

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/88

H01M 4/86

H01M 8/14

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95106386.3

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1074174C

[22] 申请日 1995.5.22

[21] 申请号 95106386.3

[30] 优先权

[32] 1994.8.17 [33] KR [31] 20292/1994

[73] 专利权人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 权镐真 金健 周燦奎

[56] 参考文献

EP 0588536A2 1994. 3. 23 H01M4/86

JP 1204365 1989. 8. 16 H01M4/86

US 4404267 1983. 9. 13 H01M4/86

审查员 田宏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

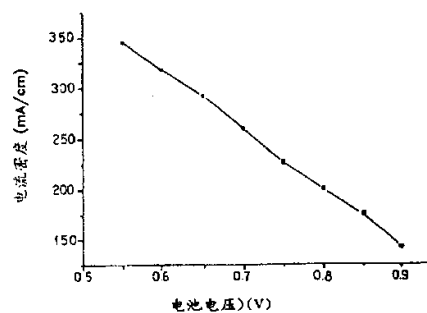
代理人 范本国

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 熔融碳酸盐燃料电池阳极及其制造方法

[57] 摘要

用于制备熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)阳极的方法,包括:通过以预定的比例混合乙酸镍和乙醇形成一种镍涂覆溶液,用于涂覆氧化铝粉的表面,以预定的比例向该混合物中加入蒸馏水并将产物回流;用镍涂覆溶液涂覆经过预处理的铝粉的表面;将纯镍粉与在镍涂覆步骤中获得的用镍涂覆的铝粉混合,然后用常规方法形成电极坯板;以及将电极干燥并在还原气氛中烧结。由此可以获得用于 MCFC 的具有大大提高的抗蠕变性和电极性能的阳极。



ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种熔融碳酸盐燃料电池阳极，包括：纯镍粉和用镍涂覆的氧化铝粉，所说阳极的铝含量相对于所说的纯镍粉和所说的用镍涂覆的氧化铝粉的总重量为 4% - 6% 重量。

2. 用于通过混合纯镍粉和用镍涂覆的氧化铝粉而制备熔融碳酸盐燃料电池阳极的方法，该方法包括步骤：

通过以预定的比例混合乙酸镍和乙醇形成一种镍涂覆溶液，用于涂覆氧化铝粉的表面，以预定的比例向该混合物中加入蒸馏水并将产物回流；

用所说的镍涂覆溶液涂覆经过预处理的所说铝粉的表面；

将纯镍粉与在所说的镍涂覆步骤中获得的所说的用镍涂覆的铝粉混合，然后形成电极坯板；以及

将所说的电极干燥并在还原气氛中烧结；

在所述的镍涂覆溶液的制备步骤中，所述的乙酸镍和所述的乙醇的摩尔比为 1: 7 - 1: 15，所述的乙酸镍和所述的蒸馏水的摩尔比也是 1: 7 - 1: 15；

在所述的制备电极坯板的步骤中，所述的纯镍粉和所说的用镍涂覆的氧化铝粉混合，从而使铝的含量相对于该混合物的总重量为 4% - 6%。

3. 权利要求 2 所述的方法，其中所述的氧化铝粉表面的预处理是用一种碱进行的。

4. 权利要求 3 中所述的方法，其中所述用于所述预处理的碱是氢氧化钠。

# 说 明 书

---

## 熔融碳酸盐燃料电池阳极及其制造方法

本发明涉及熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)阳极及其制造方法,更进一步地说,涉及由纯镍粉和用镍涂覆的氧化铝粉组成的MCFC阳极及其制造方法,以改进用作MCFC阳极的镍电极的抗蠕变性和性能。

燃料电池是一种新型的电能发生系统,它可以将通过使燃料气体和氧化性气体发生电化学反应而产生的能量直接转化为电能。燃料电池和一般的电池一样也是由两个电极和电解质组成,不同之处在于它需要向其中连续地供给燃料和作为反应剂的氧化剂。人们正在对燃料电池进行认真的研究,从而将其用作为电力发生装置、太空站的电源、海上或沿海区域无人看守的设备的电源固定的或移动电台的电源、车辆的电源或家用电器电源。

燃料电池可以分为熔融碳酸盐电解质燃料电池、磷酸盐电解质燃料电池、碱性电解质燃料电池和固体电解质燃料电池,所说的熔融碳酸盐电解质燃料电池在约 $500^{\circ}\text{C}$ — $700^{\circ}$ 的高温下操作,而磷酸盐电解质燃料电池在约 $200^{\circ}\text{C}$ 下操作,碱性电解质燃料电池在常温至 $100^{\circ}\text{C}$ 的温度下操作,固体电解质燃料电池则在 $1000^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度下操作。

熔融碳酸盐燃料电池由多孔镍阳极、掺锂的多孔氧化镍阴极和作为电解质的锂—铝基质组成,该基质中填充以碳酸锂和碳酸钾。该

电解质在约 500°C 下变成熔融离子化,由其中产生的碳酸根离子在电极之间携带电荷。在阳极区消耗氢以产生水、二氧化碳和电子。该电子通过外电路流动到阴极,从而产生所需的电流。

典型地将多孔镍、钴和铜基阳极用于 MCFC 中。如上所述,由于 MCFC 是在约 650°C 高温下操作,还要向其上施加压力以改善电极和电解质基质之间的接触,并且将多种层叠加在一起,从而通过该叠架层自身的负荷而产生压力,因此该阳极就会产生蠕变变形。电极的蠕变变形是不可避免的,并且至少通过三种不同的机理(颗粒从排、烧结和错位位移)的组合而发生。换句话说,电极的性能在各个方面均下降,即细孔穴由于该阳极的各个部分的不均匀蠕变而降低,从而降低了该电极的反应面积,电极和电解质之间的接触变差,还会发生燃料气体的泄漏。

因此,人们采用了多种方法来防止在 MCFC 阳极中发生这种不需要的蠕变变形。其中一种方法是通过向镍中添加铬或铝来制造阳极。例如当在 100 帕和 650°C 的条件下进行 100 小时蠕变试验时,在纯多孔镍电极中的蠕变速度约为 30%—50%,而对于通过将  $\text{LiAlO}_2$  添加到镍电极中而得到的  $\text{Ni}-\text{LiAlO}_2$  来说,蠕变速度约为 14%—35%。类似地,对于添加 10% 铬的  $\text{Ni}-\text{Cr}(10\%)$  和添加 10% 铝的  $\text{Ni}-\text{Al}(10\%)$  来说,其蠕变速度分别降到 5%—10% 和 2%。但是至今在开发大容量 MCFC 中在长时间(40000 小时)操作 MCFC 时还没有获得令人满意的性能。

尽管目前人们已广泛使用  $\text{Ni}-\text{Cr}(10\%)$  阳极,但是由于铬的价格较高,人们一直在考虑向镍中添加铝。由于将铝添加到镍中,蠕变速度降低到 2% 或更低,而且由于铝化铬便宜而使生产成本降低。

通过将铝或铬添加到镍中而获得的 Ni-Al 阳极或 Ni-(Al, Cr) 阳极可以通过与用来制造现有的阳极的工艺相同的工艺来制造, 它通过在形成镍和添加的金属的合金粉末之后用浇铸法形成坯板。但是很难形成镍和金属的细合金粉末。

一种用于防止多孔阳极结构发生蠕变变形的方法是在内部将常用于基础金属-合金金属组合物中的合金金属氧化。

例如美国专利 4314777 中公开了一种通过将合金粉末和氧化基础金属的粉末混合物热处理而在内部将合金金属氧化的方法, 但是由于其最终产物具有较高的密度, 因此它不适用作为多孔阳极结构。

美国专利 4714586 公开了一种用于形成尺寸稳定的 Ni-Cr 阳极的方法, 它通过在较高水蒸汽压力下在内部将合金金属氧化, 该专利仅限于形成 Ni-Cr 阳极。

为了解决上述问题, 美国专利 499155 公开了一种用于制造具有改进的抗蠕变性能的 MCFC 阳极的方法。也就是说, 将基础金属粉末和合金金属粉末与粘结剂和溶剂混合, 然后浇铸、干燥并烧结, 以形成一种多孔阳极结构。随后通过在内部将该合金金属在使基础金属还原而合金金属氧化的条件下氧化而在内部形成氧化颗粒。美国专利 499155 中还公开了另一种方法, 用该方法形成一种包含基础金属和合金金属的合金, 通过热处理将该合金的表面氧化, 同时将氧化过的合金烧结并在内部氧化。其中将该合金金属引入基础金属是通过将该基础金属粉末和该合金金属粉末的混合物进行带式浇铸并烧结然后使该合金金属扩散到该基础金属中而实现的。另外在将基础金属粉末带式浇铸并烧结成多孔结构之后进行气相沉积和填充

掺杂。

根据这种填充掺杂方法,首先将镍金属粉末与粘结剂和溶剂混合,浇铸然后干燥并烧结,从而形成一种多孔镍烧结体。随后将多孔镍烧结体埋入由合金金属粉末,如铝、活化盐和惰性填料组成的填充料中,在10%氢气/90%氮气和气氛中加热至约900°,进行填充掺杂,由此形成Ni-Al合金。

然后在湿度  $pH_2O/pH_2 > 20$  的气氛中在600—800°C下将该结构内部氧化。根据该方法,尽管在降低蠕变变形方面可以获得特别好的效果,但是由于在用镍基金属形成坯板之后要采用多种复杂的工艺,如干燥、烧结、填充掺杂和内部氧化,因此仍然存在一些实际问题。

如上所说由于主要采用以镍金属合金粉末为基础的阳极及其制造方法,因此不可以完全解决由于合金系统而引起问题。

考虑到上述各种问题,本发明的目的在于提供一种能降低MCFC阳极蠕变变形并提高电极性能的MCFC阳极。

本发明的另一个目的在于提供通过添加纯镍粉末和用镍涂覆的氧化铝粉末(此时该陶瓷氧化铝粉末表面被镍涂覆)而制造MCFC阳极的方法。

为了完成本发明,提供了由纯镍粉末和用镍涂覆的氧化铝粉末组成的MCFC阳极。

在这里,优选地是调节纯镍粉和用镍涂覆的氧化铝粉的成份比,使铝的含量为4%—6%重量(基于总重量)。

为了完成本发明的另一个目的,提供了用于形成本发明所说的MCFC阳极的方法,它包括下列步骤:通过以预定的比例混合乙酸

镍和乙醇形成一种镍涂覆溶液,用于涂覆氧化铝的粉末的表面,以预定的比例向该混合物中加入蒸馏水并将产物回流,用镍涂覆溶液涂覆经过预处理的铝粉的表面,将纯镍粉与在镍涂覆步骤中获得的用镍涂覆的铝粉混合,然后形成电极坯板,并将该电极干燥并在还原气氛中烧结。

通过参照附图对本发明的优选方案作详细描述,本发明的上述目的及其它优点将变得更加清楚,在附图中:

图 1 是采用本发明所说的一个实施方案而制得的用镍涂覆的氧化铝粉的扫描电子显微镜(SEM)图。

图 2 是通过本发明的所说的一个实施方案制得的用镍涂覆的氧化铝粉的 X 射线衍射分析图。

图 3 是实验室规模的单元电池实验装置的示意图。

图 4 是表示电极性能的极化图,该电极是通过采用由本发明所述的另一个实施方案制得的阳极由单元电池实验获得的。

图 5 是蠕变试验装置的示意图。

在制备用于涂覆氧化铝粉表面的镍涂覆溶液的步骤中,乙酸镍和乙醇的摩尔比优选地为 1:7—1:15,乙酸镍和蒸馏水的摩尔比也一样。更优选地,它们分别以 1:10 的摩尔比进行混合。此时,回流温度可以保持在 80℃。

根据本发明的一个实施方案,由于镍在 pH 高于 6.5 时转变成氢氧化镍并且氢氧化镍以微粒的形式分散于涂覆溶液中,从而产生混浊的涂覆溶液,因此需要进行酸处理以防止这种现象。可以将一种强酸,如硝酸加入到该涂覆溶液中,从而形成一种透明的涂覆溶液。此时该涂覆溶液的 pH 值保持 3。



考虑到该镍涂覆溶液的酸性,在用镍涂覆溶液涂覆氧化铝粉的表面之前进行的预处理是一种碱处理,以增加反应性。优选地,采用氢氧化钠作为该碱。

根据本发明的一个实施方案,在用镍涂覆溶液涂覆铝粉表面的步骤中,将铝粉加入到该镍涂覆溶液中,并用一种超声仪将该溶液搅拌约一小时,以形成一种沉淀。将沉淀物分离、干燥、热处理并在还原气氛中还原,由此形成用镍涂覆的氧化铝粉。

在制备坯板的步骤中,将用镍涂覆的氧化铝粉和纯铝粉以预定的比例混合,向该混合物中加入制备阳极所需的常用物质,包括粘结剂、分散剂、塑化剂、胶溶剂和溶剂,将它球磨并带式浇铸,从而形成该电极的坯板。此时调整纯镍粉和用镍涂覆的氧化铝粉之间的混合比,从而使铝的含量为4%—6%(基于所获得的混合物的总重量)。

在干燥之后对电极的烧结优选地是在还原气氛中在常用的烧结温度范围内的一个相当高的一个温度(800—900℃)下进行相当短的时间(10—30分钟)。

下面通过实施方案将对本发明作更详细的描述。但是下列方案仅仅是用来说明的而不是要对本发明进行限制。

### 实施例1

如下所述,根据本发明的方法制造阳极:

1) 将乙酸镍和乙醇以1:10的摩尔比混合,并将蒸馏水以10:1的摩尔比(相对乙酸镍)加入到该混合物中,在80℃下回流该混合物。

2) 将硝酸加入到该回流溶液中,从而使其摩尔比(相对镍)大于

1,以形成透明溶液。此时该溶液的 pH 为 3。

3) 将该溶液回流 6 小时或更长。然后,将该溶液的溶剂缓慢蒸发掉,从而形成 2/3 的浓缩溶液(与该溶液的原体积相比),该溶液在后来的涂覆步骤中用作为镍涂覆溶液。

4) 通过将直径为 5 微米和 1 微米的氧化铝粉放入 3N 氢氧化钠溶液中达 2 小时,而进行氢氧化钠预处理。

5) 将经过预处理的氧化铝粉加入到该镍涂覆溶液中,并将该溶液搅拌 1 小时。然后,将该氧化铝粉分离,在空气中干燥 10 小时,在 400°C 下热处理 3 小时,并在  $H_2/N_2$  气氛中还原,由此形成用镍涂覆的氧化铝粉。

6) 将用镍涂覆的氧化铝粉和合成纯镍粉(RNCO255 镍)按比例混合,使铝的含量为 5%(基于该混合物的重量)。向该混合物中加入制备阳极所需的物质,包括粘结剂、分散剂、塑化剂、胶溶剂和溶剂,将它们球磨约 48 小时并带式浇铸,由此形成该电极的坯板。

7) 将该电极干燥并在  $H_2/N_2$  (80—20) 气氛中在 850°C 下烧结 30 分钟,由此形成用于 MCFC 的多孔阳极。

图 1 是由例 1 制得的用镍涂覆的氧化铝粉的扫描电子显微镜(SEM)图,图 2 是图 1 中所示的用镍涂覆的氧化铝粉的 X 射线衍射分析图。这两张图证实镍是涂覆在氧化铝粉表面上的。

为了测试该电极的性能,利用图 3 所示的装置进行单元电池实验。将在例 1 中制得的电极(其中混合了含有 5% 重量铝的用镍涂覆的氧化铝粉和 INCO255 镍)用作阳极并供入含有  $H_2/CO_2$  (8—2) 和  $CO_2/O_2$  (60—40) 的气体,从而进行单元电池实验,结果获得图 4 的极化曲线,该图用电压和电流密度表示。

由图 4 可以看出,利用本发明的阳极可以获得 0.7 伏和 250 毫安/厘米<sup>2</sup> 电极性能,与常用的阳极相比(0.7 伏和 150 毫安/厘米<sup>2</sup>) 电极性能获得了极大提高。

此外为了测试本发明用 MCFC 的阳极的机械强度特性,利用图 5 所示的装置进行抗蠕变性测试。在图 5 中参考标志 I、G、S、C 和 T 分别代表显示器、气体出口、电极样品、压机和热电偶。

对由例 1 制得的阳极的抗蠕变性测试的试验的结果是蠕变速度为 2%,它表明与常用的纯镍电极相比其抗蠕变性特别好。

### 实施例 2

以与例 1 所说相同的方式进行该实施例,其不同之处在于乙酸镍和乙醇以 1:12 的摩尔比混合。乙酸镍和蒸馏水摩尔比也是 1:12。

### 对比实施例 1

以与例 1 所说相同的方式进行该实施例,其不同之处在于乙酸镍和乙醇以 1:20 的摩尔比混合。乙酸镍和蒸馏水摩尔比也是 1:20。

### 对比实施例 2

以与例 1 所说相同的方式进行该实施例,其不同之处在于没有用氢氧化钠的预处理步骤,从而确定该预处理的作用。

### 实施例 3

与例 1 相同的方式进行该实施例,其不同之处在于在坯板的制备步骤中将纯镍粉和用镍涂覆的氧化铝粉混合,使铝的含量为 6% 重量(基于所获得的混合物)。

### 对比实施例 3

与例1相同的方式进行该实施例,其不同之处在于在坯板的制备步骤中将纯镍粉和用镍涂覆的氧化铝粉混合,使铝的含量为7%重量(基于所获得的混合物)。

由对通过上述实施例和对比实施例制得的阳极进行的电极性能测试和抗蠕变性测试结果可以看出,当将纯镍粉和用镍涂覆的氧化铝粉的混合比在预定的范围内调整,从而使铝的含量为4%—6%重量(基于所获得的混合物)时可以获得满意的结果。此外当乙酸镍和乙醇的摩尔比以及乙酸镍和蒸馏水的摩尔比均为1:7—1:15时,优选地进行镍涂覆。更优选地这两种摩尔比均为1:10。此外,通过预处理可以大大地增加该镍涂覆溶液相对氧化铝粉的涂覆反应性。

如上所述,利用本发明所述的阳极及其制造方法(其中采用通过用镍涂覆溶液涂覆氧化铝粉的表面而获得的用镍涂覆的氧化铝粉和纯镍粉),可以解决在制造常用的镍金属合金粉阳极过程中所产生的各种问题,并且可以获得用于MCFC的具有大大提高的抗蠕变性和电极性能的阳极。

# 说明书附图

图1



图2

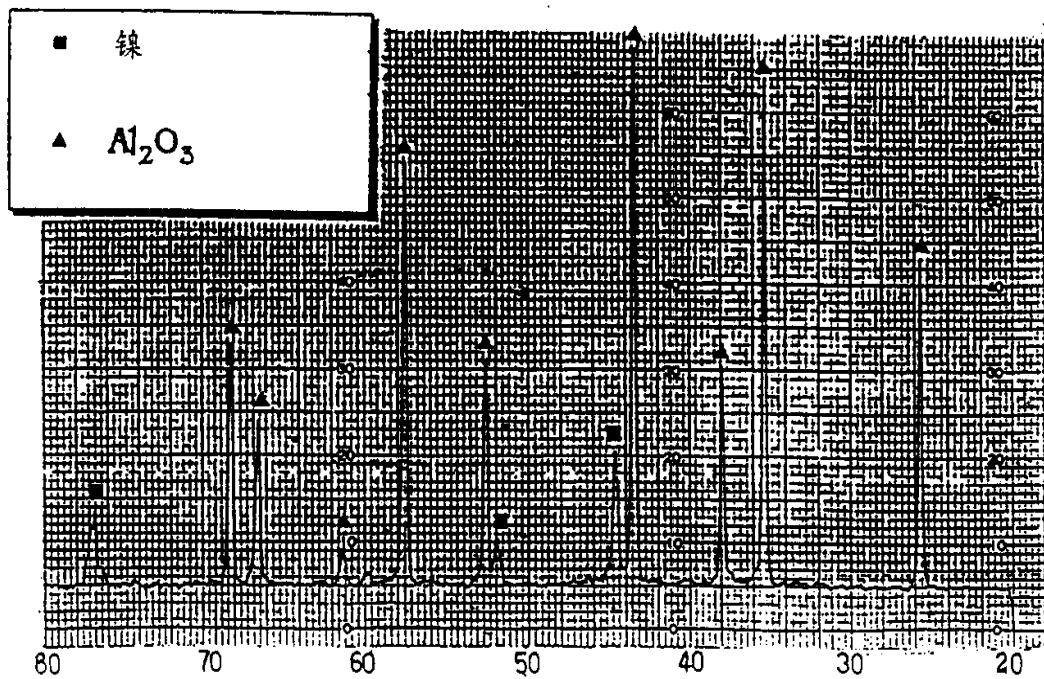


图 3

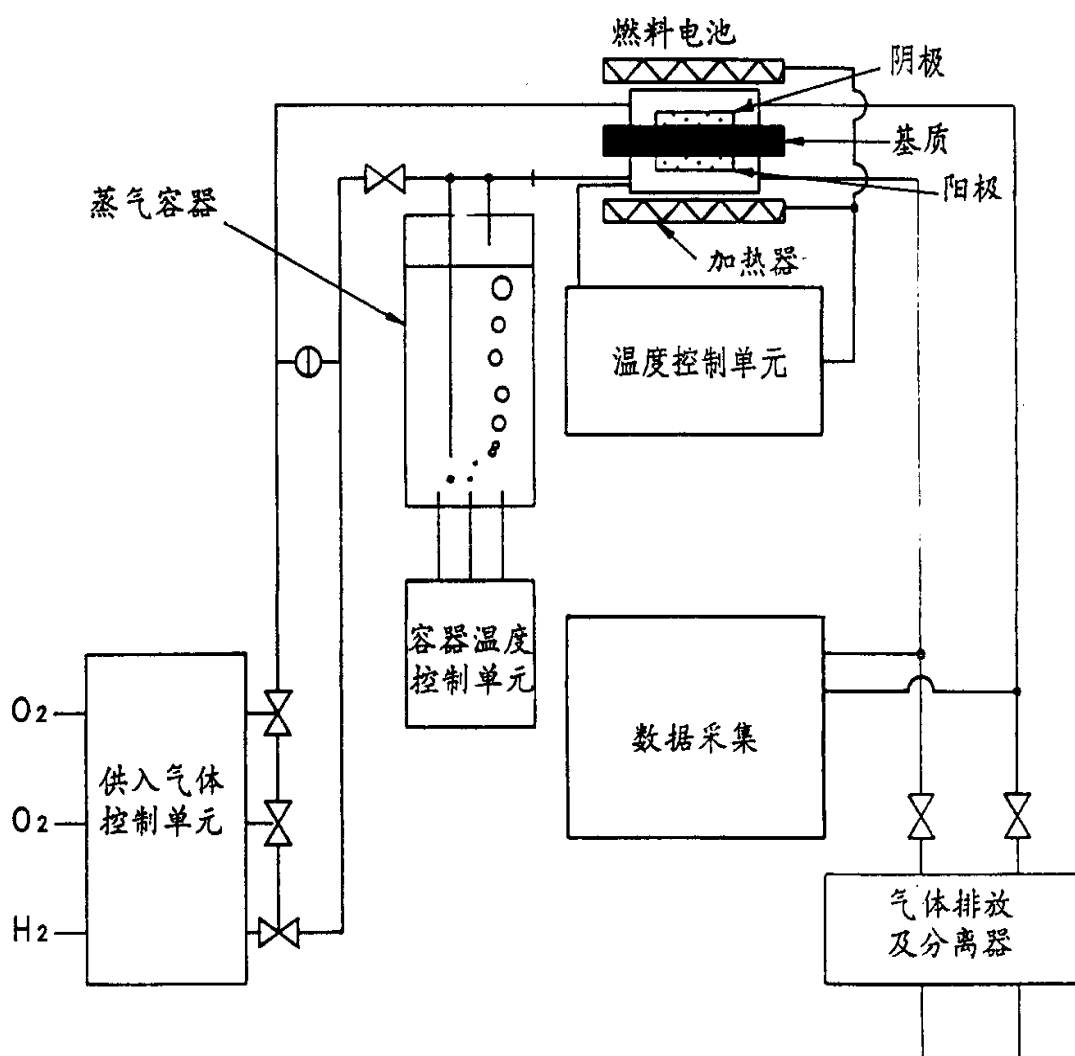


图 4

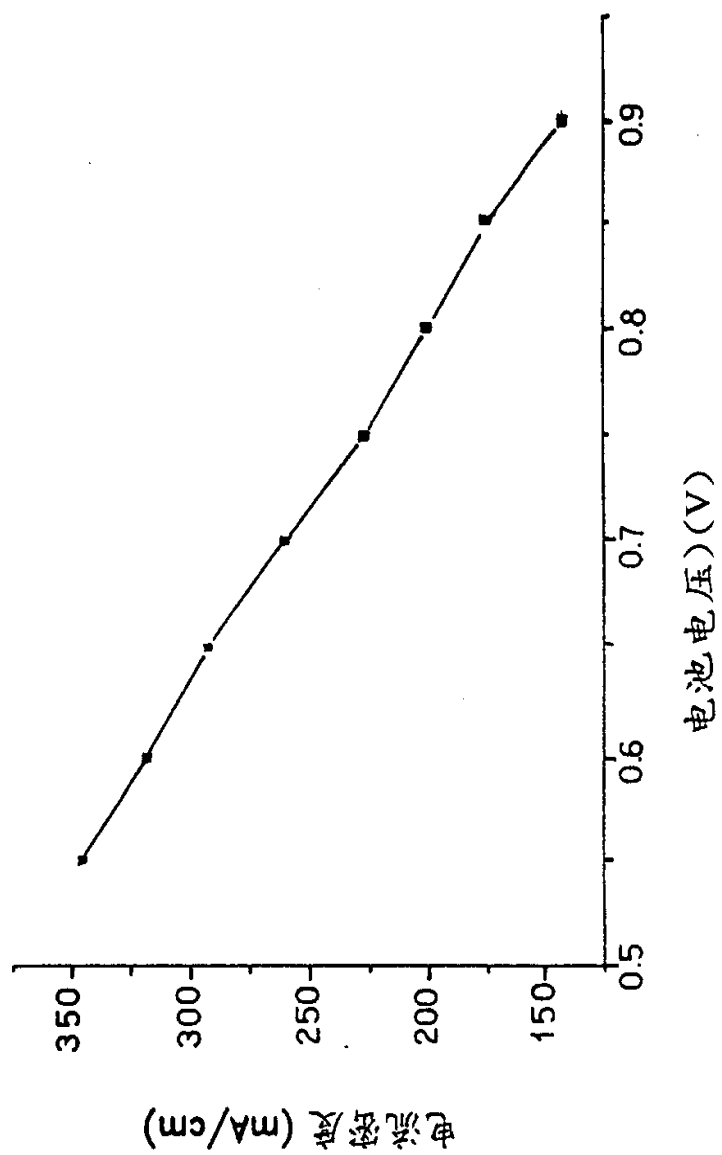


图 5

