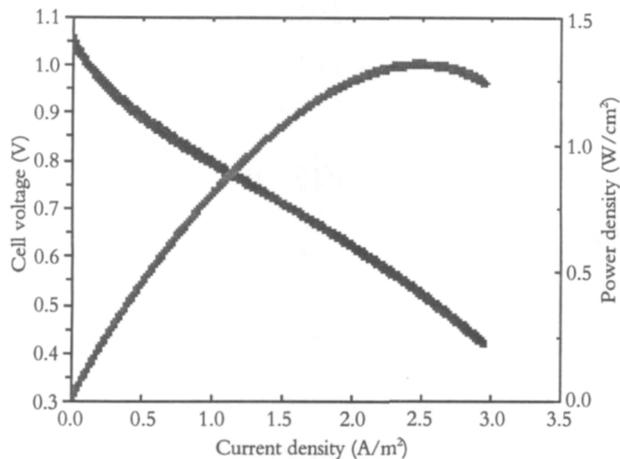


图4 单电池的 I-V/I-P 关系图

Fig.4 The dependence of cell voltage and power density on current density

NiO和YSZ混合均匀。这就说明通过沉淀法制备的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为阳极材料,完全满足SOFC的要求。

在制备 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的过程中,溶液呈中性及弱碱性时(初始 $\text{pH} < 8.0$),晶体颗粒的固有生长习性被外在因素——高过饱和度抑制,细小晶粒间的随机碰撞导致各个空间方向的生长速度几乎相等,最终形成趋近于等轴的球形或者类球形颗粒。另外分散剂的加入能够改善粉体的粒度以及颗粒的形貌,同时也可以防止粉体的团聚。在硝酸镍溶液中加入少量的PEG溶液,草酸镍颗粒的形成实现了形核与生长过程分开,颗粒在一次形核基础上按生长方式长大,无二次形核及团聚发生,从而制备出了单分散性好的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉体。通过这种方法制备的 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 阳极材料,不仅可以解决镍的团聚问题,而且还可以进一步增加阳极的三相界面,提高电池的电化学性能。

2.4 单电池的电性能

图4为单电池以 H_2 为燃料气,在 750°C 下的I-V/I-P曲线。该电池在 750°C 的开路电压为1.05V,接近于理论计算值。开路电压与工作条件下的电解质的致密度息息相关,在运行条件下,电解质的致密度决定于开路电压的高低。电解质存在气孔和裂纹导致开路电压低于理论值,因此可以用开路电压来衡量电解质的致密性和电池的封接性。该电池在 750°C 的开路电压接近理论值,这就说明利用沉淀法制备的草酸镍阳极材料与电解质结合得很好,使得电解质致密度高。该电池在 750°C 所得的最大功率密度为 $1.32\text{W}/\text{cm}^2$,

说明阳极具有疏松多孔的结构,NiO在YSZ之间分布比较均匀,随着三相交界区TPB长度的增加,Ni-YSZ阳极的催化活性得到加强^[6-8],YSZ之间也形成了网状骨架。同时也表明通过沉淀法制备的NiO的前驱物 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为阳极材料,具有很高的催化活性,使得单电池的电化学性能很好。

3 结论

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料,氨水为沉淀剂,采用沉淀法制备草酸镍。以草酸镍作为SOFC阳极材料。在制备 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的过程中加入少量的PEG溶液,草酸镍颗粒的形成实现了形核与生长过程分开,颗粒在一次形核基础上按生长方式长大,无二次形核及团聚发生,从而制备出了单分散性好的球形 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉体。以 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为阳极材料,具有很高的催化活性,使得单电池以 H_2 作为燃料在 750°C 的开路电压为1.05V,最大功率密度为 $1.32\text{W}/\text{cm}^2$ 。

参考文献

- 1 PARK S, VOHS J M, GORTE R J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Nature*, 2000, 404: 265
- 2 JIANG S P, CHAN S H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 4405~4439
- 3 黄祖志,罗凌虹,卢泉,程亮,付长翼,郎莹. 固体氧化物燃料电池电解质YSZ薄膜的水基流延. *人工晶体学报*, 2008, 37(5): 1268~1272
- 4 LUO Linghong, LANG Ying, HUANG Zuzhi, et al. Fabrication of YSZ film by aqueous tape casting using PVA-B1070 cobinder for IT-SOFC. *Key Engineering Materials*, 2010, 434-435: 735~738
- 5 PIAO Jinhua, SUN Kening, ZHANG Naiqing, et al. A study of process parameters of LSM and LSM-YSZ composite cathode films prepared by screen-printing. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(1): 288~295
- 6 KOIDE H, YOUSHIYUKI S, YOSHIDA T, et al. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. *Solid State Ionics*, 2000, 132: 253~260
- 7 RINGUEDA A, BRONINE D, FRADE J R. Assessment of Ni/YSZ anodes prepared by combustion synthesis. *Solid State*

Ionics, 2002, 146: 219~224
8 Fukui T, Ohara S, Naito M, et al. Performance and stability of

SOFC anode fabricated from NiO-YSZ composite particles. J.
Power Sources, 2002, 110: 91~95

Influence of Nickel Oxalate via Precipitation Method on Electrical Properties of SOFC Anode

SHI Jijun WU Yefan LUO Linghong CHENGLiang WANG Leying YU Yongzhi
(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen Jiangxi 333001, China)

Abstract

Using nickel nitrate as raw materials, ammonia as precipitating agent, nickel oxalate was prepared by precipitation method. The nickel oxalate was used as anode material for SOFC. Phase and thermal analysis of the powder, structure and electrical properties of solid oxide fuel cell were conducted by XRD, DTA-TG, SEM and electrochemical workstation, respectively. The results showed that the nickel oxalate powder prepared by precipitation method was of a monoclinic system, the nickel oxalate had high catalytic activity when used as an anode material for SOFC, and the open circuit voltage (OCV) and the highest power density of single cell were 1.05V and 1.32W/cm² at 750°C with H₂ as the fuel.

Key words nickel oxalate; solid oxide fuel cell; electrical properties