

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/88

H01M 4/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00133098.5

[43] 公开日 2001 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 1306314A

[22] 申请日 2000.11.14 [21] 申请号 00133098.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 赵敏寿 孙长英

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 熔融碳酸盐燃料电池新型阳极材料的制备方法

[57] 摘要

本发明以 Ni, Al, Cu, 混合稀土 (RE) 金属或 Y 金属为原料。按 $Ni_{100-x-y-z}Al_xCu_y(RE \text{ 或 } Y)_z$ 式配比金属制备合金, 其中 $x=4-10\%$, $y=2-6\%$, $z=0.1-1.5\%$, 在真空电弧炉中熔炼。用热重分析测定该合金在空气中 650℃ 时, 单位面积的氧化增重; 重量法测定该合金在 650℃ 熔融 $53K_2CO_3 - 47Li_2CO_3$ (mol) 中 20 - 70 小时后, 单位面积的腐蚀增重。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种熔融碳酸盐燃料电池新型阳极材料的制备方法, 其特征在于以市售纯度为 99.9%质量(下同)的 Ni, Al, Cu, 混合稀土 (RE) 金属或 Ni, Al, Cu, Y 金属为原料, 混合稀土中各稀土元素的配分为: La = 19-21%, Ce = 45-48%, Pr = 9-11%, Nd = 18-22%, 稀土总量大于 99%, 按下式 $Ni_{100-x-y-z}Al_xCu_y(RE \text{ 或 } Y)_z$ 配比金属制备合金, 其中 $x = 4-10\%$, $y = 2-6\%$, $z = 0.1-1.5\%$; 在电弧炉真空度达 $1 \times 10^{-3} Pa$ 后, 充入经脱水、脱氧处理的 4N 氩气至 0.08 Pa, 用电弧熔炼 3 次; 用热重分析测定合金在 $650^{\circ}C$ 时单位面积的氧化增重(g/cm^2); 用重量法测定合金放入 $650^{\circ}C$ 的熔融 $53K_2CO_3 - 47Li_2CO_3(mol)$ 中 20-70 小时后, 单位面积的腐蚀增重(g/cm^2); 用扫描电镜和金相, 观察合金的形貌组织, 元素的分布和晶粒尺寸。

说 明 书

熔融碳酸盐燃料电池新型阳极材料的制备方法

本发明属于熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）新型阳极材料的制备方法。

熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）是一种能量利用效率高达 85%以上，无污染，几乎无噪音的新型一次电池。它以熔融碳酸盐为电解质，天然气和煤造气为原料，纯镍做阳极，氧化镍做阴极，标准操作温度 650°C。它没有 CO 气体中毒问题，而且 CO 还可作为原料使用，亦不需要贵金属做催化剂。MCFC 将作为 21 世纪的分散电站，部分取代火力发电的清洁发电装置。美国和日本先后进行了 2MW 和 1 MW 功率的 MCFC 电堆实验并达到预定目标。但是，MCFC 亦存在着阳极蠕变大，腐蚀严重；因阴极氧化镍溶解，被氢还原生成枝晶发生短路；双极板严重腐蚀等问题，严重影响着 MCFC 的寿命和能否实际应用。因此，研制蠕变小、耐腐蚀的阳极材料是研制长寿命、大功率 MCFC 电站的关键材料之一。

本发明的目的是提供一种 MCFC 新型阳极材料的制备方法。由于 MCFC 在 650°C 运行 40,000 小时，才可能实际应用。因此，要求阳极材料在高温下长期使用时，蠕变要小、耐腐蚀，且电催化活性高。该方法选择添加 Al, Cu 和混合稀土或 Y 的镍基合金作为阳极材料。

加入 Al 可提高阳极材料的抗蠕变性，加入 Cu 可使阳极材料保持高的电催化活性，加入混合稀土或 Y 可提高阳极材料在高温熔融碳酸盐中的耐腐蚀性及细化晶粒，从而提高合金的强度，增加合金的抗蠕变能力。Ni 是

氢最好的电催化活性高的元素之一。因此，该方法制备的 MCFC 新型阳极材料具有高温蠕变小、耐腐蚀、电催化活性高的特点。

本发明以市售纯度为 99.9% 质量（下同）的 Ni, Al, Cu, 混合稀土 (RE) 金属或 Ni, Al, Cu, Y 金属为原料。混合稀土中各稀土元素的配分为：La = 19-21%，Ce = 45-48%，Pr = 9-11%，Nd = 18-22%，稀土总量大于 99%。按下式 $Ni_{100-x-y-z}Al_xCu_y(RE \text{ 或 } Y)_z$ 配比金属制备合金。其中 $x = 4-10\%$, $y = 2-6\%$, $z = 0.1-1.5\%$ 。在电弧炉真空度达 $1 \times 10^{-3} Pa$ 后，充入经脱水、脱氧处理的 4N 氩气至 0.08 Pa，用电弧熔炼 3 次，以保证合金成分均匀。用热重分析测定合金在 $650^{\circ}C$ 时单位面积的氧化增重(g/cm^2)；用重量法测定合金放入 $650^{\circ}C$ 的熔融 $53K_2CO_3 - 47Li_2CO_3(mol)$ 中 20-70 小时后，单位面积的腐蚀增重(g/cm^2)；用扫描电镜和金相，观察合金的形貌组织，元素的分布和晶粒尺寸。

本发明提供的 MCFC 新型合金阳极材料，热重分析测定合金在 $650^{\circ}C$ 、空气中单位面积的氧化增重范围是 $0.467 \times 10^{-4} g/cm^2$ 至 $0.588 \times 10^{-4} g/cm^2$ ，重量法测定合金放入 $650^{\circ}C$ 的熔融 $53K_2CO_3 - 47Li_2CO_3(mol)$ 中 20 小时后，单位面积的腐蚀增重范围是 $0.538 \times 10^{-4} g/cm^2$ 至 $4.683 \times 10^{-4} g/cm^2$ ，70 小时后，单位面积的腐蚀增重范围是 $21.275 \times 10^{-4} g/cm^2$ 至 $30.800 \times 10^{-4} g/cm^2$ 。用扫描电镜和金相，观察合金的形貌组织和晶粒尺寸。Al, Cu, RE 或 Y 在 Ni 基体中分布均匀，形成固溶体，未见第二相生成。晶粒明显细化且较均匀。稀土化合物偏聚在晶界，起到晶界强化作用。RE 含量高达 1.5% 时，晶内有极少量稀土夹杂物，晶粒较大且不均匀。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1: 按 $Ni_{100-x-y-z}Al_xCu_y(RE)_z$ 式, 取 $x = 4\%$, $y = 2\%$, $z = 0.1\%$ 。在电弧炉真空度达 $1 \times 10^{-3} Pa$ 后, 充入经脱水、脱氧处理的 4N 氩气至 $0.08 Pa$, 用电弧熔炼 3 次, 以保证合金成分均匀。用热重分析测定合金在 $650^\circ C$ 时单位面积的氧化增重为 $0.497 \times 10^{-4} g/cm^2$; 用重量法测定合金放入 $650^\circ C$ 熔融 $53K_2CO_3 - 47Li_2CO_3(mol)$ 中 20 小时后, 单位面积的腐蚀增重为 $1.538 \times 10^{-4} g/cm^2$, 70 小时后, 单位面积的腐蚀增重为 $25.386 \times 10^{-4} g/cm^2$; 用扫描电镜和金相, 观察合金的形貌组织和晶粒尺寸, 发现晶粒较均匀, 但晶粒较大。Al, Cu, RE 在 Ni 基体中分布均匀, 形成固溶体, 未见第二相生成。

实施例 2: 按 $Ni_{100-x-y-z}Al_xCu_y(RE)_z$ 式, 取 $x = 10\%$, $y = 6\%$, $z = 1.5\%$ 。其余同实施例 1。用热重分析测定合金在 $650^\circ C$ 时单位面积的氧化增重为 $0.588 \times 10^{-4} g/cm^2$; 用重量法测定合金放入 $650^\circ C$ 熔融 $53K_2CO_3 - 47Li_2CO_3(mol)$ 中 20 小时后, 单位面积的腐蚀增重为 $4.683 \times 10^{-4} g/cm^2$, 70 小时后, 单位面积的腐蚀增重为 $30.800 \times 10^{-4} g/cm^2$; 用扫描电镜和金相, 观察合金的形貌组织和晶粒尺寸, 发现晶粒较大且不均匀。Al, Cu 在 Ni 基体中分布均匀, 形成固溶体, 晶内有极少量稀土夹杂物。

实施例 3: 按 $Ni_{100-x-y-z}Al_xCu_y(RE)_z$ 式, 取 $x = 6\%$, $y = 4\%$, $z = 0.75\%$ 。其余同实施例 1。用热重分析测定合金在 $650^\circ C$ 时单位面积的氧化增重为 $0.518 \times 10^{-4} g/cm^2$; 用重量法测定合金放入 $650^\circ C$ 熔融 $53K_2CO_3 - 47Li_2CO_3(mol)$ 中 20 小时后, 单位面积的腐蚀增重为 $2.785 \times 10^{-4} g/cm^2$, 70 小时后, 单位面积的腐蚀增重为 $23.346 \times 10^{-4} g/cm^2$; 用扫描电镜和金相, 观察合金的形貌组织和晶粒尺寸, 发现晶粒较小且较均匀。未见晶内有稀土夹杂物。稀土化合物偏聚在晶界, 起到晶界强化作用。Al, Cu, RE 在 Ni

基体中分布均匀，形成固溶体，未见第二相生成。

实施例 4：按 $\text{Ni}_{100-x-y-z}\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Y}_z$ 式，取 $x = 5.5\%$ ， $y = 1.5\%$ ， $z = 0.65\%$ 。其余同实施例 1。用热重分析测定合金在 650°C 时单位面积的氧化增重为 $0.467 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ ；用重量法测定合金放入 650°C 熔融 $53\text{K}_2\text{CO}_3 - 47\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{mol})$ 中 20 小时后，单位面积的腐蚀增重为 $0.538 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ ，70 小时后，单位面积的腐蚀增重为 $21.275 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ ；用扫描电镜和金相，观察合金的形貌组织和晶粒尺寸，发现晶粒明显细化且较均匀。未见晶内有稀土夹杂物。稀土化合物偏聚在晶界，起到晶界强化作用。Al, Cu, Y 在 Ni 基体中分布均匀，形成固溶体，未见第二相生成。