

• 研究论文 •

SDC 和 SSC 在低温常压电化学合成氨中的性能研究

王 进 刘瑞泉*

(新疆大学化学与化工学院 乌鲁木齐 830046)

摘要 用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) 和 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) 超细粉体, 采用 XRD, TEM 和 SEM 等对粉体进行表征. 分别以 Ni-SDC 和 SSC 为阴极, 磺化聚砜质子交换膜为电解质, Ni-SDC 金属陶瓷为阳极, 银-铂网做集流体组成单电池, 在 25~120 °C 温度范围内研究了其电导率随温度变化关系及在电化学合成氨中的性能. 结果表明: 在 25~120 °C 温度范围内, 使用 Ni-SDC 和 SSC 为阴极均有氨气生成, 而 SSC 电化学合成氨的性能优于 Ni-SDC, 在 80 °C 时合成氨产率达到 $6.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

关键词 Ni-SDC; SSC; 磺化聚砜质子交换膜; 低温常压合成氨

Property Research of SDC and SSC in Ammonia Synthesis at Atmospheric Pressure and Low Temperature

WANG, Jin LIU, Rui-Quan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract The powders of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) and $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) were synthesized by a sol-gel method, and characterized by XRD, TEM and SEM measurements. Ammonia was synthesized from wet hydrogen and nitrogen at atmospheric pressure in a solid state proton conducting cell reactor with added voltage, using SSC or Ni-SDC as a cathode, sulfonated polysulfone proton exchange membrane as an electrolyte, Ni/SDC as an anode, and silver-platinum as a current collector. Protonic conductivity was tested at low temperature from 25 to 120 °C. The results demonstrated that ammonia was synthesized in this range of temperature, by using SDC or SSC as the cathode and SSC had the higher rate of evolution of ammonia, with the highest rate being up to $6.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 80 °C.

Keywords Ni-SDC; SSC; sulfonated polysulfone proton exchange membrane; ammonia synthesis at atmospheric pressure and low temperature

自 1909 年哈伯(Harber)氨合成法诞生以来, 该方法已延续并发展了快一个世纪. 科研工作者不断革新其工艺流程, 研制新的催化剂及催化助剂, 试图降低合成氨温度和合成氨压力并提高氮气的转化率, 但无论怎样革新该方法仍然无法突破热力学的限制. 随着全世界对氨需求量的不断增加以及能源问题和环境污染问题的日益突出, 对高效率、低能耗、与环境友好的合成氨新方法的探索成为保证全球可持续发展的必然要求. 许多合

成氨新方法应运而生, 如常温常压流光放电法^[1]、微波及超声波法^[2], 而其中电化学合成氨法是其中研究较多、机理较成熟的一种^[3-10]. 该方法的优点在于突破了传统氨合成法中热力学的限制, 实现了常压合成氨, 但由于采用高温质子导体作为电解质材料, 高的操作温度带来的高能耗必定会成为该方法的瓶颈.

质子交换膜是一种在低温(小于 150 °C)条件下对质子导通、对电子绝缘, 具有选择透过性的功能高分子膜.

* E-mail: liu.rq@163.com

Received September 28, 2007; revised November 22, 2007; accepted December 12, 2007.

新疆维吾尔自治区高校科研重点(No. XJdu2004 I 11)资助项目.

目前广泛使用的质子交换膜是全氟磺酸质子交换膜(如 Nafion 膜), 但该膜复杂的制备工艺, 高昂的价格及膜高的含水量要求^[11,12], 严重限制其使用范围. 聚砜是一类热塑性聚合物, 不仅具有优良的机械和化学性能, 而且将亲水基团(主要是磺酸基团)引入聚砜主链, 改善其亲水性能后, 具有和 Nafion 膜相媲美的质子传导率, 被认为是一种具有良好应用前景的质子交换膜材料^[13]. 质子交换膜电池多用 Pt, Ru 等贵金属作为催化剂, 将其利用不同方法按照一定的分散度要求分散在炭纸等电极材料表面起到催化作用, 再利用热压法将电解质膜和电极材料合为一体, 在复杂的制备工艺过程中必然存在着各种各样的因素影响着电池的性能.

Ni-SDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$)是燃料电池中常用阳极材料, 而 SSC ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$)是一种被验证过具有较好电化学性能的阴极材料^[14]. 本文尝试使用复合氧化物 Ni-SDC 为阳极, 分别以 Ni-SDC 和 SSC 为阴极材料, 利用氯磺酸做磺化剂合成磺化聚砜, 直接在烧结并还原好的 Ni-SDC 阳极材料上铺膜, 利用膜自身的粘性将阳极材料、阴极材料结合在一起, 组成单电池. 研究单电池在 25~120 °C 温度范围内的导电性能, 在外电路施加电压的作用下, 在阴极室检测到了氨气的生成, 最高合成氨产率达到了 $6.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 实现了低温常压合成氨.

1 实验部分

1.1 单电池的制备

1.1.1 单电池阳极及阴极材料的制备

NiO-SDC 粉体制备参考文献[15]. 利用柠檬酸盐溶液-凝胶法制备 SSC. 按 SSC 的化学计量比称量氧化钪、硝酸锶、硝酸钴, 用去离子水溶解(二次离子交换水, 中性), 搅拌使之完全混合均匀, 加入约 2 倍于金属离子总物质的量的固体柠檬酸, 搅拌使之溶解. 水浴加热至 70 °C, 恒温蒸发至胶状, 然后在恒温干燥箱中 120 °C 脱水得到干凝胶, 将干凝胶研磨后得到柠檬酸盐前驱体(简称前驱体). 将前驱体置于马弗炉中 800 °C 煅烧 5 h, 即得超细的 SSC 粉体. 分别将 SSC 粉体和 Ni-SDC 粉体于 80 MPa 压力下干压成型, 再在空气气氛中 1100 °C 下烧结 10 h, 自然退火至室温, 分别得到 NiO-SDC 和 SSC 阴极陶瓷片及 NiO-SDC 阳极陶瓷片.

将所得陶瓷阴极及阳极样片两面打磨平整后, 分别在单侧用 Ag-Pt 浆画网格做集流体, 用 Pt 丝作引线, 在 800 °C 下灼烧 0.5 h 成为阴极及阳极电极片. 然后将阳极片在 450 °C 氢气气氛中还原, 即得到本实验组装单电池所需电极片, 厚度约为 0.8 mm, 电极面积约为 177 mm².

1.1.2 磺化聚砜聚合物的制备及单电池的组装

采用氯磺酸为磺化剂, 二氯乙烷为溶剂对聚砜(分子量约为 4 万, 上海天聚塑化有限公司)进行改性, 得到磺化聚砜聚合物(SPSF). 然后将其溶解于 *N,N*-二甲基乙酰胺溶剂中, 在 60 °C 的烘箱中加热溶解, 并每隔 1 h 后用超声波进行震荡. 如此震荡三次后, 得到均匀、稳定、粘性较强的 SPSF 溶液, 最后在阳极片上直接铺膜(膜厚度约为 0.2 mm), 并利用膜自身粘性将阴极片牢牢地黏结在一起, 组装成本实验所用的合成氨单电池.

1.2 样品的表征

将 SSC 粉体在玛瑙研钵中分散研磨后, 进行透射电镜(TEM)测试. 将 SSC 陶瓷样片经超声清洗后烘干, 进行横截面扫描电镜(SEM)测试. 再取一部分 SSC 陶瓷样片在玛瑙研钵中研磨后, 用日本 MAC 公司生产的 M18XCE 型 X 射线衍射仪进行物相鉴定, 铜靶, 波长 0.154056 nm, 扫描范围 10°~80°.

1.3 单电池电导率的测定

将所制得的单电池按图 1 所示组装电池反应器, 用 HDV-7C 晶体管恒电位仪测试体系在不同温度下的电压-电流值, 并利用以下公式计算样品在湿 H₂/N₂ 中的电导率, 并绘制 Arrhenius 曲线.

$$\sigma = D/RS \quad R = U/I$$

式中 σ : 电导率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), R : 电阻(Ω), U : 电压(V), I : 电流(A), D : 样品厚度(cm), S : 电极面积(cm^2).

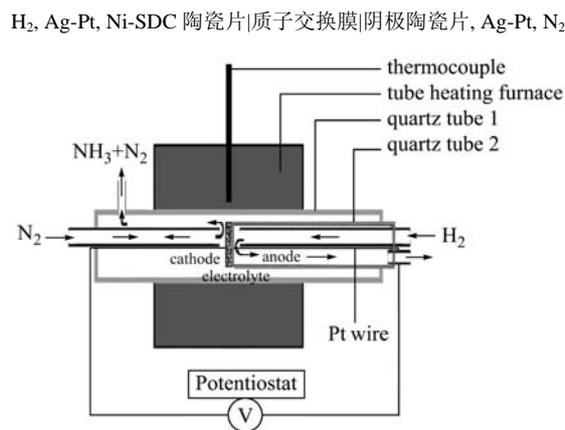


图 1 合成氨实验装置

Figure 1 Equipment setup for ammonia synthesis

1.4 氨气的合成与测量

对阳极通入湿润 H₂(g)(氢气纯度 99.99%, 通过 25 °C 蒸馏水后进入合成氨反应器. 水蒸汽可以提供一部分质子^[16], 增加单电池的电导率和合成氨产率), 阴极通入干燥氮气(氮气纯度 99.99%), 流速均为 30 mL·min⁻¹,

通过恒电位仪施加直流电压, 用 10 mL pH=3.85 的稀硫酸吸收阴极排出的气体, 滴入奈斯勒试剂检验 NH_4^+ , 可以观察到溶液颜色变为稳定的黄色, 直接证明了氨气的生成. 用分光光度计测定吸收液的吸光度^[17], 由标准曲线法得到 NH_4^+ 浓度, 并计算氨气的产率^[3].

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线衍射分析(XRD)及电镜分析(TEM, SEM)

图 2 是 SSC 陶瓷的 XRD 图, 表明 SSC 具有单一的钙钛矿结构, 与文献^[18]中报道一致. 图 3 是 800 °C 焙烧的 SSC 样品超细粉末的 TEM 照片, 由图可知样品粉体呈现规则球形, 平均粒径在 20~40 nm.

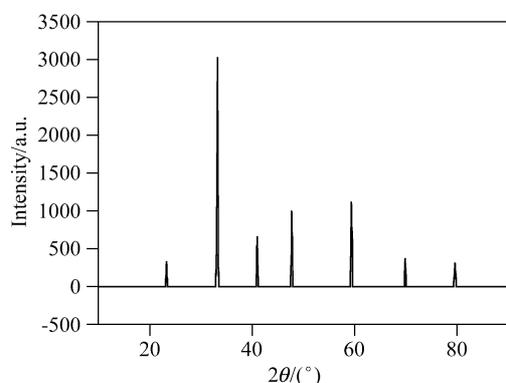


图 2 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) 的 XRD 图
Figure 2 XRD pattern of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC)

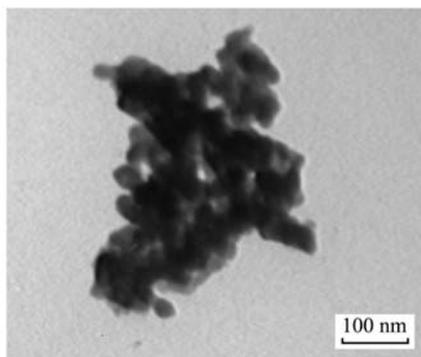


图 3 600 °C 焙烧超细 SSC 粉末的 TEM 图
Figure 3 TEM image of SSC powders calcined at 600 °C

图 4 是 SSC 经 1100 °C 煅烧后的横截面形貌图, 从图中可以看出, SSC 陶瓷片内存在大量孔径相对均匀的孔洞, 使电极表面积增加, 这有利于电极电化学性能的提高.

2.2 样品电导率的测定

图 5 分别是以 Ni-SDC 和 SSC 为阴极的单电池的

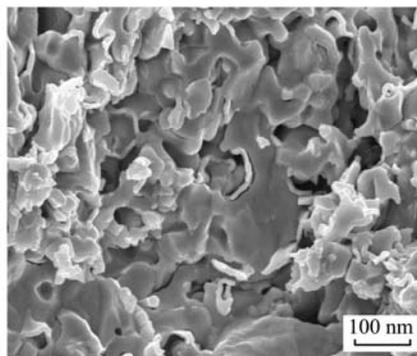


图 4 多孔 SSC 阴极材料 1100 °C 烧后的 SEM 图
Figure 4 SEM of the porous SSC cathode calcined at 1100 °C

Arrhenius 曲线关系图, 从图中可以看出在 25~80 °C 范围内两样品的 $\ln \sigma T$ 与 $1000/T$ 均呈现了较好的线性关系, 但温度大于 80 °C 后电导率却逐渐减小. 这是因为磺化聚砜质子交换膜的质子导电率与其含水量密切相关, 随着温度的升高和气体在电极表面的鼓吹, 膜的含水量减少, 从而使其电导率降低. 由图中还可以看出, 在整个温度范围内阴极材料为 SSC 的单电池的电导率比 Ni-SDC 作为阴极材料的单电池的电导率高. 这说明在相同的条件下 SSC 阴极材料对 N_2 具有更好的催化作用. 80 °C 时测得两样品的离子电导率及由 Arrhenius 曲线得到的两样品的电导活化能列于表 1 中.

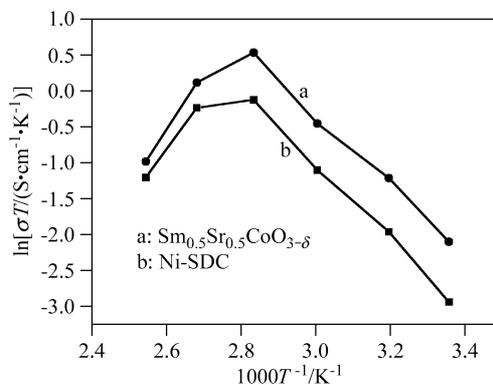


图 5 样品在湿 H_2/N_2 中电导率的 Arrhenius 关系
Figure 5 Arrhenius plots of conductivity in wet H_2/N_2 of samples

表 1 两样品在 80 °C 时的离子电导率及相应的活化能
Table 1 Summary of ionic conductivity and activation energy at 80 °C for the samples examined

Sample	Ionic conductivity/ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Activation energy/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
SSC	4.9×10^{-3}	40.91
Ni-SDC	2.5×10^{-3}	43.94

2.3 氨气的合成与测量

图 6 是在 25 °C 条件下, 合成氨产率随施加电压的变化关系图. 从图中可以看出在相同温度下, 合成氨产率随施加电压的增大而迅速增大, 但施加电压大于 2 V 后, 合成氨产率反而降低. 从图 6 中还可以看出, 在相同温度及相同施加电压条件下, 以 SSC 为阴极的单电池合成氨产率比以 Ni-SDC 为阴极的单电池高, 这与电导率测定结果一致.

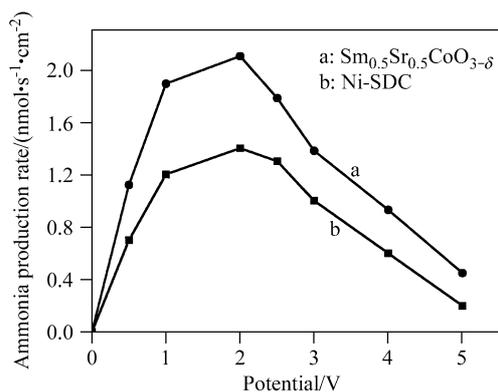


图 6 25 °C 下氨产率随电压的变化曲线

Figure 6 Dependence of the ammonia production rate on the imposed potential at 25 °C

在电化学方法合成氨中, 氨的产率比用传统法拉第定律计算得到的氨产率大得多, George 等^[3,19,20]用 NEMAC 效应很好地解释了这一现象, 他们认为在催化剂膜的表面施加少量电流或电压, 使催化剂膜与固体电解质充分极化, 可使离子(本实验中是质子)溢到固体催化剂膜电极表面, 使得金属催化剂表面催化反应速率显著增大, 增大程度可达到 1300%. 事实上, NEMAC 效应也可以合理解释图 6 中曲线变化的趋势: NH₃ 气的分解是随着施加的催化电压的降低而降低, 但随着电压的增加, 在 NEMAC 效应的作用下, 合成氨产率在逐渐增大, 两者共同作用, 势必出现一个极大值. 因此利用质子交换膜电化学合成氨的最佳电压为 2 V.

图 7 是施加电压为 2 V 时, 合成氨产率与温度关系图, 从图中可以看出, 随温度升高, 合成氨产率在逐渐地增大, 当温度达到 80 °C 时, 合成氨产率达到最大: $6.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. 之后逐渐减小, 这与前面电导率的变化规律相似.

3 结论

(1) 利用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备的 SSC 复合固体氧化物, XRD 测试结果表明样品结构为钙钛矿结构, 透射电镜(TEM)结果表明样品晶粒尺寸在 30 nm 左右.

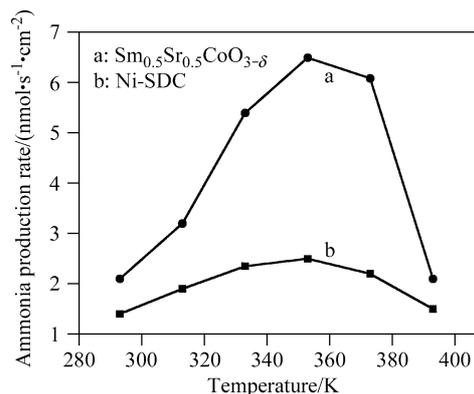


图 7 在湿 H₂/N₂ 中氨产率随温度的变化曲线

Figure 7 Dependence of the ammonia production rate on the temperature in wet H₂/N₂

(2) 分别以 SSC 和 SDC 为阴极, 磺化聚砜质子交换膜为电解质, Ni/SDC 金属陶瓷为阳极, 组成单电池, 在低温范围内进行电化学合成氨测试, 并研究了最佳合成氨条件. 实验结果表明 SSC 在 25~120 °C 低温范围内合成氨产率均高于 SDC 为阴极材料的单电池. 在 80 °C、施加电压为 2 V 时, 合成氨产率最高达 $6.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

References

- Bai, M. D.; Bai, X. Y.; Zhang, Z. T. *Chin. J. Appl. Chem.* **1998**, *15*, 71 (in Chinese). (白敏冬, 白希尧, 张芝涛, *应用化学*, **1998**, *15*, 71.)
- Schrauzer, G. N.; Guth, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7189.
- Marnellos, G.; Stoukides, M. *Science* **1998**, *282*(5386), 98.
- Li, Z. J.; Liu, R. Q.; Xie, Y. H.; Feng, S.; Wang, J. D. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1063.
- Xie, Y. H.; Wang, J. D.; Liu, R. Q. *Solid State Ionics* **2004**, *168*, 117.
- Li, Z. J.; Liu, R. Q.; Wang, J. D.; Xie, Y. H.; Yue, F. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 201.
- Wang, J. D.; Xie, Y. H.; Zhang, Z. F.; Liu, R. Q.; Li, Z. J. *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 1294.
- Wang, B. H.; Liu, R. Q.; Xie, Y. H.; Li, Z. J. *Solid State Electrochem.* **2005**, *10*, 1007.
- Su, X. T.; Liu, R. Q.; Wang, J. D. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 559 (in Chinese). (宿新泰, 刘瑞泉, 王吉德, *化学学报*, **2003**, *61*, 559.)
- Xie, Y. H.; Liu, R. Q.; Li, Z. J.; Wang, J. D. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2004**, *20*(5), 551 (in Chinese). (谢亚红, 刘瑞泉, 李志杰, 王吉德, 宿新泰, *无机化学学报*, **2004**, *20*(5), 551.)
- Savado, O. J. *New Mater. Electrochem. Syst.* **1998**, *1*, 47.
- Marsh, G. *Mater. Today* **2003**, *3*, 38.
- Dumais, J. J.; Cholli, A. L.; Jelinski, L. W. *Macromolecules*

- 1986**, 19, 1884.
- 14 Pena, M. A.; Fierroj, L. G. *Chem Rev.* **2001**, 101, 1981.
- 15 Sun, F.; Liu, R.-Q. *Chin. J. Power Sources* **2007**, 31, 462 (in Chinese).
(孙凡, 刘瑞泉, 电源技术, **2007**, 31, 462.)
- 16 Li, Z. J.; Wang, J. D.; Liu, R. Q.; Xie, Y. H. *J. Chin. Rare Earth Soc.* **2002**, 23(1), 62 (in Chinese).
(李志杰, 王吉德, 刘瑞泉, 谢亚红, 中国稀土学报, **2002**, 23(1), 62.)
- 17 Shi, Y. Z.; Xiong, X. X.; Chen, X. X. *J. Wuhan Metallurgy Univ. Sci. Technol.* **1998**, 21(1), 40 (in Chinese).
(史雅珍, 熊新向, 谌翔希, 武汉冶金科技大学学报, **1998**, 21(1), 40.)
- 18 Xia, C.; Rauch, W.; Chen, F.; Liu, M. *Solid State Ionics* **2002**, 149, 11.
- 19 George, M.; Stergios, Z.; Michael, S. *J. Catal.* **2000**, 193, 80.
- 20 Yiokari, C. G.; Pitselis, G. E.; Polydoros, D. G.; Katsaounis, A. D.; Vayenas, C. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 10600.

(A0709282 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)