

К. х. н. А. С. Толкачева^{1,2} (✉), к. х. н. Н. М. Поротникова¹,
к. х. н. А. С. Фарленков², к. х. н. Е. А. Ильина¹, к. х. н. М. А. Конопелько¹

¹ ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук»,
Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 661.862'027+546.34]:621.352.6

LiAlO₂ ДЛЯ КАРБОНАТНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ БЕЗНИТРАТНЫМ СПОСОБОМ

Однофазный кристаллический алюминат лития, широко используемый материал матрицы для электролита топливного элемента, был синтезирован двумя безнитратными методами при 650 °С. Золь-гель метод включал пиролиз коллоидной смеси гидроксида алюминия и формиата лития. Преимуществами применяемого пиролиза формиата по сравнению с другими методами сжигания являются отсутствие выброса оксида азота, а также высокая однородность продукта. Твердофазный синтез является традиционным методом, используемым в промышленности, поэтому в работе было подобрано оптимальное соотношение массы порошка к массе мелющих тел, обеспечивающее большую площадь поверхности. Описанные методы синтеза представляют собой простые, экономичные и экологичные методы изготовления субмикронных порошков α-LiAlO₂ с площадью поверхности 25–27 м²/г, которые являются оптимальными для применения в качестве матричного материала в топливных элементах с расплавленным электролитом.

Ключевые слова: топливный элемент с расплавленным электролитом, матрица, алюминат лития α-LiAlO₂, синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых актуальных экологических задач остается снижение уровня CO₂ в атмосфере. Этот вопрос включает модификацию или разделение выхлопных газов, рекуперацию и утилизацию. Имеется несколько решений по снижению выбросов CO₂: адсорбция с последующей регенерацией, улавливанием и хранением, использование в химическом синтезе, в процессах биологической переработки и использование экологически чистых источников энергии. Их особенности с анализом стоимости и возможностей использования подробно рассмотрены в нескольких обзорах [1, 2]. Одной из конкурентоспособных технологий улавливания углекислого газа является применение топливных элементов с расплавленным электролитом [3]. Топливные элементы такого типа работают при умеренной температуре. При улавливании CO₂ газовая смесь, содержащая воздух и CO₂ (например, из отходящих газов турбины), используется в качестве катодного газа. Диоксид углерода

и кислород взаимодействуют с образованием карбонат-ионов в среде электролита. В результате их электрохимического взаимодействия с водородом происходит выделение электронов, воды и CO₂ на аноде. Таким образом, происходит перенос CO₂ от катода к аноду. Выделяемый газ на аноде с высоким содержанием CO₂ подходит для дальнейшей переработки.

Такой способ снижения выбросов имеет следующие преимущества: уменьшение химического загрязнения атмосферы, производство энергии и меньшее энергопотребление по сравнению с традиционными технологиями. Кроме того, такой способ подходит для утилизации выбросов от промышленных котлов, парогенераторов, цементных печей, электростанций и т. д. [3]. В качестве матрицы для расплавленного карбонатного электролита обычно используются неорганические соединения, например алюминат лития LiAlO₂. Большинство исследований было сосредоточено на γ-LiAlO₂ [4], так как фазовый переход от α- к γ-LiAlO₂ в атмосфере CO₂ и N₂ происходит вблизи рабочей температуры устройства. Более стабильной модификацией в рабочих условиях на воздушной смеси является α-алюминат лития. Кроме того, его α-модификация синтезируется при более низкой температуре, поэтому перспективна в качестве материала матрицы.



А. С. Толкачева
E-mail: a.s.tolkacheva@urfu.ru

Применение керамики в качестве матрицы, удерживающей электролит, требует однофазности материала и удельной поверхности не ниже 10 м²/г, однородного размера зерен, а также однородной пористости для стабильного капиллярного удержания расплава [4]. В научной литературе описано множество попыток найти подходящий метод синтеза алюмината лития; разнообразие методов приведено в таблице [5–15].

Недостатком многих проведенных исследований является отсутствие информации о размере зерна или удельной поверхности получаемых порошков, а это критичный параметр при производстве матриц. Наиболее перспективным представляется самораспространяющийся

высокотемпературный синтез (СВС), при котором непосредственно образуется γ -LiAlO₂ без перехода через другие модификации [14].

Сырьевые материалы для твердофазной реакции должны быть тщательно измельчены, что обычно требует много времени и больших затрат энергии. Основным недостатком твердофазного синтеза является малая удельная поверхность получаемых порошков. Решить эту проблему можно механической активацией [5]. Однако твердофазный синтез остается более дешевым методом по сравнению с методами сжигания, которые из-за добавления топлива увеличивают стоимость продукта (см. таблицу). Золь-гель метод, в том числе гидролиз алкоксидов, не может быть использован в

Методы синтеза порошков LiAlO₂

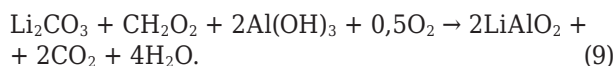
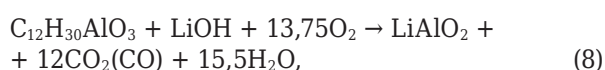
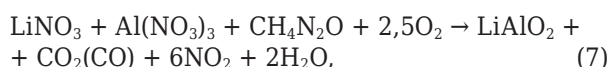
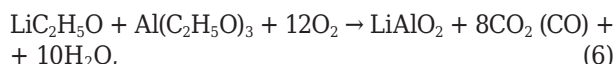
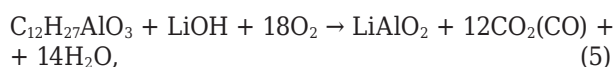
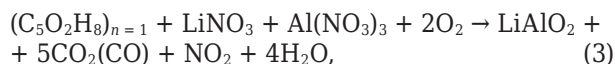
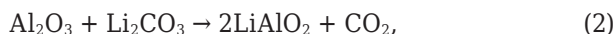
Реактив	Метод	Условия	Продукт	Удельная поверхность, м ² /г (размер частиц)	CO ₂ /NO ₂ , моль	Литературный источник	Стоимость 1 г, евро ^{*3}
Al(OH) ₃ (гипсбит), Li ₂ CO ₃ (1)	Механоактивация ^{*1}	Сырье: шары = 1:20, 10 °C/мин, 650 °C, 4 ч	α , γ -LiAlO ₂	20–25	1/0	[5]	1,86
γ -Al ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃ (2)	Твердофазный в расплаве ^{*1}	600–700 °C, 24 ч, в потоке CO ₂	α , γ -LiAlO ₂	~2	1/0	[6]	~7,0
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ CO ₃ ·3H ₂ O, Li ₂ CO ₃	Твердофазный ^{*1}	700–800 °C, 2 ч	γ -LiAlO ₂	3,5	–	[7]	–
γ -LiAlO ₂	Помол в планетарной мельнице ^{*1}	250 об/мин, 21 ч	γ -LiAlO ₂	12	–	[8]	6,8
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, LiNO ₃ , PMMA латекс, метанол (3)	Кристаллизация коллоида на подложке ^{*2}	650 °C, 10 ч	γ -LiAlO ₂	56	5/1	[9]	88,65
Изопропоксид алюминия Al(OC ₃ H ₇) ₃ , LiNO ₃ , изопропанол (4)	Золь-гель ^{*2}	1150 °C, 3 ч	γ -LiAlO ₂	2	9/1	[10]	6,87
Алюминия сек-бутоксид, LiOH, n-бутанол (5)	Гидролиз алкоксидов ^{*2}	Старение геля 24 ч, сушка при 110 °C 6 ч, спекание при 1000 °C, 4 ч	γ -LiAlO ₂	(10 мкм)	12/0	[11, 12]	16,54
Этоксид лития, этоксид алюминия (6)	То же	Гидролиз в боксе, атмосфера сухого N ₂ , спекание при 700–1000 °C, 2 ч, в потоке кислорода	γ -LiAlO ₂	(0,1 мкм)	8/0	[13]	26
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, LiNO ₃ , органическое топливо (мочевина, карбогидразид) (7)	Сжигание ^{*2}	450 °C, самовозгорание	γ -LiAlO ₂	Нет данных	1/6–8	[14]	1
Алюминия три-сек-бутоксид, LiOH (8)	Гидротермальный синтез	Гидротермический синтез при 423 К 72 ч, спекание при 750 °C, 4 ч	α -LiAlO ₂	(Диаметр 3,6–6,9 нм, длина 100–400 нм)	12/0	[15]	7,49
γ -Al ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃ , перекись водорода	С применением пероксида	1000 °C, 4 ч	α , γ -LiAlO ₂	Нет данных	1/0	[11, 12]	15,62
γ -Al ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃ , ацетон	Сплавление	1000 °C, 4 ч	γ -LiAlO ₂	» »	1/0	[11, 12]	–
Алюминия изопропоксид	Ультразвуковой спрей-пиролиз ^{*2}	600–800 °C, 1,2–1,5 с	γ -LiAlO ₂	45	9/1	[16]	6,87
Al(OC ₃ H ₇) ₃ , соли лития: LiNO ₃ , ацетат, формиат	Твердофазный	650 °C, 24 ч	α -LiAlO ₂	25	1/0	По данным работы То же	7,0
Al(OH) ₃ (гипсбит), Li ₂ CO ₃ , изопропанол, муравьиная кислота (9)	Пиролиз формиата ^{*2}	650 °C, 24 ч	α -LiAlO ₂	27	2/0	То же	10,3

^{*1} Твердофазная реакция.

^{*2} Золь-гель метод.

^{*3} В соответствии с каталогом фирмы Merck и средними ценами на электричество в Германии в 2020 г.

массовом производстве матриц из-за своих недостатков. Среди них: необходимость дорогих и нестабильных исходных реагентов, точный контроль технологических операций и большое количество исходящих газов CO/CO_2 и NO_x , сопровождающих реакцию разложения. Тем не менее, этот метод позволяет варьировать размер зерна, который зависит от типа прекурсоров и параметров синтеза (см. таблицу) согласно уравнениям реакций:



Цель настоящего исследования — получение мелкокристаллического $\alpha\text{-LiAlO}_2$ с высокой удельной поверхностью и низкой температурой синтеза с использованием безнитратной технологии, которая подходит для массового производства и экологически безопасна. Фазовый состав и морфологию порошка $\alpha\text{-LiAlO}_2$, синтезированного золь-гель методом, сравнивали с результатами твердофазной реакции. Модификация золь-гель метода основана на термолитезе безазотного золя. Формиат лития использовали в виде соли карбоновой кислоты, содержащей самую короткую углеродную цепь. Аттестация микроструктуры порошка $\alpha\text{-LiAlO}_2$ после погружения в расплав эвтектики карбонатов щелочных металлов проведена с применением сканирующей электронной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюминат лития синтезирован из исходных реактивов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Li_2CO_3 аналитической чистоты. Гидроксид алюминия был представлен в двух кристаллических модификациях: гиббсита (82 %) и байерита (18 %) по данным рентгенофазового анализа (РФА). Удельная поверхность гидроксида алюминия 90–120 м²/г. Были применены два варианта синтеза: твердофазный и пиролиз формиата (золь-гель). Для проведения

твердофазного синтеза исходные компоненты в стехиометрическом соотношении молекул в среде изопропилового спирта в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6. Затем 100 г приготовленной смеси загружали в корундовую чашу, добавляли 500 г корундовых шариков (диаметром 5 мм) и смесь измельчали при частоте вращения корундовой чаши 360 об/мин в течение 30 мин. Полученную керамическую суспензию сушили на воздухе при 80 °С. Сухой порошок спекали при 650 °С в течение 24 ч.

Для синтеза мелкодисперсного LiAlO_2 из коллоидного раствора путем реакции пиролиза в качестве прекурсора использовали формиат лития HCOOLi , полученный воздействием раствора муравьиной кислоты в изопропиловом спирте в соотношении 1 : 3 на Li_2CO_3 при длительном перемешивании при комнатной температуре. После того как выделение CO_2 , сопровождавшееся реакцией разложения карбоната, заканчивалось, к этой смеси добавляли $\text{Al}(\text{OH})_3$ при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию сушили на воздухе при 80 °С. Сухие порошки спекали при 650 °С в течение 24 ч.

Полученные материалы аттестовали методом РФА при комнатной температуре на дифрактометре D/MAX-2200 (Rigaku, Япония) с излучением $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ и скоростью 0,3 град/с. Дифрактограммы сверяли с базой данных ICSD (2017).

Синхронный термический анализ (STA) смеси прекурсоров включал комбинацию дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК/ТГ), и был проведен на приборе STA 449C Jupiter (Netzsch) в диапазоне от 35 до 900 °С со скоростью нагрева 10 К·мин⁻¹ в воздушной атмосфере с использованием платиновых тиглей. Полученные данные обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ порошков алюмината лития определяли на приборе Сорби N4.1 измерением количества газообразного азота, сорбируемого на поверхности образца при температуре жидкого азота (–195,75 °С). Перед началом эксперимента проводили пробоподготовку образцов в атмосфере гелия (99,995 % He) при 300 °С в течение 1 ч. Измерения проведены по относительной градуировке при парциальном давлении $4 \leq P/P_0 \leq 20$, где P — парциальное давление адсорбата; P_0 — давление насыщенного пара адсорбата. Для построения градуировочной зависимости использован стандартный государственный образец оксида алюминия. По расчетам методом БЭТ $S_{\text{уд}}$ порошков варьировалась от $(26,68 \pm 0,12)$ м²/г при твердофазном синтезе до $(27,34 \pm 0,35)$ м²/г после пиролиза формиата.

Гранулометрический анализ порошков проводили 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 измерений использовали обратное преобразование Фурье. Для расчета размера частиц применяли теорию Ми и приближение Фраунгофера.

Суспензию алюмината лития получали на основе дистиллированной воды (ГОСТ 6709–72). Для разделения агломерированных частиц суспензию перемешивали с помощью мешалки с частотой вращения 2600 об/мин, а также подвергали ультразвуковой обработке. За время измерения все частицы многократно проходили через световой пучок. В результате эксперимента и обработки первоначальных данных индикатрисы рассеяния света получено объемное распределение частиц по размерам.

Для тестирования фазовой устойчивости к расплаву электролита порошок LiAlO_2 , синтезированный твердофазной реакцией, спрессовали в цилиндр и погрузили в эвтектику состава $(\text{Li}_{0,43}\text{Na}_{0,32}\text{K}_{0,25})_2\text{CO}_3$ в глиноземистом тигле. Проводили выдержку при 550 °C 270 ч для оценки фазовой стабильности керамики и изменения морфологии зерен. Эксперимент проходил в атмосфере газовой смеси $\text{O}_2/\text{CO}_2 = 0,33/0,66$. Порошок LiAlO_2 после эксперимента отмывали 5%-ным раствором муравьиной кислоты из остывшей эвтектики. Микрофотографии порошков выполнены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Mira 3 LMU (Tescan) в режи-

ме вторичных электронов с ускоряющим напряжением 10 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование термического поведения коллоидного раствора прекурсора при нагревании на воздухе показало, что его разложение является экзотермическим процессом с потерей массы в основном в интервале 270–360 °C. Общая потеря массы в результате нагрева на воздухе до 900 °C составляет $\Delta m_{\text{эксп}} = 54,37$ мас. %, что хорошо согласуется с расчетным значением $\Delta m_{\text{расч}} = 49,24$ мас. % при условии разложения коллоидного раствора с образованием $\alpha\text{-LiAlO}_2$. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК (рис. 1) при нагреве высушенной смеси реагентов наблюдается эндотермический процесс с максимумом при 91,7 °C, сопровождающийся потерей массы, вызванной, предположительно, испарением либо изопропилового спирта, либо остаточного количества муравьиной кислоты. Следующее поглощение энергии — сложный процесс, который и представляет собой дублет плавления формиата лития (262–265 °C) и фазового перехода между модификациями $\text{Al}(\text{OH})_3$ с его разложением с выделением воды по следующим уравнениям: $\text{Al}(\text{OH})_3$ гиббсит $\rightarrow$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ бёмит; $\text{Al}(\text{OH})_3$ байерит $\rightarrow$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ бёмит; $\text{Al}(\text{OH})_3$ гиббсит $\rightarrow$ $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}(\text{OH})_3$ байерит $\rightarrow$ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Бёмит $\text{Al}(\text{OH})_3$ разлагается с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выше 470 °C [17], что наблюдается только при индивидуальном нагреве $\text{Al}(\text{OH})_3$ (см. рис. 1). Экзотермический процесс около 350 °C с продолжающейся потерей массы соответствует разложению формиата лития, которое продолжается до 570 °C по следующим реакциям [18]: $\text{HCOOLi} \rightarrow 0,5\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0,5\text{H}_2 + 0,5\text{CO}$; $\text{HCOOLi} \rightarrow 0,5\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,5\text{H}_2$; $\text{HCOOLi} \rightarrow 0,5\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0,5\text{HCHO}$; $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$; $\text{CO} \rightarrow 0,5\text{CO}_2 + 0,5\text{C}$.

Предполагается, что изопропилформиат образуется в результате взаимодействия муравьиной кислоты и изопропилового спирта. Слабый эндотермический пик около 246 °C на кривой ДСК можно отнести к температуре испарения изопропилформиата [19]. Пиролиз формиата позволяет получить более активные частицы Li_2CO_3 , чем процесс измельчения твердотельного синтеза, который имеет ограничения по эффективности измельчения в шаровой мельнице, а также большее разнообразие модификаций Al_2O_3 . Более того, гидроксид алюминия в обычных условиях синтеза около 300 °C изменяет только фазовую модификацию [16], а после пиролиза образует мелкодисперсный порошок оксида и псевдобёмита. Модификации α - и γ -оксида алюминия приводят к формированию разных модификаций LiAlO_2 [6] и, насколько нам известно, влияние других модификаций оксида

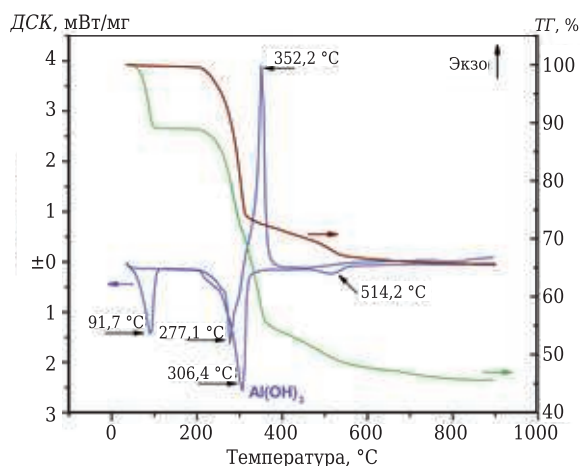


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) образцов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и высушенной смеси реагентов для пиролиза формиата: зеленая линия — потери массы для смеси прекурсоров; коричневая линия — потери массы образца $\text{Al}(\text{OH})_3$

алюминия на синтез остается неизученным. Дополнительным преимуществом примененного золь-гель метода является большая площадь контакта между частицами по сравнению с твердофазным синтезом. Высокодисперсные частицы оксида алюминия покрыты высушенным раствором формиата, тогда как после шаровой мельницы обеспечивается только точечный контакт частиц.

Результаты РФА (рис. 2) показывают присутствие рефлексов LiAlO_2 уже после термообработки при 360°C , т. е. образование фазы начинается уже после первой стадии разложения формиата, в то время как даже после термообработки при 550°C по твердофазной технологии остаются хорошо очерченные рефлексы не вступившего в реакцию Li_2CO_3 . Для сравнения: $\alpha\text{-LiAlO}_2$ является первичной фазой в тех же условиях, что и при методе пиролиза. Как отмечалось в статье [6], реакция между Li_2CO_3 и Al_2O_3 завершается только при температуре выше 600°C и 24 ч обработки. Метастабильная β -модификация LiAlO_2 в промежуточных продуктах не наблюдается. Таким образом, температура спекания должна

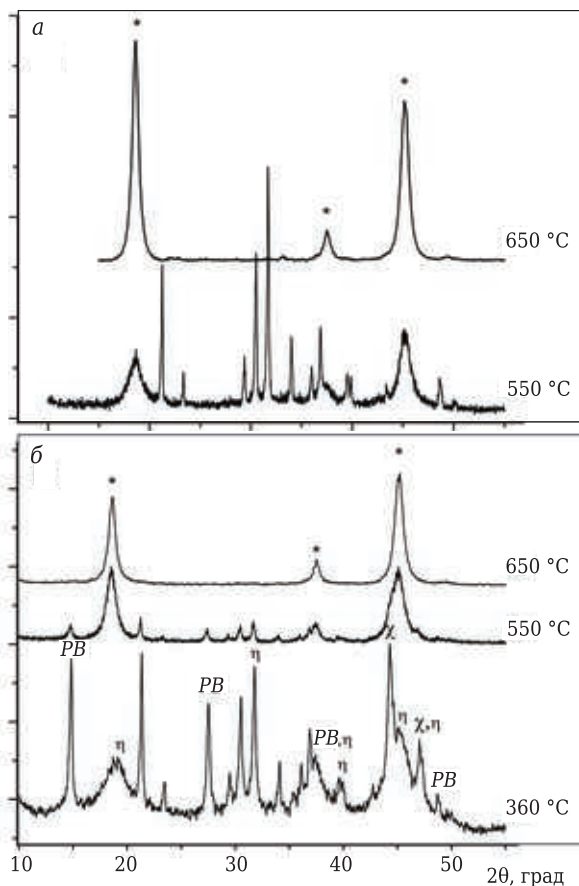


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов термического разложения после твердофазного синтеза (а) и пиролиза формиата (б); * — $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (74-2232 JCPDS); PB — псевдобемит (21-1307 JCPDS); η — $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (04-0875 JCPDS) [20]; χ — $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (13-0373 JCPDS); остальные рефлексы относятся к Li_2CO_3 (87-0729 JCPDS)

быть минимум 650°C , чтобы достичь полного превращения прекурсоров в α -алюминат лития. По сравнению с механохимической активацией, описанной в публикации [5], в результате которой была получена смесь α - и γ -алюминатов лития после 550°C , пиролиз формиата дает однофазный продукт.

Анализ распределения частиц по размерам (рис. 3) показывает, что твердофазная реакция дает узкое распределение размеров зерен около 5 мкм. Порошки, полученные пиролизом формиата, демонстрируют более широкий диапазон гранулометрического состава с единственным максимумом около 50 мкм и заметным количеством субмикронной фракции. Более крупные частицы, наблюдаемые после пиролиза, были отнесены к образованию агломератов, о чем свидетельствуют результаты СЭМ (см. ниже). Расчетная удельная поверхность обоих порошков алюмината лития составляет $25\text{--}27\text{ м}^2/\text{г}$. Механохимическая активация, по данным [5], дает площадь поверхности всего около $18\text{ м}^2/\text{г}$ с преобладающим размером агрегатов более 65 мкм. Измельчение порошков в шаровой мельнице обычно требует значительных затрат энергии, что является недостатком твердофазного синтеза. Используемый в работе пиролиз формиата позволяет получать более мелкодисперсные порошки, минуя эту технологическую операцию.

Морфология частиц $\alpha\text{-LiAlO}_2$, полученных разложением коллоидного прекурсора, представляет собой пористые агломераты (рис. 4). Причина — образование газообразных продуктов термического разложения прекурсора в процессе пиролиза. Для обоих методов синтеза наблюдаются общая тенденция к укрупнению частиц и их агрегации в более объемные образования, сохраняющие сферическую топографию. Из рис. 4, 5 видно, что крупные агрегаты состоят из более мелких зерен. Частицы, образующиеся при термическом раз-

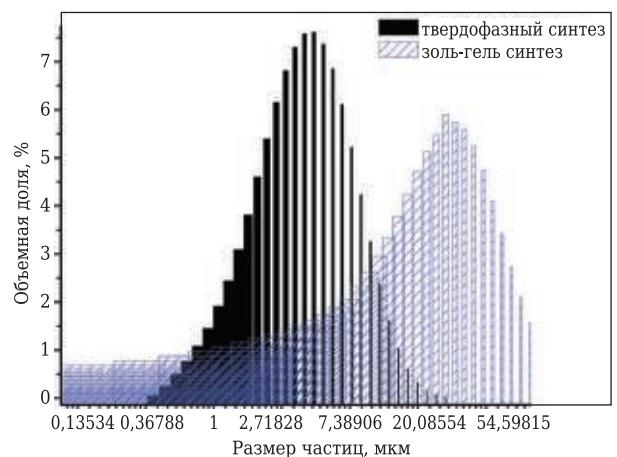


Рис. 3. Гранулометрический состав порошков (суспензия в дистиллированной воде)

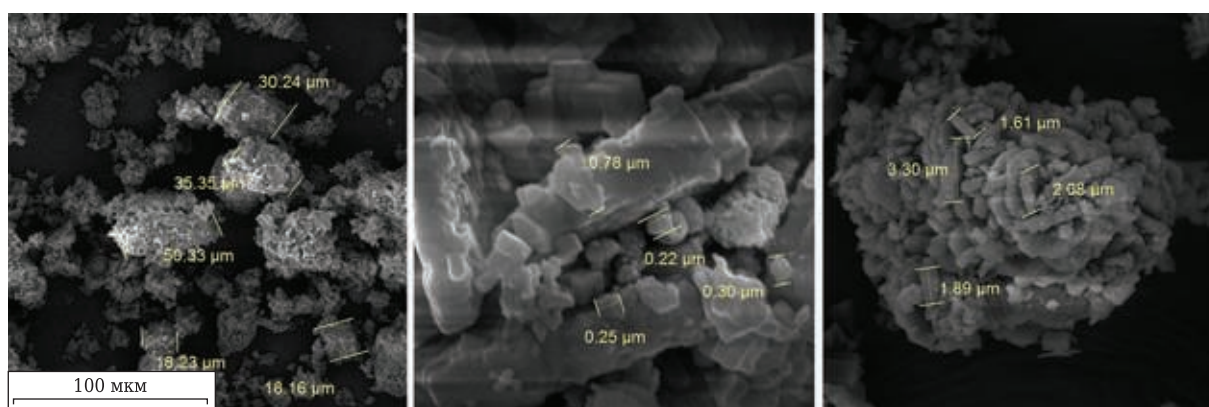


Рис. 4. Микрофотография порошка α -LiAlO₂ после пиролиза формиата с разными режимами съемки и увеличением. СЭМ

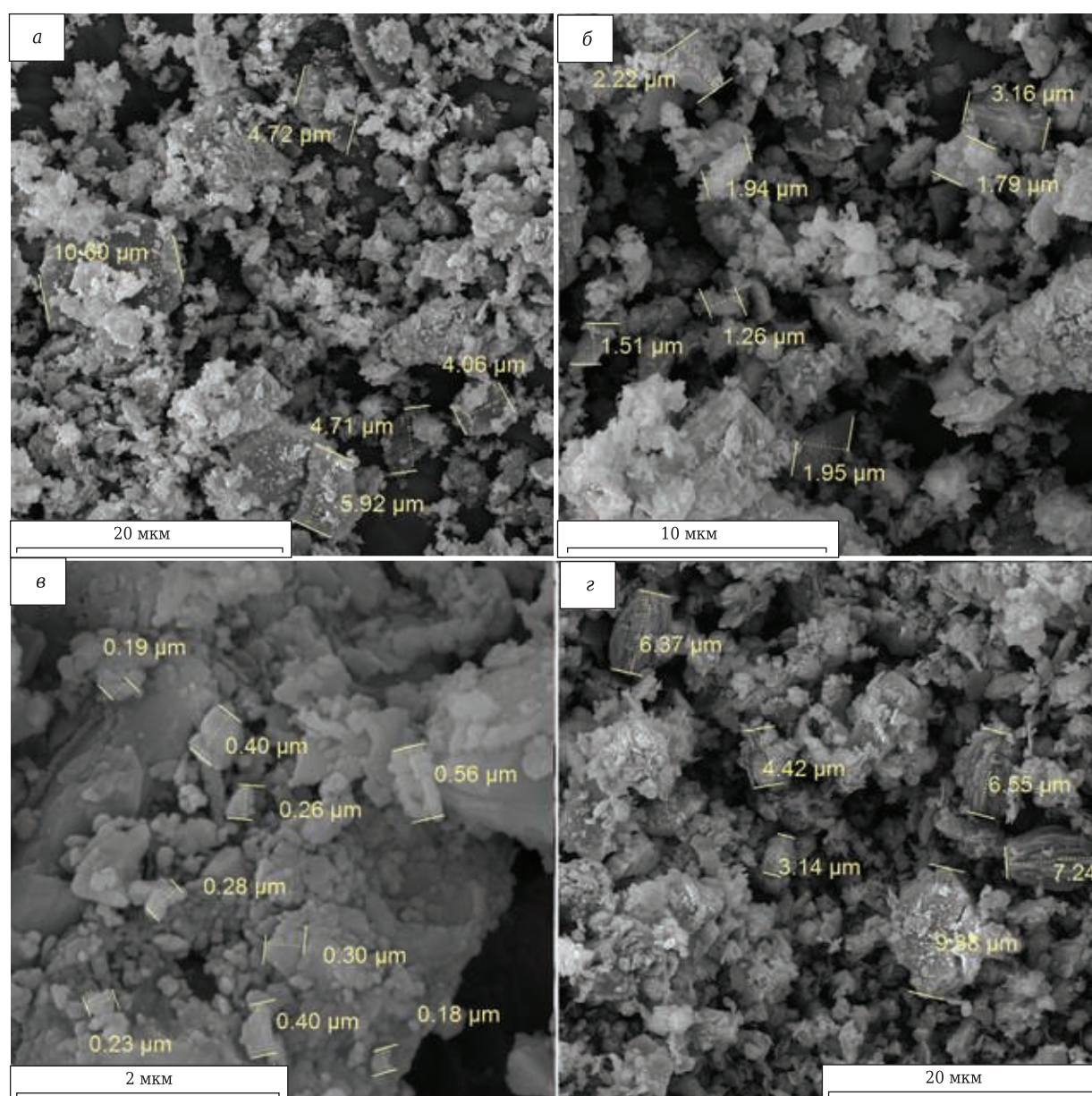


Рис. 5. Микрофотографии порошка α -LiAlO₂ после твердофазной реакции при разном увеличении (а, б, в); г — морфология после испытания на стабильность в расплавленной карбонатной эвтектике. СЭМ

ложении, представляют собой сферические агломераты размерами 18–50 мкм, состоящие

из более мелких частиц в виде пластинок диаметром около 2 и толщиной 0,6 мкм. Порошки,

полученные твердофазной реакцией, имеют форму осколков и глыб. Частицы, классифицируемые как глыбы, выглядят как твердые частицы и агломерированные кластеры размерами 5–10 мкм. Это крупные частицы, покрытые хлопьями размерами менее 1 мкм. На микрофотографии полученного α -LiAlO₂ видно, что частицы после пиролиза более однородны по форме и размерам.

Серьезной проблемой, ограничивающей срок службы топливного элемента на расплавленном электролите, является переход между модификациями γ -LiAlO₂ и α -LiAlO₂, который способствует росту частиц и разрушению пористой структуры матрицы. Эти превращения обычно происходят в интервале 600–700 °С. Применение эвтектики с низкой температурой плавления (Li_{0,43}Na_{0,32}K_{0,25})₂CO₃ позволяет работать при температуре до 600 °С, что может быть выгодным для устройств улавливания CO₂.

Для тестирования устойчивости из синтезированного порошка α -LiAlO₂ прессовали таблетку и подвергали ее воздействию расплавленной карбонатной эвтектики в атмосфере O₂/CO₂ = 0,33/0,67 при 550 °С для исследования структурной и морфологической стабильности. Морфология α -LiAlO₂ после 270 ч выдержки в расплаве осталась неизменной (рис. 5, з), что согласуется с литературными данными [4], в которых приведены результаты длительных испытаний алюмината лития в эвтектиках Li₂CO₃–Na₂CO₃ и Na₂CO₃–K₂CO₃. Ста-

бильность α -фазы подтверждена результатами РФА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Субмикронные порошки алюмината лития синтезированы двумя методами: золь-гель и твердофазной реакцией. Пиролиз формиата, который представляет собой адаптированный золь-гель метод, является эффективным и экономичным методом получения субмикронных порошков α -LiAlO₂ однородного размера и формы. Его применение позволяет исключить такой технологический этап, как измельчение сырьевых компонентов в шаровой мельнице. Однофазные продукты реакции получены при 650 °С из коллоидного раствора Al(OH)₃ и формиата лития. Этот безнитратный метод впервые используется для синтеза высокодисперсных порошков алюмината лития. Он прост в реализации и экологичен. Традиционный метод твердофазной реакции также приемлем, когда отношение сырьевых компонентов к массе шаров составляет 1:5, а размер одного шара менее 5 мм. Оба метода позволяют синтезировать однофазные порошки с удельной поверхностью 25–27 м²/г.

Работа выполнена согласно бюджетному плану Института высокотемпературной электрохимии (№ АААА-А19-119020190042-7) на оборудовании Центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии.

Библиографический список

1. **Hepburn, C.** The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal / C. Hepburn, E. Adlen, J. Beddington [et al.] // Nature. — 2019. — Vol. 575. — P. 87–97. DOI: 10.1038/s41586-019-1681-6.
2. **Pires, J. C. M.** Negative emissions technologies: a complementary solution for climate change mitigation / J. C. M. Pires // Science of the Total Environment. — 2019. — Vol. 672. — P. 502–514. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.004.
3. **Spinelli, M.** Assessing the potential of molten carbonate fuel cell-based schemes for carbon capture in natural gas-fired combined cycle power plants / M. Spinelli, D. Di Bona, M. Gatti [et al.] // Journal of Power Sources. — 2020. — Vol. 448. — Article № 227223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227223.
4. **Antolini, E.** The stability of LiAlO₂ powders and electrolyte matrices in molten carbonate fuel cell environment / E. Antolini // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 4. — P. 3463–3478. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.236.
5. **Isupov, V. P.** Mechanochemical synthesis of fine-particle gamma-LiAlO₂ / V. P. Isupov, Y. E. Trukhina, N. V. Eremina [et al.] // Inorganic Materials. — 2016. — Vol. 52. — P. 1189–1197. DOI: 10.1134/s0020168516110042.
6. **Kinoshita, K.** Preparation and characterization of lithium aluminate / K. Kinoshita, J. W. Sim, J. P. Ackerman // Materials Research Bulletin. — 1978. — Vol. 13, № 5. — P. 445–455. DOI: 10.1016/0025-5408(78)90152-6.
7. **Kharlamova, O. A.** Low-temperature synthesis of highly disperse lithium gamma-monoaluminate / O. A. Kharlamova, R. P. Mitrofanova, K. A. Tarasov [et al.] // Chemistry for Sustainable Development. — 2004. — Vol. 12. — P. 379–383.
8. **Baron, R.** Manufacturing of gamma-LiAlO₂ matrix for molten carbonate fuel cell by high-energy milling / R. Baron, T. Wejrzanowski, J. Milewski [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43, № 13. — P. 6696–6700. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.085.
9. **Sokolov, S.** Preparation and characterization of macroporous gamma-LiAlO₂ / S. Sokolov, A. Stein // Mater. Lett. — 2003. — Vol. 57, № 22/23. — P. 3593–3597. DOI: 10.1016/s0167-577x(03)00131-9.
10. **Ribeiro, R. A.** The influences of heat treatment on the structural properties of lithium aluminates / R. A. Ribeiro, G. G. Silva, N. D. S. Mohallem // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2001. — Vol. 62, № 5. — P. 857–864. DOI: 10.1016/s0022-3697(00)00239-0.
11. **Valenzuela, M. A.** Solvent effect on the sol-gel synthesis of lithium aluminate / M. A. Valenzuela, L. Tellez, P. Bosch, H. Balmori // Mater. Lett. — 2001. — Vol. 47, № 4/5. — P. 252–257. DOI: 10.1016/s0167-577x(00)00243-3.
12. **Valenzuela, M. A.** Sol-gel synthesis of lithium aluminate / M. A. Valenzuela, J. Jimenez-Becerril, P. Bosch [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 2. — P. 455–460. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08144.x.

13. **Hirano, S. I.** Synthesis of LiAlO_2 powder by hydrolysis of metal alkoxides / *S. I. Hirano, T. Hayashi, T. Kageyama* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1987. — Vol. 70, № 3. — P. 171–174. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb04953.x.
14. **Li, F.** Combustion synthesis of gamma-lithium aluminate by using various fuels / *F. Li, K. Hu, J. L. Li* [et al.] // *Journal of Nuclear Materials.* — 2002. — Vol. 300, № 1. — P. 82–88. DOI: 10.1016/s0022-3115(01)00710-3.
15. **Kim, H. J.** Alumina nanotubes containing lithium of high ion mobility / *H. J. Kim, H. C. Lee, C. H. Rhee* [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2003. — Vol. 125, № 44. — P. 13354–13355. DOI: 10.1021/ja0374269.
16. **Kang, Y. C.** Preparation of submicron size gamma lithium aluminate particles from the mixture of alumina sol and lithium salt by ultrasonic spray pyrolysis / *Y. C. Kang, S. B. Park, S. W. Kwon* // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 1996. — Vol. 182, № 1. — P. 59–62. DOI: 10.1006/jcis.1996.0436.
17. **Wefers, K.** Oxides and hydroxides of aluminum / *K. Wefers, C. Misra.* — Alcoa Laboratories,

Aluminum Company of America, Pittsburgh, 1987. — 47 p.

18. **Khlestkin, R. N.** Investigation of the formates thermolysis reactions (in Russian) / *R. N. Khlestkin, Ya. Kh. Valeev, R. S. Zhukov* // *Bashkirskii himicheskii zurnal.* — 2010. — Vol. 17, № 2. — P. 165–168.
19. **Samarov, A. A.** Critical temperatures of isopropyl formate and isobutyl formate (in Russian) / *A. A. Samarov, A. G. Nazmutdinov, T. N. Nesterova* // *Chemistry and Chemical Technology.* — 2011. — Vol. 54, № 12. — P. 40–42.
20. **Tilley, D. B.** The natural occurrence of eta-alumina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) in bauxite / *D. B. Tilley, R. A. Eggleton* // *Clays and Clay Minerals.* — 1996. — Vol. 44. — P. 658–664. DOI: 10.1346/CCMN.1996.0440508. ■

Получено 12.05.21

© А. С. Толкачева, Н. М. Поротникова,
А. С. Фарленков, Е. А. Ильина,
М. А. Конопелько, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

METALFORUM 2021 — Международная выставка по металлургии, литью и металлообработке





31.08-3.09.2021

INDUSTRY AT DIGITAL AGE

Польша, г. Познань

Профили выставки Metalforum:

- добыча и переработка руд черных и цветных металлов;
- сырье металлургического производства — руды и концентраты, лом, отходы и шлаки;
- машины и оборудование для металлургии — плавильные, отжиговые печи, литейные ковши и др.;
- прессы и экструдеры, молоты и печи для термообработки;
- оборудование для производства труб и проволоки, листа и фольги;
- материалы и добавки — огнеупоры, смеси, стержни, опоки;
- машины и оборудование для очистки и снятия напряжений в отливках;
- машины и оборудование для порошковой металлургии, конвейеры, питатели и др.;
- металлы (чугун, сталь, цветные металлы), сплавы черных и цветных металлов и изделия из них;
- чугунные и стальные трубы;
- проволока, пружины, кабели, цепи;
- продукция порошковой металлургии;
- металлоконструкции для промышленности и строительства;
- ножи, ножницы, пилы, отвертки, сверла и другой ручной и производственный инструмент;
- утилизация лома и отходов металлургического производства;
- научно-исследовательские разработки, услуги, программное обеспечение и др.

www.itm-europe.pl/en