

УДК 620.169.1

УСТОЙЧИВОСТЬ MgO В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ Li₂CO₃–Na₂CO₃ И Li₂CO₃–K₂CO₃

© 2023 г. А. С. Толкачева^а, *, М. А. Конопелько^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 13.04.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 25.08.2022 г.

Научно-технические разработки в области топливных элементов на расплавленных карбонатах (МСFC) в последнее время ориентированы на улучшение их характеристик в режиме преобразования парниковых газов для хранения химической энергии. Изменение состава газа, питающего МСFC, требует поиска новых устойчивых составов загустителя. В представленной работе проведены коррозионные испытания магниезальной керамики в эвтектических карбонатных расплавах Li₂CO₃–Na₂CO₃ и Li₂CO₃–K₂CO₃ при 600°C в течение 270 ч. Подтверждено, что оксид магния MgO проявляет низкую растворимость в расплавах карбонатных солей щелочных металлов и высокую химическую устойчивость. Выводы о стабильности материала основаны на результатах элементного анализа расплавов, результатах рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Магниезальная керамика может быть рекомендована в качестве загустителя расплавленного электролита в химических накопителях энергии, работающих на воздухе в качестве преобразователей парникового газа.

Ключевые слова: MgO, эвтектика, карбонат, Li₂CO₃–Na₂CO₃, Li₂CO₃–K₂CO₃

DOI: 10.31857/S0235010623010097, **EDN:** HEDRVF

ВВЕДЕНИЕ

В условиях растущего энергопотребления все более актуальной становится распределенная энергетика, поиск новых способов генерации электроэнергии, ее сохранения и передачи. Концентрация CO₂ и выбросы CO в атмосферу также имеют тенденцию к увеличению, в то время как ограничения по выбросам становятся более жесткими.

Топливные элементы зарекомендовали себя как наиболее эффективные и экологичные среди автономных источников энергии. Интенсивно разрабатываются и применяются те устройства, которые используют природные виды топлива (метан и другие углеводороды) и воздух в качестве окислителя. Карбонатные топливные элементы (ТЭ) отличаются неприхотливостью к виду топлива, умеренными рабочими температурами, повышенной эффективностью по сравнению с другими видами ТЭ и являются коммерчески доступными устройствами. Дополнительное преимущество карбонатных ТЭ это их экологичность – возможность утилизации мусора и биологических отходов [1, 2], улавливание и утилизация CO₂ из выхлопных газов силовых установок [3, 4], что является острой проблемой современного общества.

В качестве материалов карбонатных ТЭ применяются простые и сравнительно недорогие материалы, такие как никель и оксид никеля в качестве электродов, карбонаты щелочных металлов в качестве электролита, из нержавеющей стали изготавливают

ся корпус изделия. Тем не менее, деградация материалов – одна из основных проблем для повышения срока службы таких устройств [5]. Матрица, в порах которой содержится электролит, – ключевой компонент карбонатных ТЭ, и она также подвержена процессам деградации. Алюминат лития $\gamma\text{-LiAlO}_2$ – наиболее предпочтительный материал-загуститель среди разработчиков, имеет склонность к фазовым переходам и укрупнению частиц в процессе работы устройства и изменению морфологии матрицы, что приводит к изменению распределения расплава и снижению рабочих характеристик.

Существует несколько путей решения проблемы деградации матрицы – это армирование металлом или волокнами алюмината лития и других оксидов, применение крупнодисперсных отощителей, добавок в эвтектическую смесь [4].

Эксплуатация карбонат-расплавных ТЭ требует непрерывной подачи газовой смеси, что влечет за собой необходимость разделения и хранения газов. Подача воздуха без газоразделения представляется более простым решением. Однако концентрация CO_2 и кислорода в питательной смеси снижается. В таких условиях растворимость алюмината лития увеличивается на два порядка [5].

Проблема деградации матрицы заставляет искать другие химически инертные оксидные материалы. Один из перспективных материалов это MgO . В ранних работах сообщалось о переходе MgO в MgCO_3 в процессе работы устройства, что приводило к затоплению электродов [6]. Однако недавние исследования устойчивости MgO в расплавах $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ и Li-K-Na карбонатной эвтектике показали низкую растворимость оксида на протяжении 33 ч [7, 8].

В настоящее время MgO исследуется в качестве сорбента углекислого газа для его сепарации и хранения [9, 10]. MgO ниже 600°C активно сорбирует CO_2 , а при повышении температуры или снижении давления, наоборот MgCO_3 разлагается на MgO и CO_2 [11].

В работах, посвященных растворимости оксида магния в карбонатных расплавах [9, 10], элементный анализ проводили методами, малочувствительными к содержанию магния: энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия (РФЭС). Более надежным представляется метод атомно-эмиссионного спектрального анализа, который применен в данной работе, целью которой являлось исследовать растворимость MgO в условиях, близких к работе карбонатного топливного элемента, а именно в эвтектических расплавах $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ при рабочей температуре устройства (600°C) в атмосфере воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эвтектическую смесь готовили сплавлением карбонатов в соотношении: $\text{Li} : \text{K} = 0.62 : 0.38$ и $\text{Li} : \text{Na} = 0.525 : 0.475$. Чистота исходных реактивов “ос. ч.”. Удельная поверхность магниального порошка по БЭТ составляла 13.72 ± 0.20 м²/г. Образцы MgO для анализа растворимости компактировали в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 2 мм одноосным прессованием под давлением 2 т/см² и подвергали термообработке при 1200°C в течение 4 ч. Приготовленный образец погружали в заранее приготовленную эвтектическую смесь в мольном соотношении 1 : 50 (MgO : эвтектика), нагревали в печи до 600°C на воздухе с выдержкой 270 ч в алуновом тигле.

Отбор проб расплава производили окунанием стержня из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в приповерхностную область расплава через 5, 20, 50, 100, 200 и 270 ч. Исходная концентрация Mg в эвтектических смесях так же была определена. Отбирали две параллели проб, для уточнения элементного состава образцов при помощи атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой на Optima 4300 DV ICP-OES фирмы

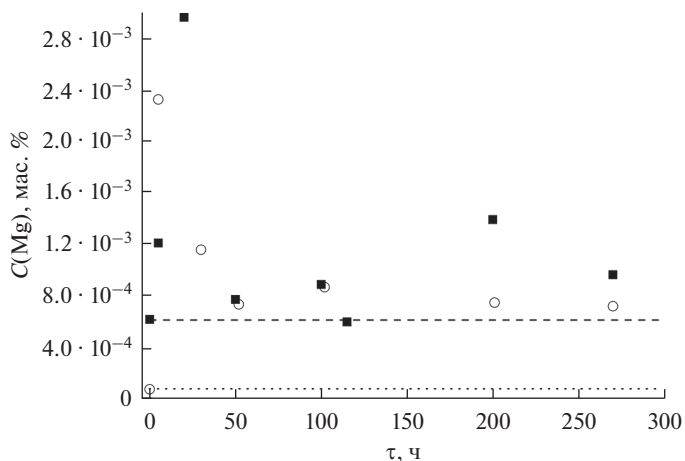


Рис. 1. Временная зависимость растворимости MgO в расплавах $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ (○) и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ (■), горизонтальной линией отмечено исходное (примесное) содержание Mg в эвтектике.

Perkin Elmer. Пробы массой 60 мг растворяли в 100 мл 4% соляной кислоты, и раствор инжектировали в камеру.

После эксперимента очищали образцы MgO от расплава с использованием дистиллированной воды.

Дифракционные рентгеновские исследования до и после выдержки образцов MgO в расплаве проводили с помощью Rigaku DMAX-2200/PC в CuK_α 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).

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнезиальная керамика демонстрирует высокую стабильность в обеих исследованных эвтектиках. На рис. 1 показана зависимость насыщения концентрации MgO от времени выдержки при 600°C .

В начале эксперимента пробы расплава отбирали через меньший интервал времени, чтобы определить время, необходимое для установления равновесного состояния системы. Видно, что первые сутки содержание магния в пробах завышено, что связано с оседанием взвеси частиц в расплаве, которая возникает при перемешивании расплава стержнем для взятия проб. После 50 ч выдержки разброс данных значительно снижается, а через 200 ч (около 8 сут) отклонение не превышает 5% для системы с $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ эвтектики. Предел отклонения в 5% указывает на воспроизводимость результатов, достижимую на идентично подготовленных образцах.

Так как исходный карбонат лития может содержать примесь магния [9], для выявления исходного содержания Mg в расплаве был проведен полный элементный анализ эвтектической смеси до эксперимента. Результаты приведены в табл. 1, кроме перечисленных элементов, примесей обнаружено не было. Исходный уровень содержания Mg в эвтектике обозначен на рис. 1 горизонтальной пунктирной линией. После выдержки MgO в расплаве в течение 270 ч, содержание магния в эвтектической смеси не

Таблица 1. Элементный анализ исходного расплава, моль

Эвтектика	Mg	Li	K	Na
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$	$1.95 \cdot 10^{-6}$	0.13	0.28	$0.14 \cdot 10^{-2}$
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$	$1.37 \cdot 10^{-5}$	0.12	—	0.31

превышало $2 \cdot 10^{-5}$ моль. Спектроскопия комбинационного рассеяния света на композите расплава $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ с наночастицами MgO, приведенная в [12], показывает отсутствие химического взаимодействия магнезии с анионами CO_3^{2-} в аналогичных условиях. В процессе физической сорбции на поверхность частиц накладывался сольватный слой карбонат-анионов. Поэтому делается вывод об инертности MgO по отношению к карбонатному расплаву на воздухе.

Образцы промывали в дистиллированной воде для удаления остатка карбонатов. Показано, что на дифрактограммах присутствуют характерные пики MgO и карбонатов щелочных металлов (рис. 2). Продуктов взаимодействия после 270 ч выдержки керамики в расплавах не обнаружено (рис. 2). Кроме исходных компонентов, выявлено наличие $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образовавшегося при очистке образца.

В контакте MgO с расплавом карбонатов ШМ изменяется морфология частиц оксида в зависимости от состава расплава. Как видно из микрофотографий поверхности и скола образцов, до эксперимента окристаллизованные частицы, имевшие кубическую форму и размеры от 800 нм до 2 мкм, окружены частицами неправильной формы

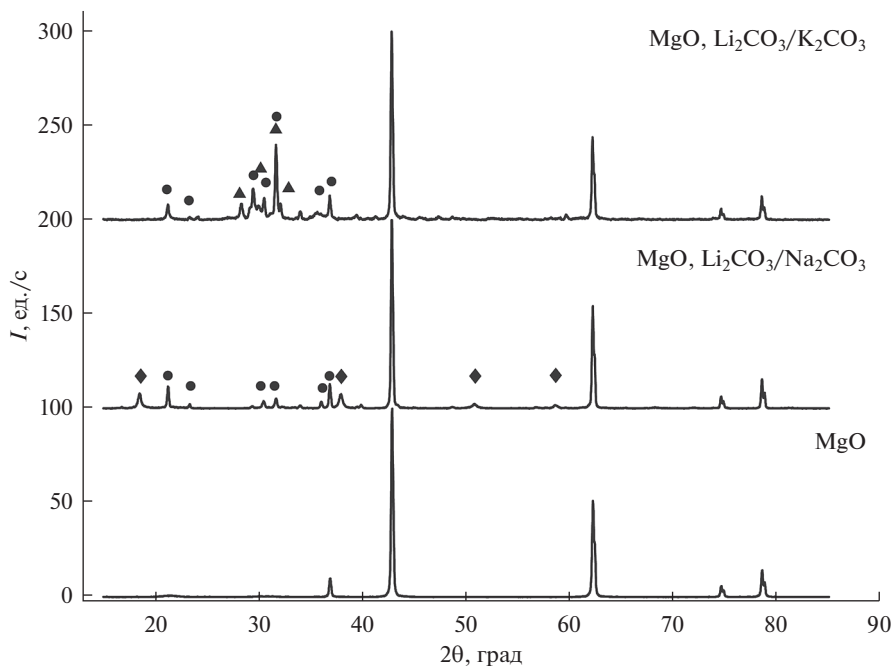


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ керамики MgO до эксперимента и после выдержки в эвтектических расплавах; обозначения: \blacklozenge – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, \bullet – Li_2CO_3 , \blacktriangle – K_2CO_3 .

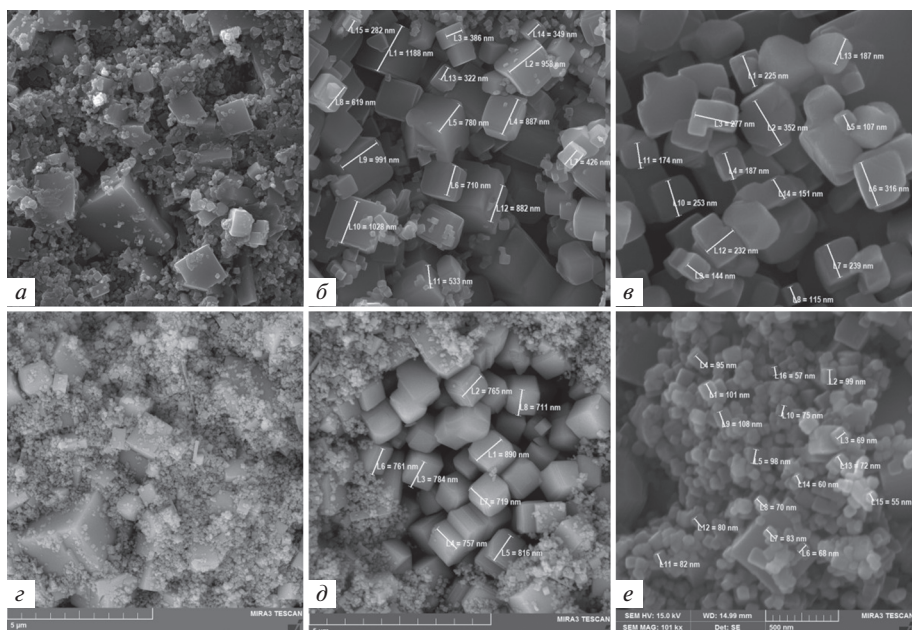


Рис. 3. Микрофотография поверхности (а–в) и скола (з–е) образца оксида магния до эксперимента.

размером порядка 80 нм (рис. 3). После выдержки в расплаве имеет место конгломерат частиц среднего размера порядка 200 мкм. Предположительно происходит переотложение оксида магния на более дефектной поверхности частиц с их укрупнением. Сформированные кристаллы имеют пластинчатый вид гидроксида магния [13].

После выдержки образца в расплаве эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ частицы оксида приобрели форму конгломератов пластинчатых кристаллов, хорошо видны поры размером около 5 мкм как на поверхности, так и на сколе керамики (рис. 4). Стекловидное тело (рис. 4з) представляет собой застывший расплав, и окружено крупными пластинчатыми кристаллами. На рис. 4з отмечены точки, где с помощью микрозонда был проведен элементный анализ, представленный в табл. 2. Так как литий не определяется с помощью рентгеновского излучения, его содержание в таблице не приведено.

Частицы оксида магния после выдержки керамики в эвтектике $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ имеют различную морфологию – это частицы дефектной кубической формы размерами от 1 до 7 мкм, окруженные застывшим расплавом, пластинчатые частицы, ориентированные в различных направлениях, образующие конгломерат (рис. 5). На рис. 5

Таблица 2. Элементный состав проб образцов керамики после эксперимента в эвтектике $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$, ат. %

№ пробы микрозонда (рис. 4з)	Mg	K	O
1	0.80	18.70	80.50
2	1.12	11.01	87.87
3	30.44	8.26	61.30

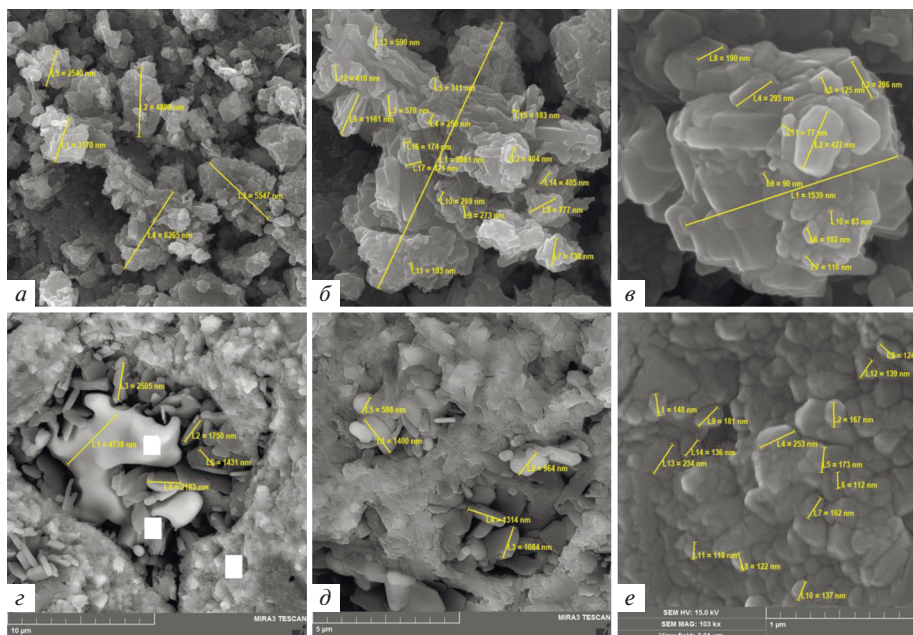


Рис. 4. Микрофотография поверхности (*a–e*) и скола (*z–e*) образца керамики после выдержки в расплаве эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ в течение 270 ч.

отмечены точки, где проведен элементный анализ, результаты которого приведены в табл. 3. Расплав эвтектики Li/Na оказывает меньшее влияние на форму частиц по сравнению с Li/K .

В зависимости от состава расплава меняется его распределение по объему образца. Если Li/K эвтектика “вымывает” поры большого диаметра, то Li/Na обволакивает частицы и распределяется более равномерно.

Таблица 3. Элементный состав проб образцов керамики после эксперимента в эвтектике $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$, ат. %

№ пробы микрозонда (рис. 5б, 5з)	Mg	Na	O
1	22.74	5.48	71.54
2	30.92	3.16	65.51
3	5.17	41.89	52.93
4	14.16	31.62	53.71
5	42.28	2.67	54.57
6	37.45	6.03	54.32
7	48.55	0.00	51.45
8	8.89	28.25	62.86
9	10.26	24.64	65.11

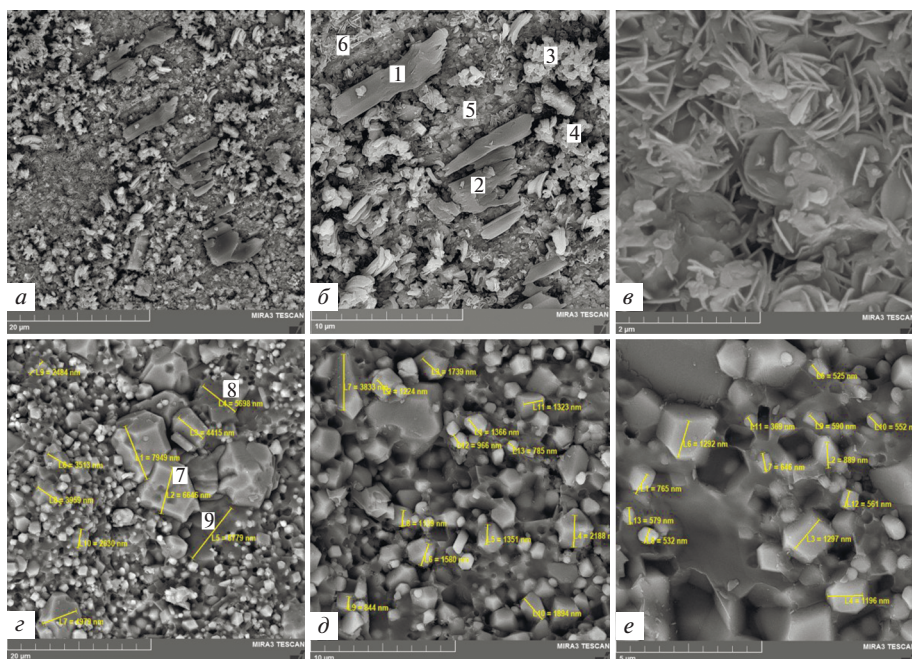


Рис. 5. Микрофотография поверхности (*a–в*) и скола (*г–е*) образца керамики после выдержки в расплаве эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ в течение 270 ч.

ВЫВОДЫ

В результате испытаний магниезильной керамики в эвтектических расплавах $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ подтверждено, что MgO проявляет низкую растворимость ($2 \cdot 10^{-5}$ моль) в расплавах карбонатных солей щелочных металлов. В Li/K эвтектике магниезильная керамика менее устойчива. При длительной выдержке в ней образуются сквозные поры диаметром порядка 10 мкм, а частицы приобретают аморфный вид. После длительной выдержки керамики в расплаве продуктов взаимодействия выявлено не было. Магниезильная керамика может быть рекомендована в качестве инертного загустителя расплавленного электролита в карбонатных топливных элементах, работающих на воздушной смеси.

Работа выполнена согласно бюджетному плану Института высокотемпературной электрохимии (№ АААА-А19-119020190042-7) при использовании оборудования ЦКП “Состав вещества” при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Авторы выражают благодарность А.А. Панкратову, Н.И. Москаленко и Б.Д. Антонову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamad T.A., Agll A.A., Hamad Y.M., Bapat S., Thomas M., Martin K.B., Sheffield J.W. // Case Stud. Therm. Eng. 2013. **1**. P. 45–50.
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2013.09.001>
2. Lan R., Tao S. // Sci. Adv. 2016. **2**. e1600772.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1600772>
3. Discepoli G., Cinti G., Desideri U., Proietti S. // Int. J. Greenh. Gas Control. 2012. **9**. P. 372–384.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.002>

4. Carapellucci R., Cipollone R., Battista D.D. // *Energy Procedia*. 2017. **126**. P. 477–484.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.228>
5. Antolini E. // *Ceram. Int.* 2013. **39**. P. 3463–3478.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.236>
6. Terada S., Higaki K., Nagashima I., Ito Y. // *J. Power Sources*. 1999. **83**. P. 227–230.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00282-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00282-7)
7. Celman J.R., Maru H.C. *Advances in molten salt chemistry*, vol. 4, Mamantov G., Braustein J. Ed., N.Y., Plenum. 1981. P. 159.
8. Kaplan V., Bendikov T., Feldman Y., Gartsman K., Wachtel E., Lubomirsky I. // *J. Power Sources*. 2016. **301**. P. 271–276.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.125>
9. Mizuhata M., Harada Y., Cha G., Bienvenu B el ek e A., Deki S. // *J. Electrochem. Soc.* 2004. **151**. № 5. E179–E185.
<https://doi.org/10.1149/1.1688798>
10. Gao W., Zhou T., Gao Y., Louis B., O’Hare D., Wang Q. // *J. Energy Chem.* 2017. **26**. P. 830–838.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.005>
11. Zhang K., Li X.S., Li W.Z., Rohatgi A., Duan Y., Singh P., Li L., King D.L. // *Adv. Mater. Interfaces*. 2014. **1**. P. 1400030.
<https://doi.org/10.1002/admi.201400030>
12. Velden P.F. // *Trans. Faraday Soc.* 1967. **63**. P. 175–184.
<https://doi.org/10.1039/TF9676300175>
13. Zakir’yanova I.D. // *J. Applied Spectroscopy*. 2018. **85**. № 4. P. 611–615.
<https://doi.org/10.1007/S10812-018-0694-5>
14. Федоров П.П., Ткаченко Е.А., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Лавришев С.В. Получение наночастиц MgO // *Неорганические материалы*. 2007. **43**. № 5. С. 574–576.

MgO STABILITY IN EUTECTIC $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ AND $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$

A. S. Tolkacheva¹, M. A. Konopel’ko¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

Research and technology studies on Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) are being directed at improving their performance in mode of greenhouse gas conversion for chemical energy storage. The changes in gas composition feeding MCFC demand new insulating materials to be found. In the current work, the equilibrium solubility of magnesia ceramics in air in contact with $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ eutectic mixtures was measured at 600°C. The study shows that magnesia is completely stable in the tested melts for at least more than 270 h. Its solubility was found to increase in Li–K carbonate eutectic. Conclusions about the material stability are based on results of inductively coupled plasma atomic absorption spectroscopy of melts and scanning electron microscopy combined with X-ray diffraction employed to ceramics testing. Magnesia is recommended as an insulating material in electrolysis cells containing $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ carbonate eutectics for the conversion of the greenhouse gas in chemical energy storage devices operating in air.

Keywords: MgO, insulators, fuel cells, microstructure, eutectic, carbonate

REFERENCES

1. Hamad T.A., Agil A.A., Hamad Y.M., Bapat S., Thomas M., Martin K. B., Sheffield J. W. // *Case Stud. Therm. Eng.* 2013. **1**. P. 45–50.
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2013.09.001>
2. Lan R., Tao S. // *Sci. Adv.* 2016. **2**. e1600772.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1600772>
3. Discepoli G., Cinti G., Desideri U., Penchini D., Proietti S. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2012. **9**. P. 372–384.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.002>
4. Carapellucci R., Cipollone R., Battista D.D. // *Energy Procedia*. 2017. **126**. P. 477–484.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.228>
5. Antolini E. // *Ceram. Int.* 2013. **39**. P. 3463–3478.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.236>

6. Terada S., Higaki K., Nagashima I., Ito Y. // *J. Power Sources*. 1999. **83**. P. 227–230.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00282-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00282-7)
7. Celman J. R., Maru H. C. *Advances in molten salt chemistry*, vol. 4, Mamantov G., Braustein J. Ed., N.Y., Plenum. 1981. P. 159.
8. Kaplan V., Bendikov T., Feldman Y., Gartsman K., Wachtel E., Lubomirsky I. // *J. Power Sources*. 2016. **301**. P. 271–276.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.125>
9. Mizuhata M., Harada Y., Cha G., Bienvenu Béléké A., Deki S. // *J. Electrochem. Soc.* 2004. **151**. № 5. E179–E185.
<https://doi.org/10.1149/1.1688798>
10. Gao W., Zhou T., Gao Y., Louis B., O'Hare D., Wang Q. // *J. Energy Chem.* 2017. **26**. P. 830–838.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.005>
11. Zhang K., Li X.S., Li W.Z., Rohatgi A., Duan Y., Singh P., Li L., King D.L. // *Adv. Mater. Interfaces*. 2014. **1**. P. 1400030.
<https://doi.org/10.1002/admi.201400030>
12. Velden P.F. // *Trans. Faraday Soc.* 1967. **63**. P. 175–184.
<https://doi.org/10.1039/TF9676300175>
13. Zakir'yanova I.D. // *J. Applied Spectroscopy*. 2018. **85**. № 4. P. 611–615.
<https://doi.org/10.1007/S10812-018-0694-5>
14. Fedorov P.P., Tkachenko Ye.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Lavrishchev S.V. Polucheniye nanochastits MgO [Preparation of MgO nanoparticles] // *Neorganicheskiye materialy*. 2007. **43**. № 5. P. 574–576. [In Russian].