

УДК: 544.228

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ α -LiAlO₂ КОНТРОЛИРУЕМОГО ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ МАТРИЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ

© 2024 г. А.С. Толкачёва^{а,*}, М.А. Конопелько^а

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

* e-mail: a.s.tolkacheva@urfu.ru

Поступила в редакцию 04.06.2023

После доработки 02.07.2023

Принята к публикации 11.09.2023

Рассмотрены три метода синтеза порошков α -LiAlO₂ для изготовления матричного электролита расплав-карбонатного топливного элемента. Методом распылительного пиролиза из водного раствора получена субмикронная фракция с удельной поверхностью 79 м²/г, а методами синтеза из галогенидного расплава и водного раствора получены крупные стержневидные фракции с длиной частиц до 19 мкм. Керамические матрицы, изготовленные методом ленточного литья, испытаны в единичной ячейке топливного элемента с расплавом 53Li₂CO₃–47Na₂CO₃ в качестве электролита. Матрицы показали хорошую газоплотность: натекание азота в анод через матрицу не превышало 0.6% в течение 1 100 часов ресурсных испытаний, включавших 15 термоциклов с охлаждением топливной ячейки до замерзания расплава.

Ключевые слова: карбонатный расплав, топливный элемент, матричный электролит, алюминат лития, распылительный пиролиз, гидротермальный синтез.

DOI: 10.31857/S0235010624030019

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ) — хорошо известная технология, уже зарекомендовавшая себя в распределенной энергетике [1] и комплексных энергетических системах [2, 3]. В последнее время развиваются новые области ее применения, такие как захват CO₂ из выхлопов тепловых электростанций [4, 5], производство водорода [6, 7] и метанола [8], регенерация воздуха в герметичных помещениях [9].

Перспективы расширения области применения технологии РКТЭ связаны, прежде всего, с увеличением ресурса работы, который в настоящее время оценивается в 40–60 тысяч часов, и с удешевлением технологий изготовления компонентов. Одним из таких компонентов является матричный электролит, который в значительной степени определяет ресурс работы элемента и в технологии изготовления имеет резервы для оптимизации [10].

Матричный электролит представляет собой пористую керамическую матрицу, заполненную карбонатным расплавом. Электролит должен обеспечивать газоплотность единичной топливной ячейки и обладать достаточной механической прочностью, в том числе и при термоциклировании топливного элемента.

При изготовлении матрицы ключевым компонентом, обеспечивающим высокую удерживающую способность по отношению к карбонатному расплаву и газоплотность, является субмикронный порошок α - LiAlO_2 [11]. Однако матрица, изготовленная только из мелкодисперсной фракции алюмината, не обеспечивает достаточной механической прочности и склонна к растрескиванию при термоциклировании. Для повышения прочностных характеристик в состав шихты вводят крупную фракцию 10–30 мкм керамического порошка в качестве аттенюатора растрескивания и керамические волокна в качестве армирующей добавки [12].

Мелкодисперсная фракция LiAlO_2 в лабораторной практике может быть получена простым твердофазным синтезом с последующим интенсивным измельчением в планетарной мельнице [13, 14]. Для серийного производства, однако, такой подход неоправданно ресурсоемкий.

Ранее нами был рассмотрен золь-гель-метод синтеза мелкодисперсных порошков алюмината лития [15]. Были получены порошки с достаточно развитой удельной поверхностью 25–27 м²/г, удовлетворяющие по этому критерию формальным требованиям РКТЭ. Однако высокая склонность порошков к агломерации все же предполагала дополнительную стадию размола.

Представляет интерес, для получения субмикронных порошков алюмината, рассмотреть метод распылительного пиролиза [16]. Данный метод позволяет получать гомогенизированные по морфологии частицы, объединяет в себе преимущество смешения компонентов на молекулярном уровне и предварительный обжиг, а также позволяет обойти ресурсоемкий процесс помола полученных порошков. Кроме того, метод позволяет контролировать размер получаемых частиц за счет варьирования концентрации исходного раствора и размера капли аэрозоля.

Получение крупной армирующей фракции α - LiAlO_2 , обладающей высокой степенью кристалличности, представляет определенную технологическую трудность, поскольку при температуре выше 650°C альфа-фаза переходит в гамма-фазу [17, 18], что исключает использование простого метода высокотемпературного спекания для получения крупной фракции.

Технологии синтеза LiAlO_2 волокнистой морфологии к настоящему времени также не разработано. В качестве армирующих добавок в литературе предлагается использовать крупные фракции порошков Al_2O_3 [19] и металлического алюминия [20], волокна из Al_2O_3 [21], волокна и губку [22] из металлического алюминия [23]. Производя положительный эффект на механическую прочность матрицы, все эти варианты тем не менее имеют общий недостаток: процесс их окисления и литирования *in situ*, поглощающий Li_2CO_3 из электролита, растянут во времени и осложняет управление составом электролита.

Представляет интерес, в качестве упрочняющей добавки, использовать кристаллические формы LiAlO_2 с вытянутой, стержневидной морфологией. Такая добавка могла бы одновременно выполнять функцию как армирующего волокна, так и аттенюатора растрескивания.

Выращивание кристаллов алюмината вытянутой морфологии возможно как из солевых расплавов при повышенных температурах [23, 24, 25] так и из водных растворов [26, 27, 28]. В первом случае технология усложняется дополнительной стадией отмывания продукта от остатков расплава, зато выращивать можно сразу алюминат нужного фазового состава — α - или γ -фазы. Во втором случае стадия промывки продукта принципиально упрощается, однако первичным продуктом синтеза является низкотемпературная β -фаза, которая при переводе в высокотемпературные фазы посредством отжига может терять изначальную морфологию частиц.

Подбор исходных реактивов играет существенную роль в дизайне формы частиц. Так, синтез через металлорганические соединения дает развитую поверхность частиц, но не всегда позволяет вырастить стержневидные частицы [29, 30]. Нами был взят за основу и модифицирован метод гидротермального синтеза, описанный в работе [31].

В данной статье представлены три метода получения порошков α - LiAlO_2 для матричного электролита расплав-карбонатного топливного элемента. Методом распылительного пиролиза получена мелкодисперсная фракция алюмината лития, а методами синтеза из водного раствора и галогенидного расплава получены крупные фракции алюмината стержневидной морфологии. Из синтезированных порошков изготовлен матричный электролит, который был испытан в ячейке топливного элемента и продемонстрировал хорошую газоплотность и стабильность в течение 1 100 часов испытаний при 15 термоциклах с замораживанием электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюминат лития методом распылительного пиролиза синтезировали из водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Li_2CO_3 , взятых в стехиометрическом соотношении. Для предотвращения гидролиза нитрата алюминия раствор подкисляли азотной кислотой до $\text{pH} = 4$. Раствор распыляли с помощью водовоздушной форсунки в вертикальную шахтную печь, нагретую до 600°C . Раствор подавали со скоростью 0.15–0.25 л/ч под давлением воздуха 0.15–0.2 МПа. Расход воздуха составлял 700 л/ч. Концентрация раствора варьировала от 25 до 50 г/л из расчета на готовый продукт. Эти параметры были экспериментально подобраны с учетом мощности используемой печи. Полученный порошок, состоящий из смеси аморфного алюмината, нитратов алюминия и лития, прокаливали при температуре 600°C в течение 6 ч.

Синтез из расплава проводили в монокатионной галогенидной эвтектике $22\text{LiF}-31\text{LiCl}-47\text{LiBr}$, взятой в количестве 20 мас. % от шихты $\text{Al}(\text{OH})_3$. Температуру синтеза варьировали в диапазоне $450-600^\circ\text{C}$, время выдержки — от 4 до 24 ч без продувания газом.

Гидротермальный синтез крупной фракции алюмината лития проводили из LiOH и оксида алюминия θ -модификации, полученной при разложении нитрата алюминия. Исходные компоненты в соотношении $\text{Li}/\text{Al} = 3/1$ смешивали с дистиллированной водой. Синтез проводили в автоклаве в течение 72 ч при 150°C . Полученный промежуточный продукт отфильтровывали, промывали

дистиллированной водой, сушили при температуре 110 °С и прокаливали при температуре 600°С в течение 6 ч.

Дифракционные рентгеновские исследования образцов проводили с помощью Rigaku DMAX-2200/РС в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов 2θ от 15° до 90° шагом 0.02° и скоростью 0.3 град./с. Анализ полученных результатов проводили согласно базе данных ICSD (2017).

Гранулометрический анализ проводили методом статического рассеяния света на лазерном анализаторе Malvern Mastersizer 2000, оборудованном гелий-неоновым лазером с длиной волны 632.8 нм и твердотельным лазером с длиной волны 470 нм. Комбинация двух лазеров, которые включаются последовательно один за другим, позволяет измерять гранулометрический состав в широком диапазоне — от 2 нм до 2 мм. Для расчета размера частиц применяли теорию Ми и приближение Фраунгофера. Поверхность порошка определяли методом БЭТ на приборе «Сорби №4.1» измерением количества газообразного азота, сорбируемого на поверхности образца при температуре жидкого азота (–195.75°С).

Морфологию образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM 5900 LV в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Из полученных порошков LiAlO_2 методом ленточного литья были изготовлены образцы матричного электролита. Крупная фракция, полученная гидротермальным синтезом, не отсеивалась. Использовался весь продукт гидротермального синтеза из расчета содержания в нем крупной фракции 30% для получения содержания крупной фракции в матрице 3%.

В качестве связующего компонента использовали поливинилбутираль, в качестве пластификатора — дибутилфталат. Растворителем служила смесь циклогексана и изобутилового спирта, взятых в соотношении 25/75. Толщина высушенной ленты составляла 0.25 мм. Матричную пластину изготавливали из четырех слоев ленты ламинированием при 70°С.

Матрицы испытывали в симметричной планарной топливной ячейке с $53\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $47\text{Na}_2\text{CO}_3$ расплавленным электролитом и пористыми никелевыми электродами. Оценивалась газоплотность матрицы и поляризационные характеристики ячейки.

Газоплотность определялась по натеканию азота через матрицу в анодное пространство следующим образом. Через ячейку пропускали ток 20 мА/см². На вход анода подавали аргон, а с анодного выхода отбирали пробу, которую анализировали методом газовой хроматографии (PerkinElmer Clarus 580).

Анализ проводился сначала при пропускании через катод обычной окислительной смеси РКТЭ — 30% CO_2 / 70% воздуха. Таким образом определялось общее натекание азота в анодное пространство. Затем катодный газ заменяли на смесь, не содержащую азота, и таким образом определяли натекание азота через уплотнение периметра ячейки. По разнице двух величин определяли натекание азота непосредственно через электролитную матрицу.

На первом этапе испытания матричного электролита в составе единичной топливной ячейки определялась величина оптимальной степени заполнения ячейки электролитом. В разогретую до рабочей температуры ячейку порциями добавляли электролит. После каждой добавки оценивали газоплотность и поляризационное сопротивление ячейки.

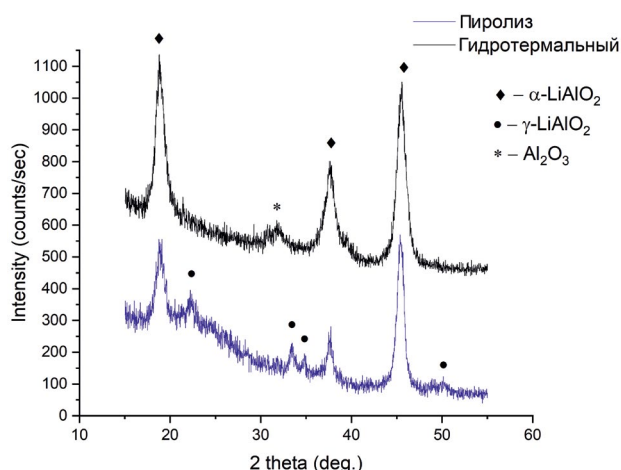


Рис. 1. Фазовый состав алюминатов лития, синтезированных гидротермальным методом и методом распылительного пиролиза.

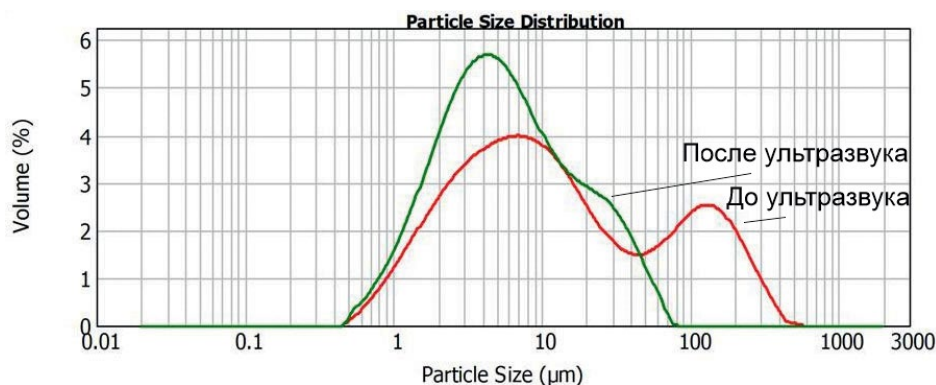


Рис. 2. Гранулометрический анализ α -LiAlO₂, распылительный пиролиз, до и после обработки ультразвуком.

Оптимальным является диапазон степеней заполнения, в котором натекание азота в анодное пространство уже достигает постоянной минимальной величины, но повышение поляризационного сопротивления в результате затопления электродов еще не начинается. Степени заполнения приведены в работе как отношение общего объема добавленного карбонатного электролита к объему открытого порового пространства матрицы.

Оценка влияния термоциклирования на газоплотность матричного электролита и вольтамперные характеристики ячейки проводилась при охлаждении ячейки с замораживанием электролита. Единичный термоцикл включал в себя охлаждение от рабочей температуры 650°C до температуры 50°C со скоростью 1°C/мин и последующий нагрев до рабочей температуры со скоростью 0.5°C/мин.

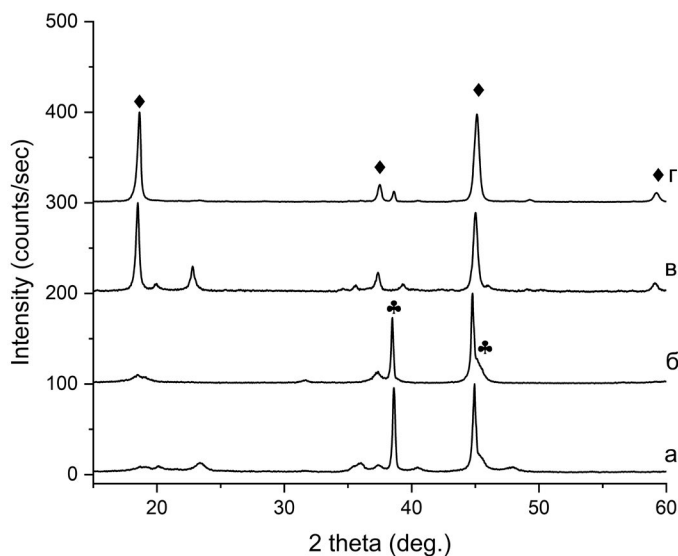


Рис. 3. Фазовый состав алюмината лития, синтезированного в расплаве 22LiF–31LiCl–47LiBr при 450°C, отожженного при 600°C полуфабриката, синтезированного при 600°C в течение 10 и 24 ч; символами обозначено: ◆ – α -LiAlO₂, ♣ – LiF, не отмеченные на рисунке пики принадлежат сложным гидроксидам лития-алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом распылительного пиролиза, согласно результатам РФА (рис. 1), был получен α -LiAlO₂ с примесью γ -LiAlO₂.

Сложность получения однофазного образца была связана с трудностью обеспечения изотермических условий по всему объему печи при требовавшихся режимах большого расхода водовоздушной смеси. Размер частиц основной фракции (рис. 2) находился в диапазоне 1–10 мкм.

Обработка ультразвуком при проведении гранулометрического анализа не дала полного разрушения агломератов. Удельная поверхность порошка составила 79 м²/г, что соответствует частицам субмикронного размера. Полученный порошок удовлетворяет общепринятому критерию по удельной поверхности для загустителя матричного электролита — не ниже 15 м²/г.

В расплаве 22LiF–31LiCl–47LiBr алюминат лития образуется уже при 450°C, сопровождаемый фазами LiAl₂(OH)₇ · 2H₂O и LiF. Прокаливанием промытой смеси при 600°C гидроксид удается перевести в метаалюминат лития (рис. 3). Фторид лития необходимо выделять из продукта отдельно.

Повышение температуры и времени выдержки в расплаве до 600 °C и 10 ч дает в продукте синтеза хорошо окристаллизованный α -LiAlO₂, однако при этом в значительном количестве присутствует вторая фаза — LiAl₂(OH)₆Br · nH₂O. За 24 часа основной фазой становится α -LiAlO₂, присутствует примесь LiCl₂Al₂(OH)₃ · nH₂O (см. рис. 3).

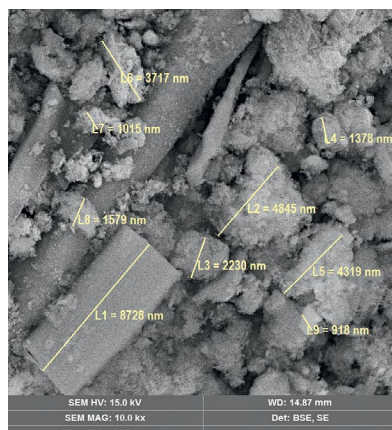


Рис. 4. Микрофотографии порошка α -LiAlO₂, полученного синтезом в расплаве 22LiF–31LiCl–47LiBr.

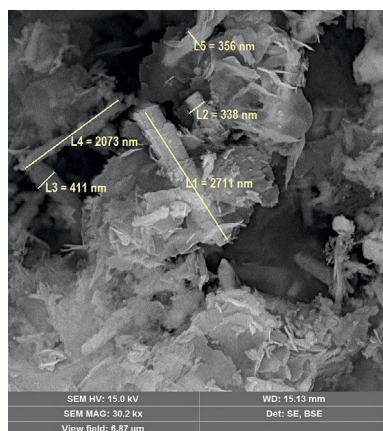
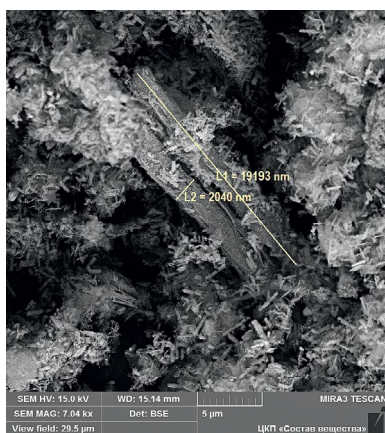


Рис. 5. Микрофотографии порошка α -LiAlO₂, полученного гидротермальным синтезом.

Как видно из рис. 4, крупные частицы алюмината лития представляли собой бруски, при этом большая часть алюмината оставалась в виде более мелкой и неоформленной фракции.

Полученный гидротермальным способом продукт, по результатам рентгенофлуоресцентного анализа (РФА — см. рис. 1), содержал α -LiAlO₂ с небольшой примесью исходного Al₂O₃. Удельная поверхность составляла 96 м²/г, что свидетельствует о большом содержании субмикронной фракции. Морфология крупных частиц смешанная: хлопья и стержни. Последние имеют максимальный размер 2,19 мкм, минимальный — 0,3х2 мкм (рис. 5). Выход крупной фракции составил около 30%.

Отмыть крупную фракцию алюмината, полученную кристаллизацией из галогенидного расплава, от примеси LiF не удалось. Относительно мягких условий

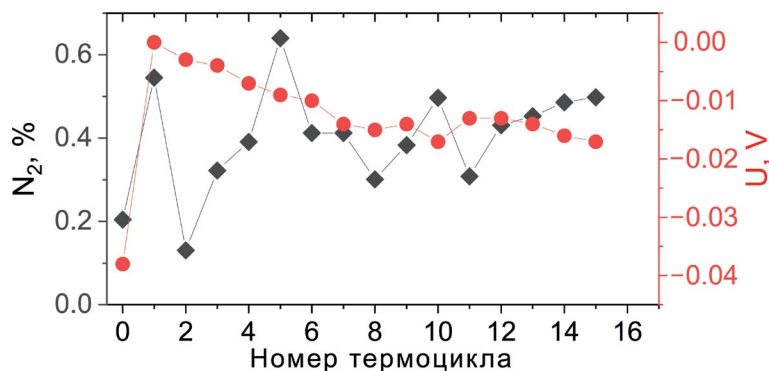


Рис. 6. Натекание азота (◆ левая шкала) и поляризация ячейки при 20 мА/см² (• правая шкала), 650 °С.

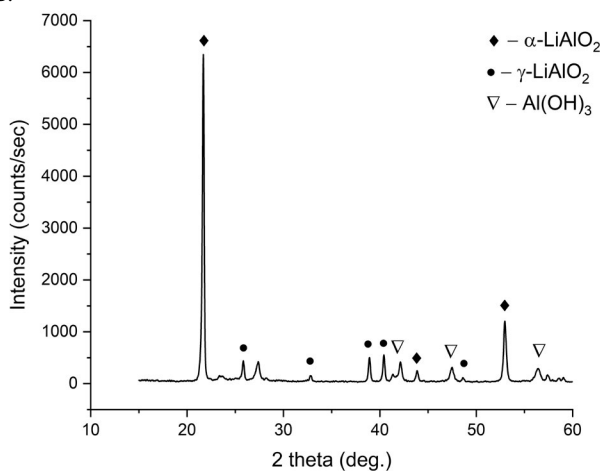


Рис. 7. Фазовый состав матрицы после термоциклирования ячейки топливного элемента.

промывки оказалось недостаточно, а при повышении температуры, увеличении объема промывочного дистиллята или длительности промывки алюминат подвергался значительному гидролизу. Поэтому в качестве армирующей добавки был использован только порошок, полученный гидротермальным методом.

Величина оптимальной степени заполнения ячейки электролитом для изготовленной серии матричных пластин составила 1.62. После достижения оптимального заполнения, натекание азота через матрицу составило 0.2 об. %. В течение всего эксперимента продолжительностью 1 100 ч, включая 15 термоциклов, натекание азота оставалось стабильным и не превысило 0.6 об. % (рис. 6).

Верхний предел допустимого натекания азота обычно оценивается как 3 об.%, а среднее количество термоциклов, выдерживаемых матрицей без специального армирования, как 8–10 [32].

Таким образом, можно заключить, что метод распылительного пиролиза позволяет получить мелкодисперсную фракцию α -LiAlO₂, обеспечивающую необходимую газоплотность матричного электролита. Крупная фракция, полученная гидротермальным методом, также проявила выраженный армирующий эффект. Для повышения выхода нужной фракции время гидротермального синтеза, вероятно, следует увеличить сверх 72 ч, использованных в данной работе.

Общая поляризация ячейки при термоциклировании незначительно, но монотонно возрастала (см. рис. 6) за счет роста контактных сопротивлений между электродами и токоотводом (формирования оксидной пленки на стали), что характерно для начального этапа работы расплав-карбонатного топливного элемента.

После эксперимента матрицу отмыли дистиллированной водой и провели рентгенофазовый анализ (рис. 7). Можно отметить, что α -LiAlO₂ сохранился в качестве основной фазы, а доля γ -фазы несколько уменьшилась. Примесь гидроксида алюминия появилась в результате гидролиза алюмината в процессе отмывки.

ВЫВОДЫ

В рамках проведенных исследований было показано, что основная мелкодисперсная фракция алюмината лития для серийного изготовления матричного электролита карбонатного топливного элемента может быть эффективно получена методом распылительного пиролиза. Метод не требует высоких температур, длительной выдержки и интенсивного размола. Метод задействует значительное количество тепла для испарения водного раствора реагентов, однако этот недостаток может быть компенсирован утилизацией бросового тепла промышленных объектов.

Синтез крупных фракций порошков α -LiAlO₂, отличающихся высокой степенью кристалличности и удлинённой морфологией частиц, для использования в качестве армирующего компонента керамической матрицы остается сложной технологической задачей.

Оба рассмотренных метода синтеза из монокатионного галогенидного расплава и синтеза из водного раствора имеют недостатки. В первом случае технология осложняется стадией отмывки от остатков LiF, во втором случае — длительностью: при 72 ч синтеза в автоклаве выход крупной фракции не превысил 30%. Тем не менее крупная фракция алюмината, синтезированная гидротермальным методом, уже при концентрации 3% показала выраженный армирующий эффект при термоциклировании матричного электролита.

Наличие небольших примесей γ -LiAlO₂ и Al₂O₃ в синтезированных порошках не сказалось на газоплотности матричного электролита при проведении ресурсных испытаний в течение 1 100 ч. Было подтверждено, что стабильной фазой алюмината в условиях проведенных экспериментов — расплав 53Li₂CO₃–47Na₂CO₃, 30% CO₂ в газовой фазе, 650°C — является α -LiAlO₂.

Работа выполнена согласно бюджетному плану Института высокотемпературной электрохимии (№ 122020100210-9) на оборудовании центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bischoff M. Large stationary fuel cell systems: Status and dynamic requirements // *J. Power Sources*. 2006. **154**. № 2. P. 461–466.
2. Alvarez T., Valero A., Montes J.M. // *Energy*. 2006. **31**. № 10–11. P. 1358–1370. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.05.030>
3. Divan A., Zahedi A., Mousavi S.S. // *Energy Build.* 2022. **273**. P. 112402. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.112402>
4. Rexed I., della Pietra M., McPhail S., Lindbergh G., Lagergren C. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015. **35**. P. 120–130. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.01.012>
5. Cooper R., Bove D., Audasso E., Ferrari M.C., Bosio B. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. **46**. № 28. P. 15024–15031. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.189>
6. Barckholtz T.A., Taylor K.M., Narayanan S., Jolly S., Ghezel-Ayagh H. Molten carbonate fuel cells for simultaneous CO₂ capture, power generation, and H₂ generation // *Appl Energy*. 2022. **313**. P. 118553.
7. Audasso E., Kim K.I., Accardo G., Kim H.S., Yoon S.P. Investigation of molten carbonate electrolysis cells performance for H₂ production and CO₂ capture // *J. Power Sources*. 2022. **523**. P. 231039.
8. Hosseini S.S., Mehrpooya M., Alsagri A.S., Alrobaian A.A. // *Energy Convers. Manage.* 2019. **197**. P. 111878. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111878>
9. Баранов А.Е., Ерохин М.А., Казанцева Н.Н., Подымова О.А., Конопелько М.А., Звездкин М.А. Испытания демонстрационной системы электрохимической регенерации воздуха // *Проблемы развития корабельного вооружения и судового радиоэлектронного оборудования*. 2017. **4**. № 13. С. 36–45.
10. Yuh Ch.Y., Hilmi A. Smart Matrix Development for Direct Carbonate Fuel Cell. № DOE-FCE-EE0006606. FuelCell Energy, Danbury, CT (United States), 2018.
11. Choi H.-J., Lee J.-J., Hyun S.-H., Lim H.-C. // *Fuel Cells*. 2010. **10**. № 4. P. 613–618. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900199>
12. Antolini E. The stability of LiAlO₂ powders and electrolyte matrices in molten carbonate fuel cell environment // *Ceram. Int.* 2013. **39**. № 4. P. 3463–3478. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.236>
13. Kharlamova O.A., Mitrofanova R.P., Tarasov K.A. [et al.] Low-temperature synthesis of highly disperse lithium gamma-monoaluminate // *Chemistry for Sustainable Development*. 2004. **12**. P. 379–383.
14. Baron R., Wejrzanowski T., Milewski J., Szabłowski Ł., Szczęśniak A., Fung K.-Z. Manufacturing of γ-LiAlO₂ matrix for molten carbonate fuel cell by high-energy milling // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2018. **43**. № 13. P. 6696–6700. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.085>
15. Tolkacheva A.S., Porotnikova N.M., Farlenkov A.S., Il'ina E.A., Konopelko M.A. LiAlO₂ prepared by nitrates-free synthesis for carbon capture by MCFCs. // *Refract Ind Ceram.* 2021. **62**. № 4. P. 414–420. <https://doi.org/10.1007/s11148-021-00618-0>
16. Messing G.L., Zhang S.-C., Jayanthi G.V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. **76**. № 11. P. 2707–2726. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1993.TB04007.X>
17. Terada S., Higaki K., Nagashima I., Ito Y. Stability and solubility of electrolyte matrix support material for molten carbonate fuel cells // *J. Power Sources*. 1999. **83**. № 1–2. P. 227–230. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00282-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00282-7)

18. Yuh C., Colpetzer J., Dickson K., Farooque M., Xu G. Carbonate fuel cell materials // *J. Mater. Eng. Perform.* 2006. **15**. № 4. P. 457–462. <https://doi.org/10.1361/105994906X117305>
19. Vine R.W., Schroll C.R., Reiser C.A. Molten Carbonate Fuel Cell Matrix Tape and Assembly Method, Raytheon Technologies, 1985. US Patent US4538348A.
20. Gürbüz E., Hubert S., Jordan L., Albin V., Ringuedé A., Lair V., Cassir M. // *Ceram. Int.* 2022. **48**. № 6. P. 74487455. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.142>
21. Hyun S.H., Baek K.H., Hong S.-A. Preparation of fiber-reinforced g-LiAlO₂ matrixes by the tapecasting method // *J. Korean Ceram. Soc.* 1997. **34**. P. 303–313.
22. Lee M., Lee C.-W., Ham H.-C., Han J., Yoon S.P., Lee K.B. Mechanical strength improvement of aluminum foam-reinforced matrix for molten carbonate fuel cells // *Int. J. Hydrog Energy*. 2017. **42**. № 25. P. 16235–16243. 2222
23. Chu Q., Wang X., Li B., Jin H., Cao X., Zhao X., Liu X. Flux synthesis and growth mechanism of Na_{0.5}MnO₂ whiskers // *J. Cryst. Growth*. 2011. **322**. № 1. P. 103–108.
24. Furubayashi A., Kimura T. // *J. Ceram Soc Japan*. 2011. **119**. № 1388. P. 282–284. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.282>
25. Goodilin E.A., Pomerantseva E.A., Krivetsky V.V., Itkis D.M., Hesterc J., Tretyakov Yu.D. // *J. Mater. Chem.* 2005. **15**. P. 1614–1620. <https://doi.org/10.1039/B416512H>
26. Hu L., Tang Z., Zhang Z. // *Mater Lett.* 2008. **62**. P. 2039–2042. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.013>
27. Joshi U.A., Chung S.H., Lee J.S. // *Chem. Commun.* 2005. P. 4471–4473. <https://doi.org/10.1039/B508168H>
28. Nayak M., Kuttly T.R.N., Jayaraman V., Periaswamy G. // *J. Mater. Chem.* 1997. **7**. № 10. P. 2131–2137. <https://doi.org/10.1039/A702065A>
29. Tang Z., Hu L., Zhang Z., Li J., Luo Sh. // *Mater Lett.* 2007. **61**. P. 570–573. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.05.020>
30. Tang Z., Hu L., Zhang Zh. // *Int. J. Mater Prod Technol.* 2010. **37**. № 3/4. P. 263–270. <https://doi.org/10.1504/IJMP.2010.031425>
31. Joshi U.A., Lee J.S. // *Inorg. Chem.* 2007. **46**. № 8. P. 3176–3184. <https://doi.org/10.1021/ic062227m>
32. Kim S.-D., Hyun S.-H., Lim T.H., Hong S.A. Effective fabrication method of rod-shaped γ -LiAlO₂ particles for molten carbonate fuel cell matrices // *J. Power Sources*. 2004. **137**. № 1. P. 24–29.

SYNTHESIS OF α -LiAlO₂ POWDERS OF CONTROLLED PARTICLE SIZE COMPOSITION FOR A MATRIX ELECTROLYTE BASED ON CARBONATE MELTS

A. S. Tolkacheva¹, M. A. Konopelko¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, Yekaterinburg, Russia*

Three methods of synthesis α -LiAlO₂ powders for the preparation of a matrix electrolyte for a molten carbonate fuel cell have been considered. The submicron fraction with a specific surface area of 79 m²/g was obtained from an aqueous solution by spray pyrolysis and the large rod-shaped fractions with particles up to 19 μ m in length were obtained by synthesis in halide melt and in aqueous solution.

Tape casted ceramic matrices were tested in the single fuel cell with $53\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $47\text{Na}_2\text{CO}_3$ melt as an electrolyte. The matrices have demonstrated good gas tightness; nitrogen inleakage in anode space did not exceed 0.6 % during 1100 h lifetime test, which included 15 thermal cycles with cooling the cell below melting point of the electrolyte.

Keywords: carbonate melts, fuel cells, matrix electrolyte, lithium aluminate, spray pyrolysis, hydrothermal synthesis.

REFERENCES

1. Bischoff M. Large stationary fuel cell systems: Status and dynamic requirements // *J. Power Sources*. 2006. **154**. № 2. P. 461–466.
2. Alvarez T., Valero A., Montes J.M. // *Energy*. 2006. **31**. № 10–11. P. 1358–1370. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.05.030>
3. Divan A., Zahedi A., Mousavi S.S. // *Energy Build.* 2022. **273**. P. 112402. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.112402>
4. Rexed I., della Pietra M., McPhail S., Lindbergh G., Lagergren C. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015. **35**. P. 120–130. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.01.012>
5. Cooper R., Bove D., Audasso E., Ferrari M.C., Bosio B. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. **46**. № 28. P. 15024–15031. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.189>
6. Barckholtz T.A., Taylor K.M., Narayanan S., Jolly S., Ghezal-Ayagh H. Molten carbonate fuel cells for simultaneous CO_2 capture, power generation, and H_2 generation // *Appl Energy*. 2022. **313**. P. 118553.
7. Audasso E., Kim K.I., Accardo G., Kim H.S., Yoon S.P. Investigation of molten carbonate electrolysis cells performance for H_2 production and CO_2 capture // *J. Power Sources*. 2022. **523**. P. 231039.
8. Hosseini S.S., Mehrpooya M., Alsagri A.S., Alrobaian A.A. // *Energy Convers. Manage.* 2019. **197**. P. 111878. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111878>
9. Baranov A.E., Erokhin M.A., Kazantseva N.N., Podymova O.A., Konopelko M.A., Zvezkin M.A. Ispytaniya demonstratsionnoy sistemy elektrokhimicheskoy regeneratsii vozdukh [Testing of a demonstration system for electrochemical air regeneration] // *Problems of development of ship weapons and ship radio-electronic equipment*. 2017. **4**. № 13. P. 36–45. [In Russian].
10. Yuh Ch.Y., Hilmi A. Smart Matrix Development for Direct Carbonate Fuel Cell. № DOE-FCE-EE0006606. FuelCell Energy, Danbury, CT (United States), 2018.
11. Choi H.-J., Lee J.-J., Hyun S.-H., Lim H.-C. // *Fuel Cells*. 2010. **10**. № 4. P. 613–618. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900199>
12. Antolini E. The stability of LiAlO_2 powders and electrolyte matrices in molten carbonate fuel cell environment // *Ceram. Int.* 2013. **39**. № 4. P. 3463–3478. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.236>
13. Kharlamova O.A., Mitrofanova R. P., Tarasov K.A. [et al.] Low-temperature synthesis of highly disperse lithium gamma-monoaluminate // *Chemistry for Sustainable Development*. 2004. **12**. P. 379383.
14. Baron R., Wejrzanowski T., Milewski J., Szabłowski Ł., Szczeńiak A., Fung K.-Z. Manufacturing of γ - LiAlO_2 matrix for molten carbonate fuel cell by high-energy milling // *Int. J.*

- Hydrog Energy. 2018. **43**. № 13. P. 66966700.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.085>
15. Tolkacheva A.S., Porotnikova N.M., Farlenkov A.S., Il'ina E.A., Konopelko M.A. LiAlO₂ prepared by nitrates-free synthesis for carbon capture by MCFCs. // *Refract Ind Ceram.* 2021. **62**. № 4. P. 414–420. <https://doi.org/10.1007/s11148-021-00618-0>
16. Messing G.L., Zhang S.-C., Jayanthi G.V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. **76**. № 11. P. 2707–2726.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1993.TB04007.X>
17. Terada S., Higaki K., Nagashima I., Ito Y. Stability and solubility of electrolyte matrix support material for molten carbonate fuel cells // *J. Power Sources.* 1999. **83**. № 1-2. P. 227230.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00282-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00282-7)
18. Yuh C., Colpetzer J., Dickson K., Farooque M., Xu G. Carbonate fuel cell materials // *J. Mater. Eng. Perform.* 2006. **15**. № 4. P. 457462. <https://doi.org/10.1361/105994906X117305>
19. Vine R.W., Schroll C.R., Reiser C.A. Molten Carbonate Fuel Cell Matrix Tape and Assembly Method, Raytheon Technologies, 1985. US Patent US4538348A.
20. Gürbüz E., Hubert S., Jordan L., Albin V., Ringuedé A., Lair V., Cassir M. // *Ceram. Int.* 2022. **48**. № 6. P. 74487455. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.142>
21. Hyun S.H., Baek K.H., Hong S.-A. Preparation of fiber-reinforced g-LiAlO₂ matrixes by the tapecasting method // *J. Korean Ceram. Soc.* 1997. **34**. P. 303–313.
22. Lee M., Lee C.-W., Ham H.-C., Han J., Yoon S.P., Lee K.B. Mechanical strength improvement of aluminum foam-reinforced matrix for molten carbonate fuel cells // *Int. J. Hydrog Energy.* 2017. **42**. № 25. P. 1623516243.
23. Chu Q., Wang X., Li B., Jin H., Cao X., Zhao X., Liu X. Flux synthesis and growth mechanism of Na_{0.5}MnO₂ whiskers // *J. Cryst. Growth.* 2011. **322**. № 1. P. 103–108.
24. Furubayashi A., Kimura T. // *J Ceram Soc Japan.* 2011. **119**. № 1388. P. 282–284.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.282>
25. Goodilin E.A., Pomerantseva E.A., Krivetsky V.V., Itkis D.M., Hesterc J., Tretyakov Yu.D. // *J. Mater. Chem.* 2005. **15**. P. 1614–1620. <https://doi.org/10.1039/B416512H>
26. Hu L., Tang Z., Zhang Z. // *Mater Lett.* 2008. **62**. P. 2039–2042.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.013>
27. Joshi U.A., Chung S.H., Lee J.S. // *Chem. Commun.* 2005. P. 4471–4473.
<https://doi.org/10.1039/B508168H>
28. Nayak M., Kutty T.R.N., Jayaraman V., Periaswamy G. // *J. Mater. Chem.* 1997. **7**. № 10. P. 2131–2137. <https://doi.org/10.1039/A702065A>
29. Tang Z., Hu L., Zhang Z., Li J., Luo Sh. // *Mater Lett.* 2007. **61**. P. 570–573.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.05.020>
30. Tang Z., Hu L., Zhang Zh. // *Int. J. Mater Prod Technol.* 2010. **37**. № 3/4. P. 263–270.
<https://doi.org/10.1504/IJMPT.2010.031425>
31. Joshi U.A., Lee J.S. // *Inorg. Chem.* 2007. **46**. № 8. P. 3176–3184.
<https://doi.org/10.1021/ic062227m>
32. Kim S.-D., Hyun S.-H., Lim T.H., Hong S.A. Effective fabrication method of rod-shaped γ -LiAlO₂ particles for molten carbonate fuel cell matrices // *J. Power Sources.* 2004. **137**. № 1. P. 24–29.