

УДК 546.623.34+66.040.2+549.669.712.7

Механохимический синтез высокодисперсного гамма-моноалюмината лития

В. П. ИСУПОВ, Л. Э. ЧУПАХИНА, Н. В. ЕРЕМИНА

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: isupov@solid.nsc.ru*

Аннотация

Рассмотрено влияние условий механической активации смеси гидроксида алюминия и карбоната лития в планетарном активаторе АПФ и условий режима последующей термической обработки на фазовый состав, морфологию и дисперсность гамма-моноалюмината лития (γ -LiAlO₂). Показана возможность использования синтезированного γ -LiAlO₂ для получения матричного электролита топливного элемента с карбонатным расплавленным электролитом и в составе сепаратора тепловых литиевых батарей.

Ключевые слова: механическая активация, гидроксид алюминия, карбонат лития, гамма-моноалюминат лития, топливный элемент с карбонатным расплавленным электролитом

ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсный гамма-моноалюминат лития, γ -LiAlO₂, используется в качестве материала для производства трития [1], в составе матричного электролита топливного элемента с карбонатным расплавленным электролитом [2], в качестве материала сепаратора в тепловых литиевых батареях, а также для модифицирования проводимости литий-полимерных электролитов [3]. Наиболее известные методы синтеза γ -LiAlO₂ – керамический [4, 5] и золь-гель [6–9]. Керамический метод прост в реализации, однако образующийся γ -LiAlO₂ зачастую обладает низкой удельной поверхностью, недостаточной для использования алюмината в составе матричного электролита. Золь-гель метод позволяет получать γ -LiAlO₂ с достаточно высокой (5–10 м²/г) удельной поверхностью, однако в этом методе синтеза используются дорогостоящие органические соединения алюминия и лития. Кроме того, золь-гель метод сложен в реализации и не экологичен. В этой связи разработка новых, технологически простых и экологически безопасных методов синтеза высокодисперсного гамма-моноалюмината лития представляет несомненный интерес.

В работах [10, 11] показана возможность синтеза высокодисперсного γ -LiAlO₂ путем механической активации смеси карбоната лития и тригидроксида алюминия в лабораторном планетарном активаторе АГО-2 и последующей термической обработки продуктов активации на воздухе.

Цель настоящей работы – выявление возможности и условий реализации механохимического синтеза высокодисперсного гамма-моноалюмината лития с применением укрупненных механохимических активаторов, а также выяснение возможности его использования для получения матричного электролита в топливных элементах и в качестве материала сепаратора в тепловых батареях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали карбонат лития и тригидроксид алюминия (гиббсит) квалификации “ч.”. Активация проводилась с использованием планетарного активатора АПФ разработки ИХТТМ СО РАН (Новосибирск). Вместимость барабанов составляла 600 мл, количество барабанов – 4 шт., время активации варьировалось от 3 до

10 мин, масса шаровой загрузки в экспериментах – 500 г, навеска 50 г, диаметр стальных шаров 8 мм.

Термическая обработка механически активированной смеси осуществлялась на воздухе в интервале температур 700–900 °С. Для исследования продуктов, образующихся при механохимическом синтезе, использованы методы РФА, ТГ и ДСК. Для структурно-морфологической характеристики синтезированного гамма-моноалюмината лития использован метод РФА, проведено измерение удельной поверхности, исследован гранулометрический состав. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-4 со скоростью 2°/мин в интервале углов $2\theta = 10\text{--}60^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Рентгенограммы обрабатывались с использованием графического редактора Origin 6.0. Для исследования микроструктуры алюминатов лития определяли размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и величину микродеформации с помощью программы Powder Cell-2.4. Для обсчета использовали рентгенограммы, снятые со скоростью 1 град/мин. Удельная поверхность образцов измерялась по методу БЭТ при тепловой десорбции азота на сорбтометре (фирма “Катакон”, Россия). Термический анализ осуществляли с использованием дериватографа STS 449S Jupiter (Netzsch, Германия), атмосфера – воздух, скорость нагрева – 10 °С/мин. Для измерения дисперсности моноалюмината лития использовали лазерный измеритель дисперсности частиц “Микросайзер 201А” (Россия), в качестве дисперсионной среды выбран этиловый спирт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез гамма-моноалюмината лития

Механическая обработка смеси гидроксида алюминия и карбоната лития в течение 3 мин приводит к существенному уменьшению интенсивности рефлексов тригидроксида алюминия при сохранении интенсивности рефлексов карбоната лития. Увеличение времени активации до 5 мин способствует дальнейшему снижению интенсивности рефлексов гидроксида алюминия, а также существенному уменьшению интенсивности рефлексов карбо-

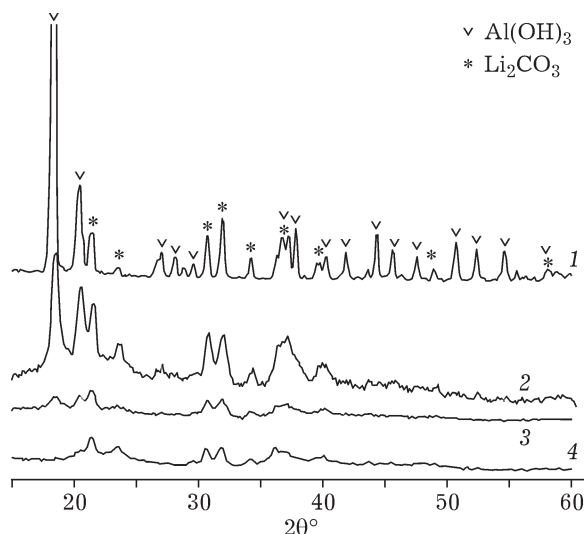


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов механической активации смеси $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ при различных значениях времени активации в АПФ, мин: 0 (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4).

ната лития (рис. 1). В результате активации 10 мин наблюдается практически полное исчезновение всех рефлексов тригидроксида алюминия на фоне сохранения некоторых рефлексов карбоната лития.

На кривой ДТА (рис. 2) смеси, механически активированной в течение 5 мин, наблюдается два выраженных эндоэффекта при 80–180 и 220–280 °С. Первый эндоэффект с максимумом около 120 °С связан с удалением молекулярной воды, образовавшейся в ходе механической активации гидроксида алюминия. Потеря массы на этом этапе составляет около 10 %, что соответствует удалению при-

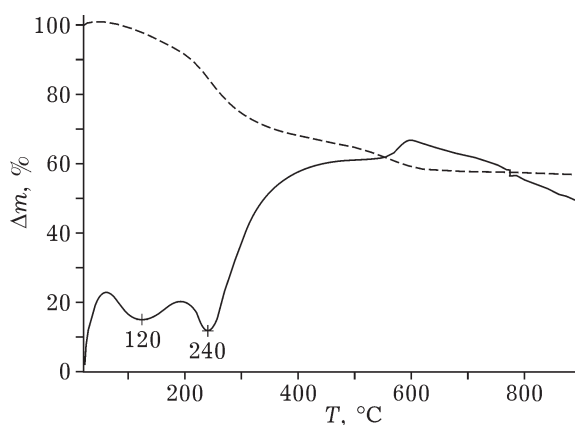


Рис. 2. Данные термического анализа смеси карбоната лития и гидроксида алюминия, механически активированной в АПФ в течение 5 мин. Условия съемки: скорость 10 °С/мин, в атмосфере воздуха, навеска 20 мг.

мерно 1.3 молекулы H_2O из смеси состава: $2Al(OH)_3 + Li_2CO_3$. Второй эндотермический эффект связан преимущественно с дегидратацией гидроксогрупп. Дальнейшая потеря массы при более высокой температуре обусловлена выделением диоксида углерода за счет разложения карбоната лития и образования алюмината лития.

Исследовано влияние времени активации на фазовый состав продуктов, образующихся после термической обработки механически активированной смеси гидроксида алюминия и карбоната лития (рис. 3). В результате термической обработки неактивированной смеси в течение 4 ч и при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ образуется продукт, содержащий наряду с γ -формой моноалюмината лития значительное количество α -формы моноалюмината лития. Предварительная механическая обработка смеси в течение 3 мин приводит к существенному снижению содержания α -формы. Наконец, повышение времени активации до 5–10 мин способствует образованию практически монофазного γ - $LiAlO_2$.

Исследование влияния времени термической обработки на фазовый состав показало, что нагрев смеси, активированной в течение 5 мин, до $850\text{ }^\circ\text{C}$ в условиях эксперимента приводит к образованию продукта, содержащего небольшое количество α -формы (рис. 4). При выдерживании смеси при этой темпера-

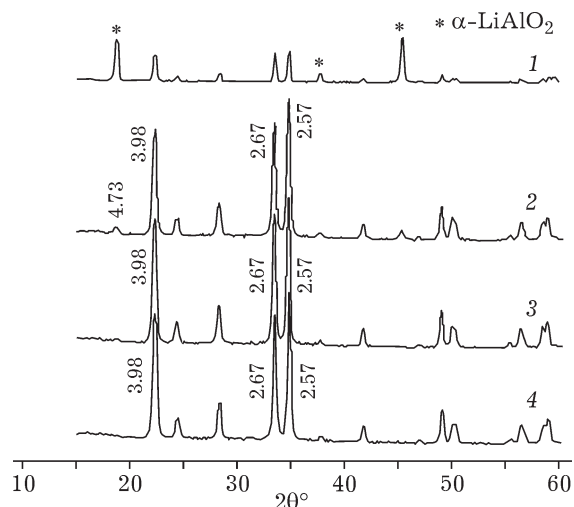


Рис. 3. Влияние времени активации на фазовый состав продуктов прокаливания смеси гидроксида алюминия и карбоната лития. Продолжительность активации, мин: 0 (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4); рефлексы, не отмеченные символом *, относятся к γ - $LiAlO_2$; условия термической обработки: температура $800\text{ }^\circ\text{C}$, время 4 ч.

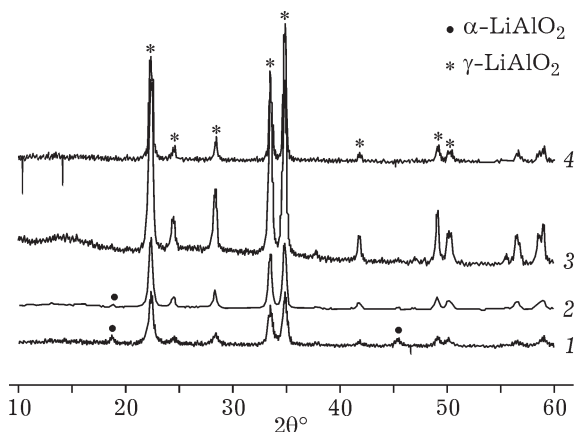


Рис. 4. Рентгенограммы образцов механически активированной в течение 5 мин смеси гидроксида алюминия и карбоната лития: 1 – нагретых до $850\text{ }^\circ\text{C}$, 2–4 – нагретых и выдержанных при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1, 2, 4 ч соответственно.

туре в течение 1 ч происходит практически полное исчезновение рефлексов γ - $LiAlO_2$. Дальнейшее увеличение времени термической обработки незначительно сказывается на характере дифракционной картины.

Исследование влияния температуры процесса позволило определить оптимальные условия термической обработки при синтезе монофазного γ - $LiAlO_2$: температура процесса $825\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность 2–4 ч.

Для описания морфологических характеристик синтезированного гамма-моноалюмината лития определены размеры ОКР и микронапряжений для образцов, синтезированных в различных условиях (табл. 1). Видно, что размеры ОКР возрастают, а величины микронапряжений возрастают с увеличением времени прокаливания и температуры термической обработки. Полученные результаты свидетельствуют о кристаллизации вещества. При увеличении размера кристаллитов наблюдается снижение удельной поверхности твердой фазы. В табл. 1 приведены размеры частиц, определенные с использованием данных по удельной поверхности по формуле $D = 6/(pS)$, где p – плотность гамма-моноалюмината лития, равная 2.56 г/см^3 ; S – удельная поверхность.

Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что размер частиц D примерно в 5–5.5 раз превышает размер ОКР. Если предположить, что частицы алюмината изометричны, то средняя частица с раз-

ТАБЛИЦА 1

Влияние времени термической обработки и температуры на размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и величин микродеформаций для образцов гамма-моноалюмината лития, полученных при различных условиях (время активации 5 мин)

Номер образца	T , °С	Время, ч	Размер ОКР, нм	Величина микронапряжения, %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ (размер частиц, нм)
1	850	4	33	0.155	13 (180)
2	850	2	31	0.15	16 (150)
3	850	1	27	0.12	18 (130)
4	875	4	38	0.16	12 (195)
5	850	4	33	0.155	13 (180)
6	825	4	29	0.14	17 (140)

мером D содержит около сотни кристаллитов. Данные дисперсного состава $\gamma\text{-LiAlO}_2$, определенного методом лазерного светорассеяния, свидетельствуют о том, что субмикронные частицы образуют агрегаты с размером 0.5–250 мкм (рис. 5).

Исследование возможности применения высокодисперсного гамма-моноалюмината лития, синтезированного механохимическим путем, в электрохимической энергетике

Испытания высокодисперсного гамма-моноалюмината лития для получения матричного электролита топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом выполнены в лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН [12]. В ходе испытаний отработаны условия получения матрич-

ного электролита и режим технологического запуска батареи элементов, а также проведены ресурсные (до 300 ч) испытания трех трехэлементных батарей. Все вольтамперные зависимости элементов батарей в течение испытания носят линейный характер, т. е. истощения электрода не происходит. Измерено изменение напряжения на элементах в зависимости от времени их работы. Напряжение на элементах постепенно уменьшается и выходит на плато, уровень которого не опускается ниже 700–720 мВ при плотности тока 100 $\text{мА}/\text{см}^2$ даже при времени работы свыше 280 ч. Полученные данные свидетельствуют о том, что $\gamma\text{-LiAlO}_2$, синтезированный с использованием механохимии, пригоден для изготовления матричного электролита для карбонатных топливных элементов и позволяет создавать батареи с высокой удельной мощностью.

Синтезированный гамма-моноалюминат лития испытан также в ОАО “Уралэлемент” в составе сепаратора тепловых батарей. Сепаратор состоял из низкоплавкой смеси галогенидов лития (хлорида, бромиды и фторида) и загустителя, в качестве которого использовался порошок $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Элементы помещались в печь и разряжались при температурах 450–650 °С в течение 22–23 мин. Сила тока разряда составляла 5 А, напряжение при разряде варьировалось от 0 до 2.5 В. Результат испытания считался положительным, если время работы элемента составляло не менее 13 мин при напряжении не менее 1.25 В. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования гамма-моноалюмината лития в качестве сепаратора тепловых батарей.

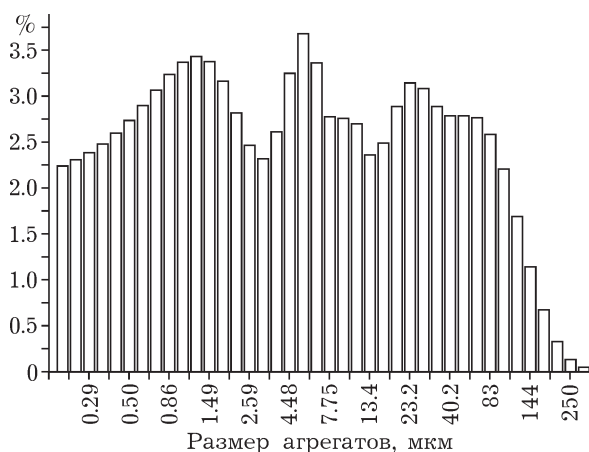


Рис. 5. Дисперсный состав $\gamma\text{-LiAlO}_2$, определенный методом лазерного светорассеяния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования определены оптимальные условия механохимического синтеза высокодисперсного гамма-моноалюмината лития с использованием опытно-лабораторного планетарного активатора АПФ. Удельная поверхность полученного гамма-моноалюмината лития превышает $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Он может использоваться для получения матричного электролита в топливных карбонатных элементах, а также в качестве материала сепаратора в тепловых литиевых батареях. Механохимический метод синтеза $\gamma\text{-LiAlO}_2$ выгодно отличают низкая стоимость исходных реагентов, используемых для процесса, простота и экологичность процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (проекты № 29, 369), ОХНМ (проект № 5.7.8) и ОАО ТВЭЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Johnson C. E., Kummerer K. R., Roth E. // *J. Nucl. Mat.* 1988. Vol.155–157. P. 188–201.
- 2 Molten Carbonate Fuel Cells. // *Fuel Cell Handbook*. 7th Ed. Morgantown: EG&G Techn. Serv., Inc., 2004.
- 3 Morita M., Fujisaki T., Yoshimoto N., Ishikawa M. // *Electrochim. Acta.* 2001. Vol. 46, No. 10–11. P. 1565–1569.
- 4 Hummel F. A. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1951. No. 34. P. 235–240.
- 5 Kinoshita K., Sim J. W., Ackerman J. P. // *Mat. Res. Bul.* 1978. No. 13. P. 445–455.
- 6 Hirano S., Hayahi T., Kageyama T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. Vol. 70, No. 3. P. 171–174.
- 7 Kwon S. W., Park S. B. // *J. Nucl. Mater.* 1997. Vol. 246, No. 2–3. P. 131–138.
- 8 Valenzuela M. A., Jimenez-Becceril J., Bosch P., Bulbulian S., Lara V. H. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79, No. 2. P. 455–460.
- 9 Ribeiro R. A., Silva G. G., Mohallem N. D. S. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2001. Vol. 62, No. 5. P. 857–864.
- 10 Пат. 2347749 РФ, 2009.
- 11 Харламова О. А., Митрофанова Р. П., Исупов В. П. // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43, № 6. С. 732–737.
- 12 Баталов Н. Н., Александров К. А. Отчет по НИР “Испытание матричного электролита, изготовленного на основе алюмината лития методами механохимии, в карбонатных топливных элементах”. Екатеринбург, 2009. 113 с.