



Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo di un processo a basso costo per la produzione di gamma alluminato di litio per celle a combustibile a carbonati fusi

Adriana Saccone





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo di un processo a basso costo per la produzione di gamma
alluminato di litio per celle a combustibile a carbonati fusi

Adriana Saccone



SVILUPPO DI UN PROCESSO A BASSO COSTO PER LA PRODUZIONE DI GAMMA ALLUMINATO
DI LITIO PER CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI

Adriana Saccone (Dipartimento di Chimica e chimica industriale dell'Università di Genova)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA



Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Dodecaneso 31, Genova

Introduzione

Obiettivo del progetto e la messa a punto di un metodo di sintesi di γ -LiAlO₂ con caratteristiche simili a quelle dei prodotti commerciali HSA e LSA.

L'alluminato di litio esiste in tre differenti forme allotropiche: α -LiAlO₂ (esagonale, < 400°C), β -LiAlO₂ (monoclina, > 400°C) e γ -LiAlO₂ (tetragonale, > 900-950°C). Le forme α e β si trasformano nella forma γ -LiAlO₂ a temperature elevate; le temperature di queste trasformazioni non sono note con esattezza. La forma γ -LiAlO₂ presenta elevata stabilità termica, che la rende più adatta per le applicazioni desiderate.

Sono noti in letteratura diversi metodi di sintesi di γ -LiAlO₂. Di ognuno di questi sono stati analizzati i vantaggi e gli svantaggi. In conclusione sembrano essere i più convenienti e accessibili i metodi di sintesi allo stato solido, tenuto conto anche della strumentazione già presente in FN.

Per avere informazioni sulle caratteristiche volute sono stati preliminarmente analizzati i prodotti commerciali e alcuni prodotti già sintetizzati in FN e sulla base di questi risultati sono state effettuate diverse prove di sintesi e caratterizzazione dei prodotti ottenuti.

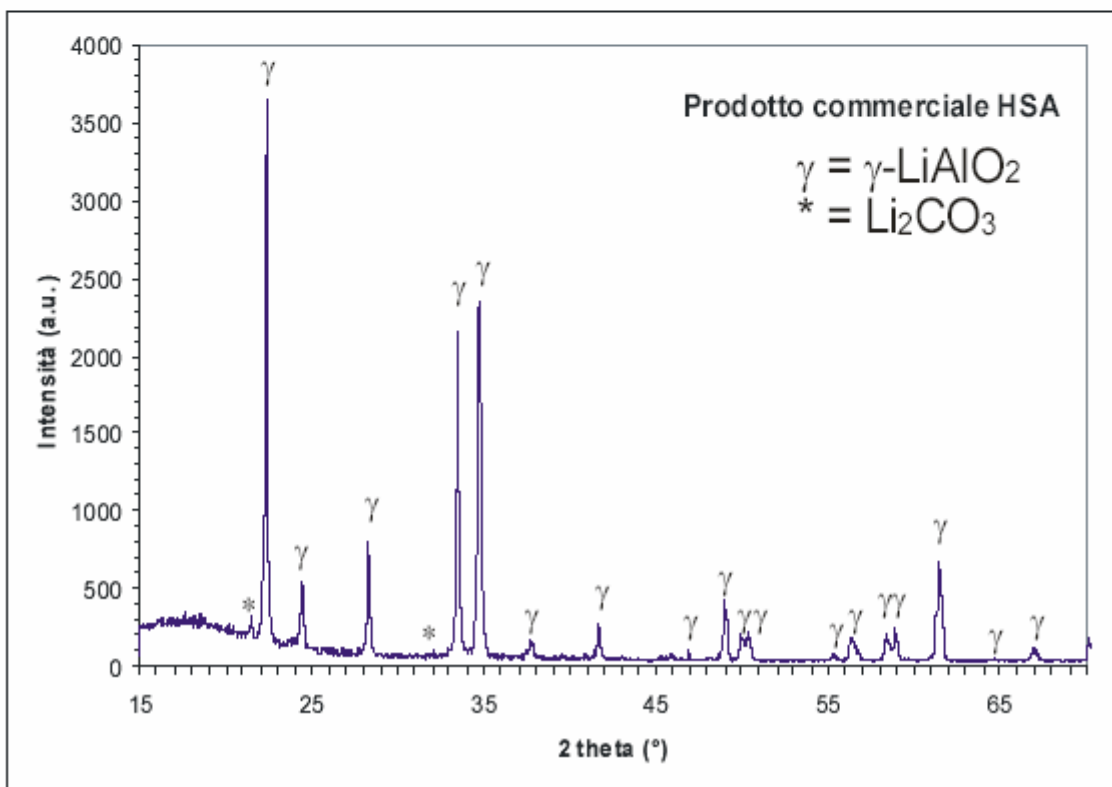
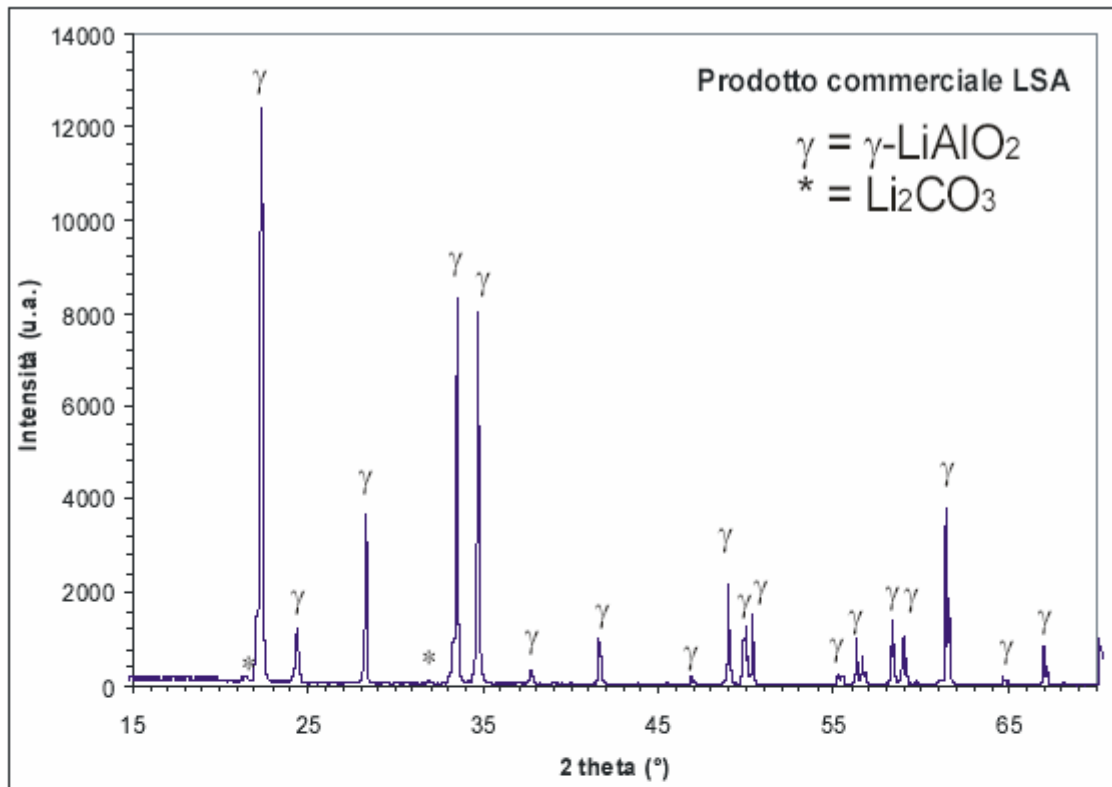
La caratterizzazione è stata condotta tramite diffrazione di raggi X su polveri (purezza del prodotto, analisi qualitativa e semi-quantitativa delle fasi presenti), microscopia elettronica a scansione (morfologia e dimensione dei grani) e analisi al granulometro laser (dispersione delle dimensioni delle polveri).

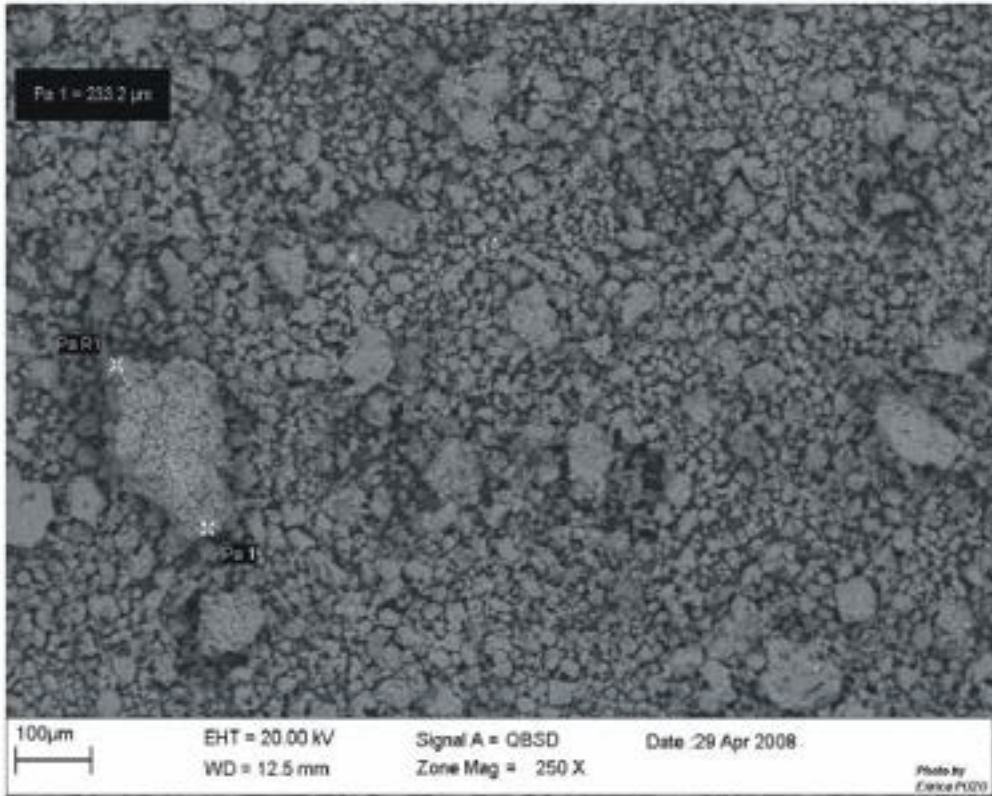
Di seguito sono riassunti i risultati fino ottenuti.

1. γ -LiAlO₂ commerciale (prodotti denominati LSA ed HSA)

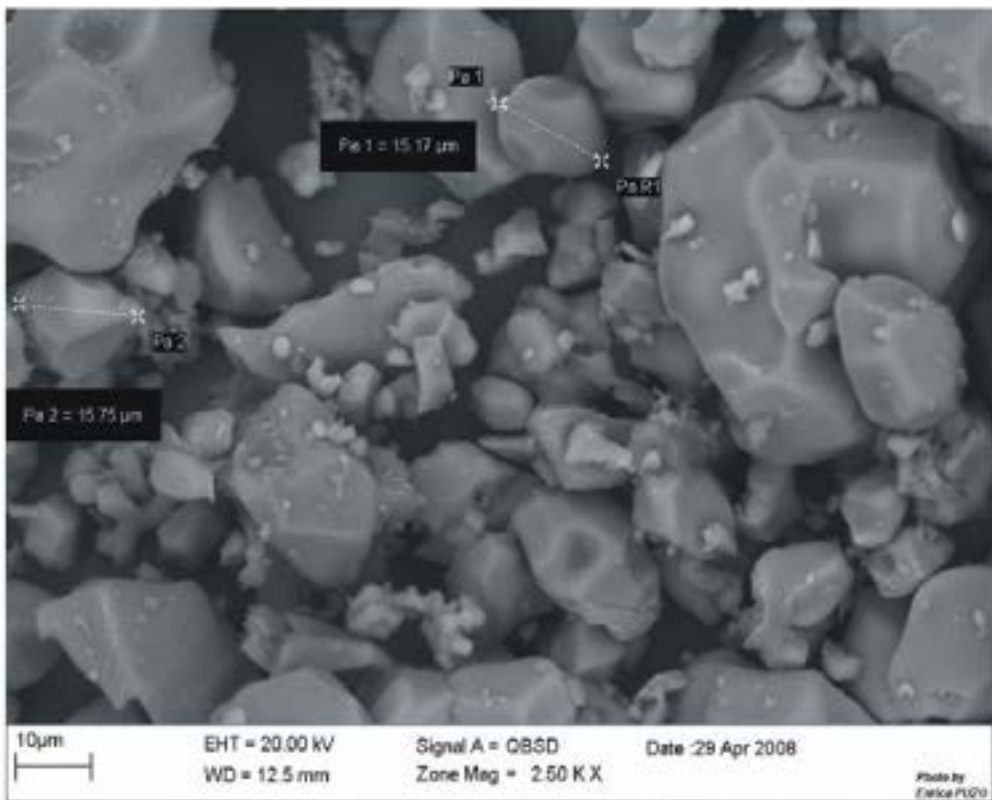
I due prodotti commerciali (HSA e LSA) presentano traccianti di diffrazione simili, contenenti quasi esclusivamente i picchi della fase γ -LiAlO₂. I picchi della fase α -LiAlO₂ non sono in pratica visibili, per cui la quantità di questa fase risulta al di sotto dell' 1%. Sono presenti nei due diffrattogrammi alcuni picchi (piuttosto deboli) di uno dei reagenti (Li₂CO₃).

All'analisi SEM il prodotto commerciale **LSA** presenta cristalli le cui dimensioni sono disperse in un intervallo 10-80 μ m. Una frazione dei cristalli risulta aggregata in agglomerati, come si evidenzia a bassi ingrandimenti. Il prodotto commerciale **HSA** è costituito da cristalli di dimensioni medie 3-5 μ m non agglomerati (al granulometro laser si ottiene una moda di 2.73 μ m).

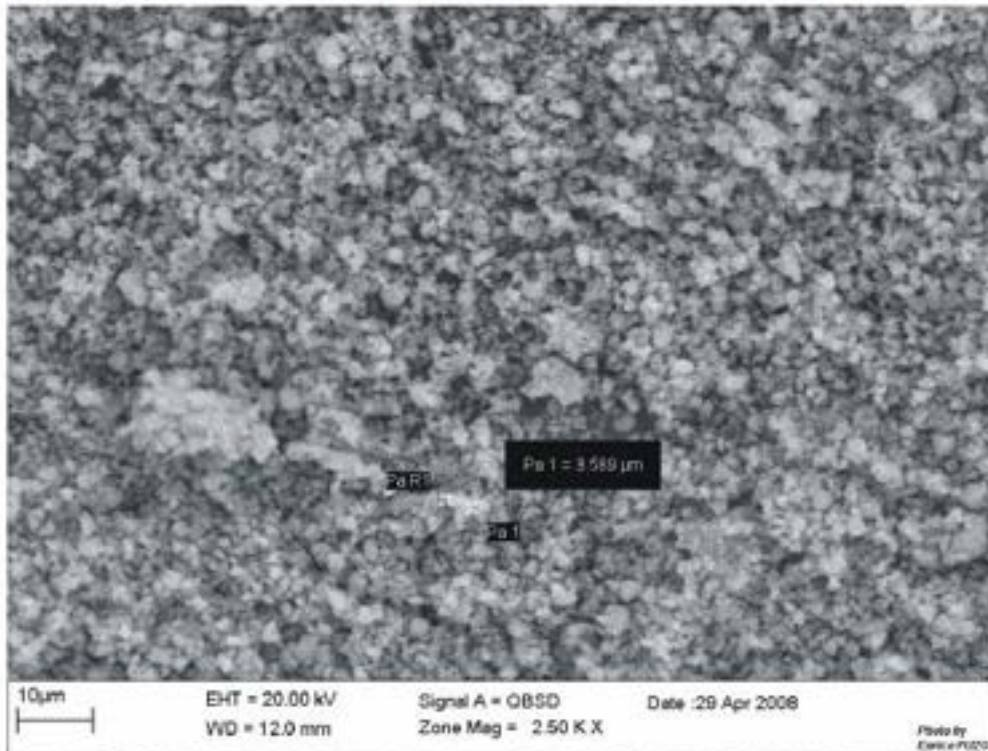




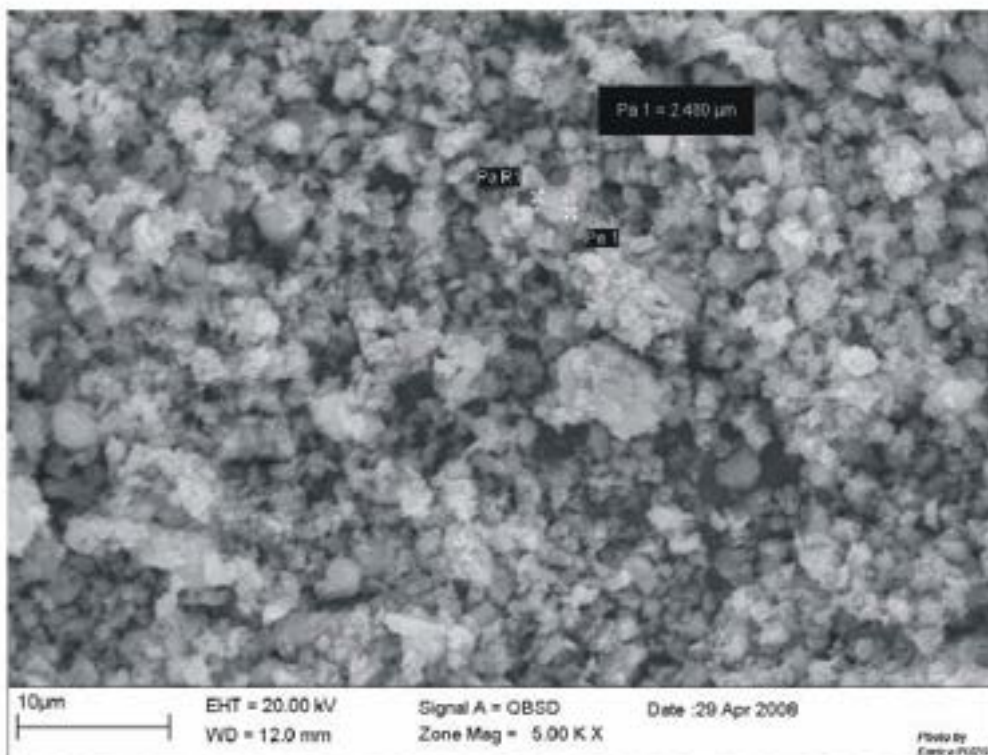
Prodotto LSA. Panoramica
 in cui sono visibili gli agglomerati



Prodotto LSA. Ingrandimento 2500X



Prodotto HSA. Ingrandimento 2500X

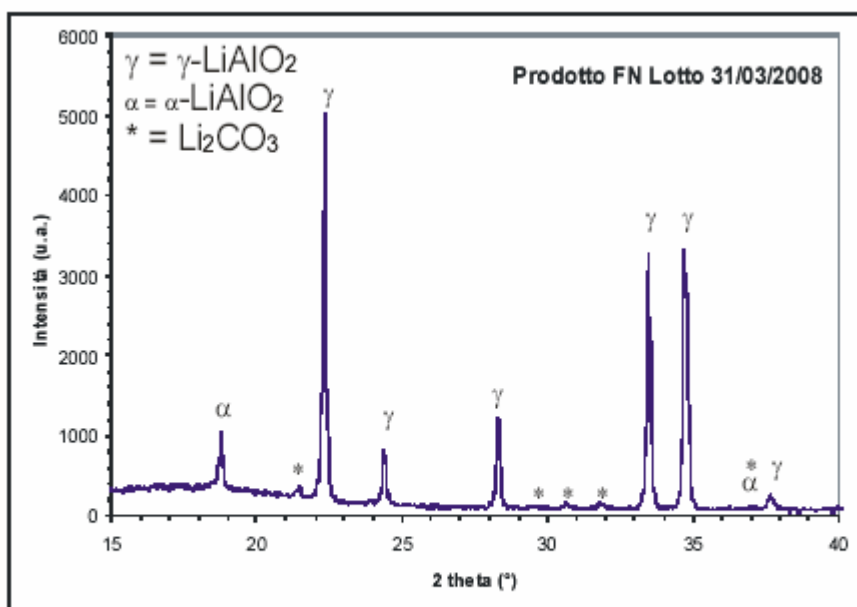
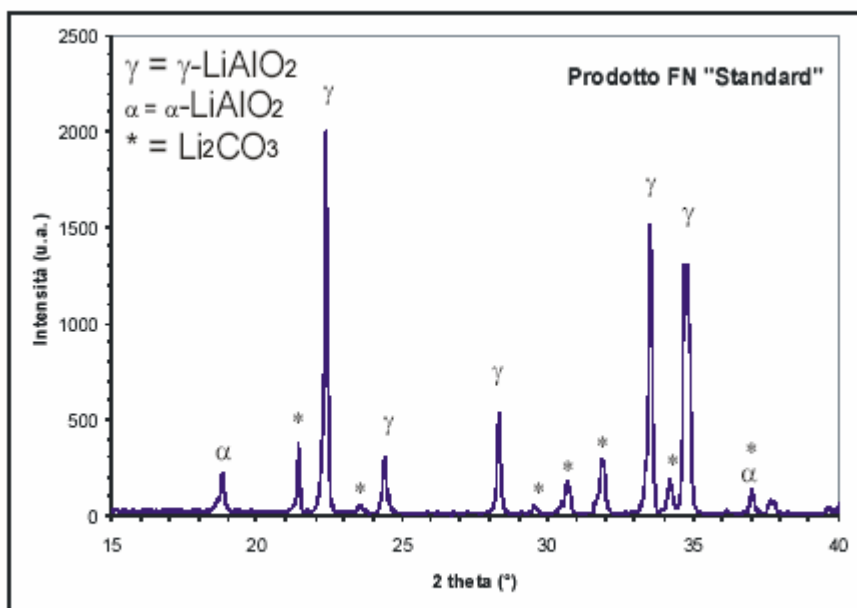


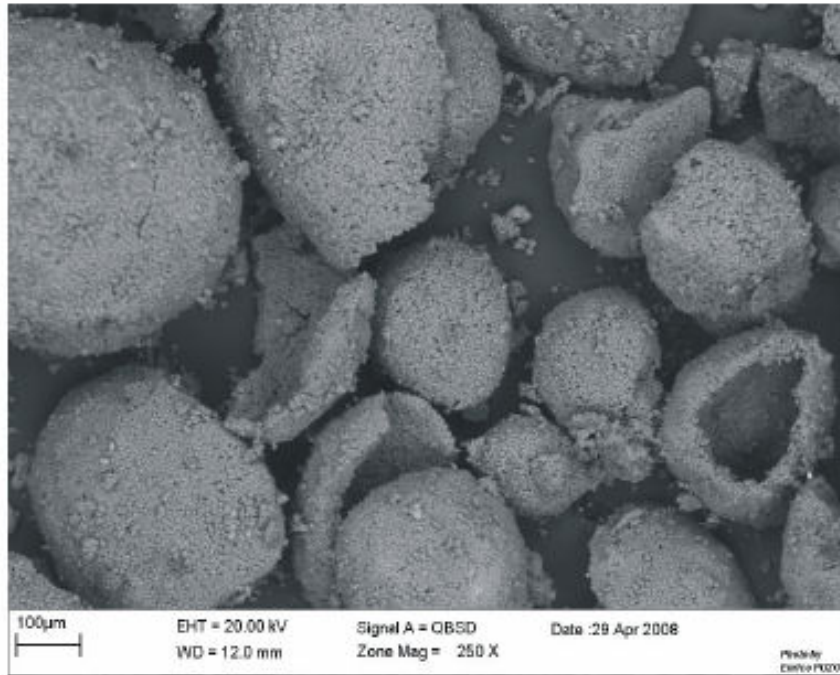
Prodotto HSA. Ingrandimento 5000X

2. Campioni di γ -LiAlO₂ prodotti in FN (prodotto con ciclo di riferimento standard per ottenere LSA e prodotto del lotto 31/03/2008)

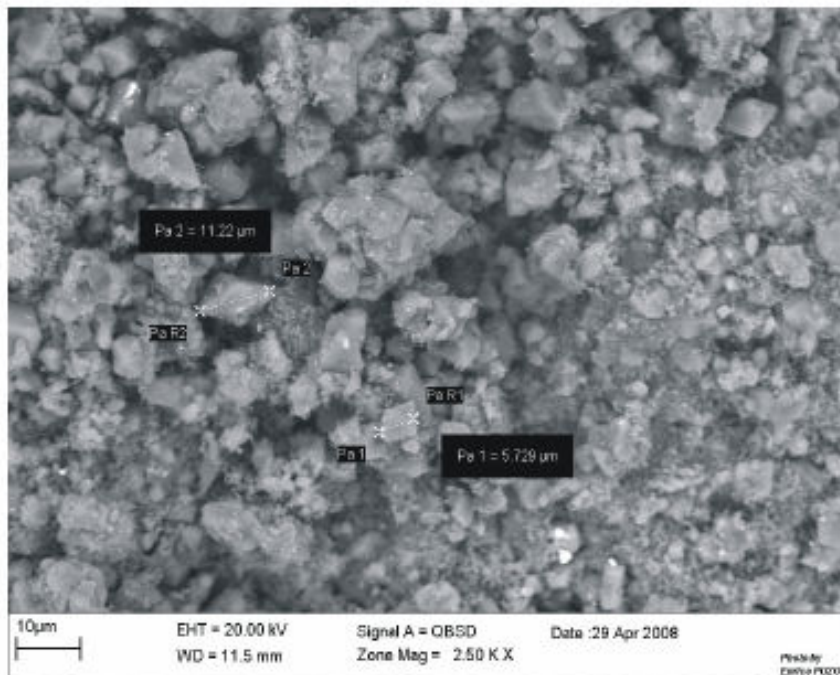
Entrambi i prodotti all'analisi diffrattometrica presentano quantità apprezzabili di fase α -LiAlO₂ (più abbondante nel campione del lotto 31/03/2008) e di Li₂CO₃ (più abbondante nel prodotto standard). All'analisi micrografica il prodotto FN con ciclo di riferimento è costituito interamente da agglomerati delle dimensioni di qualche centinaio di micron. Tali agglomerati sono costituiti da cristalli di dimensioni medie 5-7 μm . Il prodotto FN del lotto 31/03/2008 è costituito da particelle di dimensioni medie 3-5 μm non agglomerate.

I due prodotti FN analizzati preliminarmente hanno purezza inferiore rispetto a quelli commerciali, e dal punto di vista morfologico sono entrambi abbastanza paragonabili al prodotto commerciale HSA-10 (frazione fine).

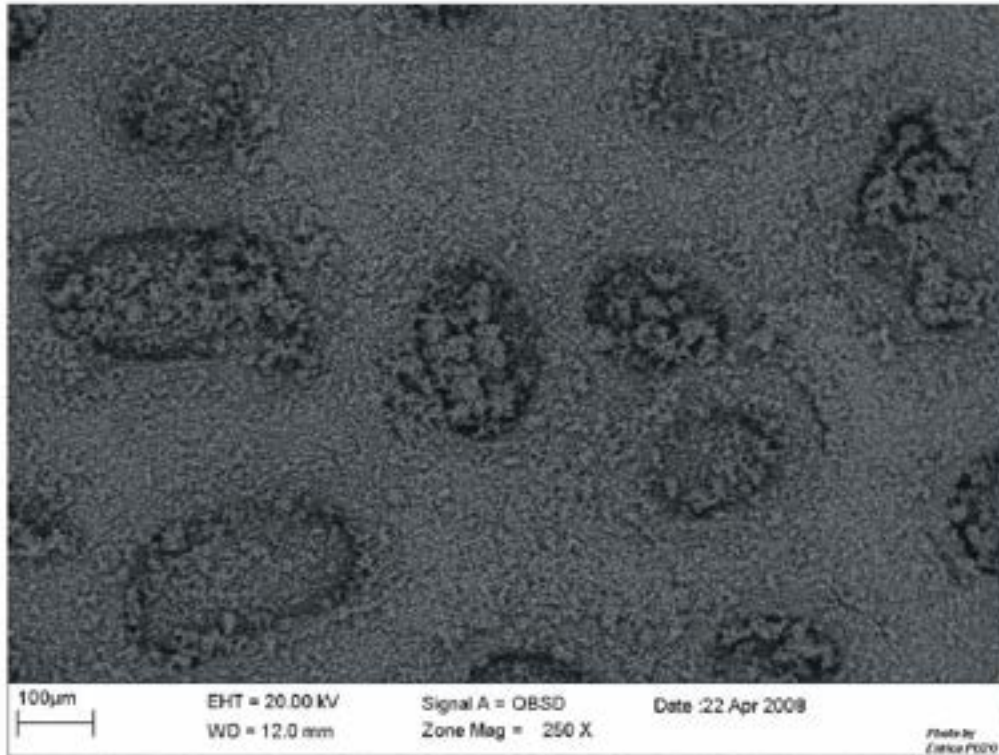




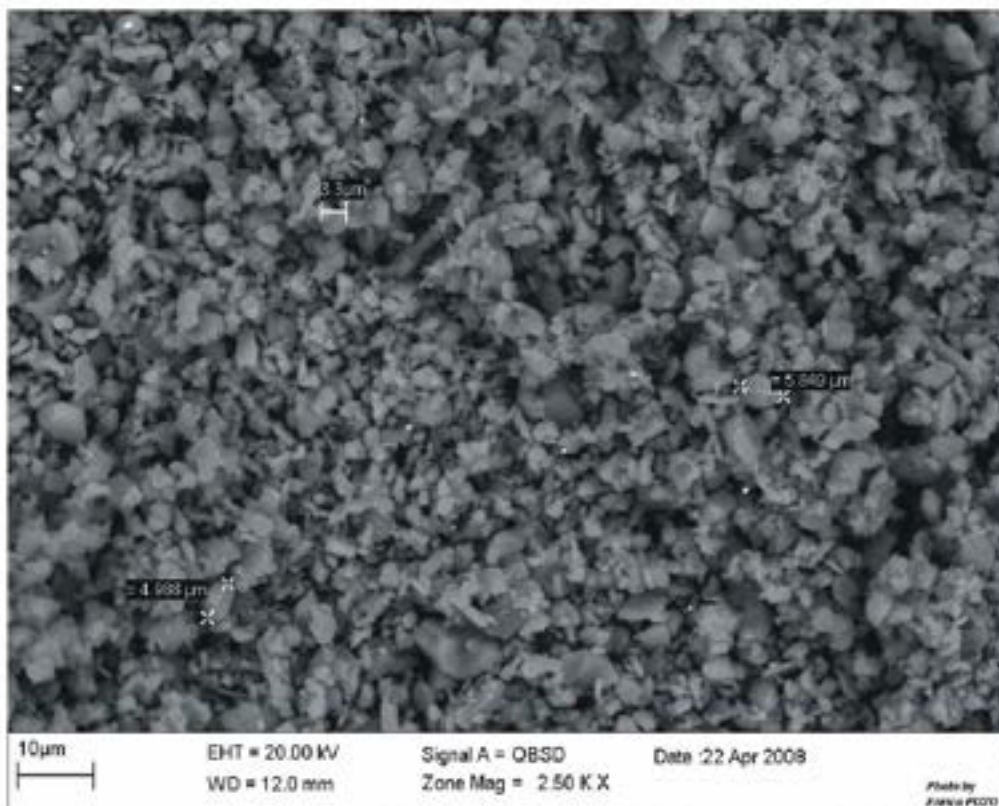
Prodotto FN con ciclo di riferimento per frazione LSA. Panoramica



Prodotto FN con ciclo di riferimento per frazione LSA.
Ingrandimento 2500X



Prodotto FN del lotto 31/03/2008. Panoramica



Prodotto FN del lotto 31/03/2008.
Ingrandimento 2500X

Sulla base di queste caratterizzazioni sono state effettuate presso i laboratori del Dipartimento di Chimica dell'Università di Genova delle prove di sintesi di γ -LiAlO₂ a partire dalle polveri premiscelate dei reagenti commerciali fornite da FN.

Le sintesi sono avvenute tramite diversi trattamenti termici. Lo scopo di queste prove era essenzialmente mettere a punto una metodica atta a migliorare la purezza del prodotto.

3. Campioni di γ -LiAlO₂ prodotti presso il DCCI dell'Università di Genova a partire dai reagenti premiscelati forniti da FN

Limitate quantità di prodotto sono state preparate ponendo le polveri di partenza in un crogiolo di materiale refrattario all'interno di una muffola con sistema di controllo termico. È stato quindi applicato il seguente ciclo termico:

T_{amb} → (6 °C/min) → T_{max} (120 min a T_{max}) → 30 °C (-10 °C/min)

Per ogni T_{max} lo stesso ciclo termico è stato applicato anche alle polveri preventivamente sottoposte a . h di macinazione meccanica a 400 rpm in un mulino a palle planetario con giare di carburo di tungsteno.

I diffrattogrammi hanno un aspetto generale simile a quelli già riportati. Essi sono stati utilizzati per un'analisi semi-quantitativa tramite il software "PowderCell": al diffrattogramma sperimentale vengono sovrapposti i diffrattogrammi teorici di tutte le fasi aspettate, quindi il programma effettua un affinamento veloce (3 cicli) dei parametri relativi alle varie fasi, in modo da minimizzare la differenza tra il diffrattogramma calcolato e quello sperimentale. Nei risultati dell'affinamento viene data un'indicazione delle percentuali in volume delle diverse fasi (le intensità dei picchi delle varie fasi sono correlate con le loro frazioni in volume); tramite le densità teoriche questi valori sono stati trasformati in percentuali in peso.

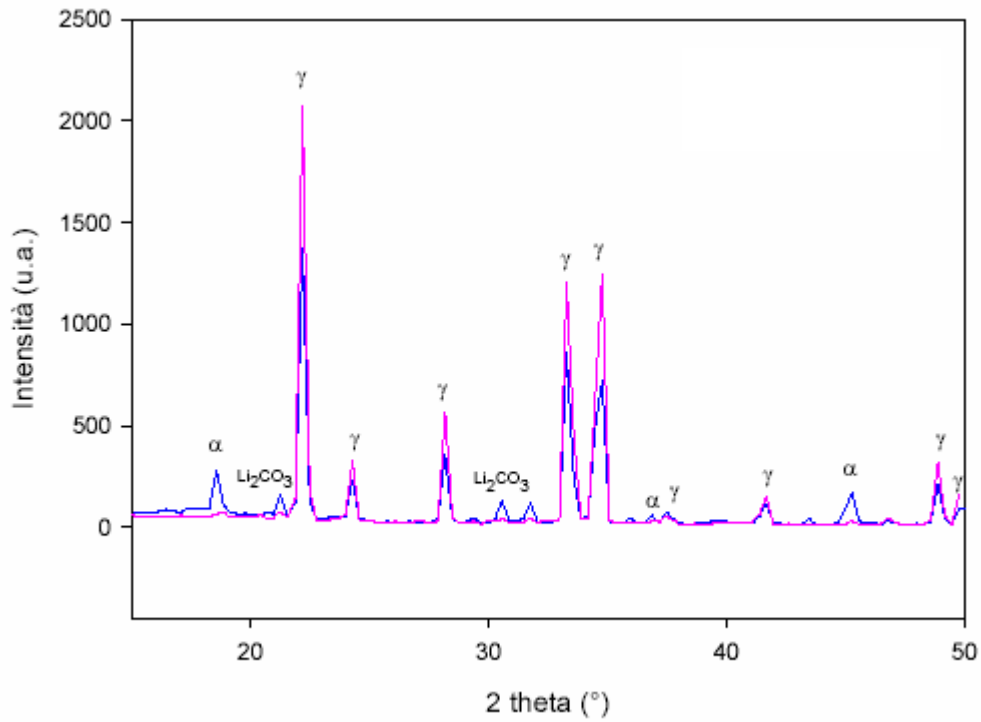
Nella seguente tabella sono riportati i risultati sui prodotti ottenuti.

File	m% γ -LiAlO ₂	m% α -LiAlO ₂	m% Li ₂ CO ₃
IN-700	68.38	7.19	24.43
MA-700	83.58	1.84	14.58
IN-800-t	96.70	2.92	0.38
MA-800	99.60	0.40	0.00
IN-900-t	99.92	0.08	0.00
MA-900	99.93	0.07	0.01

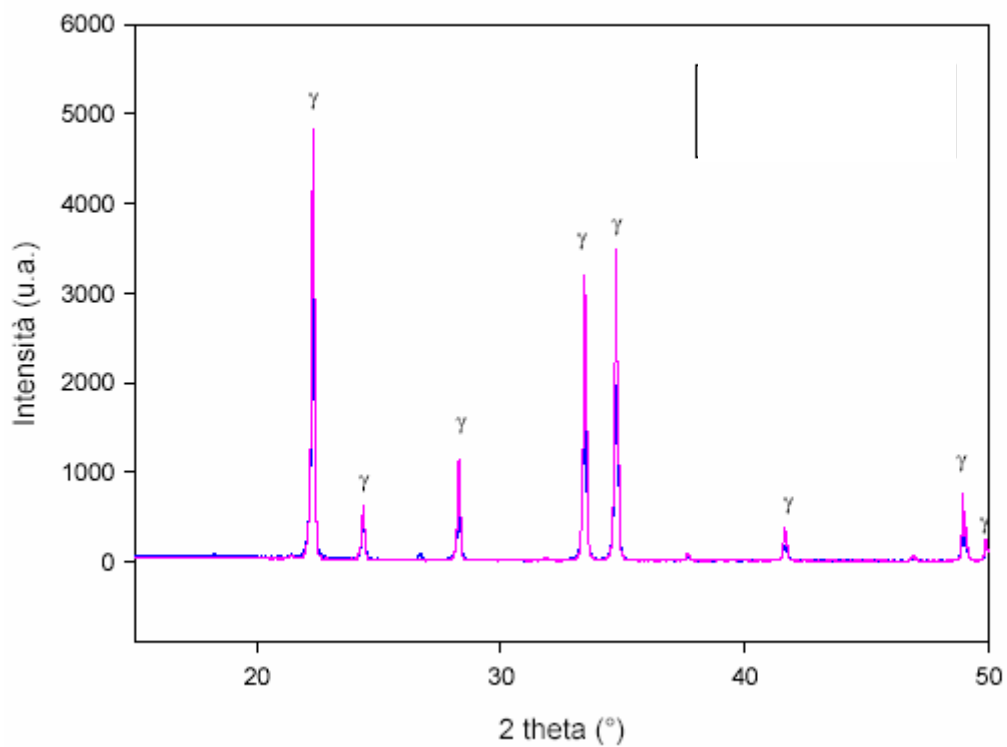
- IN-T = prodotto preparato per trattamento termico alla temperatura T a partire dalla miscela dei reagenti fornita da FN.
- MA-T = prodotto preparato per trattamento termico alla temperatura T a partire dalla miscela dei reagenti fornita da FN sottoposta a macinazione meccanica.

L'analisi semi-quantitativa effettuata sui diffrattogrammi evidenzia una diminuzione sia della fase α -LiAlO₂ che del Li₂CO₃ all'aumentare della temperatura di sintesi, fino ad ottenere la fase γ -LiAlO₂ praticamente pura. Non si riscontrano differenze apprezzabili tra il prodotto preparato dalle polveri macinate e quello preparato dalle polveri tal quali.

Trattamenti termici su reagenti miscelati FN

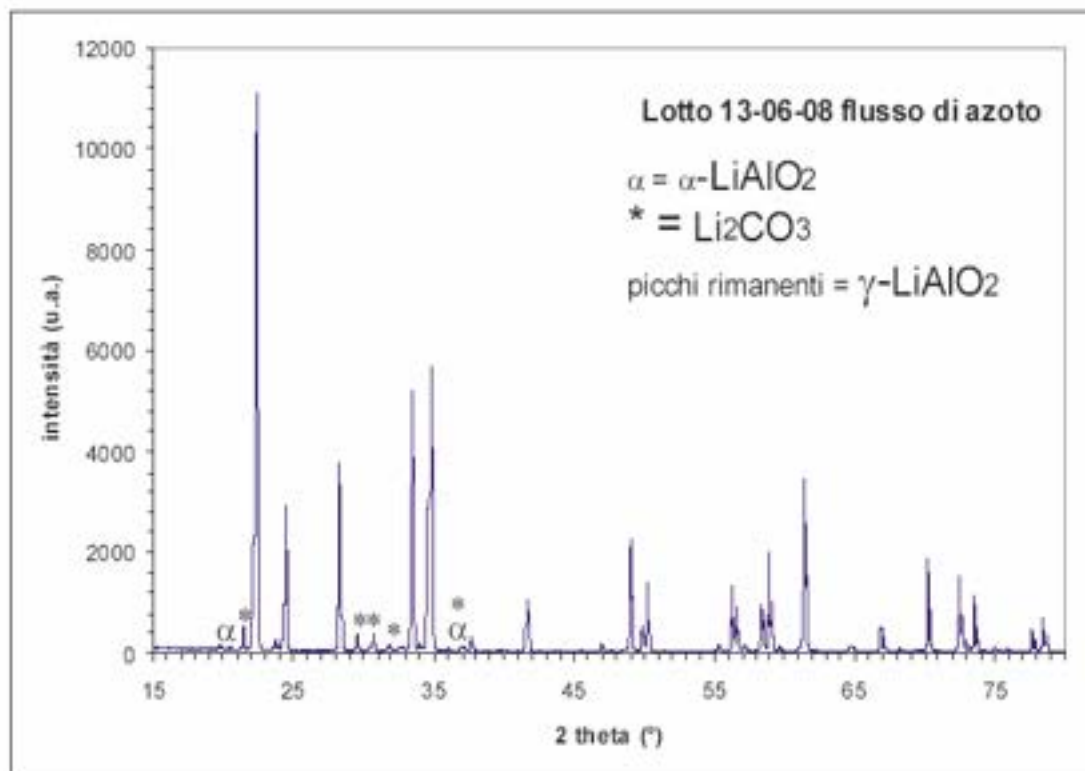
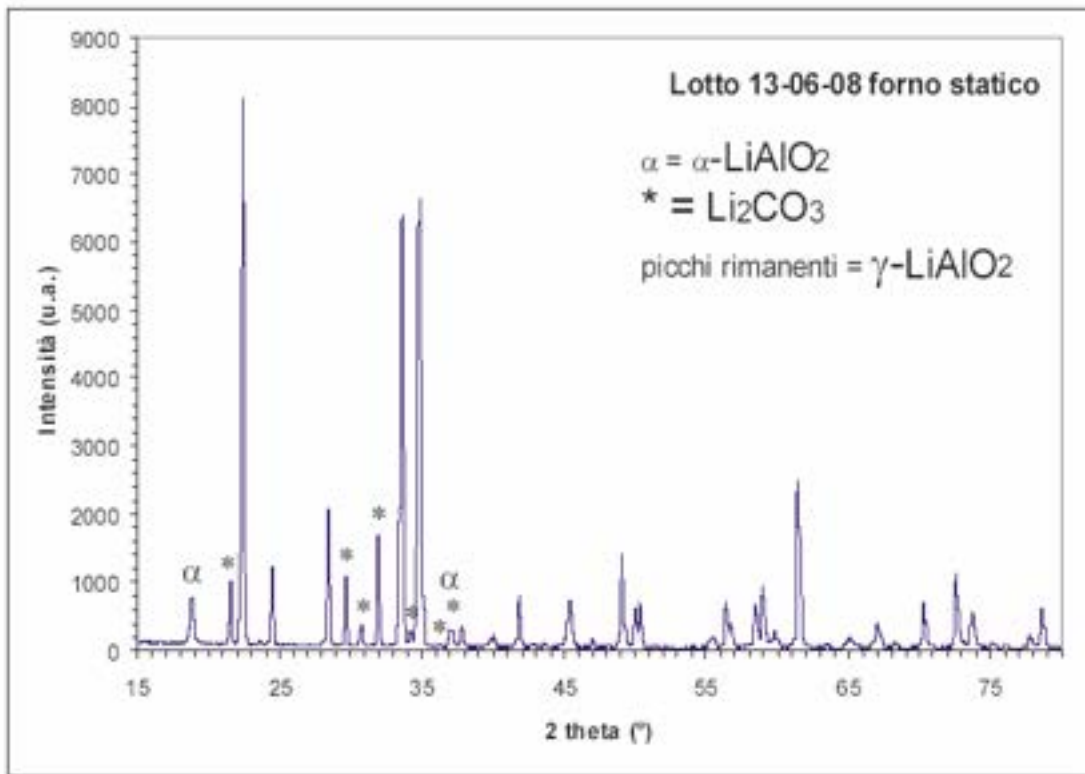


Macinazione meccanica + trattamenti termici su reagenti già miscelati in FN



Sulla base di questi risultati sono state effettuate ulteriori prove di sintesi, utilizzando la strumentazione disponibile in FN. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti.

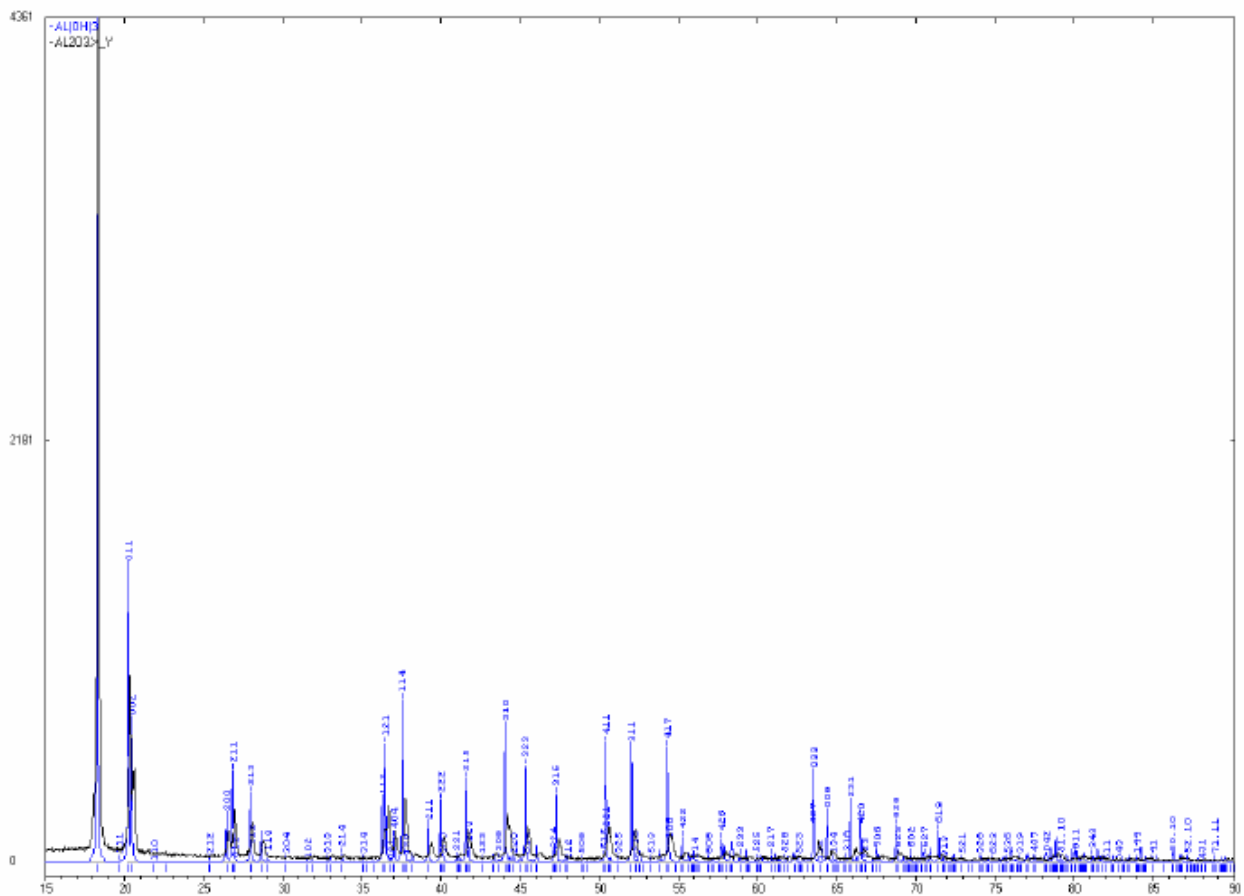
4. Campioni di γ -LiAlO₂ prodotti nei forni di FN a partire dai reagenti premiscelati.



Poichè anche i migliori prodotti ottenuti con queste prove di sintesi contengono quantità del reagente Li_2CO_3 superiori al prodotto commerciale, si è deciso di analizzare i reagenti utilizzati da FN per produrre la miscela iniziale, in particolare il reagente indicato come “allumina idrata”.

5. Reagente “allumina idrata”

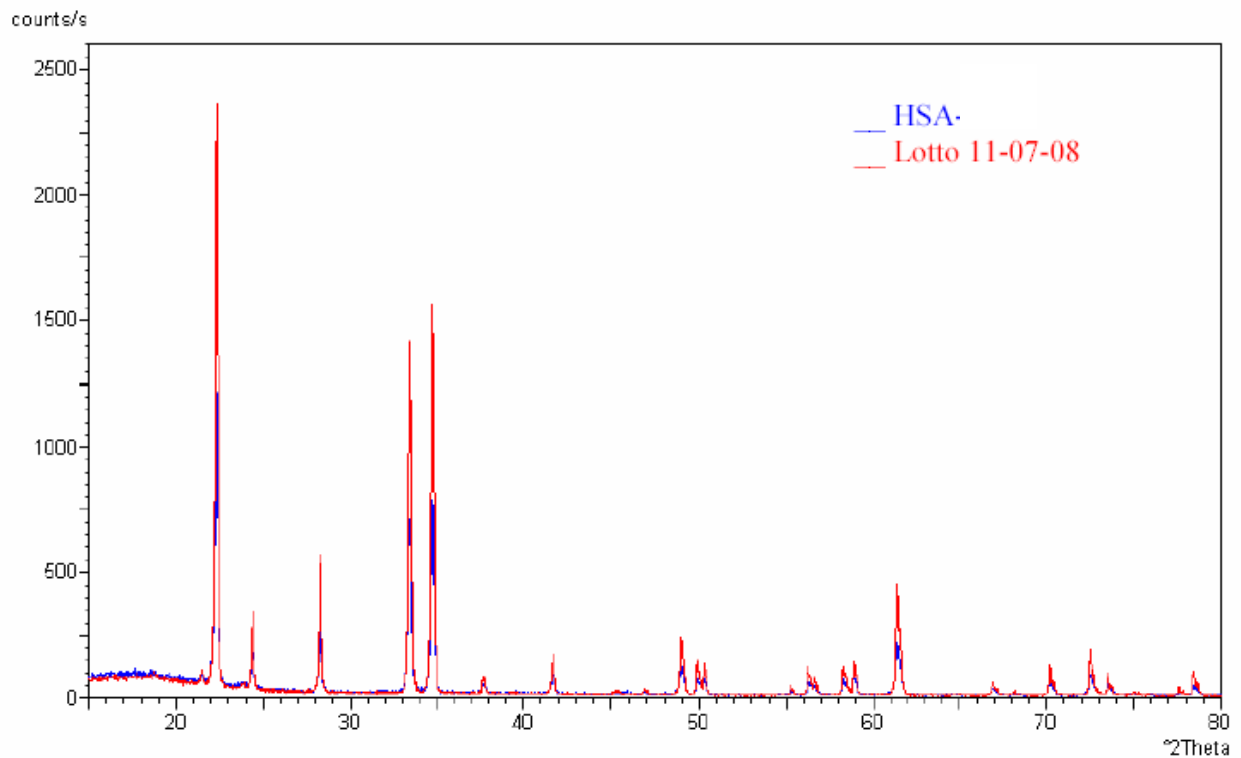
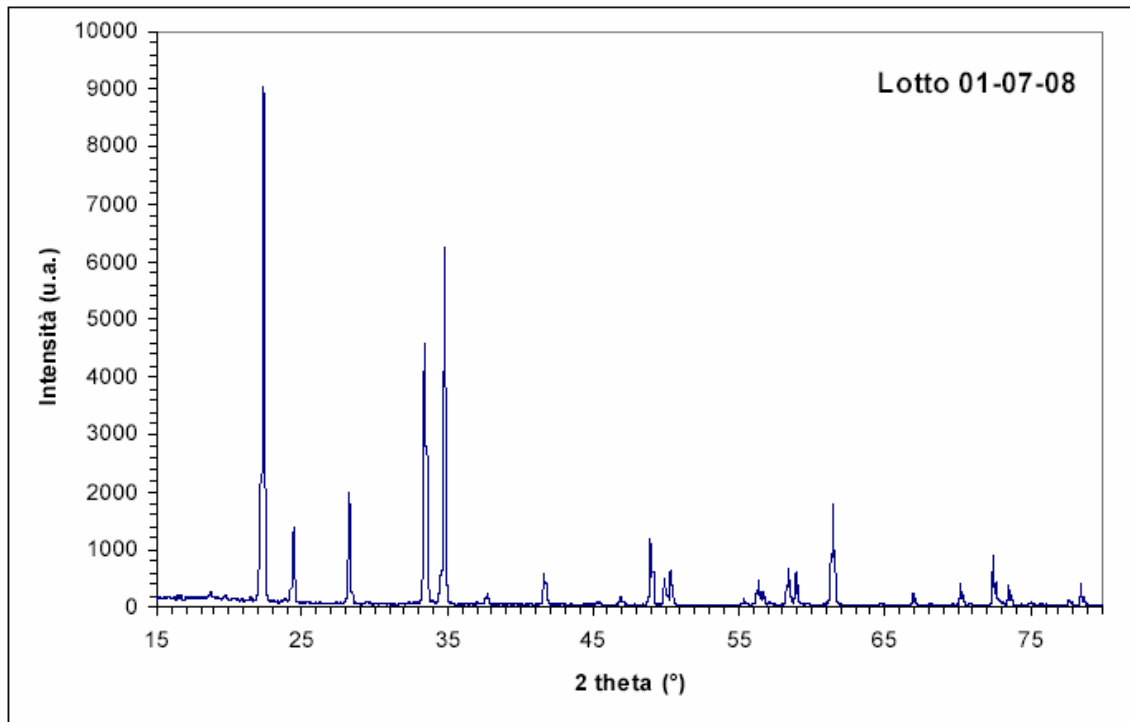
Il reagente commerciale S11 indicato come “allumina idrata” è stato identificato tramite analisi diffrattometrica come $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) di struttura monoclinica (v. il diffrattogramma allegato: tracciato blu=diffrattogramma calcolato dai parametri strutturali della gibbsite, tracciato nero=diffrattogramma sperimentale).



Sono state effettuate diverse prove di sintesi.

6. Campioni di γ -LiAlO₂ prodotti nei forni di FN

I diffrattogrammi di questi lotti evidenziano la formazione di fase γ -LiAlO₂ praticamente pura.



In questo grafico sono riportati i diffratogrammi del prodotto commerciale HSA e del lotto dell'11-07-08: come si vede essi sono del tutto sovrapponibili, e quindi i due prodotti hanno purezza comparabile.

L'analisi morfologica e dimensionale è stata effettuata sia tramite granulometro laser (utilizzando diversi disperdenti) che tramite osservazione al SEM.

Dall'analisi granulometrica su γ -LiAlO₂ da noi prodotto in FN (condotta usando come disperdente benzina avio e dopo sonicazione di 1 minuto) si ottengono i seguenti risultati:

Lotto 11-07-08 (1Kg): moda=3.51 μ m

Il profilo granulometrico presenta, oltre al picco principale, altri due picchi corrispondenti a:

- una frazione più fine al di sotto di 1 μ m
- una frazione più grossolana intorno a 20 μ m

E' stata quindi condotta una macinazione in giare di allumina ed il prodotto è stato analizzato al granulometro laser dopo diversi tempi di macinazione, portando ai seguenti risultati:

t	moda	Commento
3h	2.57	Frazione fine sotto a 1 μ m, la frazione più grossolana (intorno a 15 μ m) è notevolmente ridotta
4.5h	1.20	Il picco principale comprende anche la frazione fine, rimane una debole spalla intorno a 8-10 μ m

Il prodotto commerciale HSA è stato sottoposto all'analisi granulometrica nelle stesse condizioni: si è ottenuta una moda=2.73, corrispondente ad un unico picco allargato che parte da circa 0.2-0.3 μ m e arriva a circa 30-40 μ m.

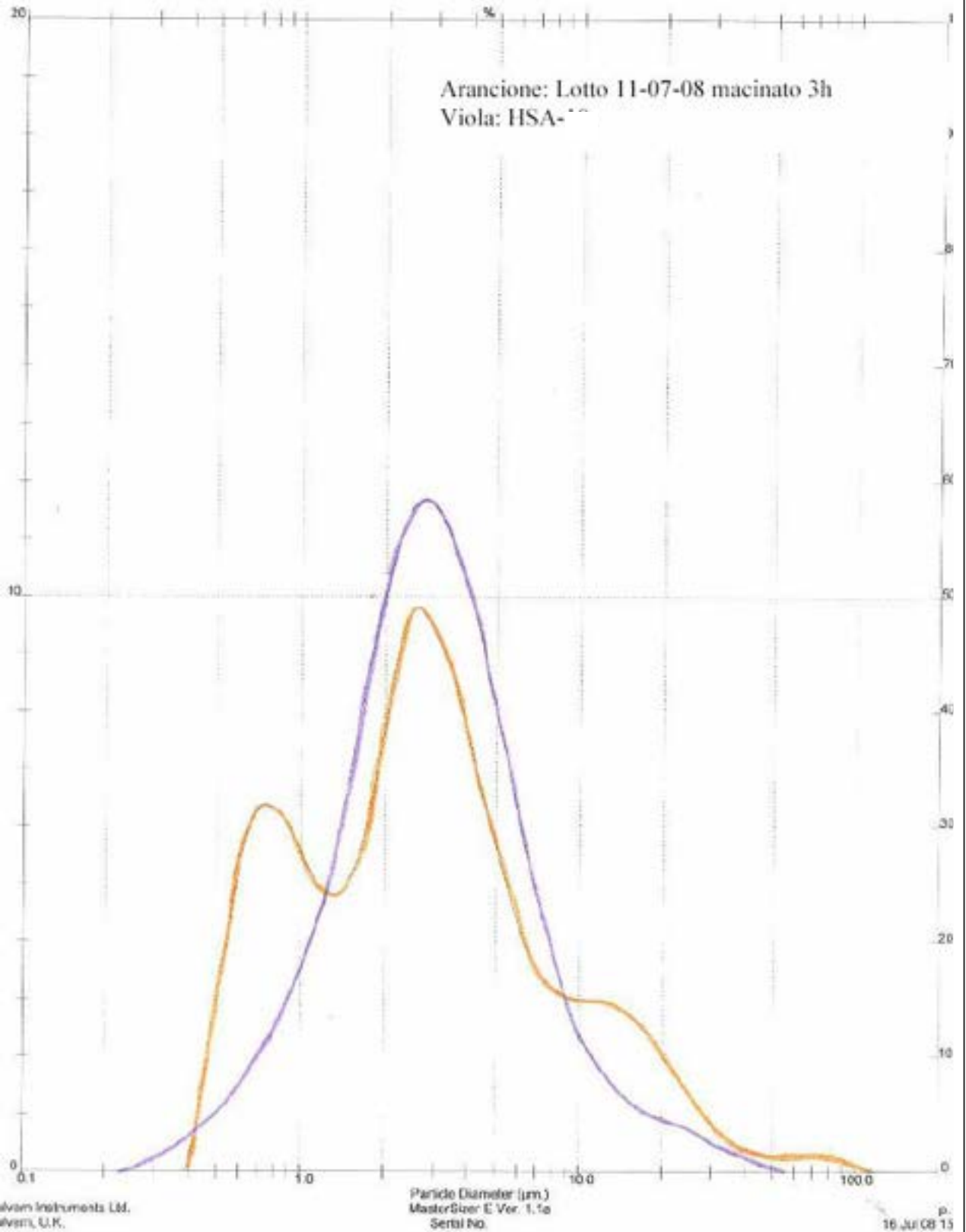
Nei grafici seguenti sono riportate le curve relative a:

- Lotto 11-07-08 non macinato
- Lotto 11-07-08 macinato 3h
- Lotto 11-07-08 macinato 4h e .
- HSA

E le foto al SEM del lotto 11-07-08.

I risultati indicano che una macinazione di 3h del prodotto ottenuto con il metodo di cui sopra permette di ottenere una distribuzione dimensionale con moda simile a quella del prodotto commerciale HSA, e porta ad una diminuzione del picco relativo alla frazione grossolana. Prove effettuate presso la ditta Retsch indicano che tale picco può essere ulteriormente ridotto tramite macinazione del prodotto con attritore.

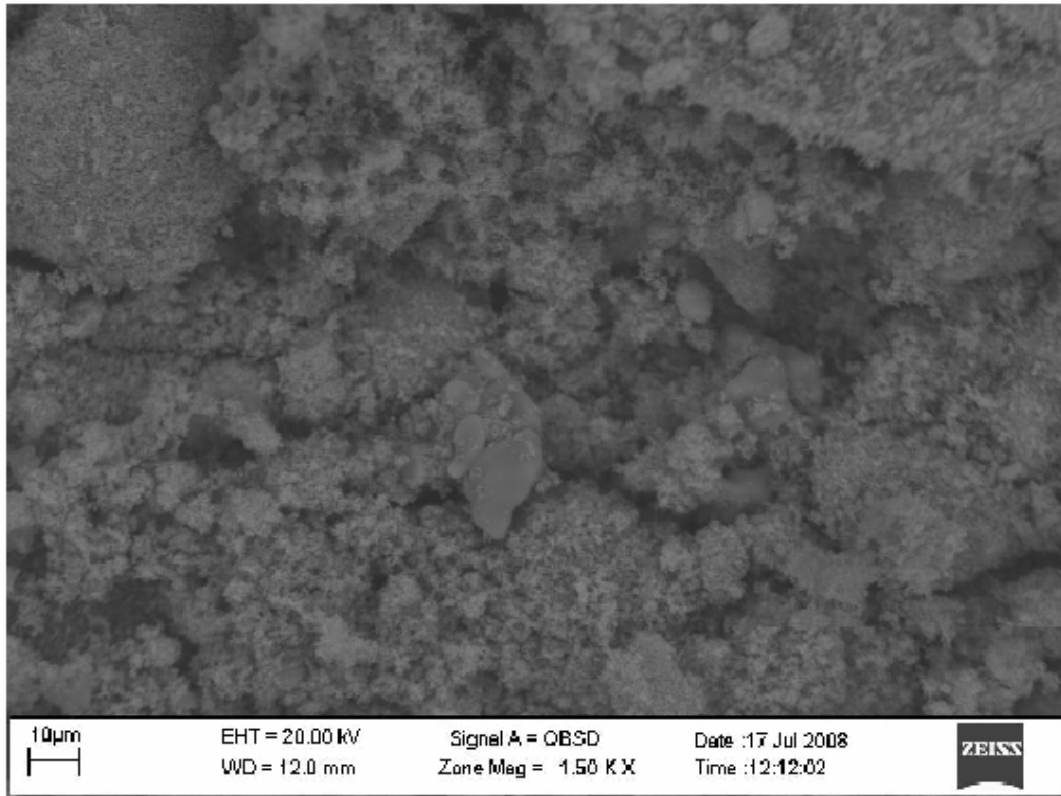
Arancione: Lotto 11-07-08 macinato 3h
Viola: HSA-...



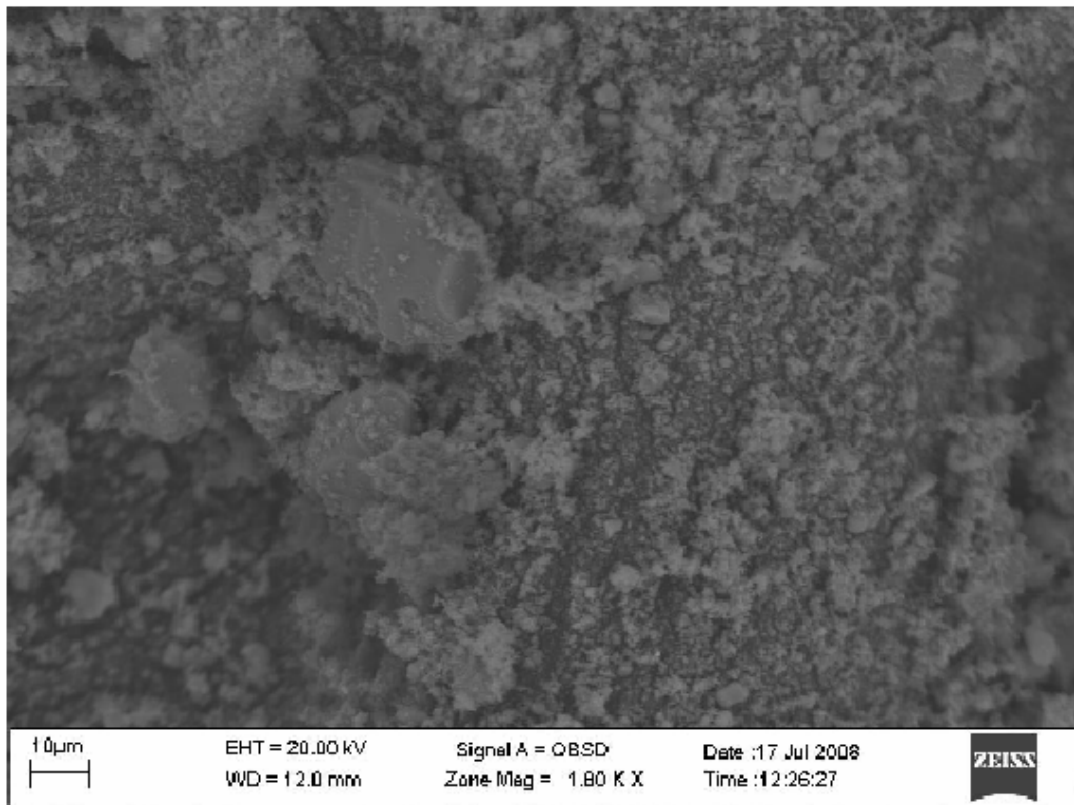
Malvern Instruments Ltd.
Malvern, U.K.

Particle Diameter (µm)
MasterSizer E Ver. 1.1a
Serial No.

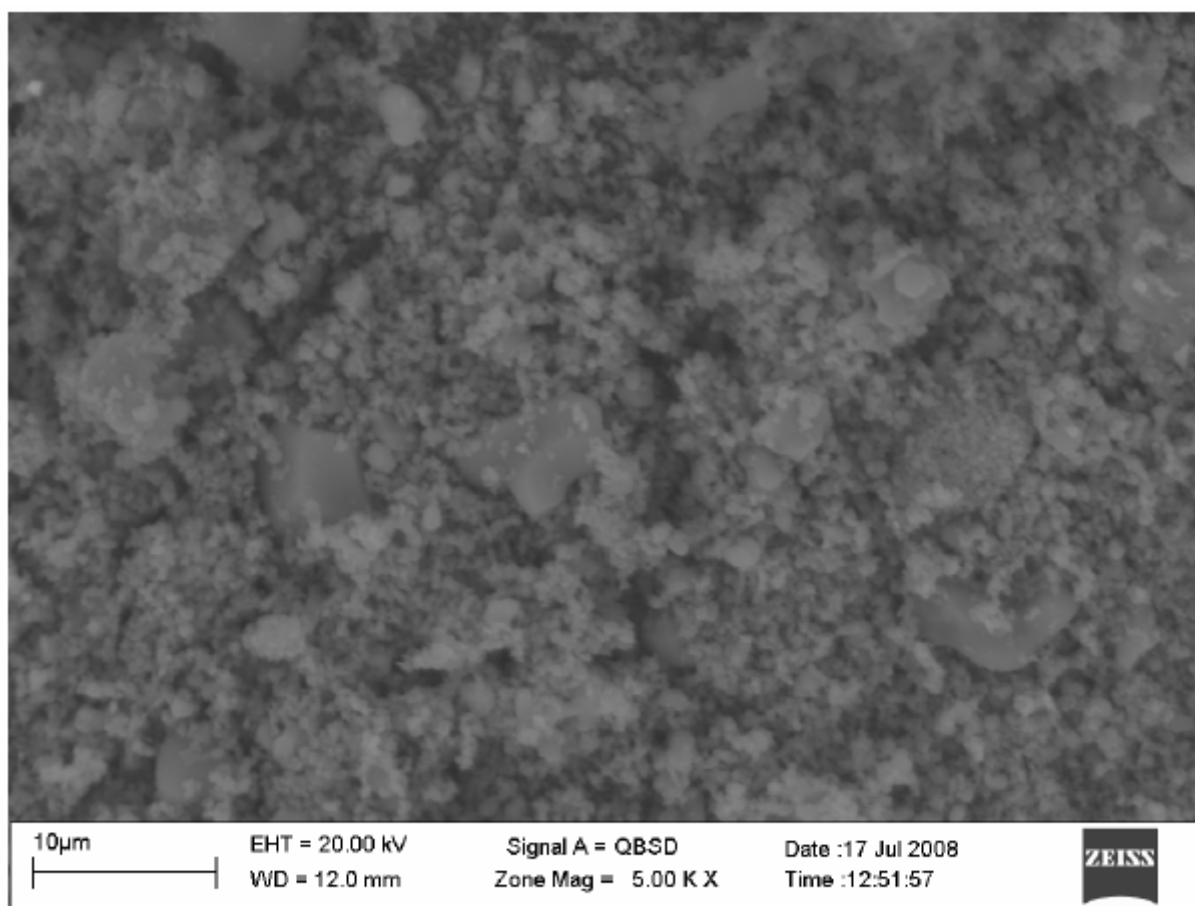
p.
16 Jul 08 15



Lotto 11-07-08. Polveri iniziali



Lotto 11-07-08. Polveri macinate 3h



Lotto 11-07-08. Polveri macinate 4h e 1/2

7. Tendenza all'agglomerazione dei campioni di γ -LiAlO₂ prodotti nei forni di FN

Il γ -LiAlO₂ prodotto nei forni di FN, sebbene contenga particelle di distribuzione dimensionale paragonabile a quella del prodotto commerciale HSA, mostra una maggior tendenza all'agglomerazione. In seguito ad una permanenza all'aria più o meno prolungata, il prodotto FN, anche se in precedenza disgregato meccanicamente in mulino a palle oppure con alcol etilico assoluto, risulta formato da agglomerati di dimensioni notevoli, fino a 0.5 cm; nelle stesse condizioni il prodotto commerciale risulta solo molto parzialmente agglomerato.

Per studiare le cause del diverso aspetto macroscopico dei due prodotti (FN e commerciale) il loro contenuto di umidità e stato valutato tramite successive pesate di loro campioni, prima e dopo essiccamento in stufa a 120°C per diversi tempi. Dopo ogni permanenza in stufa i campioni sono stati posti in essiccatore per circa 1h e quindi pesati.

La prova è stata ripetuta su due diversi campioni del prodotto FN.

I dati ottenuti sono elencati nella seguente tabella:

tempo	Peso campione commerciale (g)	Peso campione FN 1 (g)	Peso campione FN 2 (g)
0	5.5362	5.8413	5.1851
24h	5.3636 (-3.1% in peso)	5.8180 (-0.4% in peso)	5.1768 (-0.16%)
48h	5.3636	5.8180	5.1768

Dopo 48h in stufa il peso dei campioni rimane costante, segno che l'essiccamento è completo. Il contenuto di acqua risulta maggiore nel campione commerciale rispetto al campione FN. Dopo essiccazione il campione FN è visibilmente più agglomerato rispetto allo stato iniziale. I campioni essiccati sono stati quindi ripesati ad intervalli successivi per monitorarne la variazione ponderale.

tempo	Peso campione commerciale (g)	Peso campione FN (g)
0	5.3636	5.8180
4 gg in essiccatore	5.3674 (+0.0038 g)	5.8230 (+0.0050 g)
6 gg (2 gg all'aria)	5.7467 (+0.3831 g)	6.2598 (+0.4418 g)
7 gg (3 gg all'aria)	5.8423 (+0.4787 g)	6.4083 (+0.5903 g)
8 gg (4 gg all'aria)	5.9130 (+0.5494 g)	6.5221 (+0.7071 g)

Da queste prove risulta che:

- Il prodotto FN sembra agglomerarsi di più quando viene essiccato, cioè quando il suo contenuto di umidità è inferiore. In effetti il prodotto FN risulta anche quello con meno contenuto di umidità (risultato confermato da due prove). Un raffreddamento in flusso d'argon durante il processo di sintesi per evitare che il prodotto assorba umidità non dovrebbe quindi influenzare la tendenza all'aggregazione.
- Tuttavia quando si ripesano ad intervalli successivi i due campioni, l'aumento di peso è comparabile, anzi il prodotto FN acquista più peso a parità di tempo. Entrambi i campioni comunque acquistano più peso di quello che avevano perso con il trattamento in stufa.

In base ai risultati ottenuti la differenza nella tendenza all'aggregazione tra il campione commerciale HSA e il prodotto FN non dipende da una differenza nel loro grado di umidità.

8. γ -LiAlO₂ puro con caratteristiche dimensionali analoghe a quelle del prodotto commerciale LSA

Per l'ottenimento di γ -LiAlO₂ di dimensioni comparabili con quelle del prodotto commerciale LSA sono state proposte a FN diverse possibili strategie:

- 1) Modifica del processo di sintesi aumentando il tempo di permanenza a T max per permettere l'ingrossamento dei grani. Questo procedimento è stato applicato in FN, tuttavia tempi di permanenza più lunghi rispetto al procedimento standard non hanno modificato sostanzialmente le dimensioni dei grani.
- 2) Modifica del processo di sintesi facendo seguire alla permanenza ad alta temperatura un raffreddamento a velocità controllata e inferiore rispetto alla procedura standard. Il raffreddamento più lento potrebbe favorire l'accrescimento dei grani, ma anche la parziale formazione della forma α -LiAlO₂. Questo procedimento è stato applicato per la sintesi di circa 5g di prodotto effettuata presso il DCCI dell'Università di Genova, utilizzando un forno dotato di programmatore termico in grado di controllare con precisione le velocità di riscaldamento e di raffreddamento. Il diffrattogramma del campione così sintetizzato indica che il prodotto è costituito in maggioranza da γ -LiAlO₂ ma contiene una percentuale significativa della forma α -LiAlO₂. La conoscenza delle temperature di trasformazione polimorfa, non note con precisione, del composto LiAlO₂ potrebbe aiutare ad individuare il trattamento termico più efficace per ottenere il prodotto desiderato. A questo scopo sarebbero utili misure di calorimetria differenziale a scansione (tecnica DSC).
- 3) Utilizzo di reagenti di diversa granulometria. Tale caratteristica dei reagenti (in particolare di allumina o gibbsite) potrebbe infatti influenzare la granulometria del prodotto a parità di trattamento termico. Queste prove sono programmate presso FN.

Riassunto dei risultati ottenuti

- 1) E' stato messo a punto un conveniente metodo di sintesi che permette di ottenere γ -LiAlO₂ con le stesse caratteristiche di purezza del prodotto commerciale HSA: sintesi allo stato solido a partire da una miscela 2/1 di allumina e sale di litio sottoposta a ciclo termico controllato.
- 2) Una macinazione di 3h del prodotto ottenuto con il metodo di cui sopra permette di ottenerne una distribuzione dimensionale con moda simile a quella del prodotto commerciale HSA, e porta ad una diminuzione del picco relativo alla frazione grossolana.
- 3) La tendenza all'aggregazione del γ -LiAlO₂ prodotto in FN e stata studiata rispetto a quella del prodotto commerciale, con la conclusione che in quest'ultimo e probabilmente contenuto un agente disaggregante. Per determinare la natura di tale agente servirebbero ulteriori prove.
- 4) Allo scopo di ottenere γ -LiAlO₂ puro con caratteristiche dimensionali analoghe a quelle del prodotto commerciale LSA e stata studiata l'influenza del tempo di calcinazione e della velocità di raffreddamento sulla granulometria del prodotto. La variazione di questi parametri non ha tuttavia portato a risultati significativi in termini di purezza e distribuzione dimensionale delle polveri prodotte. Misure di calorimetria differenziale a scansione (DSC) sarebbero utili per individuare le temperature di trasformazione tra le diverse forme allotropiche di LiAlO₂ e di conseguenza progettare in maniera piu mirata il trattamento di sintesi.
- 5) Per l'ottenimento di γ -LiAlO₂ analogo a LSA e in corso di studio anche l'influenza della granulometria dei reagenti sulla distribuzione dimensionale del prodotto.