

УДК 541.13+11:541.136/.136.88:544.653.3:546.654'73'34'21:537.311.322

## РАСПЛАВ-КАРБОНАТНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ. КАТОДЫ НА ОСНОВЕ $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$

© 2020 г. М. А. Звёздкин<sup>а</sup>, М. А. Конопелько<sup>а, \*</sup>, И. В. Звездкина<sup>а</sup>,  
А. С. Толкачева<sup>а</sup>, А. Е. Язев<sup>а</sup>, А. А. Панкратов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: m.konopelko@inbox.ru

Поступила в редакцию 07.07.2020 г.

После доработки 19.07.2020 г.

Принята к публикации 24.07.2020 г.

Исследован новый катодный материал на основе  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  для топливного элемента с расплавленным карбонатным электролитом. Установлено, что морфология порошков оксида, синтезированного по твердофазной технологии из оксидов и карбонатов исходных компонентов, имеет вид гладких пластин, что не благоприятно для формирования эффективной пористой структуры газодиффузионного электрода. Показано, что морфология порошков может быть улучшена механической обработкой в одну стадию в планетарной мельнице. Подобран режим обработки, позволяющий получить порошки с требуемым бимодальным распределением гранулометрического состава. Исследовано влияние режима обработки катодного порошка на электрохимическую активность пористого газодиффузионного электрода. Исследовано влияние анодной лиофильной добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на вольт-амперные характеристики топливных ячеек с новым катодным материалом. Определенные оптимальные степени заполнения ячейки электролитом для всех комбинаций катодных и анодных материалов расположены в достаточно узком диапазоне 1.12–1.18. Удельная мощность топливной ячейки с лучшим образцом газодиффузионного катода из  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  составила 154 мВт/см<sup>2</sup> при токе 225 мА/см<sup>2</sup>, что хуже характеристик традиционного катодного материала из NiO 210 мВт/см<sup>2</sup>. Поскольку определенные ранее токи обмена на плотных полностью погруженных электродах были выше для  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$ , чем для NiO, сделан вывод, что морфология новых газодиффузионных электродов требует дополнительной оптимизации.

*Ключевые слова:* карбонатный расплав, топливный элемент, перовскит, феррит лантана, восстановление кислорода, электрохимическая активность, газодиффузионный электрод

DOI: 10.31857/S0235010620060146

## ВВЕДЕНИЕ

Расплавы карбонатов щелочных металлов обладают высокой химической и термической устойчивостью, низким давлением паров и высокой электропроводностью. Кроме того, невысокая цена исходных материалов, а также минимальные риски для человека и окружающей среды обуславливают практический интерес к этим расплавам. В настоящее время исследуется возможность применения карбонатных расплавов в качестве рабочего тела в накопителях тепловой энергии и в качестве теплоносителей [1], в технологиях переработки ядерного топлива [2], в гомогенном катализе [3],

для электролитического получения CO [4] и H<sub>2</sub> [5]. Наиболее разработанной и применяемой технологией, использующей карбонатные расплавы, остается технология топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ) [6].

Относительно высокая рабочая температура 500–700°C в сочетании с высокой коррозионной активностью карбонатных расплавов предъявляют высокие требования к коррозионной устойчивости конструкционных и функциональных материалов. Согласно накопленному опыту, традиционный катодный материал РКТЭ NiO может обеспечить требуемый ресурс работы 40000 ч при рабочем давлении 1 атм. Однако при повышении давления возрастает растворимость катодного материала и ускоряется деградация катода, которая является определяющим фактором, ограничивающим ресурс работы РКТЭ [7]. Между тем, повышение рабочего давления является перспективным путем повышения эффективности топливного элемента [8]. Поиск новых катодных материалов актуален с точки зрения повышения эффективности и расширения области применения электрохимических устройств с расплавленным карбонатным электролитом.

В качестве альтернативы традиционному оксиду никеля наибольшее внимание получили оксиды LiCoO<sub>2</sub> [9, 10], LiNiO<sub>2</sub> [11], ряд перовскитов на основе кобальтитов редкоземельных элементов [12, 13], которые рассматривались и как самостоятельные катодные материалы и как добавки к NiO. Лучшие результаты с точки зрения электрохимической активности были достигнуты при использовании катодных материалов с высоким содержанием кобальта. Однако кобальт является достаточно дорогим и дефицитным металлом. Поэтому представляет интерес разработка катодных материалов либо совсем не содержащих кобальта, либо с минимальным его содержанием. В проведенном исследовании в качестве нового катодного материала предложен допированный феррит лантана состава LaLi<sub>0.15</sub>Co<sub>0.125</sub>Fe<sub>0.725</sub>O<sub>3</sub>. Данный материал обладает достаточной электропроводностью и электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода. Однако для эффективной работы катода РКТЭ также требуется разработка метода изготовления пористых газодиффузионных электродов, обладающих как большой площадью электроактивной поверхности, так и достаточным объемом газовых пор. То есть необходимо добиваться бимодального распределения порового пространства по размерам пор. В случае NiO такая бимодальная структура образуется естественным образом при изготовлении катодов из порошков металлического никеля – газовые поры формируются исходными гранулами порошка, а микропоры образуются при окислении никеля до NiO. В случае катодов, изготавливаемых из оксидов, формирование оптимальной бимодальной морфологии требует дополнительных усилий.

Представленная работа посвящена разработке метода изготовления эффективных пористых газодиффузионных катодов из нового оксидного материала LaLi<sub>0.15</sub>Co<sub>0.125</sub>Fe<sub>0.725</sub>O<sub>3</sub>, определению оптимальных операционных параметров топливных ячеек и подбору оптимальной концентрации анодной лиофильной добавки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *1. Изготовление электродов и матричного электролита*

Твердофазный синтез катодного материала осуществляли из исходных реактивов: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации “х. ч.”, предварительно просушенных в течение 24 часов при температуре 400°C и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, высушенного при 1000°C.

Гомогенизацию навесок производили в дистиллированной воде в шаровой мельнице. Полученную порошковую смесь синтезировали в корундовом тигле по следующему температурному режиму: нагрев до 1200°C в течение 480 мин, выдержка 480 мин и охлаждение 480 мин. Фазовый состав образца аттестовали методом рентгеновской ди-

фракции с помощью “Rigaku DMAX-2200/PC” в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ полученных результатов, согласно базе данных ICSD (2017), показал, что образец является однофазным и обладает структурой орторомбического  $\text{LaFeO}_3$ .

Для изготовления катодов синтезированный оксид измельчали в планетарной мельнице в среде этилового спирта в течение 20, 40, 60 и 80 мин при скорости вращения барабана 300 об./мин. Анализ гранулометрического состава проводили методом статического рассеяния света с помощью лазерного анализатора “Analysette-22 Nano-Tec plus”. Морфологию поверхности катода изучали методом растровой электронной микроскопии на приборе “Tescan Mira 3 LMU”.

Пластины газодиффузионных электродов и матричного электролита изготавливали методом холодного вальцевания с органическим связующим. Катодные электродные пластины формировали из порошковой смеси размолотого  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  и поливинилбутирала в соотношении 90/10 мас. %, в качестве растворителя использовали смесь этилового спирта и дибутилфталата в соотношении 98/2 об. %. Толщина полученных электродов была 0.5 мм, пористость после удаления органического связующего составляла 43–46%. Для сравнения характеристик нового катодного материала был изготовлен референсный NiO катод толщиной 0.5 мм и пористостью после отжига 47% из смеси порошков металлического никеля и его солей марок “ПНК”/“ПНЭ”/NiCO<sub>3</sub>/NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 32/48/10/10 мас. % соответственно.

В качестве исходных материалов для изготовления анодных пластин использовали порошки никеля марки “ПНК”/“ПНЭ”/NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, смешанных в соотношении 60/30/10 мас. % Для введения оксида алюминия в состав материала анода до 3.0 мас. % с шагом 0.5 мас. % анодные пластины пропитывали водно-спиртовым раствором  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  соответствующей концентрации. Анодные электродные пластины формировали аналогично катодным толщиной 0.45 мм. Пористость анодов после отжига для удаления органического связующего составила от 60 до 68%.

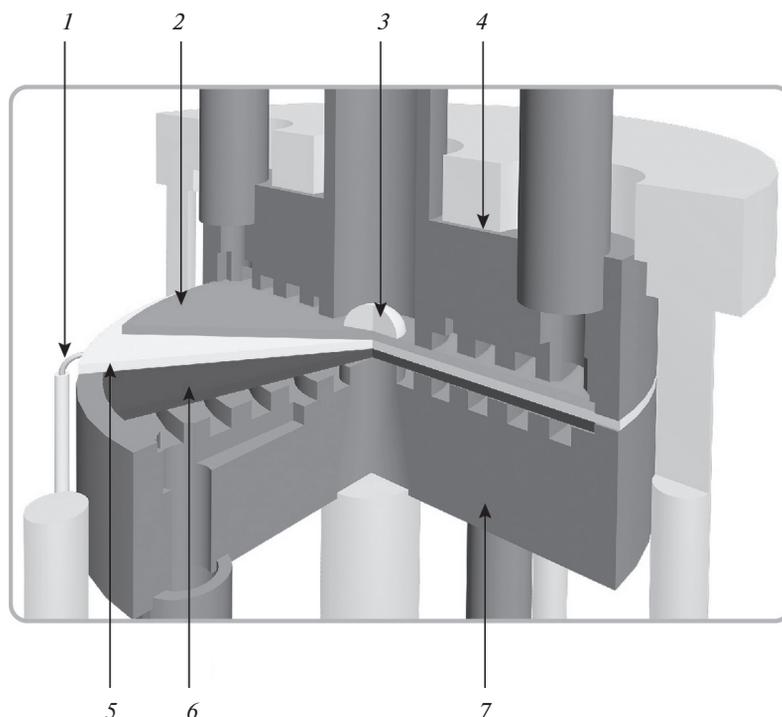
В качестве загустителя матричного электролита использовали  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ . Порошок предварительно подвергали помолу в среде этилового спирта в течение 40 мин в планетарной мельнице со скоростью вращения барабана 360 об./мин. Пластины электролита толщиной 0.25 мм изготавливали из порошковой смеси с поливинилбутиралем в соотношении 75/25 мас. %, в качестве растворителя использовали смесь этилового спирта и дибутилфталата в соотношении 90/10 об. %.

## 2. Электрохимический эксперимент

Электрохимические исследования проводили в планарной топливной ячейке, представленной в разрезе на рис. 1. Исследуемые электроды, площадью 17 см<sup>2</sup> каждый, имели кольцеобразную форму, и были размещены в соответствующие коллекторы с газораспределительными каналами глубиной и шириной 2 мм. Коллекторы разделялись двумя матричными пластинами и фиксировались между собой с помощью прижимного устройства. Электродом сравнения служила серебряная проволока в корундовом чехле. В качестве электролита использовалась эвтектическая смесь  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ , содержащая 0.5 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Пошаговое добавление электролита, так называемое титрование измерительной ячейки, осуществлялось через специальный патрубкок, расположенный по центру ячейки.

На анод подавалась газовая смесь 60%  $\text{H}_2$  + 40%  $\text{CO}_2$ , насыщенная парами воды при 47°C, на катод подавалась смесь 30%  $\text{CO}_2$  + 70% воздуха. Коэффициент использования газовых смесей варьировался в пределах 50–70%.

Измерение вольтамперных характеристик проводилось в стационарном гальваностатическом режиме с использованием электрохимической рабочей станции “Solartron CellTest System 1470E”.



**Рис. 1.** Измерительная электрохимическая ячейка: 1 – электрод сравнения, 2 – катод, 3 – загущенный электролит, 4 – катодный коллектор, 5 – электролитная матрица, 6 – анод, 7 – анодный коллектор.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из задач исследования была проверка возможности образования порошковой смеси с бимодальным распределением гранулометрического состава в одну стадию механической обработки. Гранулометрический состав порошков катодного материала после механической обработки в планетарной мельнице в течение 20, 40, 60 и 80 мин представлен на рис. 2. Можно заметить, что выбранный режим обработки действительно позволяет получить мультимодальное распределение гранулометрического состава порошка, а не монотонное смещение всего состава в мелкодисперсную область. Время обработки 20 мин очевидно недостаточно для накопления необходимого количества субмикронной фракции. При обработке в течение 40 и более минут происходит накопление наноразмерной фракции, которая в образце с размолом 80 мин начинает агломерироваться с образованием пика в районе 20 мкм. Присутствие наноразмерной фракции безусловно благоприятно для формирования большой площади электроактивной поверхности. Однако для формирования газовых пор необходимо присутствие в достаточном количестве фракции 15–30 мкм, содержание которой уменьшается по мере увеличения времени обработки. Как видно на рис. 2 нужная крупная фракция практически исчезает уже при времени обработки 40 мин, а крупная агломератная фракция при времени обработки 80 мин не способствует формированию газовых пор.

Исследование поверхности катодов методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) подтвердило предположение, что оба крайних режима обработки катодных порошков – 20 и 80 мин не приводят к формированию эффективной пористой

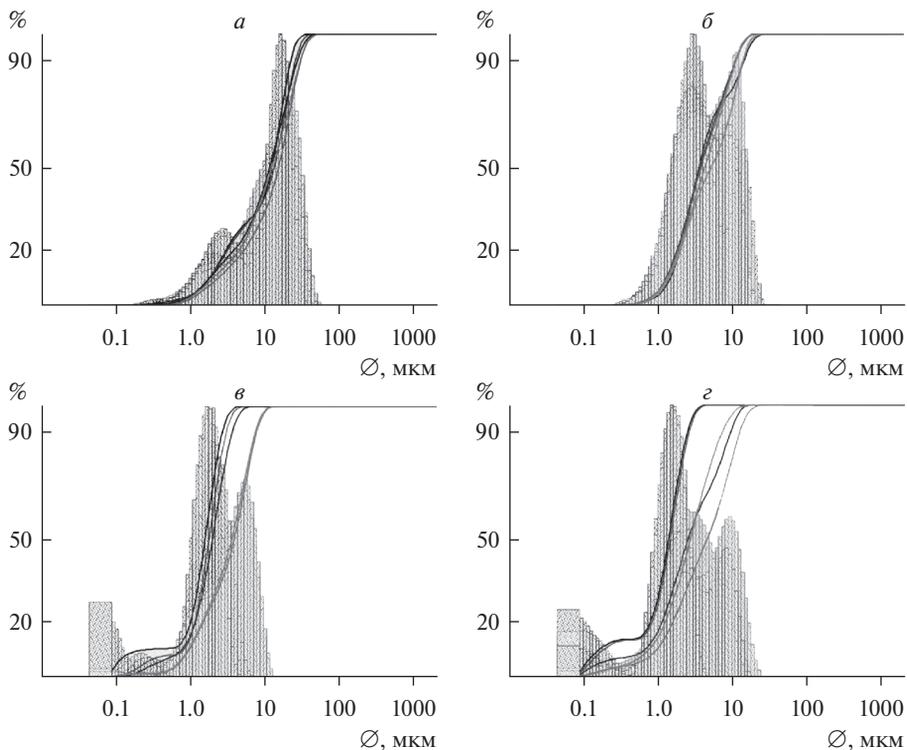


Рис. 2. Гранулометрический состав порошков  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  после размола в течение: *а* – 20, *б* – 40, *в* – 60, *г* – 80 мин.

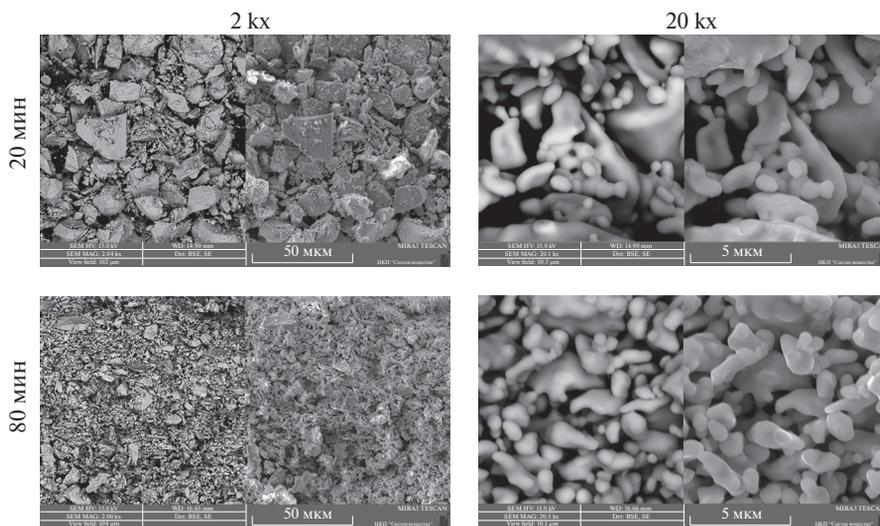


Рис. 3. Морфология поверхности катодов со времени размола 20 и 80 мин.

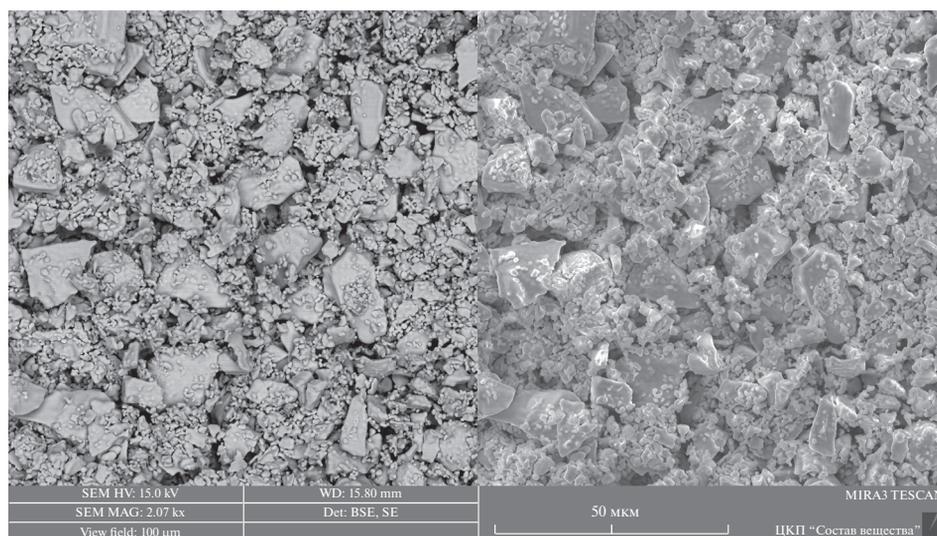
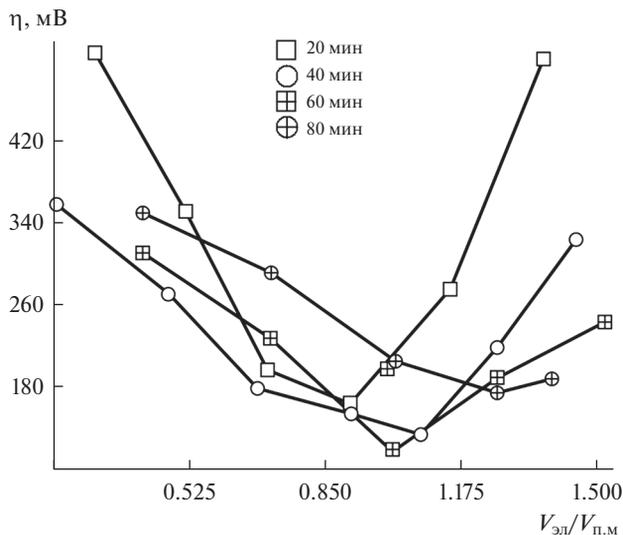


Рис. 4. Морфология поверхности катода со временем размола 40 мин.

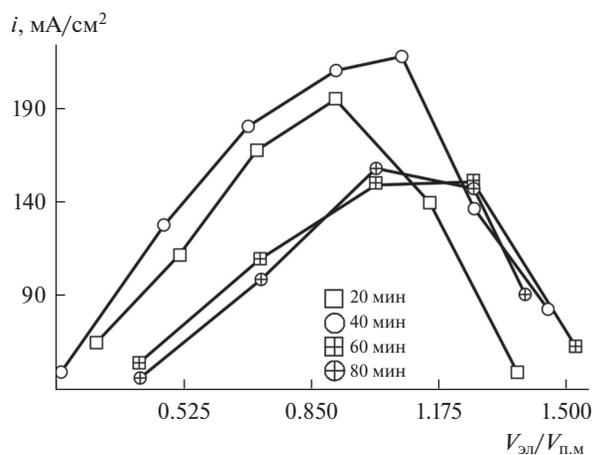
структуры газодиффузионного электрода. В первом случае не формируется развитая электроактивная поверхность электрода, а во втором случае не формируется необходимая структура газовых пор. Кроме того, как видно на микрофотографии катода со временем размола 20 мин, морфология исходного порошка имеет вид гладких пластинок, что не благоприятно для формирования эффективной пористой структуры газодиффузионного электрода. Морфология поверхности катода со временем размола 40 мин, в последствие показавшего самые высокие электрические характеристики, представлена на рис. 4.

Эффективность работы ячейки карбонатного топливного элемента в значительной степени определяется оптимальностью распределения электролита между анодом, катодом и электролитной матрицей. Матрица должна быть полностью заполнена электролитом для обеспечения газоплотности. Количество избыточного электролита подбирается таким образом, что бы одновременно обеспечить максимальную электроактивную поверхность, как в катоде, так и в аноде без затопления электролитом газовых пор в обоих электродах. Критерием оптимальной степени заполнения является электрическая мощность топливной ячейки, которая при оптимальном заполнении достигает максимума. В данной работе мы определяем величину степени заполнения как отношение объема добавленного электролита к объему порового пространства электролитной матрицы. На рис. 5 и 6 представлены зависимости катодной поляризации и плотности тока от степени заполнения при температуре 650°C. Во-первых, следует отметить, что минимумы катодной поляризации расположены в диапазоне степеней заполнения меньше единицы, т.е. в диапазоне не полностью заполненной матрицы. Это свидетельствует о том, что использованный матричный электролит не обладал достаточной удерживающей способностью. Во-вторых, следует отметить, что положение минимума катодной поляризации не совпадает с положением максимума плотности тока, что говорит о недостаточной сбалансированности морфологии и лиофильных свойств между катодом и анодом. Наибольшая электрическая эффективность достигнута для катода со временем размола 40 мин.

Распределение электролита между анодом и катодом в общем случае зависит от температуры. Представляло интерес проверить сохраняется ли вид зависимостей



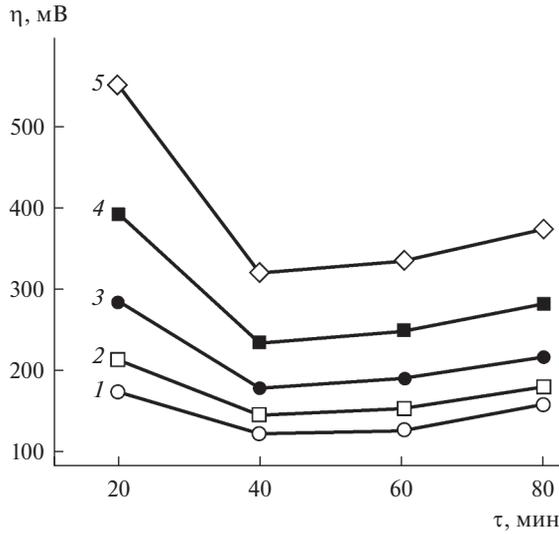
**Рис. 5.** Поляризация оксидных катодов в зависимости от степени заполнения матрицы электролитом, плотность тока 150 мА/см<sup>2</sup>.



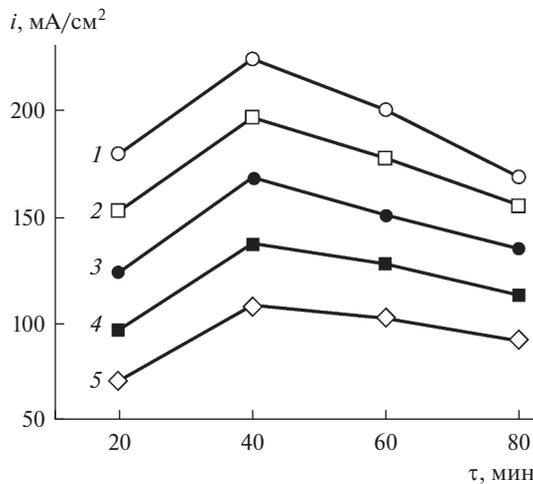
**Рис. 6.** Плотность тока топливной ячейки в зависимости от степени заполнения матрицы электролитом при поляризации 300 мВ.

электрических параметров от времени размолта при варьировании температуры. Как видно из рис. 7 и 8, во всем исследованном диапазоне 550–650°C вид зависимостей сохраняется. Можно отметить более сильную зависимость от температуры для катода с минимальным временем размолта.

Для катода  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  (время размолта 40 мин), проявившего лучшие электрические характеристики со стандартным анодом, и для традиционного катода из NiO была исследована возможность повышения эффективности топливной ячейки

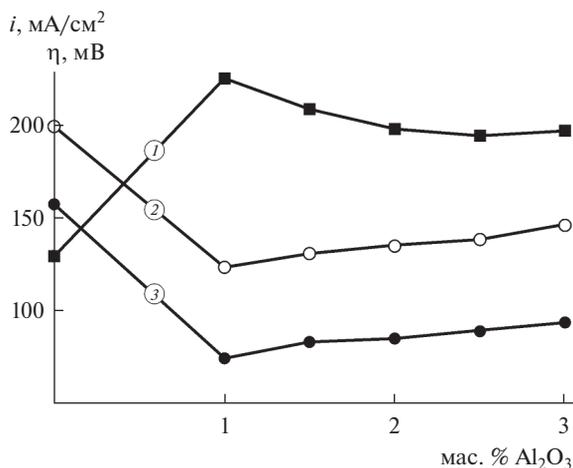


**Рис. 7.** Зависимость поляризации оксидного катода от степени помола  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  при плотности тока  $150 \text{ mA/cm}^2$  и температурах: 1 – 650, 2 – 625, 3 – 600, 4 – 575, 5 – 550°C.

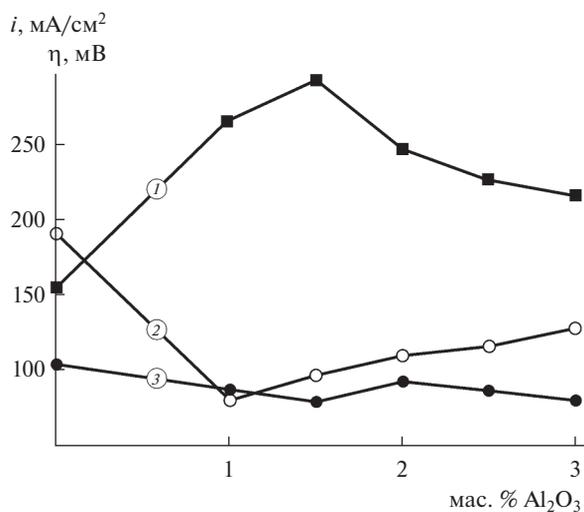


**Рис. 8.** Зависимость плотности тока топливного элемента с применением оксидного катода при разной степени помола  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$ , измеренная при температурах: 1 – 650, 2 – 625, 3 – 600, 4 – 575, 5 – 550°C.

за счет модификации лиофильных свойств анода. Для этого была изготовлена серия анодов легированных лиофильной добавкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Как видно из рис. 9 и 10, за счет повышения смачиваемости анода действительно можно добиться значительного повышения эффективности топливной ячейки, что объясняется более равномерным распределением электролита между анодом и катодом. Величина оптимальной добав-



**Рис. 9.** Плотность тока (1), поляризация катода  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  (2) и анода (3) в зависимости от количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе анода.



**Рис. 10.** Плотность тока (1), поляризация катода  $\text{NiO}$  (2) и анода (3) в зависимости от количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе анода.

ки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  электрода составила 1.0 мас. %, а для электрода из  $\text{NiO}$  1.5 мас. %. Увеличение плотности тока по сравнению с референсным анодным материалом составило 80 и 100% для ферритного и никелевого электродов, соответственно. Мощность топливной ячейки с лучшим образцом газодиффузионного катода из  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  составила  $154 \text{ мВт/см}^2$ , что хуже характеристик, полученных с использованием референсного катодного материала на основе  $\text{NiO}$   $210 \text{ мВт/см}^2$ . При этом надо отметить, что определенные нами ранее токи обмена на гладких элек-

тродах [14] для феррита лантана были выше, чем для оксида никеля. Можно сделать вывод, что несмотря на достигнутое существенное увеличение электрических характеристик ферритного электрода за счет механической обработки исходных порошков, еще остается резерв повышения его эффективности за счет оптимизации морфологии пористого пространства.

## ВЫВОДЫ

Порошки, синтезированные керамическим методом,  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  имеют пластинчатую морфологию, не оптимальную для формирования пористого газодиффузионного электрода. Улучшить морфологию и гранулометрический состав можно механической обработкой порошков в планетарной мельнице, подобрав оптимальный режим обработки: время обработки, размер мелющих шаров и скорость вращения барабана.

Расширить область оптимальных степеней заполнения электролитом и эффективность ячейки топливного элемента можно путем повышения смачиваемости анода за счет введения в анод лиофильных добавок. Используемый в работе метод введения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дал повышение плотности тока на 80% при концентрации добавки 1 мас. %.

Мощность топливной ячейки с лучшим образцом газодиффузионного катода из  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  (время размола 40 мин) составила  $154 \text{ мВт/см}^2$  при токе  $225 \text{ мА/см}^2$ , что хуже характеристик традиционного катодного материала из NiO  $210 \text{ мВт/см}^2$ . Поскольку определенные ранее токи обмена на плотных полностью погруженных электродах были выше для  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$ , чем для NiO, более низкие характеристики газодиффузионного электрода из нового катодного материала следует отнести к недостаточной оптимизации морфологии электрода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nunes V.M.B., Lourenço M.J.V., Santos F.J.V., Nieto de Castro C.A. Molten alkali carbonates as alternative engineering fluids for high temperature applications // *Applied Energy*. 2019. **242**. P. 1626–1633.
2. Griffiths T.R., Volkovich V.A., Yakimov S.M., May I., Sharrad C.A., Charnock J.M. Reprocessing spent nuclear fuel using molten carbonates and subsequent precipitation of rare earth fission products using phosphate // *J. Alloys Compd.* 2006. **418**. № 1–2. P. 116–121.
3. Jin K., Ji D., Xie Q., Nie Y., Yu F., Ji J. Hydrogen production from steam gasification of tableted biomass in molten eutectic carbonates // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**. № 41. P. 22919–22925.
4. Kaplan V., Wachtel E., Gartsman K., Feldman Y., Lubomirsky I. Conversion of  $\text{CO}_2$  to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 2010. **157**. № 4. P. B552–B556.
5. Hu L., Lindbergh G., Lagergren C. Electrode Kinetics of the Ni Porous Electrode for Hydrogen Production in a Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC) // *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**. № 9. P. F1020–F1028.
6. Farooque M., Maru H.C. Carbonate fuel cells: Milliwatts to megawatts // *J. Power Sources*. 2006. **160**. № 2. P. 827–834.
7. Morita H., Kawase M., Mugikura Y., Asano K. Degradation mechanism of molten carbonate fuel cell based on long-term performance: Long-term operation by using bench-scale cell and post-test analysis of the cell // *J. Power Sources*. 2010. **195**. № 20. P. 6988–6996.
8. Morita H., Komoda M., Mugikura Y., Izaki Y., Watanabe T., Masuda Y., Matsuyama T. Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte // *J. Power Sources*. 2002. **112**. № 2. P. 509–518.
9. Wijayasinghe A., Bergman B., Lagergren C. A study on  $\text{LiCoO}_2$ -rich cathode materials for the MCFC based on the  $\text{LiCoO}_2$ – $\text{LiFeO}_2$ –NiO ternary system // *Electrochim. Acta*. 2004. **49**. № 26. P. 4709–4717.
10. Paoletti C., Carewska M., Presti R.L., Phail S.M., Simonetti E., Zaza F. Performance analysis of new cathode materials for molten carbonate fuel cells // *J. Power Sources*. 2009. **193**. № 1. P. 292–297.
11. Song S.A., Kim H.T., Kim K., Lim S.N., Yoon S.P., Jang S.-C. Effect of  $\text{LiNiO}_2$ -coated cathode on cell performance in molten carbonate fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**. № 23. P. 12085–12093.

12. Song S.A., Jang S.-C., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Oh I.-H., Lim T.-H. Enhancement of cell performance using a gadolinium strontium cobaltite coated cathode in molten carbonate fuel cells // *J. Power Sources*. 2011. **196**. № 23. P. 9900–9905.
13. Song S.A., Jang S.-C., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Oh I.-H., Oh S.-G. Electrode performance of a new  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  coated cathode for molten carbonate fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**. № 24. P. 19304–19311.
14. Вечерский С.И., Конопелько М.А., Баталов Н.Н. Каталитическая активность оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (M = Fe, Co, Ni) в карбонатном топливном элементе Ч. 2. Механизмы реакции и каталитическая активность оксидов в контакте с расплавом  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  // *Электрохимическая энергетика*. 2014. 14. № 4. P. 197–205.

## MOLTEN-CARBONATE FUEL CELL CATHODES BASED ON $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$

M. A. Zvezdkin<sup>1</sup>, M. A. Konopelko<sup>1</sup>, I. V. Zvezdkina<sup>1</sup>, A. S. Tolkacheva<sup>1</sup>,  
A. E. Yazev<sup>1</sup>, A. A. Pankratov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

New material based on  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  was studied as potential cathode for molten carbonate fuel cells. The morphology of oxide powders synthesized by the solid-state reaction between oxides and carbonates as the initial components was found to have the form of smooth plates, which is not favorable for the formation of an effective porous structure of a gas diffusion electrode. It was shown that the powder's morphology can be improved by one step mechanical treatment in a planetary mill. Powders with the required bimodal particle size distribution were obtained by a selected processing mode. The effect of the cathode powder treatment on the electrochemical activity of the porous gas diffusion electrode was studied. The effect of the anodic lyophilic additive  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the current–voltage characteristics of fuel cells with a new cathode material was studied. The optimal filling of the cell with electrolyte for all combinations of cathode and anode materials were found to be located in a rather narrow range of 1.12–1.18. The specific power of the cell with the best performed  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  cathode was  $154 \text{ mW/cm}^2$  at the current density of  $225 \text{ mA/cm}^2$ . This result is modest compared to the characteristics of the reference NiO cathode material, which has demonstrated  $210 \text{ mW/cm}^2$ . Since the determined earlier exchange currents on dense immersed electrodes  $\text{LaLi}_{0.15}\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{0.725}\text{O}_3$  were higher than on NiO, it was concluded that the morphology of new gas diffusion electrodes requires additional optimization.

*Keywords:* carbonate melt, fuel cell, perovskite, lanthanum ferrite, oxygen reduction, electrochemical activity, gas diffusion electrode

## REFERENCES

1. Nunes V.M.B., Lourenço M.J.V., Santos F.J.V., Nieto de Castro C.A. Molten alkali carbonates as alternative engineering fluids for high temperature applications // *Applied Energy*. 2019. **242**. P. 1626–1633.
2. Griffiths T.R., Volkovich V.A., Yakimov S.M., May I., Sharrad C.A., Charnock J.M. Reprocessing spent nuclear fuel using molten carbonates and subsequent precipitation of rare earth fission products using phosphate // *J. Alloys Compd.* 2006. **418**. № 1–2. P. 116–121.
3. Jin K., Ji D., Xie Q., Nie Y., Yu F., Ji J. Hydrogen production from steam gasification of tableted biomass in molten eutectic carbonates // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**. № 41. P. 22919–22925.
4. Kaplan V., Wachtel E., Gartsman K., Feldman Y., Lubomirsky I. Conversion of  $\text{CO}_2$  to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 2010. **157**. № 4. P. B552–B556.
5. Hu L., Lindbergh G., Lagergren C. Electrode Kinetics of the Ni Porous Electrode for Hydrogen Production in a Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC) // *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162**. № 9. P. F1020–F1028.
6. Farooque M., Maru H.C. Carbonate fuel cells: Milliwatts to megawatts // *J. Power Sources*. 2006. **160**. № 2. P. 827–834.

7. Morita H., Kawase M., Mugikura Y., Asano K. Degradation mechanism of molten carbonate fuel cell based on long-term performance: Long-term operation by using bench-scale cell and post-test analysis of the cell // *J. Power Sources*. 2010. **195**. № 20. P. 6988–6996.
8. Morita H., Komoda M., Mugikura Y., Izaki Y., Watanabe T., Masuda Y., Matsuyama T. Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte // *J. Power Sources*. 2002. **112**. № 2. P. 509–518.
9. Wijayasinghe A., Bergman B., Lagergren C. A study on LiCoO<sub>2</sub>-rich cathode materials for the MCFC based on the LiCoO<sub>2</sub>–LiFeO<sub>2</sub>–NiO ternary system // *Electrochim. Acta*. 2004. **49**. № 26. P. 4709 – 4717.
10. Paoletti C., Carewska M., Presti R.L., Phail S.M., Simonetti E., Zaza F. Performance analysis of new cathode materials for molten carbonate fuel cells // *J. Power Sources*. 2009. **193**. № 1. P. 292–297.
11. Song S.A., Kim H.T., Kim K., Lim S.N., Yoon S.P., Jang S.-C. Effect of LiNiO<sub>2</sub>-coated cathode on cell performance in molten carbonate fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**. № 23. P. 12085–12093.
12. Song S.A., Jang S.-C., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Oh I.-H., Lim T.-H. Enhancement of cell performance using a gadolinium strontium cobaltite coated cathode in molten carbonate fuel cells // *J. Power Sources*. 2011. **196**. № 23. P. 9900–9905.
13. Song S.A., Jang S.-C., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Oh I.-H., Oh S.-G. Electrode performance of a new La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> coated cathode for molten carbonate fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**. № 24. P. 19304–19311.
14. Vecherskii S.I., Konopel'ko M.A., Batalov N.N. Kataliticheskaja aktivnost' oksidov LaLi<sub>0.1</sub>M<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (M = Fe, Co, Ni) v karbonatnom toplivnom jelemente Chast' 2. Mehanizmy reakcii i kataliticheskaja aktivnost' oksidov v kontakte s rasplavom (Li<sub>0.62</sub>K<sub>0.38</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [Catalytic activity of oxides LaLi<sub>0.1</sub>M<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (M = Fe, Co, Ni) in a carbonate fuel cell Part 2. Reaction mechanisms and catalytic activity of oxides in contact with the (Li<sub>0.62</sub>K<sub>0.38</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> melt] // *Elektrohimicheskaja Jenergetika*. 2014. **14**. № 4. P. 197–205. [In Russian].